



Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

**Tecnología de plasma para el tratamiento de gases y aguas
contaminadas**

Tesis presentada para optar por el título de Doctor de la Universidad de
Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

Lic. Matias Zanini

Directora de tesis: Dra. Diana Grondona

Co-director de tesis: Dr. Fernando Minotti

Consejera de Estudios: Dra. Adriana Márquez

Lugar de trabajo: Instituto de Física Interdisciplinaria y Aplicada
(INFINA) CONICET-UBA, FCEN, Departamento de Física.

Buenos Aires, 2025

Título: Tecnología de plasma para el tratamiento de gases y aguas contaminadas

Resumen: Las tecnologías de plasma no térmico (NTP), generadas mediante descargas eléctricas a presión atmosférica, han demostrado ser altamente efectivas en la remediación de gases y aguas contaminadas. Estas descargas producen una variedad de especies reactivas, moléculas excitadas y radiación UV que inducen reacciones químicas eficientes para la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos. En este trabajo se diseñaron, construyeron y estudiaron tres reactores trielectródicos de NTP a presión atmosférica: el reactor trielectródico para el tratamiento de gases (RTG) y los reactores trielectródicos para el tratamiento de aguas (RTA 1 y 2). Los reactores trielectródicos, combinan una descarga de barrera dieléctrica (DBD) con un tercer electrodo, polarizado con tensión continua, que extiende la región de plasma activo.

Se evaluó la eficiencia y el rendimiento energético del RTG en la degradación de monóxido de carbono (CO) en una atmósfera de nitrógeno. Para el RTA 1 se estudió la eficiencia y rendimiento energético en la degradación del herbicida 2,4-D y los antibióticos veterinarios Lincomicina (LNC) y Oxitetraciclina (OTC). Por su parte, para el RTA 2 se estudió la eficiencia y rendimiento energético en la degradación de azul de metileno.

Para cada tratamiento se realizaron diferentes diagnósticas experimentales, incluyendo la medición de los parámetros eléctricos de los reactores y los espectros de emisión de la radiación emitida por los plasmas generados. Para el RTG se realizaron curvas de cromatografía de gases para identificar subproductos del tratamiento. Para los RTA se realizaron mediciones de pH, conductividad y potencial de óxido-reducción (ORP) del agua tratada, así como la generación de ozono en la cámara del reactor.

Se contrastaron los resultados experimentales con modelos teóricos desarrollados para describir la generación de especies reactivas en los reactores en función del campo eléctrico reducido y las diferentes reacciones químicas producidas en su interior.

Se encontró una gran correspondencia entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas.

Palabras Clave: Plasma no térmico, Remediación ambiental, Descargas eléctricas, Especies reactivas, Tratamiento de contaminantes, Modelado de descargas, Reactores de

plasma.

Title: Plasma technology for the treatment of contaminated gases and water

Abstract: Non-thermal plasma (NTP) technologies, generated by electrical discharges at atmospheric pressure, have proven to be highly effective in the remediation of contaminated gases and water. These discharges produce a variety of reactive species, excited molecules, and UV radiation that induce efficient chemical reactions for the degradation of organic and inorganic pollutants. In this work, three atmospheric-pressure trielectrode NTP reactors were designed, constructed, and studied: the trielectrode reactor for gas treatment (RTG) and the trielectrode reactor for water treatment (RTA 1 and 2). The trielectrode reactors combine a dielectric barrier discharge (DBD) with a third electrode, polarized with direct current, which extends the active plasma region.

The efficiency and energy yield of the RTG were evaluated in the degradation of carbon monoxide (CO) in a nitrogen atmosphere. For RTA 1, the efficiency and energy yield were studied in the degradation of the herbicide 2,4-D and the veterinary antibiotics Lincomycin (LNC) and Oxytetracycline (OTC). In the case of RTA 2, the efficiency and energy yield were studied in the degradation of methylene blue.

Different experimental diagnostics were performed for each treatment, including measurements of the electrical parameters of the reactors and the emission spectra of the radiation generated by the plasmas. For the RTG, gas chromatography curves were obtained to identify treatment byproducts. For the RTA, pH, conductivity, and oxidation-reduction potential (ORP) of the treated water were measured, as well as ozone generation in the reactor chamber.

The experimental results were contrasted with theoretical models developed to describe the generation of reactive species in the reactors as a function of the reduced electric field and the different chemical reactions occurring within them.

A strong agreement was found between the experimental results and the theoretical predictions.

Keywords: Non-thermal plasma, Environmental remediation, Electrical discharges, Reactive species, Contaminant treatment, Discharge modeling, Plasma reactors.

Índice general

1. Introducción	7
1.1. Descripción General de los Plasmas y Mecanismos de Ruptura	10
1.1.1. Clasificación de los plasmas según su grado de ionización y temperatura	11
1.1.2. Mecanismos de ruptura dieléctrica y Tipos de Descargas	12
1.2. Antecedentes en Reactores de Plasma para Aplicaciones Medioambientales	19
1.3. Descripción del trabajo y objetivos	27
2. Dispositivos Experimentales	28
2.1. Reactor Trielectrónico para el Tratamiento de Gases Contaminados	28
2.1.1. Descripción del Reactor	29
2.1.2. Diagnósticas Experimentales y Gases Estudiados	32
2.2. Reactores Trielectrónicos para el Tratamiento de Aguas Contaminadas . .	34
2.2.1. Descripción de los Reactores	34
2.2.2. Diagnósticas Experimentales	39
2.2.3. Contaminantes estudiados y procedimientos analíticos	40
3. Modelado Teórico para las Descargas a Presión Atmosférica	43
3.1. Modelo para la Generación de Especies Reactivas a partir de los Streamers	44
3.2. Modelo para la eficiencia del Reactor para el Tratamiento de Gases	47
3.2.1. Evaluación del campo eléctrico en el RTG	49
3.3. Modelo para la evolución de especies en el Reactor para el Tratamiento de Aguas	51

3.3.1. Evaluación del campo eléctrico en el RTA 1	55
4. Resultados y Análisis	59
4.1. Tratamiento de Gases Contaminados	59
4.1.1. Eficiencia en la degradación de CO	59
4.1.2. Rendimiento Energético del RTG	60
4.1.3. Evaluación del modelo teórico para la eficiencia y comparación con valores experimentales	64
4.1.4. Cromatografía de gases para el análisis del gas tratado	70
4.2. Tratamiento de Aguas Contaminadas	75
4.2.1. Eficiencia del RTA 1 y RTA 2 en la degradación de distintos conta- minantes	75
4.2.2. Rendimiento energético de los RTA	80
4.2.3. Estudio del pH y parámetros electroquímicos de las soluciones tra- tadas	84
4.2.4. Evaluación del Campo Eléctrico en el RTA 1	90
4.2.5. Aplicación del modelo para la evolución de las especies reactivas producidas en los RTA	91
4.3. Análisis de Espectroscopía de Emisión para el RTG y los RTA	104
4.3.1. Cálculo del campo eléctrico reducido en la cabeza de los streamers a partir del espectro de emisión	108
5. Discusiones Finales	111
5.1. Publicaciones en Revistas Científicas Originadas a partir de esta Tesis . . .	113
Agradecimientos	123

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas, el crecimiento de la actividad industrial y agrícola ha llevado a la liberación de una amplia variedad de contaminantes al ambiente, generando preocupación tanto por sus efectos sobre la salud humana como por el daño ecológico que provocan. Entre los distintos tipos de contaminación generados, dos de los más importantes y de impacto directo en la salud de la población y del medio ambiente son la **contaminación atmosférica** y la **contaminación hídrica**.

La contaminación atmosférica afecta principalmente al aire que respiran los seres vivos, aunque también impacta en otros aspectos de sustentabilidad ecológica tales como la lluvia ácida, el aumento del efecto invernadero y el cambio climático [1], [2]. La Organización Mundial de la Salud (OMS) reconoce 6 principales contaminantes atmosféricos: la contaminación por micropartículas, el ozono (O_3) a nivel del suelo, el monóxido de carbono (CO), los óxidos de azufre (SOx), los óxidos de nitrógeno (NOx) y el plomo [3].

Entre los contaminantes aéreos, el CO resulta de un gran riesgo inmediato para la salud. Es un contaminante gaseoso tóxico, incoloro e inodoro, que se genera principalmente en procesos de combustión incompleta de compuestos orgánicos, aunque puede producirse también como resultado de las reacciones entre gases emanados por los vertederos de basura [4]. En general, las emisiones industriales, el transporte y la quema de biomasa constituyen las fuentes más relevantes de este contaminante en la atmósfera.

El principal riesgo médico del CO se produce tras su inhalación, provocando dolores

de cabeza, mareos, debilidad, náuseas y pérdida del conocimiento. Esta sustancia posee una afinidad con la hemoglobina presente en la sangre mucho mayor a la del oxígeno (O_2). Esto puede provocar envenenamientos graves en personas expuestas a grandes concentraciones de CO durante períodos prolongados de tiempo. Debido a la falta de O_2 gracias a la competencia con el CO, se pueden dar casos de isquemia, hipoxia e incluso enfermedades cardiovasculares [2]. Se han observado casos de problemas cardiorespiratorios tras la exposición a concentraciones relativamente bajas de CO, tales como 5 ppm durante 24 hs en un ambiente cerrado o incluso a 10 ppm para exposiciones de una hora [5].

En cuanto a sus efectos climáticos, el CO se encuentra relacionado con el incremento en el efecto invernadero y la producción de ozono troposférico de manera indirecta [6]. Si bien no es un gas que retiene la radiación solar de manera considerable, sí reacciona fácilmente con los hidróxilos (OH) presentes en la atmósfera. Esto provoca un incremento en gases de efecto invernadero como el metano (CH_4).

Por su parte, la contaminación hídrica es un asunto de gran importancia para la sustentabilidad de las poblaciones. De la misma manera que con la contaminación atmosférica, afecta de manera directa a la salud humana mediante el consumo del agua contaminada y, de manera indirecta, afecta al medio ambiente y al equilibrio de los ecosistemas.

Se identifican tres fuentes principales de contaminación en los cuerpos hídricos del mundo: el vertido de aguas residuales a los ríos, el vertido de desechos industriales sin un tratamiento previo y la lixiviación de agroquímicos tales como herbicidas, pesticidas o antibióticos veterinarios [7]. En particular, los contaminantes asociados a actividades agrícolas cobraron gran relevancia en las últimas décadas debido al incremento sostenido de la población mundial, con la consecuente demanda creciente de alimentos [8].

Los herbicidas utilizados en la agricultura intensiva, como el glifosato y el 2,4-D, se infiltran en el suelo y llegan fácilmente a cuerpos de agua superficiales o subterráneos a través del escurrimiento o infiltración, pudiendo eventualmente llegar a las aguas de consumo humano [9]. En países con una gran cantidad de población como Estados Unidos, se han encontrado pesticidas en casi el 90 % de los acuíferos cercanos a zonas agrícolas [10]. En Europa, el 2,4-D es uno de los 21 pesticidas detectados por encima de los límites per-

mitidos en casi el 30 % de los cuerpos de agua subterráneos y en superficie [11]. Argentina, por su parte, siendo un país cuya economía se basa en gran medida en la exportación de materias primas, ganado y productos agrícolas, se encuentra ampliamente afectada por estos contaminantes. En el Río Gualeguay, perteneciente a la provincia de Entre Ríos, se han encontrado concentraciones por encima de los estándares permitidos de glifosato, ácido aminometilfosfónico (AMPA) y diferentes insecticidas [12]. Estos pesticidas pueden afectar de manera directa a las personas, modificando la calidad final de los productos y alterando el nivel de diferentes enzimas en el cuerpo humano, lo que puede provocar varios problemas de salud [13]. Los pesticidas tradicionales, como el 2,4-D y el glifosato, emplean usualmente solventes orgánicos de baja dispersión, lo que provoca que permanezcan en el suelo por largos períodos de tiempo. Debido a esto, suelen trasladarse por el ambiente por extensas zonas, poniendo en riesgo los sistemas biológicos circundantes. En particular, los trabajadores del campo y los invernaderos, así como las personas que viven en zonas aledañas, se encuentran expuestos a una mayor concentración de estos pesticidas [9].

De manera indirecta, los pesticidas pueden afectar a las poblaciones alterando la vida acuática en ríos y lagunas. Esto puede llevar a procesos de eutrofización, es decir, crecimiento desmedido de vegetación acuática [8].

Los antibióticos veterinarios son otro tipo de contaminante asociado a la actividad agrícola, en particular, a la ganadería intensiva. Los principales antibióticos suministrados al ganado bovino y porcino corresponden al grupo de las sulfonamidas, tetraciclinas y lincosamidas. Estos antibióticos son suministrados de manera preventiva en los alimentos a animales sanos, dado el hacinamiento y el consecuente riesgo de contagio en las prácticas ganaderas intensivas. Esto conlleva dos grandes problemas de interés público respecto a la sustentabilidad ecológica y sanitaria. En primer lugar, propicia la selección de bacterias resistentes a los antibióticos, lo que supone un gran riesgo sanitario en el futuro cercano [14]. Por otro lado, los antibióticos ingeridos por los animales rara vez son metabolizados y terminan liberándose al ecosistema a través de sus desechos. Esto es un gran problema dado que los antibióticos veterinarios como la oxitetraciclina (OTC) o la lincomicina (LNC) pueden perdurar en el estiércol durante casi un mes sin degradarse apreciablemente [15]. El estiércol suele ser luego reutilizado como abono, lo que permite la distribución de

los antibióticos por zonas extensas, y llegando eventualmente a colarse en ríos y napas subterráneas.

En este contexto, se vuelve crucial desarrollar tecnologías efectivas, escalables y energéticamente eficientes para el tratamiento de estos contaminantes. El uso de descargas de plasma no térmico (NTP) a presión atmosférica se ha propuesto como una alternativa promisoría para la degradación de compuestos orgánicos tanto en fase gaseosa como líquida, ofreciendo un enfoque innovador en el campo del tratamiento ambiental. En la sección [1.1](#) se describen los principales tipos de plasma que se producen en los laboratorios, así como sus propiedades más importantes. Se hará especial hincapié en los plasmas fuera del equilibrio termodinámico operados a presión y temperatura ambiente, describiendo los mecanismos más usuales para producirlos. En la sección [1.2](#) se mencionarán los distintos avances realizados en el campo del tratamiento de gases y aguas contaminadas mediante reactores de NTP. Finalmente, en la sección [1.3](#) se describirán los objetivos y el lineamiento general del presente trabajo.

1.1. Descripción General de los Plasmas y Mecanismos de Ruptura

Si bien el plasma es relativamente poco común en la vida cotidiana, constituye el 99 % de la materia del universo visible, presente en estrellas, medio interestelar, discos de acreción de agujeros negros, entre otros [\[16\]](#). Es considerado como el cuarto estado de agregación de la materia y consiste en un gas total o parcialmente ionizado. En él coexisten diferentes especies tales como electrones libres, iones, moléculas excitadas y partículas neutras. Debido a la presencia de especies cargadas libres, el plasma resulta un buen conductor eléctrico, incluso mejor que el oro y el cobre bajo determinadas condiciones. Por la misma razón, es muy sensible a los campos electromagnéticos cercanos.

Irving Langmuir en 1928 fue la primera persona en denominar “plasma” a estos gases ionizados debido a que la coexistencia de diferentes especies en el gas le recordaba al plasma sanguíneo [\[17\]](#). Cabe destacar que, si bien los plasmas poseen un número significativo

de especies ionizadas, son eléctricamente neutros. Las especies positivas y negativas en su interior se encuentran balanceadas, lo que determina la cuasi-neutralidad del plasma.

1.1.1. Clasificación de los plasmas según su grado de ionización y temperatura

Las propiedades del plasma varían significativamente en función de su temperatura y grado de ionización. El grado de ionización se define como el cociente entre la cantidad de iones y la cantidad total de partículas en el plasma. Cuando este cociente es ~ 1 se dice que el plasma se encuentra completamente ionizado. Los plasmas completamente ionizados son comunes en los sistemas de plasma termonuclear: *tokamaks*, *stellarators*, *plasma pinch*, *plasma focus*, entre otros. Por otro lado, los plasmas con aplicaciones tecnológicas en la ciencia de materiales, ingeniería ambiental y química del plasma generalmente se encuentran débilmente ionizados. En estos plasmas, el grado de ionización se encuentra entre 10^{-7} y 10^{-4} [16].

Dado que el plasma es un sistema compuesto por diferentes especies que coexisten, puede exhibir, en principio, múltiples temperaturas. En las descargas eléctricas, utilizadas para generar plasmas en los laboratorios, la energía proporcionada por el campo eléctrico E es acumulada primero por los electrones libres y luego transferida a las partículas pesadas mediante colisiones. Por lo tanto, inicialmente la temperatura de los electrones T_e es más alta que la de las partículas pesadas T_0 . La diferencia entre T_e y T_0 es proporcional a $(E/p)^2$, donde p es la presión del gas.

Para valores pequeños de E/p , la temperatura de las diferentes especies en los plasmas tiende a igualarse, dando paso a lo que se denomina equilibrio termodinámico local (LTE por sus siglas en inglés). Las condiciones para el LTE también requieren equilibrio químico entre las especies, así como una cota a sus gradientes. En estas condiciones, el plasma sigue la mayoría de las leyes de la termodinámica de equilibrio, dando paso al denominado Plasma Térmico (TP por sus siglas en inglés). En los TP los procesos de ionización y químicos dependen de la temperatura del gas T_0 , que es única en cada punto del espacio. Como ejemplo de este tipo de plasmas se encuentran las descargas de arco y las chispas.

Para valores más altos de E/p las especies se hallan usualmente fuera del equilibrio termodinámico. Por lo tanto, resulta poco apropiado caracterizar la energía media de todo el plasma mediante una única temperatura. En este caso, resulta conveniente considerar las temperaturas asociadas a los diferentes grados de libertad de los iones (vibracional $T_i^{(v)}$, rotacional $T_i^{(r)}$ y traslacional $T_i^{(tr)}$) y la temperatura electrónica T_e .

En general, se tiene que $T_e \gg T_0$. Esto se debe a la alta movilidad μ_e de los electrones y a su menor masa en comparación con los iones y las moléculas neutras, lo que provoca una baja transferencia de energía durante las colisiones. Para los NTP de laboratorio, $T_e \sim 10,000$ K (energía media ~ 1 eV). Sin embargo, T_0 se mantiene cerca de la temperatura ambiente.

1.1.2. Mecanismos de ruptura dieléctrica y Tipos de Descargas

La manera de producir NTP en los laboratorios es mediante descargas eléctricas. Tras aplicar la suficiente diferencia de tensión entre dos electrodos, se produce la ruptura dieléctrica del gas, aumentando su conductividad enormemente y dando paso al plasma. La principal diferencia entre los distintos tipos de NTP se encuentra en sus mecanismos de ruptura.

Para valores de $p \cdot d$ menores a 200 Torr.cm, siendo d la distancia entre electrodos, el mecanismo principal es el mecanismo de Townsend. En la Figura [1.1.2.1](#) se presenta un esquema del funcionamiento de este mecanismo.

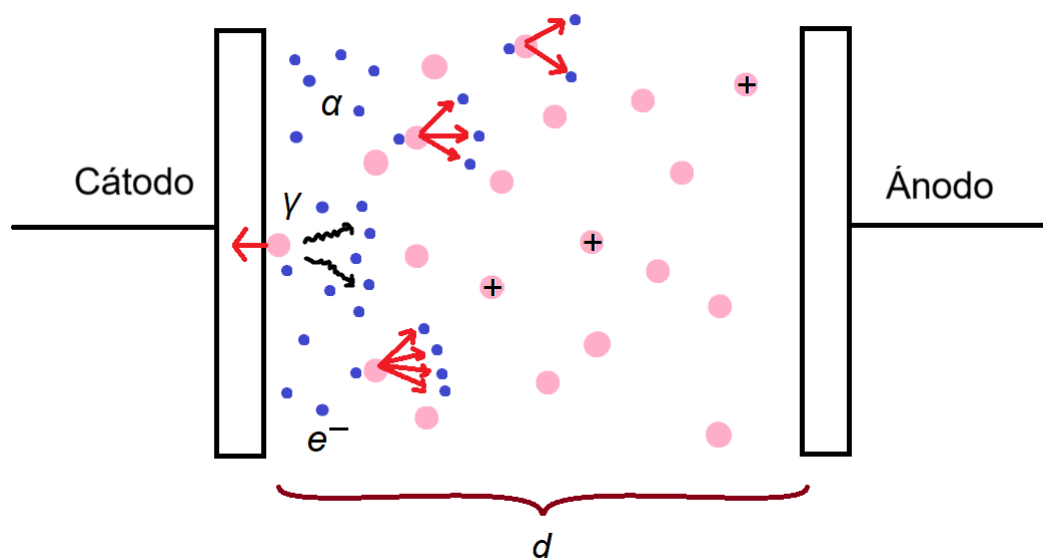


Figura 1.1.2.1: Esquema del mecanismo de ruptura de Townsend. Los electrones (azul) derivan hacia el ánodo provocando una emisión primaria de más electrones mediante un proceso de avalancha. Luego, los iones (rosa), más lentos y masivos, derivan hacia el cátodo, colisionando con él y produciendo una emisión secundaria de electrones.

En general, en los gases se encuentran presentes iones y electrones libres debido a fuentes de ionización externas aún sin encontrarse en estado de plasma. Estas fuentes de ionización pueden ser la agitación térmica, la incidencia de radiación electromagnética, entre otras. Estos electrones libres se desplazan desde el cátodo hacia el ánodo, chocando con el resto de las partículas del gas e iniciando un proceso de avalancha denominado **emisión primaria de electrones**.

Luego, los iones positivos formados durante el proceso de emisión primaria se mueven hacia el cátodo y colisionan con él, emitiendo fotones y más electrones, lo que produce una **emisión secundaria de electrones** y acelera el proceso de ionización.

Cuando el proceso de emisión secundaria es suficiente para mantener la descarga sin necesidad de fuentes de ionización externas, se dice que la descarga es **autosostenida**. Esto provoca un aumento repentino en la corriente, lo que se conoce como ruptura dieléctrica del gas [18].

Para valores de $p \cdot d > 200$ Torr.cm, los procesos de ruptura se dan mucho más rápido

de lo que predice el mecanismo de Townsend, además de ser independientes del material de los electrodos. En estos casos, el mecanismo de *streamers* describe mucho mejor el proceso de ruptura [19].

La ionización mediante este mecanismo comienza con una avalancha primaria, similar al mecanismo de Townsend. Esta avalancha parte de manera localizada desde el ánodo y avanza hacia el cátodo, dejando a su paso una región ionizada. El frente de ionización generado forma un dipolo, cuyo campo eléctrico intensifica el campo externo, acelerando así el proceso de ionización. De esta manera, cuando el frente de ionización alcanza el ánodo, el campo eléctrico resultante es lo suficientemente alto como para desarrollar lo que se denomina un *streamer positivo*.

El streamer consiste en un canal de plasma delgado que parte del ánodo y viaja hacia el cátodo (ver Figura 1.1.2.2).

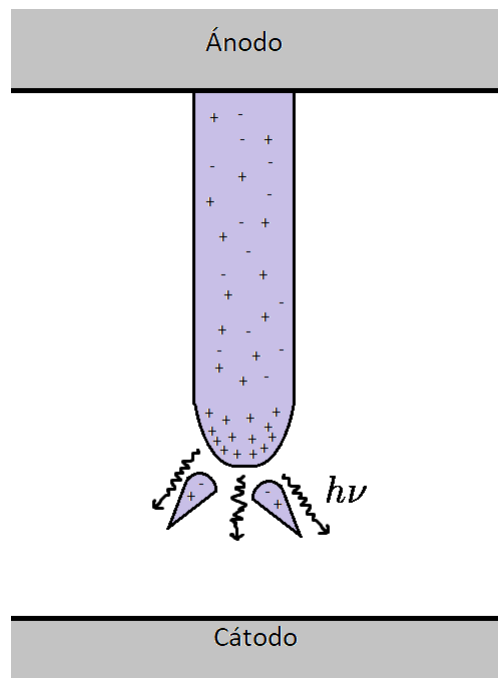


Figura 1.1.2.2: Esquema de un streamer positivo dirigiéndose hacia el cátodo.

Este streamer posee una cabeza con un radio del orden del milímetro y con un campo eléctrico muy intenso debido a los iones positivos que quedan tras la primera avalancha. Desde la cabeza se emiten fotones de alta energía $h\nu$ que, a su vez, producen una emisión

de electrones secundarios mediante fotoionización. Estos electrones se introducen en el canal del streamer a velocidades muy altas, del orden de $\sim 10^8$ cm/s. En contraste con su cabeza, el canal del streamer es cuasi-neutro y tiene un campo eléctrico mucho menor, comparable al campo eléctrico externo.

Dentro de las diferentes descargas desarrolladas para generar NTP se encuentran las descargas tipo **corona** y las **descargas de barrera dieléctrica (DBD)**.

Las descargas corona son un tipo de descarga autosostenida que se produce mediante tensión continua y en la que uno de los electrodos posee una geometría puntiaguda o filosa para intensificar localmente el campo eléctrico (electrodo activo). Cuando el electrodo activo es el ánodo, se dice que la descarga es una corona positiva. La transición de esta descarga a descargas de plasma térmico como la chispa se evita gracias a la gran distancia que poseen los electrodos entre sí respecto de su tamaño [20].

Por su parte, las DBD son descargas en las que al menos uno de los electrodos se encuentra aislado mediante un material dieléctrico. Debido a esto, resulta imposible generarlas mediante corriente continua, teniendo que utilizar fuentes pulsadas o de corriente alterna. En general, el rango de funcionamiento de las DBD varía entre 50 Hz y cientos de kHz, con una distancia interelectródica típica del orden de los mm.

En las DBD, la barrera dieléctrica cumple la función de disminuir la intensidad del campo eléctrico externo, ayudando a evitar la transición a una descarga del tipo chispa. Las DBD se clasifican en cuanto a su geometría como volumétricas o superficiales y en cuanto a su distribución espacial como homogéneas o filamentosas.

Las DBD homogéneas presentan una apariencia difusa y carente de zonas filamentosas. Para producir DBD en este régimen de manera estable y repetible se requiere que el mecanismo principal de ruptura sea el de Townsend y que el desarrollo de la descarga sea lo suficientemente lento como para evitar la transición a streamers [21].

La gran cantidad de electrones semilla que se requieren constantemente para sostener el mecanismo de Townsend en las DBD se obtiene de la emisión secundaria desde el cátodo. El alto valor del coeficiente de emisión secundaria γ es asegurado por la presencia del dieléctrico sobre el cátodo y la gran cantidad de especies energéticas que impactan su

superficie. En cada paso de la descarga, resulta necesario limitar la amplificación del mecanismo para evitar su transición al régimen filamentoso. Para ello, usualmente se regula la corriente máxima entregada por la fuente de alimentación o se utilizan mecanismos de ralentización de la ionización, como el mecanismo de ionización de Penning. El mecanismo de Penning consiste en añadir pequeñas cantidades de gases como el argón o el helio cuya ionización directa por impacto electrónico compite con la ionización en dos pasos mediante estados metaestables. En estos gases, los umbrales de energía para la producción de estados metaestables son menores a los de la producción de iones. De esta manera, se pueden generar iones a valores de campo eléctrico menores a los de la ruptura dieléctrica. Ralentizar el proceso de ionización favorece la ruptura de Townsend, ya que los iones creados tienen tiempo de llegar al cátodo y provocar una emisión secundaria mediante bombardeo de electrones antes de que el nivel de ionización sea lo suficientemente alto como para localizar el campo y transicionar a streamers.

Por otro lado, las DBD que presentan un régimen de micro-descargas filamentosas son las más usuales. Esto se debe a que el mecanismo de ruptura que impera a distancias interelectródicas de varios milímetros a presión atmosférica es el de streamers. En este régimen, las cargas transportadas por los streamers son depositadas sobre el material de la barrera dieléctrica, acumulándose sobre su superficie. Esto genera un campo eléctrico opuesto al externo, reduciendo su intensidad y evitando la ruptura dieléctrica, lo que interrumpe la descarga hasta que el ánodo y el cátodo invierten su polaridad. Por lo general, la región ionizada persiste en el orden de los ms. En el caso de tener una DBD con una frecuencia del orden de los kHz, la conmutación entre electrodos es del orden del μs . Esto favorece que, tras comenzar un nuevo ciclo, un nuevo streamer se desarrolle en el mismo lugar, permitiendo observar un único canal brillante a nivel macroscópico. En la Figura [1.1.2.3](#) se muestra una fotografía de una DBD típica en este régimen, observándose los canales filamentosos de plasma.

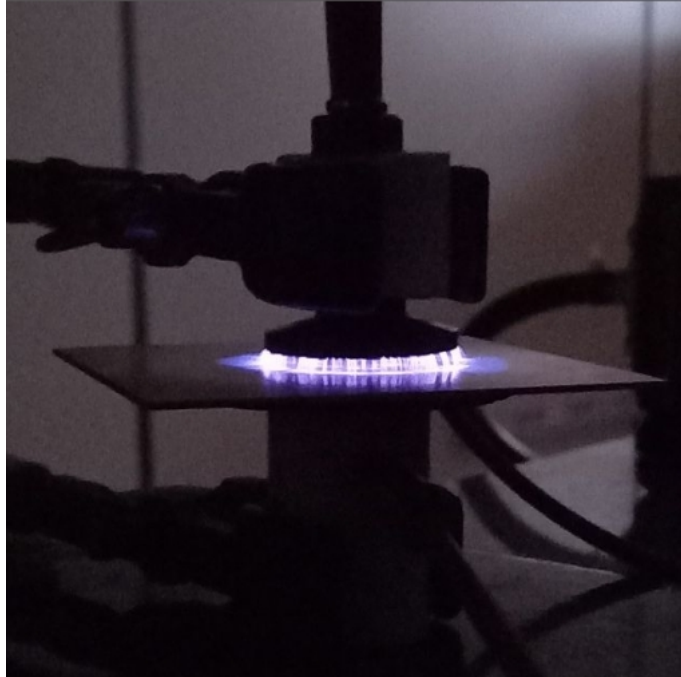


Figura 1.1.2.3: Fotografía de una descarga DBD típica, presentando los canales filamentosos de plasma (streamers) distribuidos por toda la región interelectródica.

Al clasificar las DBD en cuanto a la geometría de sus electrodos y la región de plasma producido, se diferencian las DBD superficiales y las volumétricas. En las DBD volumétricas, existe una barrera dieléctrica y una región libre para la descarga entre los electrodos. Luego, el plasma es producido en el volumen de gas comprendido entre los electrodos. Por otro lado, cuando el espacio comprendido entre los electrodos se encuentra completamente cubierto por un dieléctrico, el plasma se produce sobre su superficie, dando paso a las DBD superficiales.

En la Figura [1.1.2.4](#) se muestra un esquema de diferentes configuraciones de DBD volumétricas y superficiales.

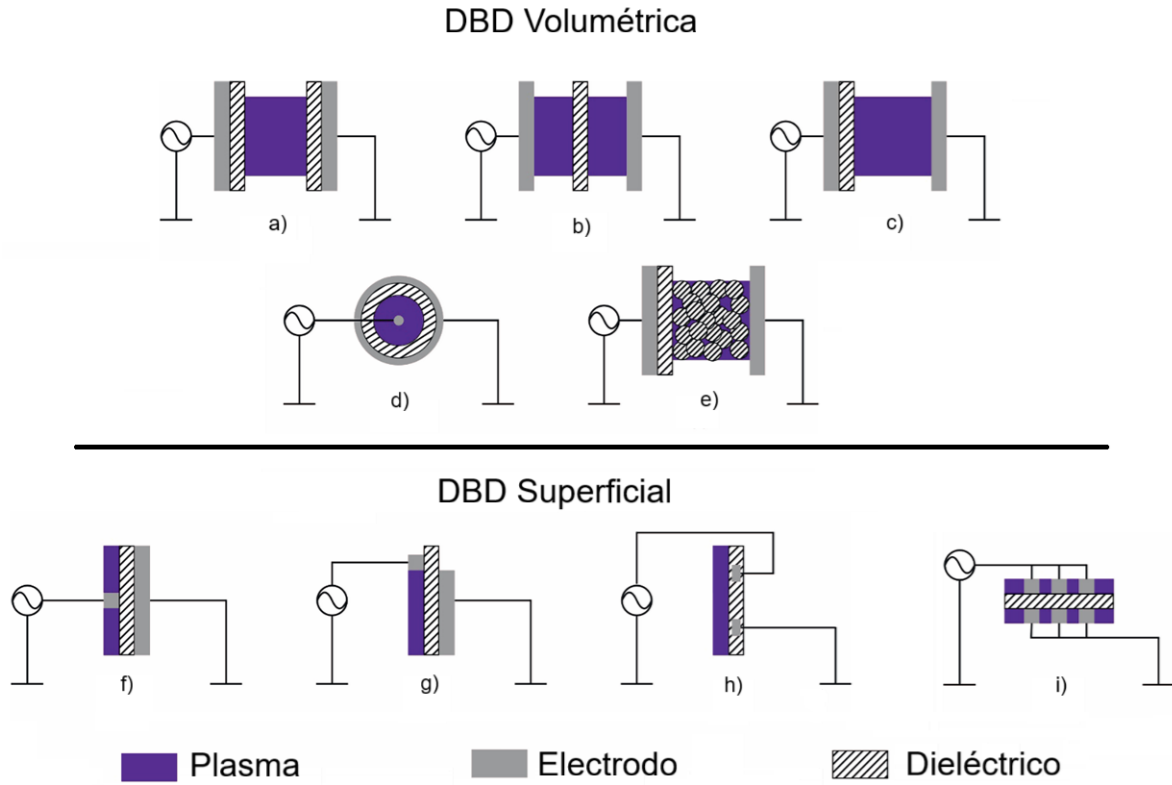


Figura 1.1.2.4: Esquema de diferentes configuraciones de DBD volumétricas y superficiales. **a)** DBD volumétrica simétrica con dos barreras dieléctricas, **b)** DBD volumétrica con una barrera dieléctrica flotante, **c)** DBD volumétrica asimétrica, **d)** DBD volumétrica con geometría cilíndrica, **e)** descarga volumétrica del tipo *packed-bed*, **f)** DBD superficial simétrica, **g)** DBD superficial asimétrica, **h)** DBD superficial coplanar, **i)** DBD superficial simétrica de doble cara. Esquema adaptado de [22].

En cuanto a las DBD volumétricas, en las Figuras 1.1.2.4 a)-c) la barrera dieléctrica se coloca en diferentes zonas dentro de la región interelectródica, cubriendo a uno o ambos electrodos o quedando flotante sin entrar en contacto con ellos. La Figura 1.1.2.4 d) muestra un ejemplo típico de DBD volumétrica coaxial, utilizada usualmente para la producción industrial de ozono o el tratamiento de gases [22]. En la Figura 1.1.2.4 e) se observa una configuración típica de las DBD volumétricas tipo *packed-bed*. Este tipo de descargas utiliza un gran número de piezas dieléctricas en contacto directo con el plasma generado en la región interelectródica. En general, esto permite intensificar el campo

eléctrico local utilizando materiales con una alta rigidez dieléctrica. Sin embargo, la gran impedancia a la circulación del gas hace que este tipo de configuraciones no sea óptima para el tratamiento de gases.

Las DBD superficiales mostradas en las Figuras 1.1.2.4 f) y g) son de geometría simétrica y asimétrica, respectivamente. En este tipo de descargas, el dieléctrico modifica la forma de las líneas de campo, llevando a la generación de un campo localmente intenso en su superficie que reduce el voltaje de ruptura. En consecuencia, la descarga se realiza cerca de la superficie del dieléctrico, desde el electrodo activo. En la Figura 1.1.2.4 h) se muestra una DBD superficial coplanar. En este caso, ambos electrodos se encuentran incrustados dentro del material dieléctrico y la descarga se realiza en su superficie. Por último, en la Figura 1.1.2.4 i) se muestra una configuración de DBD superficial simétrica que produce plasma a ambos lados de la barrera dieléctrica.

1.2. Antecedentes en Reactores de Plasma para Aplicaciones Medioambientales

Uno de los principales campos de estudio en ciencias ambientales, relacionado con la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos, es el de los procesos de oxidación avanzada (AOP por sus siglas en inglés). Los AOP son métodos en los que un gran número de especies altamente reactivas son generadas por la catalización de procesos físicos y químicos. En estos procesos, el principal responsable en la degradación de los contaminantes es el gran poder oxidativo de las especies generadas. Entre diversos tipos de AOP, tales como la ozonización, procesos Fenton y foto-Fenton, oxidación fotoquímica o fotocatálisis, las tecnologías basadas en NTP han demostrado poseer una gran cantidad de ventajas [23], [24].

Por un lado, los métodos con NTP resultan ser muy eficientes energéticamente. Esto se debe a que la mayoría del consumo en la descarga se destina a la producción de electrones altamente energéticos. Estos electrones a su vez colisionan con las partículas del gas, produciendo las especies reactivas (iones, moléculas excitadas) o disocian moléculas,

transfiriendo poca energía al resto de las partículas del gas que mantiene su temperatura prácticamente igual a la del ambiente. Otra ventaja del uso de NTP consiste en que no se requiere de la adición de químicos o el uso de catalizadores para funcionar, como sí ocurre en los procesos de Fenton o los fotocatalíticos. En cuanto al tratamiento de los contaminantes involucrados, la principal ventaja de los métodos que utilizan NTP es que se evita la deposición de los contaminantes en un sistema diferente, como sí ocurre con los métodos mecánicos, como los filtros.

Para el tratamiento de compuestos orgánicos disueltos en agua, la irradiación de plasma a presión atmosférica en aire produce hidroxilos (OH) en la interfase agua-aire como una de las especies reactivas más abundantes. Los OH reaccionan con los compuestos orgánicos produciendo radicales orgánicos ($\text{R}^\bullet$). Adicionalmente, los radicales generados pueden reaccionar con el oxígeno presente en el aire para dar paso a los radicales superóxidos (O_2^-), peróxidos ($\text{ROO}^\bullet$), alcóxidos ($\text{RO}^\bullet$), entre otros. A este grupo de radicales se le añaden aquellos que surgen de las reacciones con el abundante nitrógeno (N_2) presente en el aire, formando el conjunto de especies reactivas de oxígeno y nitrógeno o RONS por sus siglas en inglés. Esta compleja secuencia de reacciones en cadena genera procesos que involucran tanto la formación como la ruptura de enlaces covalentes. Eventualmente, la oxidación progresiva lleva a obtener como productos finales dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). A este proceso que convierte sustancias orgánicas contaminantes en CO_2 y H_2O se lo denomina mineralización [25], [26].

Diferentes tipos de reactores han sido utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas mediante NTP. Estos difieren según el tipo de descarga utilizada para generar el plasma, así como de la composición del gas. En general, las descargas se realizan en aire ambiente, pero suelen utilizarse pequeñas cantidades de helio (He), neón (Ne) o argón (Ar) como catalizadores. Se diferencian tres métodos principales de aplicación del NTP al agua para su tratamiento: el método directo, el indirecto y los métodos de burbujeo [27].

En el método directo, el agua a tratar se mantiene o circula entre los dos electrodos de la descarga. Por lo tanto, el plasma se encuentra en contacto directo con la superficie del agua a tratar. Esta vía suele involucrar descargas del tipo DBD o corona con streamers de plasma [28], [29].

En el método indirecto, por su parte, los electrodos se encuentran por arriba del agua a tratar. Por lo tanto, el plasma se produce lejos del agua y los RONS difunden hacia su superficie. Finalmente, los RONS son solvatados en el agua y difunden al resto de su volumen [28], [30].

Los métodos de burbujeo consisten en producir el plasma en el gas fuera del contacto con el agua a tratar para luego ser inyectado mediante un burbujeador. Este método tiene la ventaja de ser un tratamiento en volumen. Los RONS producidos entran en contacto con la gran mayoría del volumen del agua al ser transportados dentro de las burbujas [31], [32].

En cuanto a los reactores de NTP utilizados, existen numerosos tipos de dispositivos, diferenciándose en la manera de aplicar el plasma al agua a tratar, así como en el tipo de descarga generada. Un ejemplo son las DBD de aplicación directa. En estos dispositivos, el agua a tratar circula a través de los electrodos de la DBD. Por otro lado, se tienen los dispositivos basados en descargas corona, donde se aplica alta tensión continua o pulsada a uno más electrodos con geometría en punta, lejos del electrodo a tierra por donde circula el agua a tratar. Otro tipo interesante de dispositivo son los denominados plasma-jet. En los plasma-jet, se genera una descarga (DBD, corona, glow, entre otras) y el plasma es eyectado a través de un tubo dieléctrico, usualmente, mediante un gas inerte como el Ar. En la Figura 1.2.0.1 se muestra un esquema típico de algunos de los dispositivos.

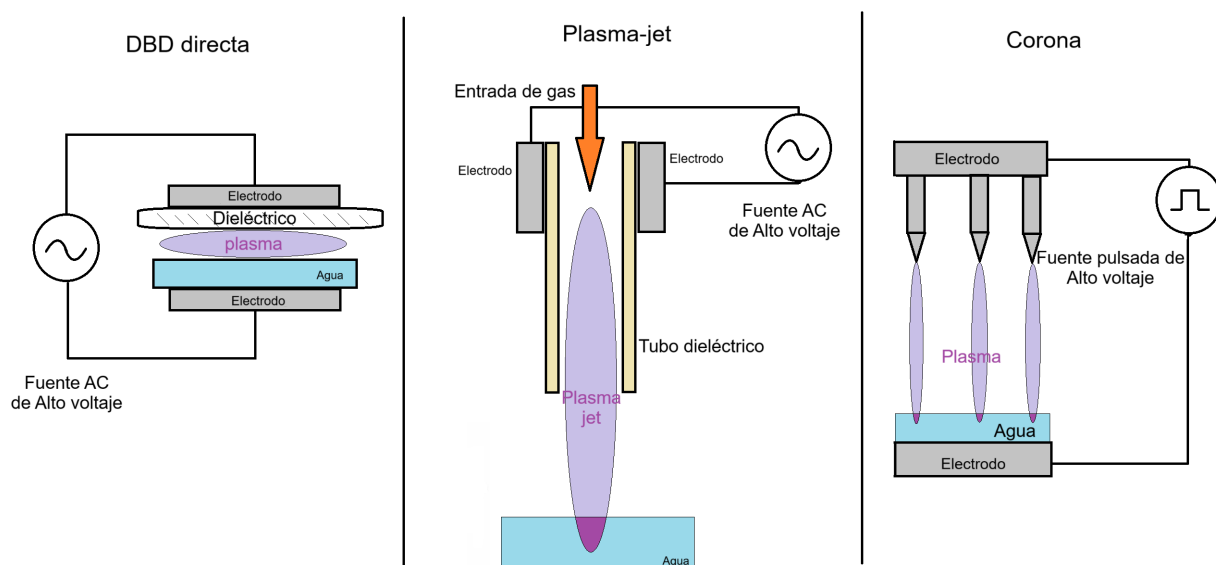


Figura 1.2.0.1: Esquema de un dispositivo genérico de DBD de aplicación directa al objetivo (izquierda), un dispositivo típico de plasma-jet (centro), y un dispositivo típico basado en una descarga corona pulsada (derecha), para el tratamiento de aguas contaminadas.

En cuanto a las fuentes eléctricas, para las DBD se suelen utilizar fuentes de alta tensión de alterna cuya amplitud pico a pico suele estar comprendida entre 1-30 kV y con una frecuencia entre 50 Hz - 500 kHz [33], [34].

Los tiempos de tratamiento, eficiencia en la degradación y rendimiento energético típicos varían ampliamente dependiendo del tipo de contaminante tratado así como de la descarga. Para reactores que utilizan DBD coaxiales en contacto directo con el agua se han reportado tiempos de degradación de entre 20 minutos a 1 hora, con una eficiencia en la degradación de alrededor del 90 % y un rendimiento energético desde 1 a 10 g/kWh en el tratamiento de antibióticos veterinarios como la Lincomicina (LNC) y la Oxitetraciclina (OTC) [35]-[38]. Para el tratamiento de colorantes orgánicos como el azul de metileno se reportan rendimientos energéticos del orden de 0,06 g/kWh para descargas de corona pulsada y 0,04 g/kWh para descargas de radiofrecuencia [39]. Por otro lado, para herbicidas como el 2,4-D se ha reportado una degradación superior al 90 % para tiempos de tratamiento desde 15 min a 1 hora, para descargas de NTP del tipo DBD o

corona catalizada con ozono [40], [41]. Se reportan rendimientos energéticos de entre 3 y 9 g/kWh.

En la Figura 1.2.0.2 se muestran esquemas de diferentes reactores utilizados para el tratamiento de estos contaminantes.

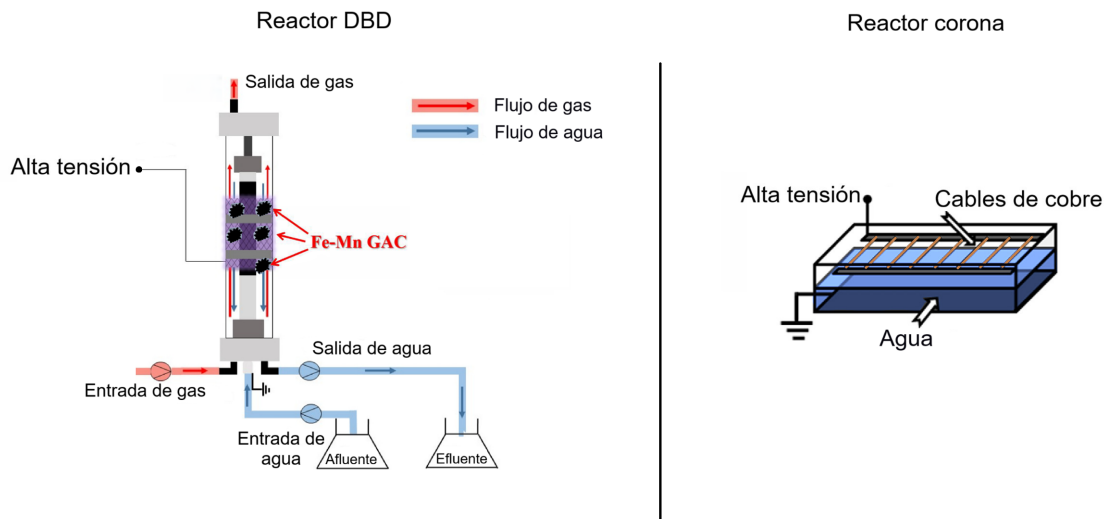


Figura 1.2.0.2: Esquema de dos tipos de reactores comunes para el tratamiento de contaminantes orgánicos. A la izquierda se muestra una descarga DBD híbrida con un catalizador bimetalico de óxidos de Fe-Mn con carbono activado granulado (GAC) para el tratamiento de OTC (Figura adaptada de [38], [42]). A la derecha se muestra un ejemplo de descarga tipo corona para el tratamiento de 2,4-D (Figura adaptada de [40]).

En ambos reactores, el tratamiento se realiza sobre la superficie del agua. En el reactor DBD desarrollado por el grupo de Shoufeng, se genera la descarga entre el electrodo, que consiste en un resorte de acero inoxidable y un cable a tierra en el extremo inferior de un tubo de plexiglás [38]. El agua contaminada con OTC circula a través del reactor donde se genera el plasma con las especies reactivas. Este reactor DBD, es un tipo de reactor híbrido ya que permite la adición de un catalizador para mejorar su rendimiento. Tras añadir un catalizador bimetalico de hierro-manganeso con carbono granulado (Fe-Mn GAC) al reactor, el equipo de Shoufeng logró incrementar la degradación de la OTC de un 80 % a casi un 90 % en 20 minutos de tratamiento, con un rendimiento energético de

casi 1 g/kWh.

El reactor corona diseñado por el equipo de Bradu, en cambio, genera la descarga entre un mallado de cables de cobre y la solución de 2,4-D a tratar que circula sobre el electrodo conectado a tierra. Añadiendo una etapa de ozonización al reactor, encontraron que la eficiencia en la degradación del 2,4-D fue de aproximadamente 90 % tras una hora de tratamiento, con un rendimiento energético de 3 g/kWh.

El uso de NTP para el tratamiento de gases se basa en la misma premisa que para el tratamiento de agua, generando especies altamente reactivas que son capaces de reaccionar con los contaminantes para disminuir su concentración al degradarlos en sustancias menos nocivas. En general, las sustancias orgánicas volátiles (VOC por sus siglas en inglés), tales como el metano, butano, benceno, tolueno o el xileno, entre otros, son tratadas mediante AOP con descargas de NTP [43], [44]. En cuanto a sustancias inorgánicas, se han tratado exitosamente NO_x y gases de escape producto de una combustión tales como el CO, CO₂ y SO_x mediante reactores basados en DBD [45]-[47].

Existen numerosos diseños de reactores para el tratamiento de gases contaminados basados en DBD volumétricas y superficiales. En general, tanto la eficiencia en la degradación de los contaminantes como su rendimiento energético dependen de diversos factores, tales como la composición del gas a tratar, su temperatura y la presencia de catalizadores [48]. La mayoría de los reactores que utilizan DBDs como mecanismo para generar el NTP se comprenden dentro de alguna de las variantes volumétricas o superficiales esquematizadas en la Figura 1.1.2.4. En la Figura 1.2.0.3 se muestran ejemplos de dos reactores utilizados para el tratamiento de gases, uno basado en DBD y otro basado en descarga corona.

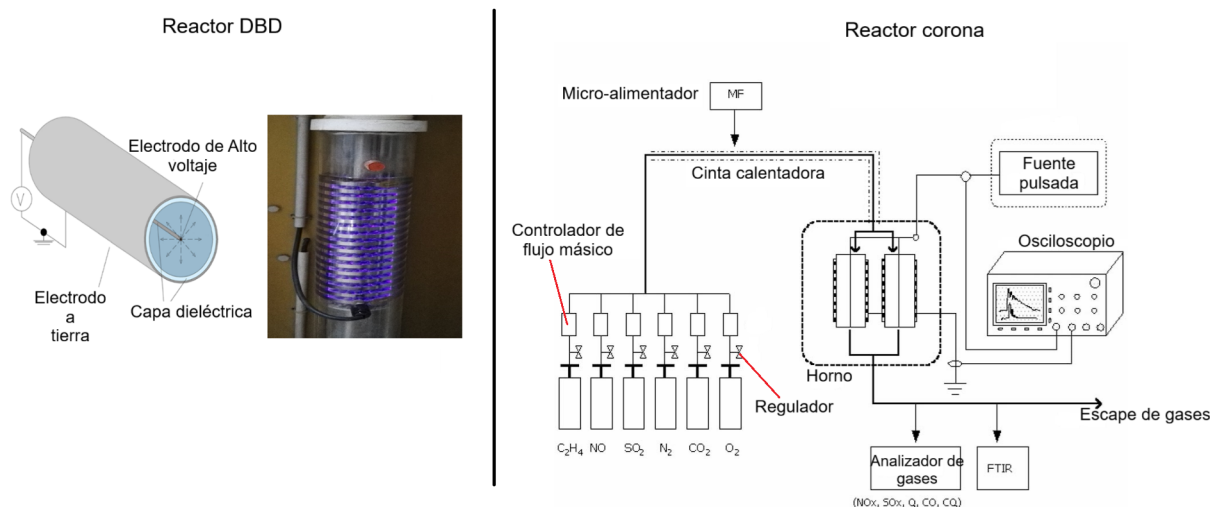


Figura 1.2.0.3: Esquema de dos tipos de reactores comunes para el tratamiento de gases contaminados. A la izquierda se muestra un reactor basado en una DBD volumétrica coaxial (Figura adaptada de [49]). A la derecha se muestra un ejemplo de reactor basado en una descarga tipo corona para el tratamiento de diferentes gases contaminantes como el NO, CO_2 , SO_2 y C_2H_4 (Figura adaptada de [50]).

El reactor basado en descarga corona diseñado por el grupo de Kim se utilizó para estudiar la degradación de diferentes composiciones de gases contaminados en función de la temperatura [50]. En particular, reportó eficiencias en la degradación de NO de entre el 50 % y 90 % con rendimiento energético de entre 0,6 y 2,6 mol/kWh, dependiendo de las condiciones de operación.

En el tratamiento de CO se ha encontrado una gran dependencia en la composición del gas y de la presencia de catalizadores para asegurar una buena eficiencia en la degradación. El grupo de Chang reportó una degradación de menos del 5 % para CO en aire sin utilizar ningún tipo de catalizador, utilizando un reactor basado en una DBD packed-bed [47]. Al incorporar pallets de óxido de manganeso al reactor, logró elevar la degradación hasta casi un 90 %.

En general, uno de los aspectos determinantes en el diseño de reactores de NTP para el tratamiento de gases es el tamaño de la región de plasma generada. Tener mayores regiones de plasma dentro del reactor impacta directamente en el volumen de gas tratado

por unidad de tiempo. A este efecto, resulta especialmente importante la geometría del reactor. Se procura que la cavidad por la que circula el gas tratado ofrezca una baja impedancia al flujo, favoreciendo así el tratamiento de mayores caudales. En este sentido, las descargas tipo corona, con una gran región de plasma generada, suelen ser candidatas frecuentes en el tratamiento de gases contaminados [51]. En particular, dentro del grupo del Laboratorio de Descargas a presión Atmosférica del Instituto de Física Interdisciplinaria y Aplicada (INFINA), UBA-CONICET, se ha logrado una degradación del 45 % de NO en una atmósfera de N₂, alcanzando un rendimiento energético de más de 0,5 mol/kWh [52]. Un primer prototipo del reactor utilizado combina una DBD superficial de geometría cilíndrica con un tercer electrodo coaxial conectado a una fuente de alta tensión continua. Este tercer electrodo provee el campo necesario para que los streamers de la DBD crucen la región interelectródica, ampliando la región de NTP producido en el reactor y permitiendo el flujo natural del gas con baja impedancia [53].

En cuanto a las aplicaciones industriales actuales, los reactores basados en NTP han demostrado un gran potencial para la purificación de aire a gran escala en diversos sectores. En la industria automovilística, por ejemplo, se ha logrado con éxito el tratamiento de gases de escape de combustibles diésel degradando por completo los NO_x producidos a 150 °C [49]. En la industria farmacéutica, los reactores NTP se han empleado para tratar VOCs con eficiencias en la degradación superiores al 90 %, minimizando la formación de subproductos [54]. Por su parte, en la industria alimenticia se han utilizado para tratar malos olores y gases peligrosos como el NH₃ con eficiencia en la degradación del 40 % [55]. También se han tratado gases residuales de plantas de incineración, eliminando dioxinas y NO_x con entre un 40 % y 80 % de degradación dependiendo del contaminante [56].

Estas aplicaciones exitosas en diversos sectores de la industria indican una gran efectividad de los reactores basados en NTP para el tratamiento de gases contaminados. Sin embargo, existen también problemas recurrentes que deben superarse a la hora de escalar los reactores diseñados en laboratorios a versiones industriales. Los principales problemas asociados al escalado de los reactores consisten en pérdidas de energía en las fuentes, la dificultad de mantener uniformes las descargas a gran escala y los altos costos iniciales debidos al montaje. Por esta razón, resulta indispensable tener en cuenta la escalabilidad

de los reactores durante su diseño en los laboratorios.

1.3. Descripción del trabajo y objetivos

En la presente tesis se detalla el diseño, aplicación y caracterización de tres reactores de NTP a presión atmosférica para el tratamiento de gases y agua contaminada [57]-[59]. Estos reactores poseen un novedoso diseño que combina una DBD con un tercer electrodo conectado a una fuente de tensión continua (o a tierra). El tercer electrodo provee el campo eléctrico necesario para la propagación de los streamers generados en la DBD, ampliando la región de plasma generado.

En el capítulo [2] se describen los diseños de los reactores, así como los contaminantes estudiados y las diagnósticas experimentales empleadas.

En el capítulo [3] se detallan diversos modelos teóricos que describen la producción de las especies reactivas en los diferentes reactores. Estos modelos se basan en la resolución de las ecuaciones de transporte del plasma para obtener sus parámetros en función del campo eléctrico reducido. Además, se calculó el campo eléctrico para las diferentes geometrías de electrodos empleadas.

Por último, en el capítulo [4] se reportan los resultados obtenidos, así como los diferentes análisis realizados.

El objetivo de este trabajo consistió en emplear los tres reactores diseñados en el tratamiento de gases y aguas contaminadas, estudiar la eficiencia en la eliminación de los contaminantes, su rendimiento energético y analizar la química y la física de los reactores a partir de los modelos teóricos desarrollados.

Capítulo 2

Dispositivos Experimentales

A lo largo de este trabajo se desarrollaron dos líneas principales de investigación empleando Reactores Trielectródicos de Plasma Atmosférico. Por un lado, se estudió su funcionamiento para el tratamiento de gases contaminados con monóxido de carbono (CO).

Por otro lado, se operaron dos reactores para el tratamiento de aguas contaminadas. Los contaminantes estudiados fueron el herbicida 2,4-D, antibióticos veterinarios como la lincomicina (LNC) y la oxitetraciclina (OTC) y el colorante orgánico azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$).

A lo largo de este capítulo se describirán los diferentes montajes experimentales, así como las diferentes diagnósticas implementadas en su estudio.

2.1. Reactor Trielectródico para el Tratamiento de Gases Contaminados

Con el objetivo de tratar diferentes composiciones de gases contaminados, se montó el **Reactor Trielectródico para Gases (RTG)**. En este reactor, se genera una DBD superficial aplicando alta tensión alterna entre dos electrodos fijados a los lados opuestos de un disco de material dieléctrico. Un tercer electrodo cilíndrico, a una distancia de unos pocos cm, rodea coaxialmente el sistema de electrodos DBD. Al iniciarse la descarga,

los streamers generados en la DBD cruzan hacia el tercer electrodo, de modo que los streamers cubren toda la región interelectródica, formando un anillo de plasma entre el disco central y el electrodo exterior. Además, este reactor es escalable en el sentido de que es posible conectar varios sistemas sucesivos de electrodos DBD a lo largo del eje del electrodo cilíndrico, ampliando así aún más la región NTP, lo cual es muy importante para el diseño de reactores destinados al procesamiento por plasma de gases contaminados.

En esta sección se presentará tanto el montaje del reactor como las diagnósticas experimentales utilizadas durante su estudio.

2.1.1. Descripción del Reactor

En la Figura 2.1.1.1 se muestra un esquema del montaje experimental para el estudio del RTG.

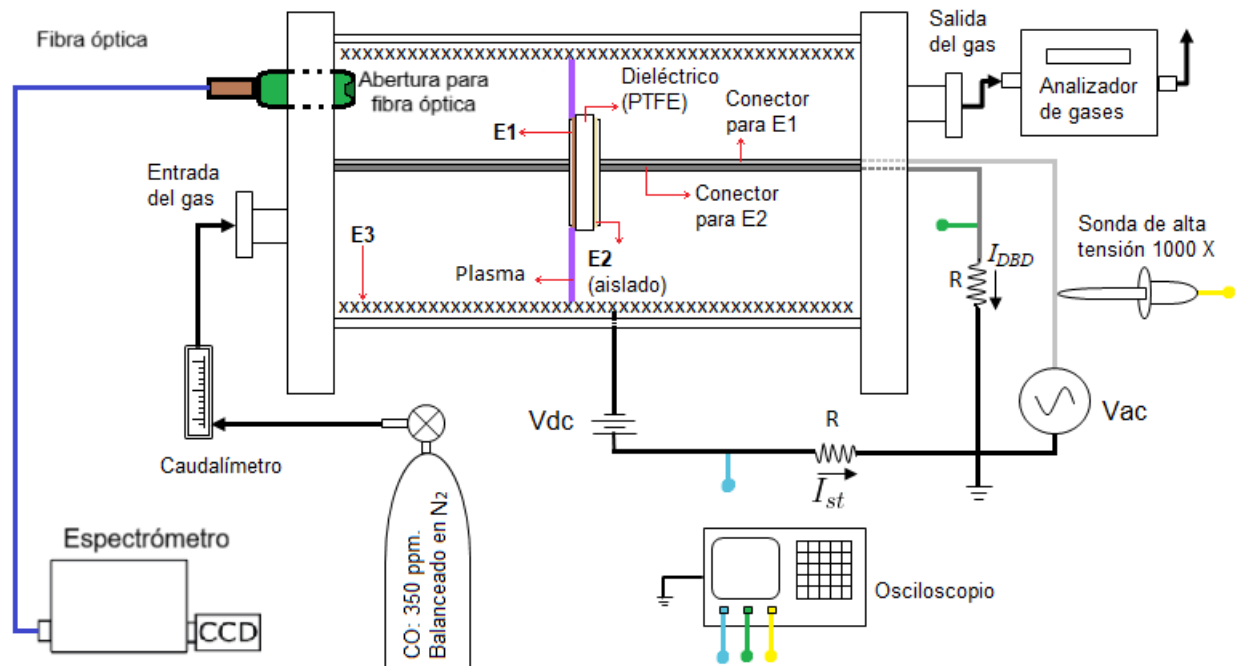


Figura 2.1.1.1: Esquema del reactor trielectródico de plasma RTG para el tratamiento de gases contaminados.

El RTG consiste en un cilindro acrílico de 114 mm de diámetro interior, 5 mm de espesor y 250 mm de longitud. Se encuentra cerrado herméticamente por ambos lados

con dos placas. Un acople colocado en cada placa permite la conexión a las mangueras de entrada y de escape, logrando que el gas contaminado fluya a través del reactor. Dentro del reactor, se genera una DBD entre dos electrodos (E1 y E2), que consisten en anillos de alambre de cobre de 0,7 mm de diámetro. Cada electrodo está unido a los lados opuestos de un disco dieléctrico de politetrafluoroetileno (PTFE, teflón). El dieléctrico tiene un diámetro exterior de 70 mm y un diámetro interior de 65 mm. En la Figura 2.1.1.2 se muestra una imagen de un sistema de un solo electrodo DBD y un esquema de su conexión eléctrica interna.

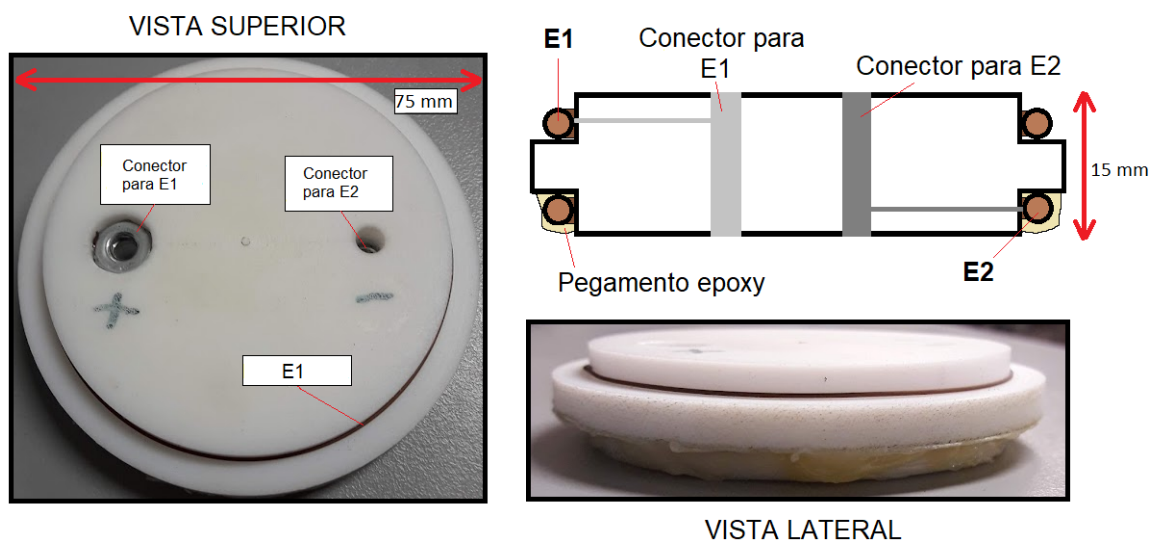


Figura 2.1.1.2: Sistema de electrodos DBD. También se muestra un esquema de las conexiones internas.

Cada electrodo está conectado a una tuerca metálica dentro del dieléctrico, a través de la cual se inserta una varilla conductora roscada. Estas varillas sostienen los electrodos, centrándolos dentro del reactor, al mismo tiempo que permiten conectar eléctricamente en paralelo varios sistemas de electrodos DBD. El tercer electrodo (E3) consiste en una malla de acero fijada a la pared interior del cilindro, quedando de esta manera coaxial al sistema de electrodos DBD. La distancia entre ellos es de unos 22 mm.

El E1 se encuentra conectado a una fuente de alta tensión alterna, mientras que el E2 está conectado a tierra, aislado con pegamento epoxi. Por su parte, el E3 está conectado a una fuente de alimentación de alta tensión continua.

La fuente de CA de alta tensión (V_{ac}) consiste en un generador de funciones conectado a un amplificador de audio que alimenta un transformador de alta tensión que proporciona una señal máxima de pico a pico de unos 30 kV. En los diferentes experimentos realizados, la amplitud de la tensión pico a pico se fijó en torno a los 16 kV. La frecuencia de la señal se fijó en 5,4 kHz, lo que maximiza la amplitud debido a un efecto de resonancia entre el transformador y la impedancia del dispositivo. La fuente de tensión continua (V_{dc}) es una fuente negativa que se fijó en -9 kV.

Entre los electrodos E1 y E2 se genera una descarga superficial DBD de modo filamentoso compuesta por microdescargas transitorias (streamers). El electrodo E3 genera el campo eléctrico radial necesario para que los streamers durante el ciclo positivo de la DBD se propaguen a través de la región interelectródica, lo que da lugar a una ampliación de la región de plasma dentro del reactor.

La elección de la magnitud y el signo de las tensiones de polarización es el resultado de un compromiso entre una tensión alterna no demasiado grande, para evitar la evolución de la descarga hacia una chispa entre E1 y E2, y un campo eléctrico lo suficientemente grande en la región entre los electrodos E1 y E3, como para mantener una propagación estable de los streamers cátodo-dirigidos en dicha región.

En la Figura [2.1.1.3](#) se muestra una fotografía del reactor en funcionamiento, con dos sistemas de electrodos DBD conectados en paralelo.

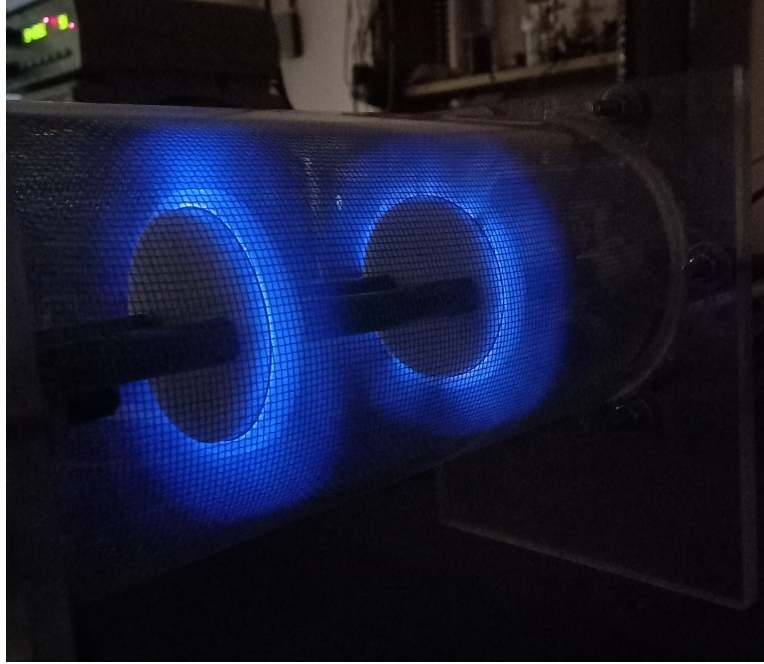


Figura 2.1.1.3: Reactor operando con 2 sistemas de electrodos DBD en paralelo.

2.1.2. Diagnósticas Experimentales y Gases Estudiados

En cuanto a las diagnósticas eléctricas implementadas, la señal de entrada V_{ac} se mide utilizando una sonda de alta tensión Tektronix P6015A ($1000 \times$, 3,0 pF, 100 M Ω), conectada a un osciloscopio Tektronix TDS1002B (60 MHz, 1 GS/s). Tanto la corriente eléctrica I_{dbd} a través de E1 y E2, como la corriente I_{st} debida a la propagación de los streamers a través de E1 y E3, se midieron a través de la caída de tensión en una resistencia de 50 Ω .

Se realizaron mediciones de espectroscopía de emisión del plasma generado en el RTG. Para ello, se empleó un espectrómetro Horiba iHR 320 de 2400 ranuras/mm acoplado a un detector CCD Synapse modelo 354308 acoplado al espectrómetro. La radiación emitida por el plasma en la región entre el sistema de electrodos DBD y E3 se dirigió mediante una fibra óptica UV-visible hacia la ranura de entrada del detector. La fibra óptica se conectó a través de una tapa ciega para vacío de manera que la cámara del reactor quedara herméticamente cerrada durante la medición. El rango máximo de longitudes de onda explorado fue de 250 nm hasta 500 nm con una resolución de 0,029 nm.

El reactor fue operado con una mezcla de 350 ppm de CO balanceado en N_2 . El caudal volumétrico Q del gas se fijó en 100 litros por hora. Para medir la concentración del gas tratado se utilizó un analizador de gases MaMos 300 con una incertidumbre de 5 ppm. Este analizador cuenta con dos tipos de sensores. Por un lado, un sensor electroquímico para la detección de NO (hasta 5000 ppm), NO_2 (hasta 1000 ppm) y CO en baja concentración (hasta 2000 ppm o 10 % de concentración total). Este tipo de sensor posee electrodos polarizados que, tras interactuar con el gas mediante reacciones de óxido-reducción, genera una señal eléctrica proporcional a su concentración. Por otro lado, tiene un sensor del tipo infrarrojo no dispersivo (NDIR) para concentraciones mayores de CO (de 5 % al 100 %). Este sensor mide la intensidad de un haz de luz infrarroja cuya disminución en la intensidad resulta proporcional a la concentración del gas analizado. Los gases analizados son finalmente evacuados a través de una campana de extracción presente en el laboratorio como medida de seguridad ante la toxicidad del CO.

En el Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES, UBA-CONICET) se estudiaron diferentes concentraciones de CO balanceado en aire analítico y en N_2 . Las concentraciones fueron desde 10.000 ppm hasta 50.000 ppm. Estas mezclas fueron realizadas utilizando válvulas controladoras de caudal Aalborg AFC26. Para estudiar la composición del gas tratado, se realizaron diagnósticas por cromatografía de gases. Para ello, se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B. La cromatografía de gases fue llevada a cabo mediante una columna analítica Porapak acoplada a un detector de ionización por llama (FID) y un detector de conductividad térmica (TCD). Dada la alta sensibilidad del detector FID a los hidrocarburos, se utilizó un metanador Shimadzu MTN-1. De esta manera, el monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2) son convertidos en metano, lo que permite su detección mediante el FID. Las diferentes moléculas presentes en el gas se identifican en las curvas cromatográficas, a partir de los distintos tiempos de retardo que presentan al transitar por la columna analítica. Se utilizó hidrógeno (H_2) como gas *carrier*. Por motivos de seguridad con respecto a los gases estudiados, el laboratorio posee varias campanas de extracción encendidas durante el tratamiento, además de estar correctamente ventilado.

2.2. Reactores Trielectródicos para el Tratamiento de Aguas Contaminadas

Con el objetivo de tratar agua contaminada con diferentes sustancias, se montó el **Reactor Trielectrodico para Aguas (RTA 1)**. Este reactor combina una DBD en aire ambiente con un tercer electrodo conectado a tierra por donde circula el agua a tratar. Posteriormente, se diseñó y montó el RTA 2, una versión optimizada del RTA 1, con la capacidad de conectar varios sistemas de electrodos DBD en paralelo. Esto permitió aumentar la cantidad de agua tratada por unidad de tiempo. En la presente sección se detallarán ambos montajes, así como las diagnósticas experimentales empleadas para su estudio.

2.2.1. Descripción de los Reactores

En la Figura [2.2.1.1](#) se muestra un esquema del montaje empleado en el RTA 1.

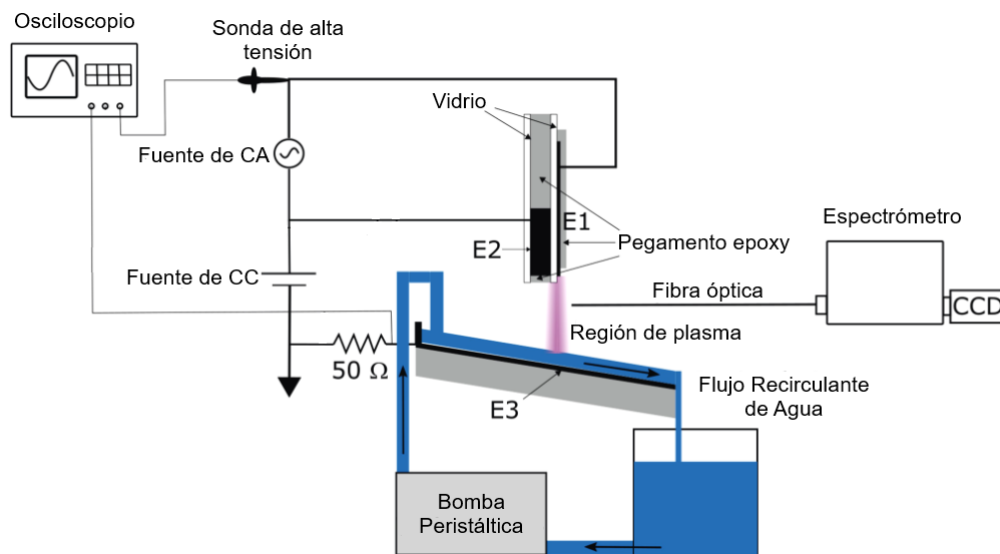


Figura 2.2.1.1: Esquema del reactor trielectródico de plasma RTA 1 para el tratamiento de aguas contaminadas.

En el reactor se genera una DBD aplicando una señal alterna de alta tensión V_{AC} al sistema de electrodos E1-E2 separados por un vidrio de 1 mm de espesor. Una fuente de

alto voltaje de continua V_{DC} eleva el voltaje del sistema de electrodos DBD con respecto al electrodo conectado a tierra E3. El electrodo E1 consiste en una lámina de acero inoxidable de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ de superficie y 0,5 mm de espesor. Por otro lado, el electrodo E2 se conforma de una varilla de cobre de $10 \times 3 \text{ mm}^2$ de sección rectangular y 80 mm de longitud. Ambos electrodos se encuentran recubiertos con pegamento epoxy exceptuando el borde inferior de E1, que se encuentra descubierto. El electrodo E3, conectado a tierra, consiste en una cinta adhesiva de aluminio fijada a una canaleta de 40 mm de ancho por la que fluye el agua a tratar. La distancia entre el sistema de electrodos DBD y E3 es de 18 mm.

El reactor es operado en aire ambiente, confinando el sistema de electrodos mediante placas acrílicas con sólo una pequeña abertura rectangular para el paso del agua a tratar. La descarga que se genera en el sistema de electrodos DBD se desarrolla de manera superficial y opera en el régimen filamentoso, con la formación de streamers de corta duración [44]. Cuando la descarga se enciende, los streamers cátodo-dirigidos cruzan la región entre el sistema de electrodos DBD y E3 [52]. En la Figura 2.2.1.2 se muestran fotografías de diferentes vistas del reactor con la descarga encendida, indicando las posiciones de los electrodos.

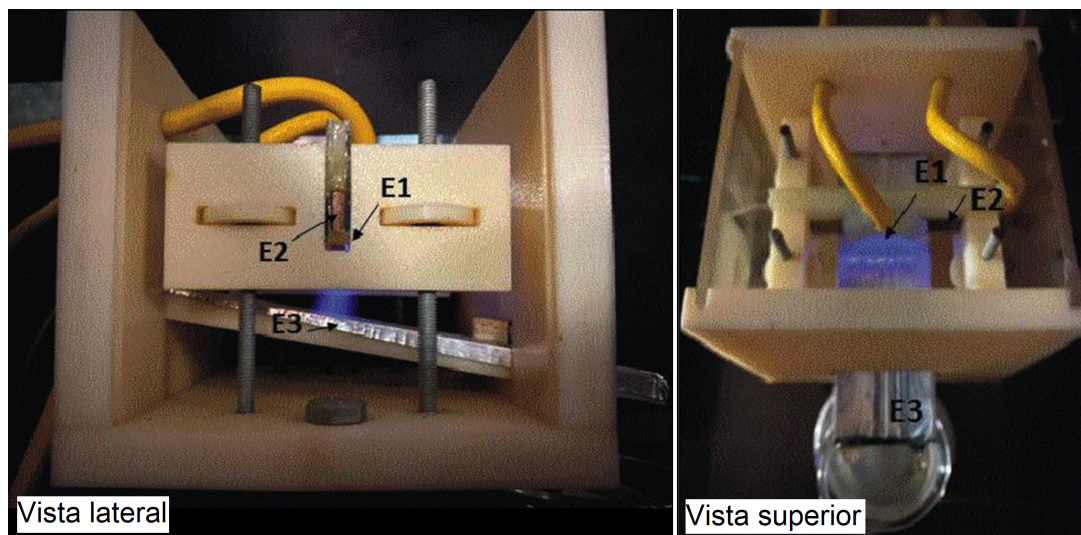


Figura 2.2.1.2: Fotografías del reactor trielectródico RTA 1.

Los streamers son capaces de propagarse de manera estable en su camino hacia el tercer

electrodo sólo si el campo eléctrico externo alcanza un determinado valor mínimo [20]. Este campo eléctrico externo, necesario para extender la región de plasma, es alcanzado al elevar el voltaje del sistema de electrodos DBD con respecto al electrodo conectado a tierra E3.

En cuanto a la fuente de alta tensión alterna utilizada, esta consiste en un generador de funciones Instek GFG-8216A, cuya señal es amplificada por un amplificador de audio SKP MaxG-1400 de 700 W, acoplado a un transformador de alta tensión. La frecuencia de V_{AC} fue establecida en 10,5 kHz, que corresponde a la de resonancia del sistema. Por su parte, la amplitud de V_{AC} fue de 12 kV pico a pico, asegurando que el reactor pueda operar sin generar chispas. La fuente de continua Brandenburg 797 se fijó a una tensión de trabajo V_{DC} de 10 kV.

Las muestras de agua a tratar fueron recirculadas a través de una manguera de silicona Tygon mediante una bomba peristáltica con un caudal fijo de 70 ml/min.

En la Figura 2.2.1.3 se muestra un esquema del montaje empleado en el estudio del RTA 2.

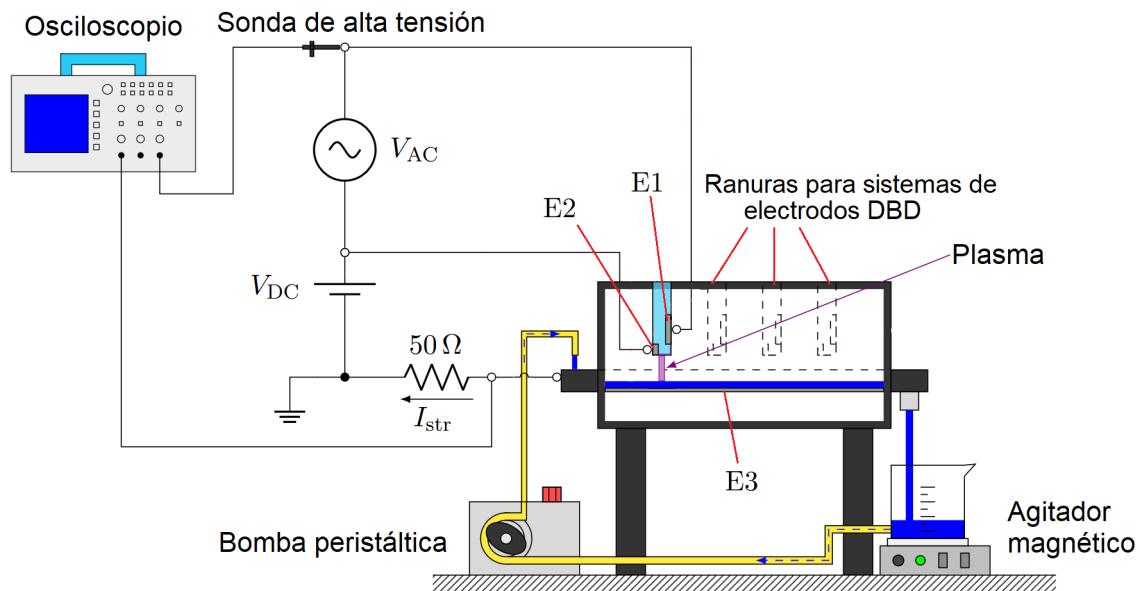


Figura 2.2.1.3: Esquema del reactor trielectrónico de plasma RTA 2 para el tratamiento de aguas contaminadas.

En este reactor, análogamente al RTA 1, se genera una DBD en el sistema de electrodos E1-E2 aplicando una señal alterna de alta tensión V_{ac} . Se utiliza la misma fuente alta tensión de continua V_{DC} que eleva el voltaje del sistema de electrodos DBD con respecto al electrodo conectado a tierra E3. Sin embargo, gracias al diseño implementado, es posible conectar varios sistemas de electrodos DBD en paralelo para escalar el tratamiento, ampliando la cantidad de agua tratada por unidad de tiempo.

Los electrodos E1 y E2 consisten en dos láminas de acero inoxidable adheridas con pegamento epoxy a ambos lados de un material dieléctrico de 6 mm de espesor. Se realizó un rectificado sobre el dieléctrico con el objetivo de posicionar los electrodos con mayor facilidad. Los materiales dieléctricos utilizados fueron PTFE y acrílico. Cabe aclarar que no se encontró dependencia en las propiedades de la descarga según el material dieléctrico utilizado, pudiendo ser combinados de manera indistinta. En la Figura 2.2.1.4 se muestra un esquema del sistema de electrodos DBD.

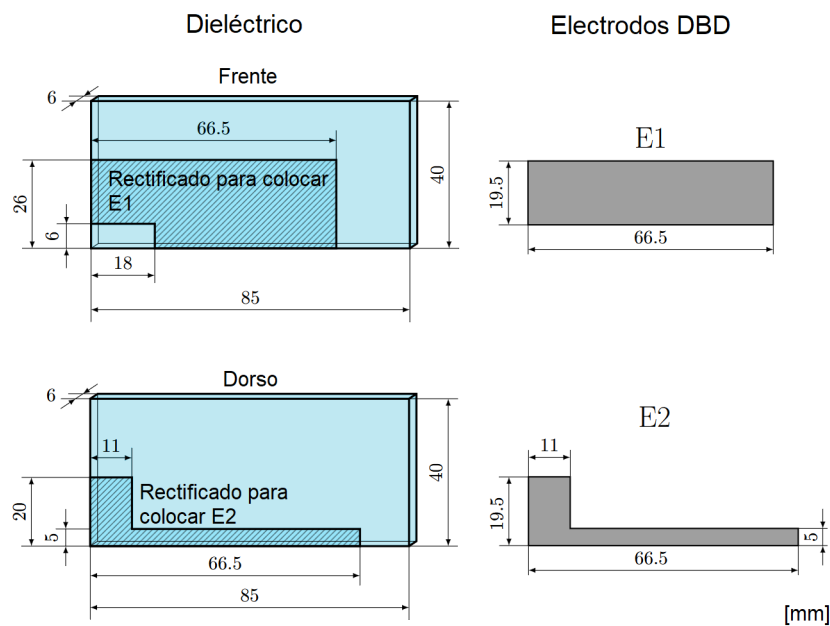


Figura 2.2.1.4: Esquema del sistema de electrodos DBD. A la izquierda se muestra el frente y dorso del dieléctrico utilizado con los rectificados donde se colocan los electrodos. A la izquierda se muestran los electrodos E1 y E2. Las longitudes están dadas en milímetros

El soporte del RTA 2 cuenta con una serie de ranuras dispuestas a ambos lados de su estructura, en las cuales se encuentran insertos conectores metálicos en forma de “U”, interconectados entre sí a una terminal. La geometría de cada sistema de electrodos DBD permite que, al ser encastrado en las ranuras, el electrodo E1 quede conectado a la terminal del lado A, mientras que el electrodo E2 se conecta a la terminal del lado B. En la Figura 2.2.1.5 se muestra un esquema del sistema de conexionado del RTA 2.

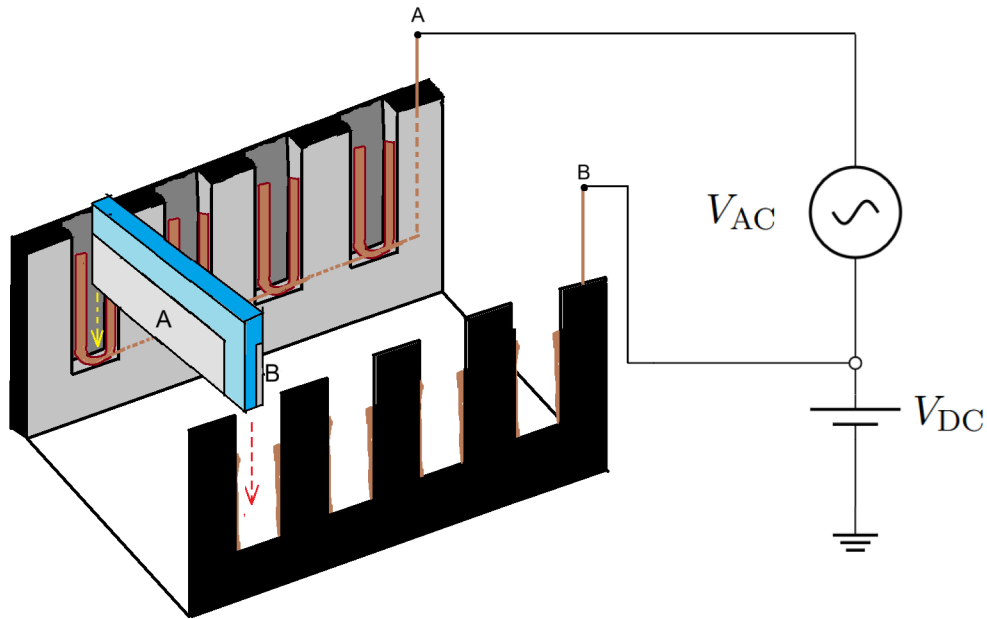


Figura 2.2.1.5: Esquema del diseño del conexionado eléctrico para polarizar los sistemas de electrodos DBD en el RTA 2. El borne A polariza a E1, mientras que el borne B polariza a E2.

El electrodo E3 consiste en una placa de aluminio conectada a tierra, colocada sobre un canal de plástico por el que circula el agua a tratar gracias a una bomba peristáltica.

Análogamente al RTA 1, se opera el reactor en aire ambiente, en un recinto cerrado. Los streamers cátodo-dirigidos generados en la DBD cruzan la región interelectródica hacia E3 hasta alcanzar la superficie del agua. La fuente de alta tensión de alterna descrita anteriormente se ajustó alrededor de los 16 kV pico a pico. La frecuencia fue de 8 kHz, que corresponde a la resonancia del nuevo reactor. La tensión continua V_{DC} se estableció en 10 kV.

En la Figura 2.2.1.6, se muestra una fotografía del reactor operando con cuatro sistemas de electrodos DBD, dos con dieléctrico de acrílico y dos de PTFE.

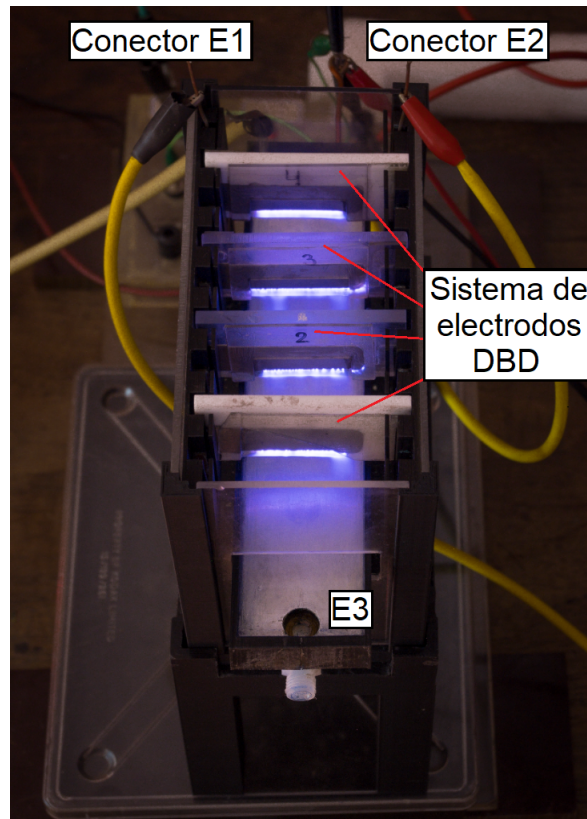


Figura 2.2.1.6: Fotografía del RTA 2 operado con 4 sistemas de electrodos DBD en paralelo.

2.2.2. Diagnósticas Experimentales

Las diferentes diagnósticas experimentales implementadas fueron aplicadas tanto sobre el RTA 1 como en el RTA 2. La tensión $V = V_{AC} + V_{DC}$ sobre el electrodo E1 se midió con una sonda de alta tensión Tektronix P6015A, $1000\times$, 3,0 pF y 100 M Ω . La corriente I debida a los streamers que cruzan hacia el electrodo E3 se obtuvo a partir de la caída de tensión sobre una resistencia de 50 Ω . Las señales eléctricas se adquirieron con un osciloscopio digital de cuatro canales Tektronix TDS2004B, 60 MHz y 1GS/s.

La espectroscopía de emisión óptica de la descarga se realizó en el rango de 250-500 nm con una resolución de 0,029 nm utilizando un espectrómetro Horiba iHR 320 de 2400

ranuras/mm acoplado a un detector CCD Synapse modelo 354308. La luz se recogió del plasma en la región comprendida entre el sistema de electrodos DBD y la superficie del agua empleando una fibra óptica UV-visible hasta la rendija de entrada del espectrómetro.

Las mediciones de pH, potencial de óxido-reducción (ORP) y temperatura de las distintas soluciones tratadas fueron medidas utilizando un medidor de banco Adwa AD8000 pH/mV/EC/TDS/Temperature.

La concentración de ozono (O_3) en el interior de la cámara de los reactores fue medida utilizando un detector de O_3 SKY2000, con un rango de detección de hasta 1000 ppm y una incerteza de 1 ppm. Este instrumento posee una bomba de succión de hasta 1 l/min para tomar la muestra.

2.2.3. Contaminantes estudiados y procedimientos analíticos

Se estudió la degradación de cuatro contaminantes empleando los RTA: el colorante orgánico azul de metileno, los antibióticos veterinarios lincomicina y oxitetraciclina, y el herbicida 2,4-D. Exceptuando el azul de metileno, los procedimientos de química analítica utilizados para determinar las curvas de degradación de los contaminantes estuvieron a cargo del grupo del Centro de Ingeniería en Medio Ambiente del ITBA, en el marco de una colaboración activa.

Herbicida: 2,4-D

Se estudió la aplicación del reactor en la degradación del herbicida 2,4-D. Los experimentos se realizaron con soluciones de 70 ml. Cada solución de 2,4-D se recirculó en el reactor durante 30, 60, 90, 120 y 180 minutos. Antes de cada tratamiento, el dispositivo se lavó con agua destilada para eliminar posibles restos de la solución anterior. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y se repitieron dos veces, logrando una precisión en la medición de la concentración en torno al 5 %. El 2,4-D fue comprado a la empresa química Sigma-Aldrich con una pureza del 99 %. Los productos químicos se utilizaron sin realizar ningún proceso de purificación adicional: ácido acético (99,1 %, Merck), acetonitrilo (grado HPLC, J.T. Backer) y H_2SO_4 (98 %, Merck). Todas las soluciones se prepararon con agua Milli-Q (resistividad $>18\text{ M}\Omega$). Teniendo en cuenta las

concentraciones de herbicidas que podían encontrarse en efluentes de industrias agrícolas y manufactureras, se estableció la concentración inicial en 10 ppm [60]. La concentración de 2,4-D en las soluciones acuosas se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Para ello, se utilizó un dispositivo de la serie HP 1100 con una columna Zorbax Eclipse XDB-C18 ($4,6 \times 250 \text{ mm}^2$, $5 \mu\text{m}$), a 25°C y acoplado a un detector UV-visible Agilent Technologies 1200, trabajando a $\lambda = 280 \text{ nm}$. Como fase móvil, se utilizó 55 % de acetonitrilo, 30 % de ácido acético y 15 % de agua Milli-Q a $0,8 \text{ ml/min}$ (tiempo de retención $t_r = 4,7 \text{ min}$). Después de filtrar las muestras a través de filtros PVdF (fluoruro de polivinilideno) de $0,45 \mu\text{m}$, se inyectaron $20 \mu\text{l}$ de solución en el HPLC.

Antibióticos: Lincomicina (LNC) y Oxitetraciclina (OTC)

Se estudió la degradación de antibióticos veterinarios utilizando el RTA1. Para ello, se prepararon soluciones acuosas de 1 y 10 mg/l de OTC (clorhidrato de oxitetraciclina-Sigma-Aldrich O5875, 3050 Spruce Street, Saint Louis, MO, EE.UU.) y LNC (clorhidrato de lincomicina-Sigma-Aldrich 62143, 3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, EE.UU.). Se utilizó agua Milli-Q (resistividad $> 18 \text{ M}\Omega$, Elga Classic UV MK2, Lane End Business Park, Lane End, High Wycombe, Reino Unido) como solvente.

Los ensayos se realizaron por duplicado, empleando 100 ml de la solución correspondiente para cada uno. Se tomaron alícuotas de las muestras en momentos específicos para su análisis. A lo largo de los experimentos, se midieron el pH y el ORP utilizando el medidor de banco.

La concentración de los antibióticos en las alícuotas tomadas en diferentes momentos de cada experimento se determinó del siguiente modo. Para la OTC, las concentraciones se determinaron mediante un HPLC, utilizando el HP1100 con la columna Zorbax utilizada en el estudio del 2,4-D a 25°C , acoplada a un detector UV-Vis Agilent Technologies 1200, trabajando a $\lambda = 354 \text{ nm}$, con una fase móvil de H_2O con Ácido trifluoroacético (TFA) a pH 2 y Acetonitrilo-Metanol (65:17,5:17,5).

Para el LNC, las concentraciones se determinaron mediante un sistema de HPLC Waters Alliance 2695 acoplado a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo Waters Acquity TQ (MS/MS) (Waters Corporation, 34 Maple Street, Milford, MA 01757,

EE.UU.). La columna utilizada fue una Phenomenex (Torrance, CA, EE.UU.) Kinetex C18 de fase inversa (100 mm $\times$ 4,6 mm; tamaño de partícula de 2,6 μ m). La fase móvil se preparó utilizando ácido fórmico al 0,1 % en agua (A) y acetonitrilo al 100 % (B), con los siguientes gradientes: 0-0,5 min, 2 % B; 0,5-7 min, 2-80 % B; 7,0-9,0 min, 80-98 % B; 9,0-10,0 min, 2 % B; 10,0-15,0 min, 2 % B con un caudal de 0,5 ml/min. El tiempo de retención de LNC fue de 5,7 min. La ionización por electrospray (EI) se operó en el modo de iones positivos con un voltaje capilar de 1,5 kV, programado a 150°C. La temperatura de desolvatación se programó a 450°C. El ion molecular $[M + H]^+$ con un cociente masa-carga (m/z) de 406,98 fue seleccionado como ion precursor y fragmentado con una energía de colisión optimizada de 30 eV, generando un ion producto con m/z 126,2. La energía de ionización, los iones de transición (iones precursores y producto) de la monitorización por reacción múltiple (MRM), el voltaje del capilar y del cono, el flujo de gas de desolvatación y la energía de colisión se optimizaron mediante el paquete de software de optimización IntelliStartTM de Waters (Empower 3 v1.71).

Colorante: Azul de Metileno

Se realizaron soluciones acuosas de azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) de 200 mL con concentraciones de 1 y 10 ppm. Cada solución fue recirculada dentro del reactor durante 140 min, tomando alícuotas en momentos específicos para ser estudiadas.

Se midió la absorbancia de las soluciones de azul de metileno en agua mediante un espectrofotómetro BioTraza Modelo 721, sistema óptico simple haz; red de difracción 1200 líneas/mm; rango en longitud de onda de 325 a 1020 nm; incertidumbre de 2 nm; detector de fotodiodo de silicio. Las curvas de degradación del contaminante fueron obtenidas considerando la ley de Lambert-Beer que establece la relación entre la absorbancia de la solución y su concentración. La linealidad de esta ley en las soluciones de azul de metileno fue estudiada de manera experimental.

Capítulo 3

Modelado Teórico para las Descargas a Presión Atmosférica

En este capítulo se detallan los modelos utilizados para describir la producción y destrucción de especies dentro de los diferentes reactores. En todos los casos, los modelos parten de la suposición de que la totalidad de las reacciones químicas producidas por impacto electrónico (ionización, disociación y/o excitación) se desarrollan en la región de los canales delgados de plasma denominados *streamers* [61], [62].

En los streamers se diferencian dos regiones principales. Por un lado, se tiene el canal del streamer. Esta es una región cuasi-neutra donde el principal campo eléctrico involucrado es el laplaciano, debido a los electrodos. Por otro lado, se tiene el frente de ionización, denominado cabeza del streamer. Esta región posee una densidad de carga muy alta en un volumen prácticamente esférico. En esa zona, el principal campo eléctrico es el generado en dicha cabeza, que depende muy poco del campo externo y posee una intensidad mucho mayor que la del campo laplaciano [20].

La aplicación de los modelos detallados en este capítulo resulta de gran interés ya que permite relacionar magnitudes medibles de manera directa, como las señales eléctricas, con los procesos de química del plasma que ocurren en el interior del reactor. Estos procesos son, por lo general, complejos e involucran diferentes reacciones químicas cuyas tasas dependen del campo eléctrico reducido E/N , de las secciones eficaces y de la composición

del gas. Tanto la eficiencia en la degradación del contaminante en gases como la evolución del pH de las soluciones tratadas son comparados con los resultados experimentales en el capítulo 4.

3.1. Modelo para la Generación de Especies Reactivas a partir de los Streamers

Las especies generadas en el interior de los reactores de plasma estudiados en este trabajo son producto del impacto de electrones altamente energéticos con las moléculas del gas. En general, estas especies generadas son altamente reactivas y dan lugar a reacciones secundarias con las moléculas del gas o con otras especies reactivas. La creación de una especie q por impacto electrónico queda entonces dada por

$$\frac{dn_q}{dt} = k_q n_e n_m \quad (3.1.0.1)$$

donde n_q es la densidad numérica de especies q producidas, n_e es la densidad local de electrones y n_m la de moléculas del gas intervinientes en la reacción y k_q la tasa de la reacción. Tal como fue mencionado anteriormente, las reacciones por impacto electrónico ocurren principalmente en la región de los streamers. Se considerará por separado el aporte a la producción de especies q del canal del streamer y de la cabeza.

Contribución del canal del streamer

Si se considera una longitud L_{str} para el streamer y su área transversal $A_s(x)$, con x la variable longitudinal, se puede obtener la cantidad de especies generadas N_q por unidad de tiempo simplemente al integrar en el volumen del canal de un streamer y luego sumando la contribución de todos los streamers generados en un instante como

$$\left(\frac{dN_q}{dt} \right)_s = \sum_{s=1}^{N_s} \int_0^{L_{str}} k_q n_e n_m A_s(x) dx. \quad (3.1.0.2)$$

Aquí el subíndice s identifica cada streamer generado en un dado instante.

Con el objetivo de expresar la dependencia con el campo eléctrico de la generación de

especies, se puede reformular la ecuación (3.1.0.2) a partir del denominado valor G . El valor G indica la cantidad de reacciones producidas por cada 100 eV de energía suministrada y, en unidades del Sistema Internacional, queda definido como

$$G_q = \frac{k_q n_0}{E v_D} \times 100 \quad (3.1.0.3)$$

donde n_0 es la densidad del gas, E es la intensidad del campo eléctrico en el canal del streamer y v_D la velocidad de deriva de los electrones [63]. El factor 100 está dado en volts. De esta manera, la ecuación (3.1.0.2) queda escrita en términos de G_q como

$$\left(\frac{dN_q}{dt} \right)_s = \frac{1}{100} \sum_{s=1}^{N_s} \int_0^{L_{str}} \frac{G_q E}{n_0} v_D n_e n_m A_s(x) dx. \quad (3.1.0.4)$$

Por otro lado, se tiene que la corriente i_s en el canal de un dado streamer, debida a los electrones e iones en su interior, puede escribirse como [64]

$$i_s = \frac{e}{\Delta V_{L_{str}}} \int_0^{L_{str}} (n_e v_D + n_i v_i) A_s(x) E_L dx \quad (3.1.0.5)$$

donde n_i y v_i son la densidad numérica y la velocidad de deriva de los iones, respectivamente. E_L es el campo eléctrico laplaciano con la correspondiente diferencia de potencial $\Delta V_{L_{str}}$ a lo largo del canal. El campo eléctrico total puede escribirse como $E = E_L + E_P$, con E_P el campo poissoniano que satisface $\nabla E_P = \frac{\rho}{\epsilon}$. Aquí, ρ es la densidad de carga en el interior del canal y ϵ la permitividad eléctrica. El campo poissoniano establece el aporte del canal del streamer al campo total E . Sin embargo, al establecer la condición de continuidad tangencial entre el campo eléctrico dentro y fuera del recinto formado por el canal del streamer, se puede ver que ambos son prácticamente iguales [65]. Por lo tanto, es posible despreciar el aporte del término poissoniano, obteniendo que $E = E_L$.

Dado que la velocidad de deriva de los iones es mucho menor que la de los electrones, puede despreciarse en la ecuación (3.1.0.5) y, además, puede considerarse un valor efectivo G_{eff}^q constante (cuyo valor se determinará más adelante). Teniendo en cuenta estas consideraciones y suponiendo que la densidad de moléculas del gas que intervienen en la reacción n_m es uniforme, se obtiene la siguiente expresión para N_q por unidad de tiempo al reemplazar en (3.1.0.2)

$$\left. \frac{dN_q}{dt} \right)_s = \frac{G_{\text{eff}}^q}{100} \frac{n_m}{n_0 e} \sum_{s=1}^{N_{st}} \Delta V_{L_{str}} i_s. \quad (3.1.0.6)$$

Considerando únicamente los streamers que logran cruzar toda la región interelectródica, se tiene que $\Delta V_{L_{str}} = \Delta V$ para todo s , con ΔV la diferencia de potencial absoluta entre los electrodos. De esta manera, puede tomarse como factor común en la sumatoria y llegar a

$$\left. \frac{dN_q}{dt} \right)_s = \frac{G_{\text{eff}}^q}{100} \frac{n_m}{n_0 e} \Delta V I_{st}, \quad (3.1.0.7)$$

siendo I_{st} la corriente instantánea total debida a los streamers que cruzan la región interelectródica.

Para determinar el valor de G_{eff}^q basta con recordar que es una función del campo eléctrico (o del campo eléctrico reducido). Luego, por su definición de ser un valor efectivo constante en la región interelectródica, debe satisfacer

$$G_{\text{eff}}^q = \frac{\int_0^{L_{str}} G_q(E) E n_e v_D A_s(x) dx}{\int_0^{L_{str}} E n_e v_D A_s(x) dx}. \quad (3.1.0.8)$$

Más aún, si se consideran streamers estacionarios, por conservación del número de electrones se debe satisfacer que $n_e v_D A(x) = \text{cte}$. Luego el valor de G_{eff}^q quedaría expresado simplemente como

$$G_{\text{eff}}^q = \frac{\int_0^{L_{str}} G_q(E) E dx}{\int_0^{L_{str}} E dx} = \frac{\int_0^{L_{str}} G_q(E) E dx}{\Delta V}. \quad (3.1.0.9)$$

Finalmente, el aporte del canal a la producción de especies q viene dado por

$$\left. \frac{dN_q}{dt} \right)_s = \frac{1}{100} \frac{n_m}{n_0 e} I_{st} \int_0^{L_{str}} G_q(E) E dx. \quad (3.1.0.10)$$

Contribución de la cabeza del streamer

Para la contribución de la cabeza del streamer, se puede partir desde la ecuación (3.1.0.4), pero considerando que el campo eléctrico es el generado por la propia cabeza. La cabeza del streamer se modela como una esfera cargada de radio r_h , considerando la

coordenada radial r con origen en su centro. La expresión para el número de especies q creadas por unidad de tiempo en un streamer s queda establecida entonces como

$$\left(\frac{dN_q}{dt} \right)_s = \frac{1}{100} \sum_{s=1}^{N_s} \int_{r_h}^{\infty} \frac{G_q E_h}{n_0} v_D n_e n_m A_s(r) dr, \quad (3.1.0.11)$$

con E_h el campo eléctrico generado por la cabeza del streamer. La intensidad de E_h decae cuadráticamente siendo

$$E_h = E_{h\max} \frac{r_h^2}{r^2}, \quad (3.1.0.12)$$

con $E_{h\max}$ el valor máximo de la intensidad del campo, que se alcanza en la superficie de la cabeza. Dado que la intensidad del campo decae rápido con la distancia, resulta razonable extender formalmente la integral en (3.1.0.11) hasta el infinito.

Luego, si se asume que todas las cabezas de los streamers generan el mismo campo eléctrico y se desprecia nuevamente la velocidad de deriva de los iones pesados respecto de la de los electrones ($v_D n_e A_s(r) \approx \frac{i_s}{e}$), se obtiene finalmente

$$\left(\frac{dN_q}{dt} \right)_s = \frac{I_{st}}{100} \frac{n_m}{en_0} \int_{r_h}^{\infty} G_q(E_h) E_h dr. \quad (3.1.0.13)$$

Es importante observar que la integral en (3.1.0.13) puede realizarse de manera explícita mediante la expresión (3.1.0.12).

3.2. Modelo para la eficiencia del Reactor para el Tratamiento de Gases

La eficiencia ε_p del RTG en la degradación de una determinada especie contaminante p se define como el promedio temporal de la cantidad de especies destruidas por unidad de tiempo $\frac{dN_p}{dt}$ respecto a la cantidad de especies que ingresan a la cámara del reactor. Así, se tiene que

$$\varepsilon_p = \frac{\langle dN_p/dt \rangle}{Q n_p}, \quad (3.2.0.1)$$

con Q el caudal volumétrico del gas tratado.

Ahora bien, las especies p son destruidas al reaccionar con especies reactivas generadas por impacto electrónico. Esto queda representado en la ecuación

$$\frac{dn_p}{dt} = -k_{pq}n_pn_q, \quad (3.2.0.2)$$

donde k_{pq} es la tasa de la reacción que destruye la especie p al reaccionar con la especie reactiva q .

Por lo tanto, si se supone que la distribución de especies p es uniforme en todo el reactor, se obtiene el número de especies destruidas por unidad de tiempo al integrar la ecuación (3.2.0.2) en todo el volumen V_{cam} del reactor, quedando

$$\frac{dN_p}{dt} = k_{pq}n_pN_q. \quad (3.2.0.3)$$

Se puede suponer ahora que la velocidad con la que se pierden especies q al abandonar la cámara del reactor es mucho menor a la que se pierde al reaccionar con una especie p ($k_{pq}n_p \gg Q/V_{cam}$), con lo cual el número de especies q presentes en la cámara por unidad de tiempo queda determinado por

$$\left. \frac{dN_q}{dt} = \frac{dN_q}{dt} \right)_s - k_{pq}n_pN_q. \quad (3.2.0.4)$$

Si se deja evolucionar al sistema lo suficiente, eventualmente se llegará a un estado estacionario en el que la cantidad de especies creadas y destruidas se equilibran. En esta condición se tiene que $dN_q/dt = 0$. Luego, combinando las ecuaciones (3.1.0.10), (3.2.0.1) y (3.2.0.4) para el régimen estacionario se obtiene finalmente la contribución del canal del streamer a la eficiencia $\varepsilon_p^{(ch)}$ en la degradación de p como

$$\varepsilon_p^{(ch)} = \frac{n_m \langle I_{st} \int_0^{L_{str}} G_q(E) E dx \rangle}{100eQn_0n_p}. \quad (3.2.0.5)$$

En el caso de que existan múltiples reacciones del tipo (3.1.0.1) que contribuyan a la creación de especies q y lleven a la destrucción de la especie p mediante reacciones del tipo expresado en (3.2.0.2), es posible generalizar la ecuación (3.2.0.3) como

$$\frac{dN_p}{dt} = \sum_q k_{pq} n_p N_q. \quad (3.2.0.6)$$

De esta manera, utilizando nuevamente la condición del régimen estacionario para la ecuación (3.2.0.4) se llega a la generalización de la ecuación (3.2.0.5) dada por

$$\varepsilon_p^{(ch)} = \frac{\langle I_{st} \sum_q n_m^q \int_0^{L_{str}} G_q(E) E dx \rangle}{100eQn_0n_p}. \quad (3.2.0.7)$$

Aquí la ecuación (3.1.0.1) se generalizó de manera que la especie m pueda ser diferente para cada especie q creada y, a su vez, el superíndice q identifica la especie generada por impacto electrónico en dicha reacción.

Por último, obtener el aporte de la cabeza del streamer a la eficiencia $\varepsilon_p^{(h)}$ resulta análogo y se generaliza de la misma manera que para $\varepsilon_p^{(ch)}$. De esta manera, se obtiene

$$\varepsilon_p^{(h)} = \frac{\langle I_{st} \rangle \sum_q n_m^q \int_{r_h}^{\infty} G_q(E_h) E_h dr}{100eQn_0n_p} \quad (3.2.0.8)$$

que puede ser evaluado directamente a partir de la medición de la corriente de los streamers que cruzan la región interelectródica. Las variables r_h y E_{hmax} quedan como parámetros del modelo. La relación n_m^q/n_0 suele ser un valor conocido ya que es la proporción de moléculas que intervienen en la producción de especies reactivas por impacto electrónico respecto de la densidad numérica total de gas. Dado que los únicos parámetros que quedan libres son los de la cabeza del streamer, estos pueden ser obtenidos de una única medición de la eficiencia.

3.2.1. Evaluación del campo eléctrico en el RTG

Para poder obtener el aporte del canal de los streamers a la eficiencia $\varepsilon_p^{(ch)}$, dado por la expresión (3.2.0.7), resulta necesario evaluar el campo eléctrico generado por los electrodos. Para ello, se considera el potencial ϕ generado por una carga dentro de un cilindro conductor fijado a un valor de potencial constante [66]. En el RTG, este cilindro corresponde al E3. Utilizando coordenadas cilíndricas y considerando una distribución de carga superficial $\sigma(r)$ con simetría azimutal (es decir, que depende únicamente de la coordenada radial r), se obtiene la expresión para el potencial

$$\phi(r, z) = \frac{1}{\pi \varepsilon_0} \int_0^\infty \left[\int_0^{r_0} \sigma(r') r' I_0(kr') dr' \right] \cos[k(z - z_1)] \cdot \left[K_0(kr) - I_0(kr) \frac{K_0(kr_3)}{I_0(kr_3)} \right] dk, \quad (3.2.1.1)$$

donde r_0 y z_1 representan, respectivamente, el radio y la posición axial de la distribución de carga, mientras que r_3 es el radio del E3. Las funciones I_0 y K_0 corresponden a las funciones de Bessel modificadas de orden 0.

La ecuación (3.2.1.1) está bien definida para cualquier valor de z , dado que se considera un cilindro infinito, mientras que la variable radial se encuentra en el rango $r_1 < r < r_3$.

Se considera una distribución de carga $\sigma(r)$ para representar los aros conductores que componen a los electrodos E1 y E2 a partir de una función delta de Dirac centrada en el radio r_0 del aro

$$\sigma(r) = k \delta(r - r_0), \quad (3.2.1.2)$$

con k una constante que queda determinada por la carga total Q_{tot} del aro conductor. La carga total se define en términos de la densidad de carga lineal λ como $Q_{tot} = 2\pi r_0 \lambda$. A partir de esta relación, la densidad superficial de carga dada en la ecuación (3.2.1.2) puede integrarse en un entorno de r_0

$$Q_{tot} = \int_{r_0-\epsilon}^{r_0+\epsilon} 2\pi r \sigma(r') dr' = \int_{r_0-\epsilon}^{r_0+\epsilon} 2\pi r' k \delta(r' - r_0) dr' = 2\pi r_0 k, \quad (3.2.1.3)$$

Además, dado que el aro está montado sobre un dieléctrico, se considera su permitividad ε_r . Luego, se obtiene la expresión para la densidad de carga superficial en términos de la carga total

$$\sigma(r) = \frac{\lambda}{\epsilon_r} \delta(r - r_0) = \frac{Q_{tot} \delta(r - r_0)}{2\epsilon_r \pi r_0}. \quad (3.2.1.4)$$

De esta manera, es posible realizar la integral en (3.2.1.1), obteniendo

$$\int_0^{r_0+\epsilon} \sigma(r') I_0(kr') dr' = \int_0^{r_0+\epsilon} I_0(kr') \frac{Q_{tot} r' \delta(r' - r_0)}{2\epsilon_r \pi r_0} dr' = \frac{Q_{tot} I_0(kr_0)}{2\pi \epsilon_r}. \quad (3.2.1.5)$$

Finalmente, la expresión general para el potencial ϕ generado por un aro conductor en el reactor, en términos de su carga total, queda dada por

$$\phi(r, z) = \frac{Q_{tot}}{2\pi^2\epsilon_0\epsilon_r} \int_0^\infty I_0(kr_0) \cos[k(z - z_3)] \left[K_0(kr) - I_0(kr) \frac{K_0(kr_3)}{I_0(kr_3)} \right] dk, \quad (3.2.1.6)$$

donde la integral sobre las funciones de Bessel puede ser calculada de forma numérica.

Dado que el sistema de electrodos DBD en el reactor está compuesto por los electrodos E1 y E2, se considera el potencial total a partir de la superposición de dos aros conductores ubicados en la posición axial z_1 y z_2 , respectivamente. Evaluando la expresión (3.2.1.6) para cada electrodo e igualando a los valores instantáneos de voltaje medidos, se establece el sistema

$$\begin{cases} \phi(r_0, z_1) = V_1 \\ \phi(r_0, z_2) = 0 \end{cases}, \quad (3.2.1.7)$$

donde V_1 es la tensión aplicada sobre E1 y E2 está a tierra. Resolviendo el sistema, se determinan las cargas de los electrodos en función de las tensiones medidas.

Por último, se obtiene el campo eléctrico E por derivación numérica de ϕ y puede posteriormente evaluarse en (3.2.0.7) junto con el valor instantáneo medido de la corriente I_{st} para obtener $\varepsilon_p^{(ch)}$.

3.3. Modelo para la evolución de especies en el Reactor para el Tratamiento de Aguas

Para modelar la evolución temporal de la concentración de las especies generadas en los RTA se parte de la ecuación (3.1.0.13) $\left(\frac{dN_q}{dt}\right)_s = \frac{I_{st} n_m}{100 en_0} \int_{r_h}^\infty G_q(E_h) E_h dr$, que determina la cantidad de especies N_q generadas por la cabeza de los streamers por unidad de tiempo. Como se discute en el capítulo 4, gracias a que la intensidad del campo eléctrico en el canal de los streamers es mucho menor que la del campo en la cabeza, el aporte a dN_q/dt debido al canal resulta despreciable. Por lo tanto, resulta adecuado simplificar el modelo

para la evolución de la concentración de especies considerando únicamente el aporte de la cabeza.

Se consideró al sistema del RTA dado por dos fases. Por un lado, se tiene la **fase gaseosa**, donde son producidos los streamers en aire ambiente durante la DBD, que luego son dirigidos hacia E3. Por otro lado, se tiene la **fase acuosa**, que corresponde al agua tratada que circula por el canal conformado por el E3. En la Figura 3.3.0.1 se muestra un esquema del sistema considerado para el modelo.

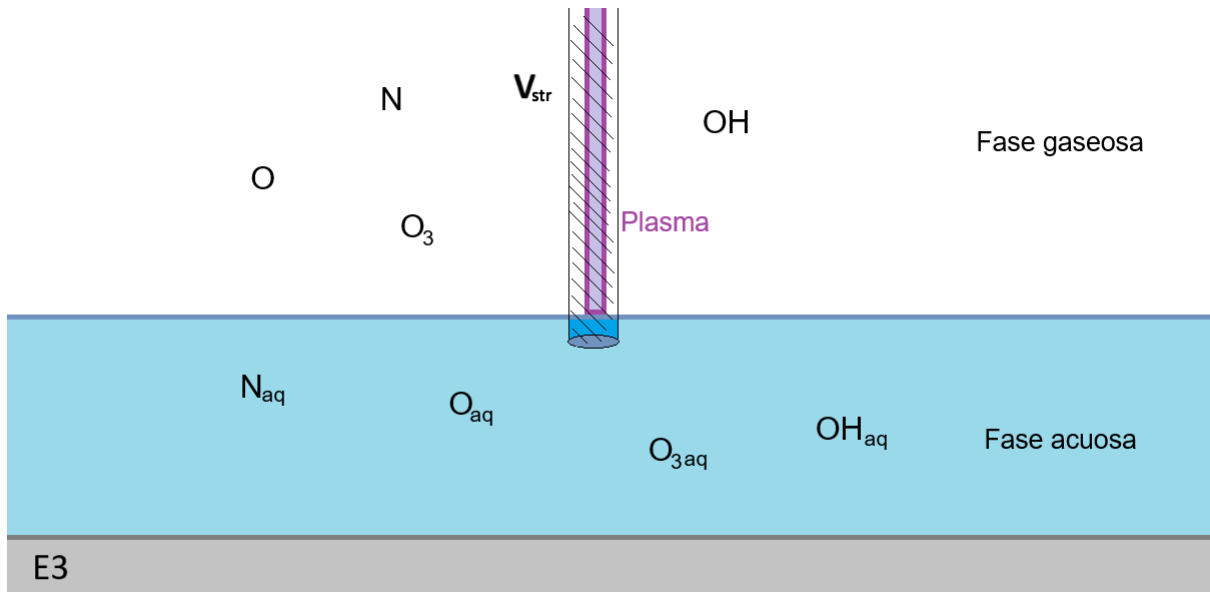


Figura 3.3.0.1: Esquema del sistema considerado para el modelo de producción de especies reactivas en los RTA.

Dado que la ecuación 3.1.0.13 establece el número absoluto de especies creadas por unidad de tiempo, es necesario considerar un volumen efectivo sobre el que se definirá la densidad n_q de especies generadas en el plasma. Por lo tanto, se estableció un modelo a orden cero, donde la difusión de las especies creadas en los streamers se da de manera instantánea en dicho volumen efectivo. De esta forma, se obtiene un modelo para la distribución local de densidades de especies. El volumen efectivo V_{str} se estableció como el volumen de un streamer

$$V_{str} = \frac{4}{3}\pi.r_h^3.L_{str} , \quad (3.3.0.1)$$

siendo L_{str} el largo del streamer y r_h el radio de su cabeza. Luego, el término de fuente para la densidad local n_q de especies generadas por impacto electrónico en la cabeza de los streamers vendrá dado por

$$\left. \frac{dn_q}{dt} \right)_s = \frac{I_{st}}{100} \frac{n_m}{eV_{\text{str}}n_0} \int_{r_h}^{\infty} G_q(E_h) E_h dr . \quad (3.3.0.2)$$

Por su parte, se distingue con el sufijo “aq” a aquellas especies que se encuentran disueltas en el agua, es decir, que están en fase acuosa. Es de esperar que, dada una cierta densidad de especies en fase gaseosa, una fracción de ellas se disolverá en el agua generando su contrapartida en fase acuosa. A este proceso se lo denomina *solvatación*.

La solvatación (y evaporación) de las especies neutras en equilibrio dinámico viene dictada por la ley de Henry [67]. Esta ley establece que la densidad o concentración en fase acuosa $n_{m(aq)}$ de una especie m será proporcional a la presión parcial P_m de dicha especie en fase gaseosa en el equilibrio

$$n_{m(aq)} = k_H P_m , \quad (3.3.0.3)$$

siendo k_H la denominada constante de Henry de la especie m .

Si se consideran condiciones normales de presión y temperatura, y que la especie en fase gaseosa se comporta como un gas ideal, es posible obtener una constante de proporcionalidad adimensional entre la densidad n_m en fase gaseosa y $n_{m(aq)}$

$$n_{m(aq)} = k_H P_m = k_H n_m RT = K_H n_m . \quad (3.3.0.4)$$

Aquí se definió $K_H \equiv k_H RT$, siendo R la constante del gas ideal y T su temperatura.

Para el caso de las especies altamente reactivas o las especies ionizadas, la ley de Henry no aplica. En este caso, se consideró que la solvatación de dichas especies ocurre de manera rápida y en una sola dirección, es decir, que no se evaporan. Esto se debe a la alta afinidad de carga que posee el agua, lo que impide que las especies cargadas o altamente reactivas vuelvan a la fase gaseosa [68].

Para determinar el término de fuente para especies acuosas debido a la solvatación se consideró la reacción dinámica dada por

$$\left(\frac{dn_m(\text{aq})}{dt}\right)_{\text{solv}} = k_{\text{solv}} n_m n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.3.0.5)$$

siendo $k_{\text{solv}} = 3 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1} \approx 5 \times 10^{-21} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ y $n_{\text{H}_2\text{O}}$ la densidad del agua. Esta tasa de solvatación fue escogida según el trabajo de Tian y Kushner [68], para que las reacciones de solvatación de las especies cargadas ocurran más rápido que otras reacciones en el agua. De esta manera, se evita limitar dichas reacciones por falta de reactivos en fase acuosa.

Por otro lado, se consideran los términos debidos a las diferentes reacciones que ocurren entre las especies, tanto en fase gaseosa como en fase acuosa. Estos términos funcionarán como fuente para la especie m en caso de que esta sea un producto o como sumidero si es un reactivo

$$\left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{\text{fuente}} = k_{\text{fuente}} n_i n_j \quad (3.3.0.6)$$

$$\left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{\text{sumidero}} = -k_{\text{sumidero}} n_m n_j .$$

Aquí los sufijos i y j representan un reactivo cualquiera. Estas reacciones resultan análogas para el caso de las especies en fase acuosa con $n_m(\text{aq})$.

Para el caso de las especies neutras sobre las que aplica la ley de Henry, se consideró el término para la especie en fase acuosa dado por

$$\left(\frac{dn_m(\text{aq})}{dt}\right)_{\text{Henry}} = k_{\text{solv}} n_m \left(1 - \frac{n_m(\text{aq})}{K_H n_m}\right). \quad (3.3.0.7)$$

De esta manera, el término $\left(\frac{dn_m(\text{aq})}{dt}\right)_{\text{Henry}}$ será una fuente de especies acuosas si $K_H n_m > n_m(\text{aq})$, siendo que existen más especies en fase gaseosa de las que se esperarían en el equilibrio dinámico según la ley de Henry. En cambio, si $K_H n_m < n_m(\text{aq})$ el término funcionará como un sumidero de especies acuosas, las cuales se evaporarán y

pasarán a la fase gaseosa ya que, de lo contrario, se encontrarían en exceso respecto al estado de equilibrio dinámico.

Finalmente, para cada especie m (incluyendo las especies q generadas por impacto electrónico) se suman los diferentes términos de fuente y sumidero dados en las ecuaciones (3.3.0.2), (3.3.0.5), (3.3.0.6) y (3.3.0.7), según corresponda. La suma de estas contribuciones establece una función $f_m = f_m(n, t)$ con $n = (n_1, \dots, n_{N_{tot}})$ y N_{tot} la cantidad total de especies (tanto en fase acuosa como en fase gaseosa). De esta manera, queda establecido el sistema de ecuaciones diferenciales

$$\frac{dn_m}{dt} = f_m(n, t) \quad (3.3.0.8)$$

que debe ser resuelto de manera numérica para obtener la evolución temporal $n_m(t)$.

3.3.1. Evaluación del campo eléctrico en el RTA 1

Como se ha mencionado anteriormente, para extender la región de plasma es necesario un campo eléctrico externo que permita la propagación de los streamers formados en la DBD hacia E3. El campo eléctrico externo mínimo necesario para generar y sostener la propagación de streamers en el aire oscila entre 4 kV/cm y 5 kV/cm [20]. Al comienzo de la DBD, el campo eléctrico se encuentra descrito correctamente por el campo eléctrico Laplaciano, pero una vez que la descarga se enciende, las cargas acumuladas en la placa dieléctrica reducen el campo eléctrico localmente en los electrodos de la DBD, hasta el punto de interrumpir la descarga cuando la magnitud de V_{AC} comienza a disminuir.

Para evaluar el campo eléctrico externo en la región interelectródica, se consideró el campo generado por una lámina metálica de ancho w a cierta distancia de la superficie de un dieléctrico plano con permitividad eléctrica ε_d y espesor h , tendido sobre un plano conductor a potencial cero (ver Figura 3.3.1.1).

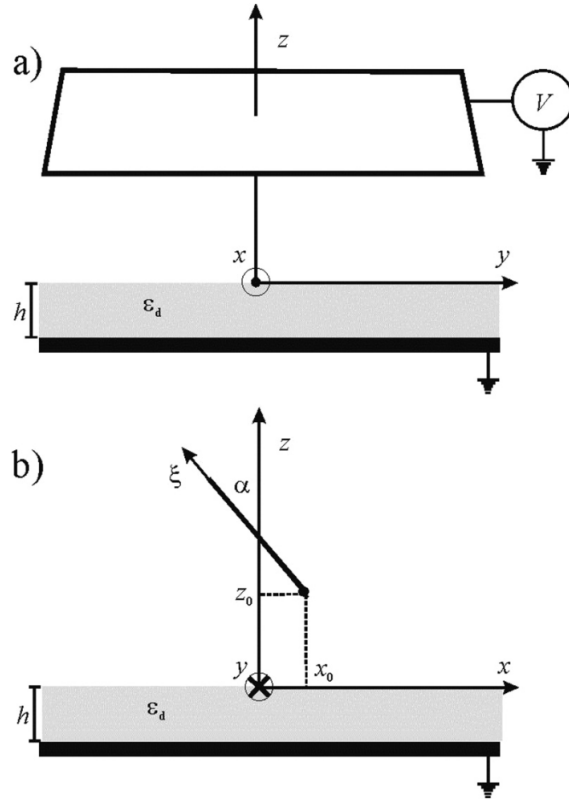


Figura 3.3.1.1: Esquema que muestra la configuración y la notación consideradas para la evaluación del campo eléctrico en la región entre los electrodos DBD y la superficie del agua: (a) vista frontal y (b) vista lateral.

El origen de la coordenada z se tomó sobre la superficie del dieléctrico y su dirección normal a la misma. El borde inferior de la lámina conductora es paralelo a la superficie del dieléctrico. La coordenada a lo largo de esta dirección se denotó como y , y como x , la coordenada ortogonal a y y z . El modelo asume que no hay dependencia del campo en la coordenada y . La banda plana se inclina un ángulo α respecto del eje vertical z , de modo que para identificar una posición determinada en la lámina se tomó, además de la coordenada y , una coordenada ξ normal a y en el plano del electrodo, con origen en su borde inferior. Además, se consideró que este borde inferior se encontraba en una posición arbitraria denotada por x_0 y z_0 . Tomando la densidad superficial de carga en la lámina como $\sigma(\xi)$, dada una sección de ancho infinitesimal $d\xi$ en la posición ξ se tiene, entonces, una carga por unidad de longitud de valor $\sigma(\xi)d\xi$. El potencial eléctrico $dV(x, z)$

generado por dicho elemento, equivalente al de un alambre cargado, en la región superior al dieléctrico puede evaluarse fácilmente por el método de las imágenes [69] como

$$dV(x, z) = \frac{\sigma(\xi) d\xi}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \ln \left[(x_0 - \xi \sin \alpha - x)^2 + (z_0 + \xi \cos \alpha - z)^2 \right] + \sum_{k=0}^{\infty} C_{2k+1} \ln \left[(x_0 - \xi \sin \alpha - x)^2 + (2kh + z_0 + \xi \cos \alpha - z)^2 \right] \right\}, \quad (3.3.1.1)$$

donde los coeficientes de la sumatoria vienen dados recursivamente por las expresiones

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{\epsilon_0 - \epsilon_d}{\epsilon_0 + \epsilon_d}, \\ C_2 &= \frac{2\epsilon_d}{\epsilon_0 + \epsilon_d}, \\ C_{2k+1} &= \frac{-2\epsilon_0}{\epsilon_0 + \epsilon_d} C_{2k} \quad \text{para } k > 0, \\ C_{2k} &= \frac{\epsilon_0 - \epsilon_d}{\epsilon_0 + \epsilon_d} C_{2k-2} \quad \text{para } k > 1. \end{aligned} \quad (3.3.1.2)$$

Además, al reemplazar la expresión de C_{2k} en la de C_{2k+1} , se puede obtener una forma explícita para C_{2k+1} , independiente de C_{2k} , dada por

$$C_{2k+1} = \frac{-4\epsilon_d}{(1 + \epsilon_d)^2} C_1^{k-1} \quad \text{para } k > 1, \quad (3.3.1.3)$$

siendo este el único término relevante para calcular $dV(x, z)$.

Para modelizar la distribución de carga σ en una banda metálica, se utilizó la técnica de mapeo conforme [70] para relacionar la solución analítica simple del potencial eléctrico de un cilindro metálico infinito de radio $w/4$ con el de una banda infinita de anchura w para obtener finalmente σ como proporcional al campo eléctrico en la superficie de la banda,

$$\sigma(\xi) = \frac{K}{\sqrt{1 - (2\xi - w)^2/w^2}}, \quad (3.3.1.4)$$

donde K es una constante a determinar.

En la aplicación a la configuración del RTA1, el campo eléctrico surge de la superposición del sistema de electrodos DBD. Como aproximación razonable, el electrodo E1

se modeló como una lámina, y dado que la zona más relevante para evaluar el campo es lejos de E2, sólo se consideró la superficie de la cara más cercana a E1 y, por tanto, se lo modeló también como una lámina. De esta forma, la contribución de cada electrodo al potencial viene dada por las expresiones (3.3.1.1) y (3.3.1.4) con los valores apropiados de x_0 , z_0 , K , y w . Utilizando los subíndices 1 y 2 para los parámetros correspondientes de los electrodos E1 y E2, y denotando como $d\tilde{V}$ a la expresión (3.3.1.1) en la que la función σ utilizada es la dada por (3.3.1.4) con $K = 1$, el sistema de ecuaciones correspondiente al potencial evaluado en las posiciones de los electrodos puede escribirse como

$$V_1 = K_1 \int_{\xi=0}^{\xi=w_1} d\tilde{V}_1(x_{01}, z_{01}) + K_2 \int_{\xi=0}^{\xi=w_2} d\tilde{V}_2(x_{01}, z_{01}) \quad (3.3.1.5)$$

$$V_2 = K_1 \int_{\xi=0}^{\xi=w_1} d\tilde{V}_1(x_{02}, z_{02}) + K_2 \int_{\xi=0}^{\xi=w_2} d\tilde{V}_2(x_{02}, z_{02})$$

A partir del sistema (3.3.1.5) se pueden obtener los valores correspondientes de $K_{1,2}$ dados los potenciales en los electrodos $V_{1,2}$, donde $V_1 = V_{AC} + V_{DC}$ y $V_2 = V_{DC}$. De esta forma, las densidades de carga superficiales quedan totalmente determinadas, y el campo eléctrico en un punto de observación dado (x, z) se obtiene por derivación analítica de la expresión (3.3.1.1) para cada electrodo e integrando numéricamente en ξ .

Capítulo 4

Resultados y Análisis

En el presente capítulo se reportan los resultados obtenidos en el estudio del RTG y los RTA 1 y 2 en su aplicación para el tratamiento de gases y aguas contaminadas.

Se presentan también los análisis realizados, evaluando los modelos teóricos desarrollados en el capítulo 3 para compararlos con los resultados experimentales.

4.1. Tratamiento de Gases Contaminados

4.1.1. Eficiencia en la degradación de CO

La eficiencia experimental ε_{exp} en la degradación de un contaminante utilizando el RTG se define como

$$\varepsilon_{exp} = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100, \quad (4.1.1.1)$$

donde c_i y c_f son la concentración inicial y final del contaminante estudiado, respectivamente.

Se operó el reactor utilizando uno y dos sistemas de electrodos DBD. En la Figura 4.1.1.1 se muestra la evolución de la concentración de CO, después de encender la descarga.

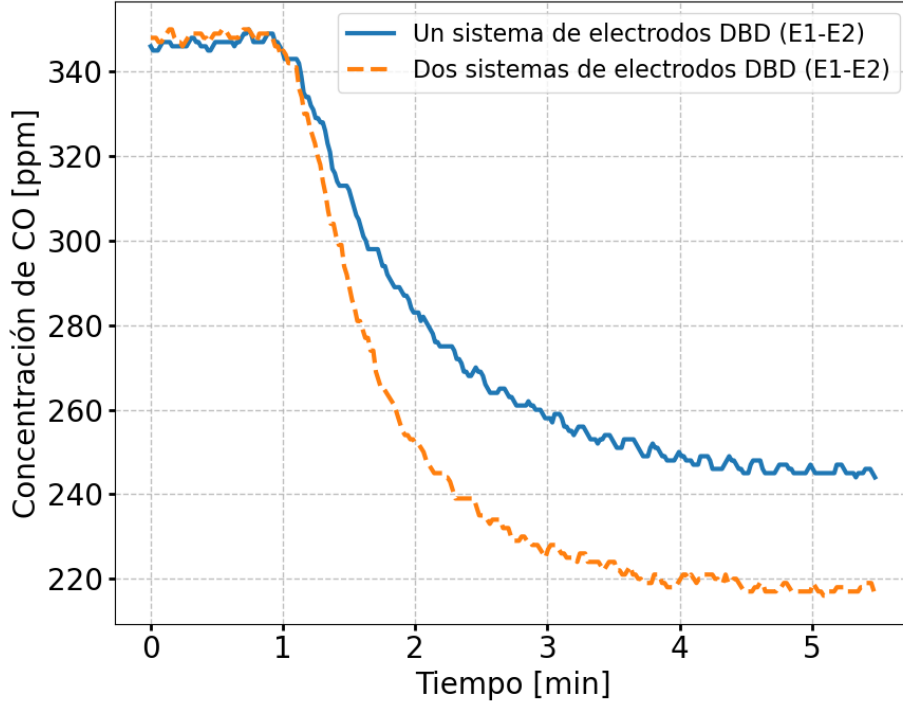


Figura 4.1.1.1: Concentración de CO en ppm en función del tiempo, utilizando uno y dos sistemas de electrodos DBD.

Utilizando un sistema de electrodos DBD, se consiguió una eficiencia de $\varepsilon_{exp} = (29 \pm 2) \%$. Este resultado se mejoró aún más hasta $\varepsilon_{exp} = (36 \pm 2) \%$ con dos sistemas de electrodos DBD.

4.1.2. Rendimiento Energético del RTG

Si bien la cantidad ε_{exp} resulta fundamental para cuantificar el porcentaje de contaminante degradado, resulta interesante también considerar la energía invertida en dicho proceso. Debido a esto, se define el rendimiento energético ε_y según Matsumoto [71] como

$$\varepsilon_y \left[\frac{\text{mol}}{\text{kWh}} \right] = \frac{Q(c_i - c_f) 4,07 \times 10^{-5}}{P} \quad (4.1.2.1)$$

con Q el caudal en unidades de l/h y P la potencia en W.

La potencia P puede ser evaluada a partir de las señales eléctricas medidas durante la operación del reactor. En la Figura 4.1.2.1 se muestran las mediciones eléctricas típicas de la corriente de la DBD I_{dbd} , la corriente debida a los streamers que cruzan hacia E3 I_{st} y la tensión de entrada V_{ac} aplicada al E1 para el RTG funcionando con un único sistema de electrodos DBD y operando en un gas de 350 ppm de CO en N₂.

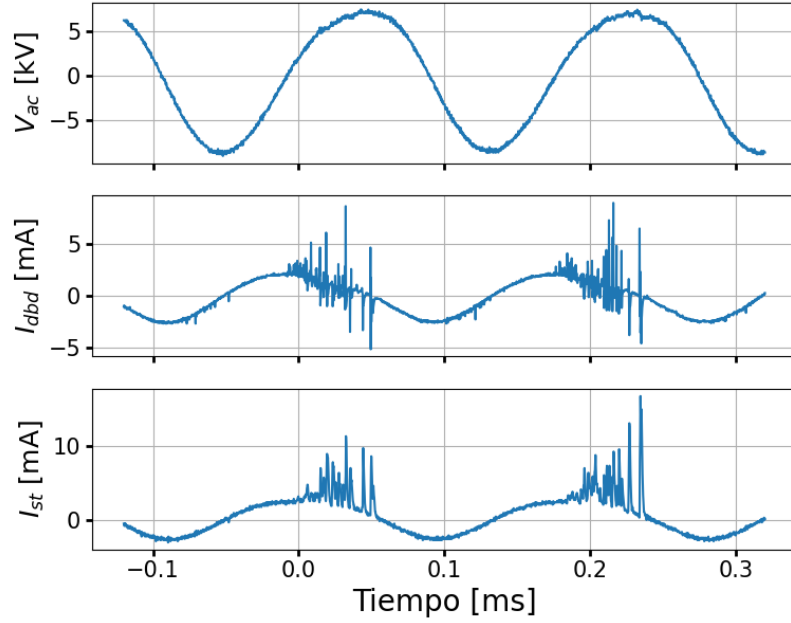


Figura 4.1.2.1: Señales eléctricas para el RTG funcionando con un solo sistema de electrodos DBD. La fuente de corriente continua se fijó en $V_{dc} = -9$ kV.

La señal V_{ac} tiene una amplitud pico a pico de 16,4 kV con una frecuencia de 5,4 kHz, mientras que la tensión continua del electrodo 3 fue de $V_{dc} = -9$ kV.

Cuando la diferencia de tensión ($V_{dc} - V_{ac}$) entre E1 y E3 es suficiente para sustentar la propagación de los streamers, aparecen varios pulsos con una duración del orden de 1 μ s superpuestos a las corrientes capacitivas I_{dbd} e I_{st} . Estos pulsos tienen una amplitud media de ~ 5 mA y ~ 10 mA, respectivamente. Cada pulso corresponde a la corriente producida por el conjunto de streamers que se disparan simultáneamente en un instante dado en el entorno del E1. Tras acumular carga sobre el dieléctrico se produce un campo eléctrico que se opone al externo, apagando los streamers y finalizando el pulso. Confor-

me el voltaje de la tensión V_{ac} continúa incrementándose, se originan nuevos grupos de streamers, generando pulsos adicionales hasta que la tensión llega a su máximo y deja de aumentar.

Luego, es posible calcular P como

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T [(V_{ac} - V_{dc})I_{st} + V_{ac}I_{dbd}], \quad (4.1.2.2)$$

donde T es el período de la señal V_{ac} . En esta expresión, el primer término corresponde a la potencia asociada a los streamers que atraviesan la región entre E1 y E3, y el segundo término está asociado a la potencia de la DBD entre E1 y E2. La potencia total se evaluó como el valor medio de diez mediciones diferentes de las señales eléctricas, dando como resultado $P = (15 \pm 2)$ W para un sistema de electrodos DBD y $P = (20 \pm 3)$ W para dos sistemas de electrodos DBD.

La estimación de la potencia a partir de la integral dada por (4.1.2.2), no siempre resulta sencilla debido a que el área debajo de los pulsos de los streamers es pequeña respecto del resto de la señal. Por lo tanto, se exploraron otros métodos para evaluar la potencia a partir de las mediciones eléctricas.

Una alternativa para estudiar la contribución de la DBD P_{dbd} a la potencia total fue calculada utilizando un capacitor de 20 nF conectado en serie al sistema de electrodos DBD. Así, se define este aporte

$$P_{dbd} = \oint q \, dV, \quad (4.1.2.3)$$

donde q es la carga acumulada en el capacitor a lo largo de un ciclo de la señal V_{ac} . Luego, la expresión dada en (4.1.2.3) corresponde al área encerrada por la curva de Lissajous $q = q(V_{ac})$ [72]. En la Figura 4.1.2.2 se muestra una curva de Lissajous típica para el sistema de electrodos DBD operando con una amplitud V_{ac} de 20 kV pico a pico.

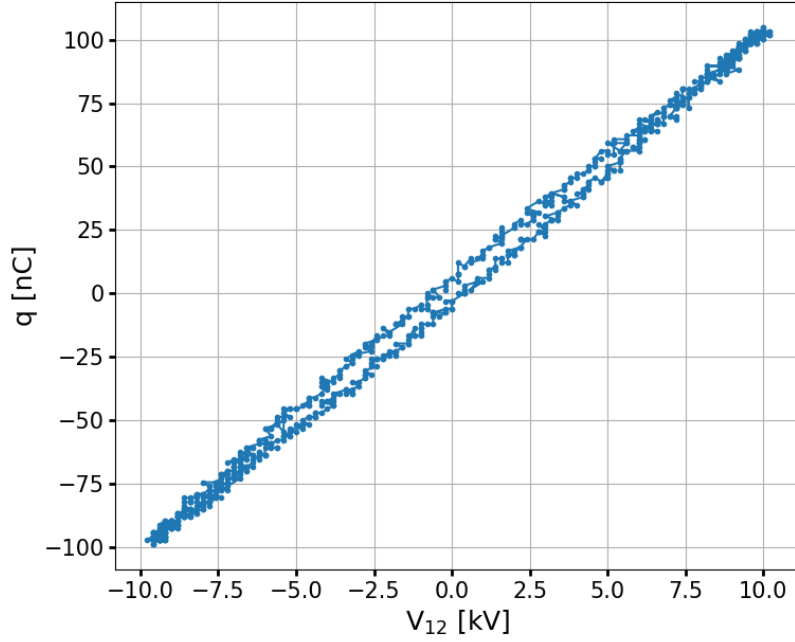


Figura 4.1.2.2: Curva de Lissajous de la carga acumulada q en un capacitor conectado en serie con el sistema de electrodos DBD, en función del potencial eléctrico V_{ac} en E1.

El valor de la potencia de entrada obtenido a partir de (4.1.2.3) fue $P_{dbd} = (0,72 \pm 0,04)$ W y el obtenido a partir del segundo término de (4.1.2.2) fue $P_{dbd} = (1,1 \pm 0,1)$ W. Los valores de P_{dbd} obtenidos empleando dos métodos diferentes resultaron ser del mismo orden, lo que refuerza la confianza en la estimación mediante el método de integral de los pulsos dado por (4.1.2.2). También es importante observar que la contribución de P_{dbd} representa menos del 10 % de la potencia total P .

El aumento en la eficiencia del reactor al añadir un segundo sistema de electrodos DBD puede explicarse dado que la segunda etapa del tratamiento con plasma comienza con una concentración de CO más baja que la primera. Como los dos sistemas de electrodos son idénticos y están conectados eléctricamente en paralelo, el valor de la corriente media debida a los streamers $\langle I_{st} \rangle$ (obtenida al integrar I_{st} en su período y dividir por el período) en cada electrodo corresponde a la mitad de la $\langle I_{st} \rangle$ total medida. Se tiene además que la corriente total de streamers medida fue $\langle I_{st} \rangle = (0,6 \pm 0,1)$ mA para un sistema de electrodos DBD e $\langle I_{st} \rangle = (0,7 \pm 0,1)$ mA, debido a la limitación en corriente de la fuente

de alimentación, para dos sistemas de electrodos DBD. En este último caso, esto implica que cada electrodo aporta alrededor de 0,35 mA de corriente debido a los streamers que cruzan la región entre el E1 y el E3.

Suponiendo que, una vez formados los streamers, el campo eléctrico debido a su cabeza es esencialmente independiente de las condiciones externas [20], puede verse en la ecuación (3.2.0.8) que la relación entre I_{st} y ε_h (siendo la contribución dominante a la eficiencia de eliminación, según el modelo, tal como se explica más adelante) es lineal, con un factor que depende únicamente del caudal y de las características del gas. A partir de las mediciones para un sistema de electrodos DBD, este factor de proporcionalidad corresponde a $\varepsilon_{exp} = (29 \pm 2) \%$ para $\langle I_{st} \rangle = (0,6 \pm 0,1) \text{ mA}$. Por lo tanto, para una $\langle I_{st} \rangle$ en torno a 0,35 mA corresponde a una eficiencia del 17 % por etapa. El resultado final es que se elimina un $(31 \pm 7) \%$ de la concentración inicial de CO al final del tratamiento, lo que es compatible con la eficiencia experimental medida, de valor $\varepsilon_{exp} = (36 \pm 2) \%$.

Finalmente, se calculó el valor del rendimiento energético. Se obtuvo $\varepsilon_y = (0,03 \pm 0,01) \text{ mol/kWh}$ tanto para uno como para dos sistemas de electrodos DBD utilizados. Por lo tanto, aunque agregar un segundo sistema incrementó el porcentaje de contaminante degradado, el rendimiento energético se mantuvo constante. Esto es un indicativo de la escalabilidad del reactor.

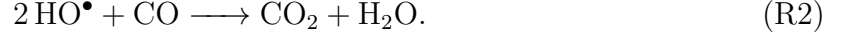
4.1.3. Evaluación del modelo teórico para la eficiencia y comparación con valores experimentales

Al estudiar el reactor operando en un gas de CO en una atmósfera de N_2 , existen tres reacciones principales que llevan a la degradación del CO [73]. En primer lugar, se tiene la *disociación por impacto electrónico*



Debido a que en la configuración estudiada el CO se encuentra en una concentración muy baja, es de esperarse que la contribución de esta reacción a la eficiencia sea también baja.

Por otro lado, se tiene la *oxidación del CO debido a la humedad ambiente*. En esta reacción, una molécula de CO reacciona con dos hidroxilos para formar dióxido de carbono y agua como



La reacción que genera los hidroxilos a partir de la humedad ambiente, producida por impacto electrónico, está dada por



Por último, se tiene la *recombinación del CO con nitrógeno atómico en su estado fundamental*. En esta reacción interviene un átomo de nitrógeno en su estado fundamental $\text{N}^\bullet(^4\text{s})$, para formar una molécula de isocianato mediante



donde los $\text{N}^\bullet(^4\text{s})$ necesarios para que se produzca la R4 se producen por impacto electrónico por



De la reacción R5, solo el 70 % de los átomos de nitrógeno quedan en su estado fundamental, mientras que el 30 % restante queda en estados excitados superiores ^2d y ^2p 74.

De esta manera, la contribución a la eficiencia teórica debida al canal de los streamers $\varepsilon^{(ch)}$, obtenida a partir de la expresión (3.2.0.7) resulta

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(ch)} = \frac{1}{100 \, Q \, e \, n_{CO}} & \left\langle I_{st} \int_0^{L_{str}} [n_{CO} \, G_{disoc}(E) + \right. \\ & \left. + 0,5 \, n_{H_2O} \, G_{oxid}(E) + 0,7 \, n_{N_2} \, G_{recom}(E)] \, E \, dr \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.1.3.1)$$

Por su parte, la contribución de la cabeza de los streamers a la eficiencia $\varepsilon^{(h)}$ queda dada por

$$\varepsilon^{(h)} = \frac{\langle I_{st} \rangle}{100 Q e n_{CO} n_{N_2}} \int_{r_h}^{\infty} [n_{CO} G_{disoc}(E_h) + 0,5 n_{H_2O} G_{oxid}(E_h) + 0,7 n_{N_2} G_{recomb}(E_h)] E_h dr. \quad (4.1.3.2)$$

En la Figura 4.1.3.1 se muestran las curvas G para cada reacción considerada en el RTG operando con CO en una atmósfera de N₂.

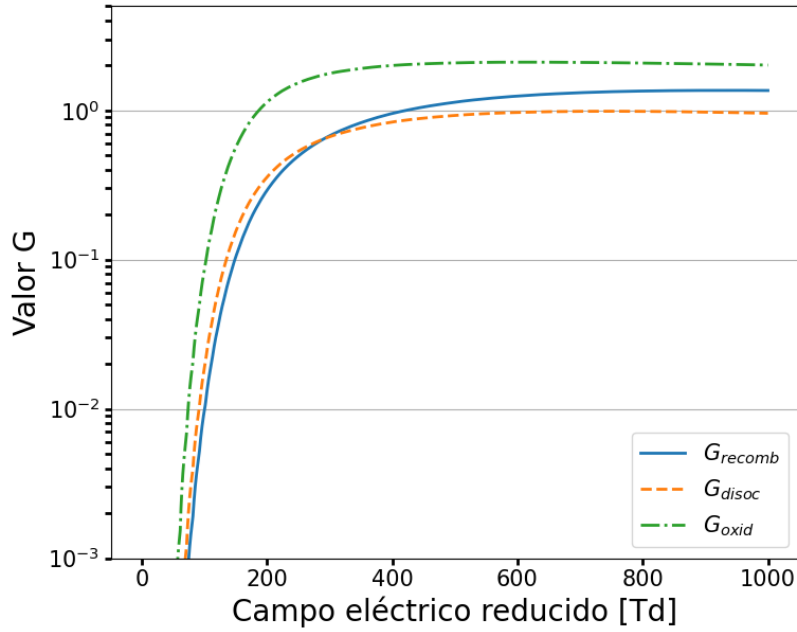


Figura 4.1.3.1: Valores G para las reacciones químicas relacionadas con la recombinación, disociación y oxidación de las moléculas de CO en el reactor como funciones del campo eléctrico reducido en unidades de Townsends (Td).

Los coeficientes de transporte necesarios para calcular los valores G (definidos según la ecuación (3.1.0.3) como $G_q = \frac{k_q n_0}{E v_D} \times 100$) fueron obtenidos a partir del software BOLSIG+ [75]. Este software resuelve numéricamente las ecuaciones de Boltzmann y devuelve la movilidad μ de los electrones multiplicada por la densidad del gas n_0 y las tasas k_q de las reacciones q , ambas en función del campo eléctrico reducido E/N .

Luego, dado que la velocidad de deriva de los electrones $v_D = \mu E$, se calcula finalmente el valor G_q correspondiente a la reacción q como función de E/N .

El campo eléctrico debido a la cabeza del streamer fue obtenido de la ecuación (3.1.0.12) considerando un $E_{hmax} = 110$ kV/cm y un $r_h = 0,8$ mm. Estos parámetros corresponden a un campo eléctrico reducido de unos 400 Td, que se encuentra en el rango esperado para los valores de E_h [76].

En la Figura 4.1.3.2 se muestra el campo eléctrico E calculado en función de la coordenada radial r , medida desde el borde de E1. Este corresponde al campo eléctrico en el canal del streamer.

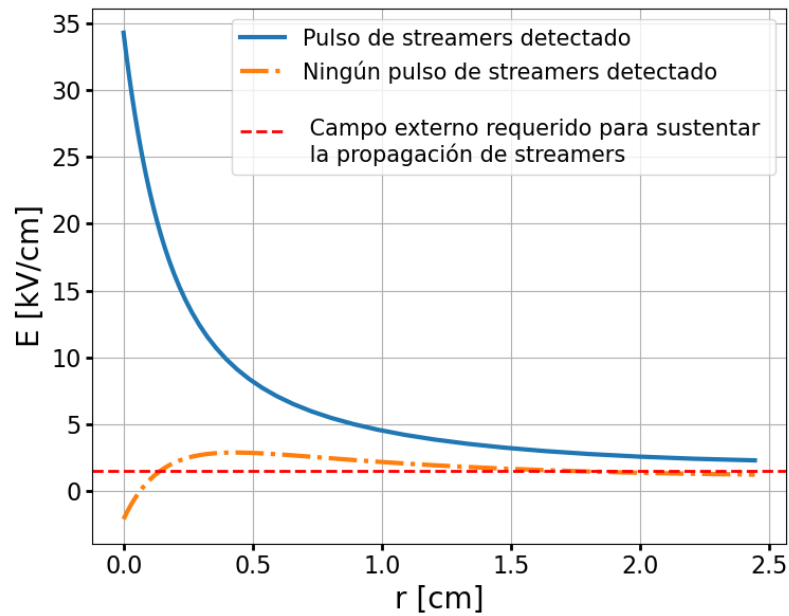


Figura 4.1.3.2: Campo eléctrico E calculado en función de la coordenada radial r , medida desde el borde de E1, para el caso en que se detecta experimentalmente un pulso debido a streamers y para el caso en que no. La línea horizontal indica el campo eléctrico mínimo necesario para mantener la propagación de los streamers, que es de aproximadamente 1,5 kV/cm.

La curva azul, continua, se obtuvo considerando un valor para V_{ac} en el rango de 4 kV a 8 kV que es donde se detectan experimentalmente pulsos en la corriente debido a los streamers. En cambio, la curva naranja, punteada, muestra el campo calculado para el valor más alto de V_{ac} en el que ningún pulso de streamers es detectado en la corriente.

El mínimo valor de campo eléctrico necesario para sostener la propagación de streamers en una atmósfera de N_2 es de aproximadamente 1,5 kV/cm [20]. Se puede ver cómo, cuando los streamers son detectados experimentalmente, E nunca cae por debajo de ese valor, mientras que cuando no son detectados, sí lo hace. Esto aporta una mayor confianza en el cálculo teórico de E obtenido mediante la derivada del potencial dado por (3.2.1.6).

Finalmente, se calculó $\varepsilon^{(h)}$ y $\varepsilon^{(ch)}$ a partir de las ecuaciones (4.1.3.2) y (4.1.3.1), respectivamente. En la Tabla 4.1 se muestra cada contribución y se compara el valor total $\varepsilon_{teo} = \varepsilon^{(h)} + \varepsilon^{(ch)}$ con el valor experimental obtenido para la eficiencia del RTG en la degradación de CO.

$\varepsilon^{(ch)}(\%)$	$\varepsilon^{(h)}(\%)$	$\varepsilon_{teo}(\%)$	$\varepsilon_{exp}(\%)$
0,12	28,68	28,80	29 ± 2

Tabla 4.1: Contribución de los canales y la cabeza de los streamers a la eficiencia teórica del RTG en la degradación de CO comparadas con la eficiencia experimental.

El valor teórico mostrado en la Tabla 4.1 se obtuvo considerando una concentración de CO de 350 ppm, y una concentración de H_2O de 1000 ppm. Este último valor se estimó como una fracción razonable de la humedad ambiente en condiciones de laboratorio (unas 10.000 ppm) que puede permanecer adherida a las paredes del reactor. Se tuvo en consideración, además, la purga debida al flujo de gas en el interior del RTG durante varios minutos.

Se puede observar que la diferencia entre ε_{exp} y ε_{teo} es inferior al 3 %. Esta concordancia entre las mediciones experimentales y el modelo teórico otorga mayor confianza a la elección de las reacciones químicas incluidas.

La contribución de los canales de los streamers a la eficiencia teórica resultó despreciable frente a la contribución de la cabeza de los streamers. Esto era esperable, ya que el campo eléctrico en la cabeza es casi un orden de magnitud mayor que el campo eléctrico en el canal, lo que conduce a la generación de electrones mucho más energéticos. Dichos electrones son esenciales para las reacciones químicas implicadas en la degradación del CO, todas las cuales tienen un umbral de energía relativamente alto, de alrededor de 10

eV [77], [78].

Por otro lado, debido a la linealidad de las ecuaciones teóricas de eficiencia, se puede determinar la contribución a $\varepsilon^{(h)}$ de cada reacción, dando como resultado los valores presentados en la Tabla 4.2. Estas contribuciones se denotan como ε_{disoc} , ε_{oxid} y ε_{recomb} correspondientes respectivamente a las reacciones R1, R3 y R5. Su contribución a $\varepsilon^{(ch)}$ no se tuvo en cuenta, ya que resultó ser despreciable en comparación con $\varepsilon^{(h)}$ en todas las reacciones.

$\varepsilon_{disoc}(\%)$	$\varepsilon_{oxid}(\%)$	$\varepsilon_{recomb}(\%)$
0,02	0,29	28.37

Tabla 4.2: Contribución a $\varepsilon^{(h)}$ de cada reacción involucrada en la degradación de CO.

Se puede ver que la única reacción relevante involucrada en la degradación de CO entre las propuestas es R4. Es de notar que, incluso considerando el valor extremo de 10.000 ppm de humedad presente en el reactor, la contribución de R2 a la eficiencia total de eliminación resultó menor al 2 %. Esto resulta esperable dada la composición del gas estudiado, ya que el nitrógeno es extremadamente abundante en comparación con las otras especies. Por lo tanto, la probabilidad de que una molécula de CO reaccione con nitrógeno atómico $N^{\bullet}(^4s)$ para formar un radical $NCO^{\bullet}$ es mucho mayor que la de reaccionar con otras especies.

Debido a que el isocianato es una especie altamente reactiva y de tiempo de vida muy corto, es esperable que se descomponga rápidamente en otros subproductos. Una posible reacción que puede ocurrir es la tautomerización del $NCO^{\bullet}$ para dar paso a un radical fulminato ($CNO^{\bullet}$) [79]. Este radical, inestable, puede disociarse según



donde se produce una molécula de NO y se deposita carbono atómico sobre los electrodos en forma de coque [80]. Otra reacción esperada es aquella que produce una molécula de NO_2 mediante



En las mediciones utilizando el analizador de gases MaMos 300, se detectaron estos subproductos, lo cual apoya la proposición de estas posibles reacciones. Para el reactor operando con un solo sistema de electrodos DBD, eliminando alrededor de 100 ppm de CO en total, se detectaron experimentalmente 10 ppm de moléculas de NO y 20 ppm de NO₂ como subproductos del tratamiento.

4.1.4. Cromatografía de gases para el análisis del gas tratado

Con el objetivo de estudiar los subproductos generados en el tratamiento de mezclas de gases con CO utilizando el RTG, se obtuvieron las curvas de cromatografía del gas tratado. En la Figura [4.1.4.1](#) se muestran las curvas de cromatografía para una mezcla de 50.000 ppm de CO en aire analítico (71 % N₂, 21 % O₂, más trazas despreciables de otros gases) antes y después de encender la descarga. El RTG fue operado utilizando un único sistema de electrodos DBD.

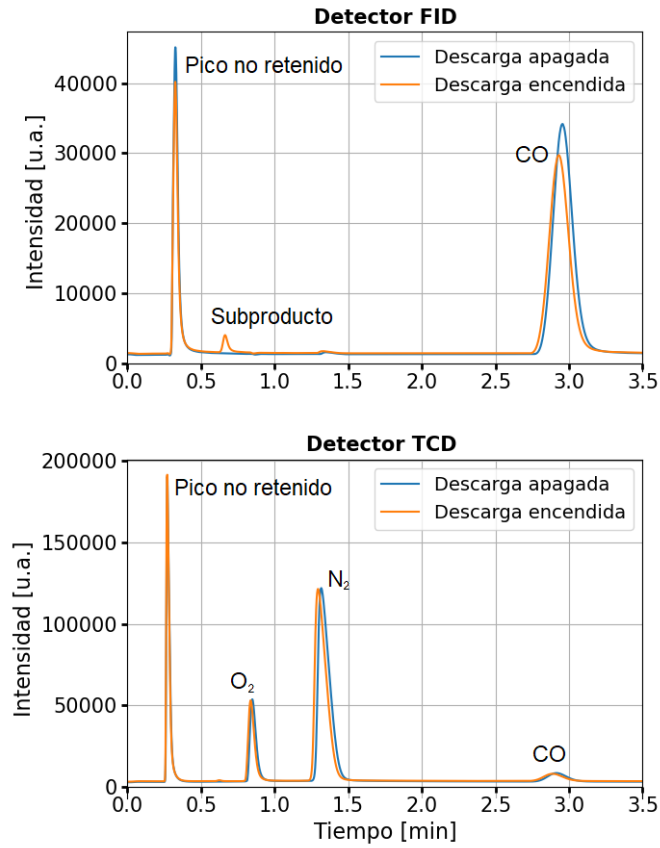
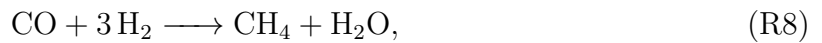
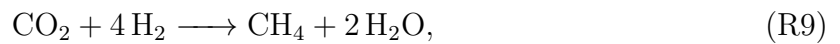


Figura 4.1.4.1: Cromatografía de gases para una mezcla de 50.000 ppm de CO en aire analítico. Se muestran las curvas antes y después de ser tratado mediante el RTG con un solo sistema de electrodos DBD.

El detector FID es capaz de detectar principalmente hidrocarburos como el metano (CH_4) y otros compuestos orgánicos como alcoholes. Sin embargo, gracias al uso del metanador, resulta capaz de detectar con gran resolución CO y CO_2 debido a las reacciones



y



que ocurren dentro del catalizador del metanador alimentado con hidrógeno [81], [82].

Por otro lado, el TCD permite detectar casi cualquier otra especie que posea una diferencia significativa en su conductividad térmica respecto del gas carrier utilizado, en este caso, hidrógeno.

Como una primera observación, a partir de contrastar la información cruzada desde el detector FID con el TCD, se pueden identificar los gases que componen la mezcla original a tratar. En todos los casos, el primer pico se denomina usualmente *pico no retenido*. Este pico corresponde al conjunto total de la muestra inyectada al cromatógrafo que pasa casi sin interactuar con la columna Porapak. Por esta razón se detecta en ambos detectores, ya que contiene al CO. Según los tiempos de elución típicos de las especies presentes en la mezcla estudiada en columnas Porapak, se espera que el O₂ eluya en primer lugar, seguido del N₂ y, por último, el CO [83], [84]. La identificación de la última especie se refuerza con el hecho de que el pico del minuto 3 (de baja intensidad en el TCD) se observa también, con mayor intensidad, en el FID, lo que es esperable en el caso de corresponder al CO.

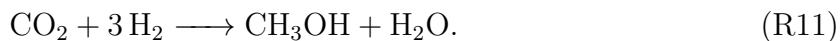
Por otro lado, tras observar la curva cromatográfica luego de encender la descarga, se aprecia una disminución del pico correspondiente al CO, tal como es esperable si este compuesto se degrada por acción del plasma. A la vez, se encuentra un nuevo compuesto, prácticamente indetectable en el TCD, pero visible aproximadamente en el minuto 0,7 con baja intensidad en el FID. Dado que el tiempo de elución de este subproducto de la descarga resulta menor al resto de las especies y, a su vez, es capaz de ser detectado por el FID, debe ser un compuesto orgánico de alta volatilidad o de baja interacción con la columna.

Dadas estas características, el principal candidato resulta ser el **metanol** (CH₃OH). Este compuesto ha sido reportado como un posible subproducto de la operación de NTP en aire [85], [86]. El mecanismo principal de formación dentro del reactor se explica a partir de la reacción del CO con hidrógeno dado por



El hidrógeno proviene de la recombinación de los radicales H[•] producidos por impacto electrónico en el plasma según R3. Otro mecanismo de producción adicional de metanol

es la síntesis mediante CO_2 que puede estar presente tanto como una traza en el aire analítico como un producto intermedio en la degradación del CO, dada por



Dada la baja intensidad del pico detectado en el FID, es esperable que este subproducto se encuentre en baja concentración respecto del contaminante original. Cabe aclarar que, dado el nivel de apreciación del cromatógrafo de gases (arriba de las 1000 ppm), no se detectaron picos asociados al NO y NO_2 .

Adicionalmente, se estudió una mezcla de 23.000 ppm de CO en N_2 para operar el RTG en condiciones similares a las estudiadas en la sección 4.1.1. En la Figura 4.1.4.2 se muestran las curvas cromatográficas obtenidas.

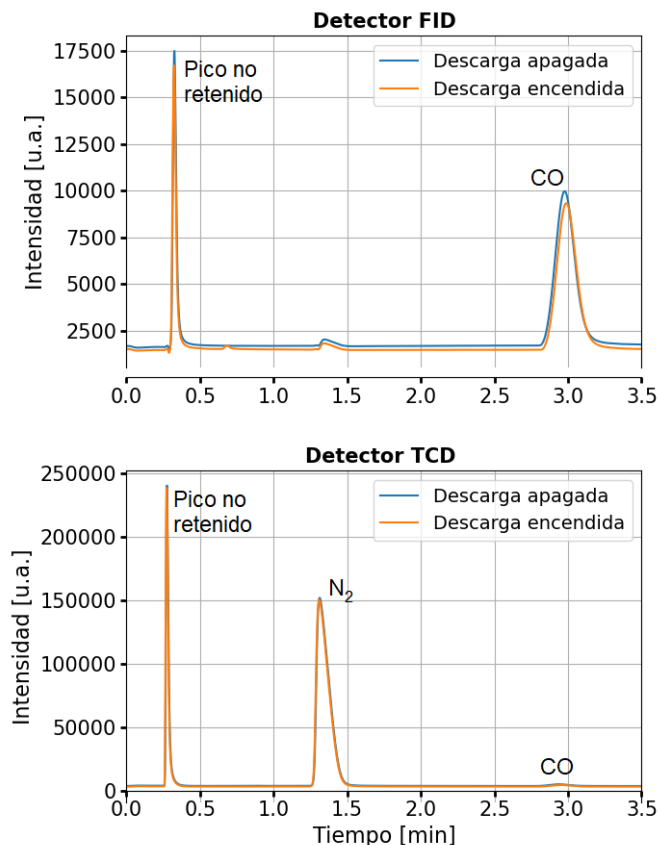


Figura 4.1.4.2: Cromatografía de gases para una mezcla de 23.000 ppm de CO en N₂. Se muestran las curvas antes y después de ser tratado mediante el RTG con un solo sistema de electrodos DBD.

Además del pico no retenido inicial, se encuentran nuevamente en el minuto 1,3 y 3 aproximadamente los picos correspondientes al N₂ y CO, respectivamente. Se observa, consistentemente con lo estudiado anteriormente, una disminución en el pico del CO en el detector FID. Sin embargo, el pico correspondiente al subproducto encontrado en la mezcla de aire con CO es extremadamente bajo en el FID e indetectable en el TCD.

Dado que en esta mezcla no se halla presente CO₂ ni la humedad de las trazas en el aire analítico, según los mecanismos propuestos para la producción de metanol dados por R10 y R11, es esperable que el subproducto se produzca en menor cantidad.

4.2. Tratamiento de Aguas Contaminadas

4.2.1. Eficiencia del RTA 1 y RTA 2 en la degradación de distintos contaminantes

La eficiencia de los RTA para el tratamiento de aguas se evaluó a partir de la degradación del contaminante estudiado. El porcentaje de degradación D se define de manera análoga a la eficiencia ε_{exp} dada por (4.1.1.1) como

$$D = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100, \quad (4.2.1.1)$$

donde C_0 es la concentración inicial del contaminante en solución acuosa y C la concentración después del tratamiento.

Se estudió la aplicación del RTA 1 en el tratamiento de 70 mL de solución acuosa del herbicida 2,4-D con una concentración inicial de 10 ppm. En la Figura 4.2.1.1 se muestra D en función del tiempo de tratamiento.

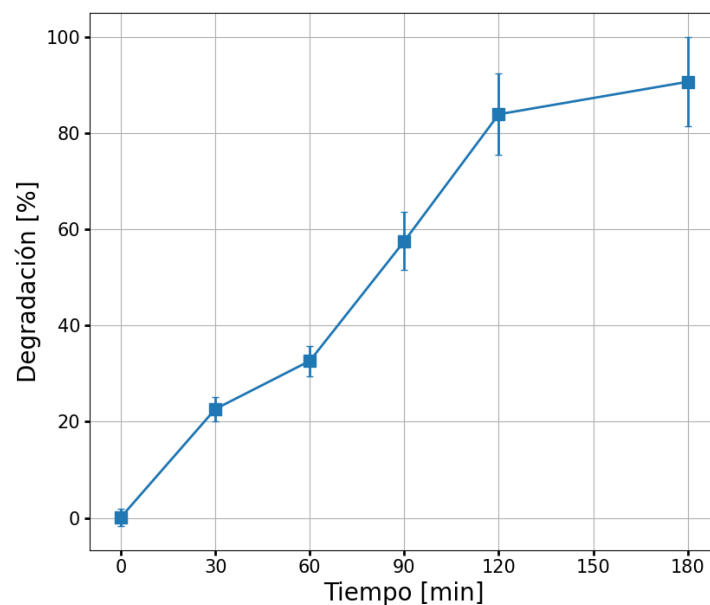


Figura 4.2.1.1: Degradación porcentual del herbicida 2,4-D en función del tiempo de tratamiento.

Puede observarse que tras 3 h de tratamiento, la degradación del 2,4-D es casi total.

Por otro lado, se empleó el RTA 1 en el tratamiento de agua contaminada con antibióticos veterinarios. En la Figura 4.2.1.2 se muestra la degradación de 100 mL de soluciones acuosas de lincomicina (LNC) y oxitetraciclina (OTC) para 2 concentraciones iniciales diferentes (1 ppm y 10 ppm).

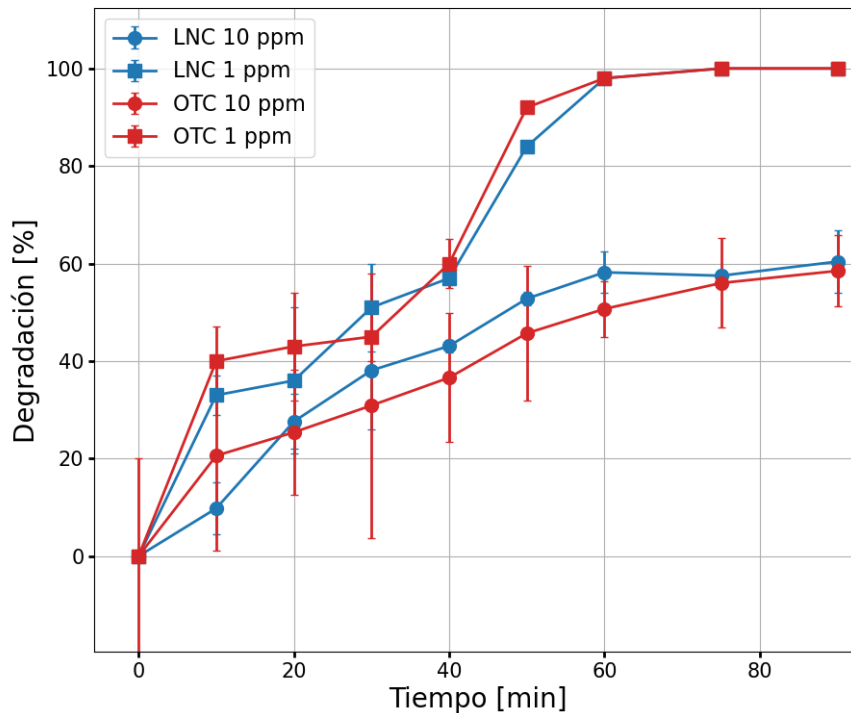


Figura 4.2.1.2: Degradación porcentual de los antibióticos oxitetraciclina (OTC) y lincomicina (LNC) en función del tiempo de tratamiento.

Se observa que para ambos antibióticos, las curvas de degradación son comparables durante todo el tratamiento. Sin embargo, es de notar la diferencia en el valor final de la degradación respecto de su concentración inicial. En el caso de las soluciones cuya concentración inicial era de 10 ppm, se observa un valor de $D \approx 60\%$ tras los 90 min de tratamiento. Por otro lado, aquellas soluciones con concentración inicial de 1 ppm se degradaron prácticamente por completo tras los 60 min de iniciado el tratamiento.

La dependencia de la eficiencia en la degradación del contaminante con respecto a su concentración inicial, puede atribuirse a la generación de subproductos durante el

tratamiento. Al tener una mayor concentración de contaminante total, se genera una mayor cantidad de subproductos que comienzan a competir con el contaminante original en la recombinación o degradación con las especies reactivas generadas por el plasma [87], [88], [89]. Todas las mediciones de concentración de las soluciones acuosas de antibióticos y herbicida fueron llevadas a cabo por el grupo del Centro de Ingeniería en Medio Ambiente del ITBA con técnicas de HPLC tal como se describe en la sección 2.2.3.

Finalmente, se operó el RTA 2 para la degradación de azul de metileno como contaminante. En la Figura 4.2.1.3 se muestran las curvas de degradación de 200 mL de una solución de azul de metileno a 10 ppm, en función del tiempo de tratamiento, empleando 1 y 2 sistemas de electrodos DBD.

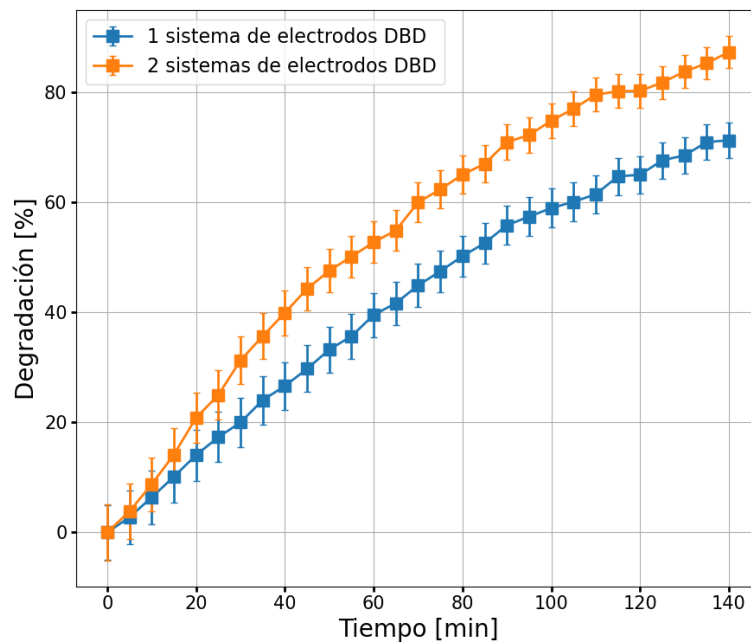


Figura 4.2.1.3: Degradación porcentual del azul de metileno en función del tiempo de tratamiento empleando el RTA 2 con uno y dos sistemas de electrodos DBD.

Al operar el RTA 2 con un solo sistema de electrodos DBD, se logró una degradación de alrededor del 70 % de azul de metileno, mientras que al emplear un segundo sistema, se alcanzó una degradación del 90 % tras un tratamiento de 140 min. Adicionalmente, en la Figura 4.2.1.4 se muestra una fotografía de las alícuotas tomadas durante el tratamiento

con un solo sistema de electrodos DBD.



Figura 4.2.1.4: Fotografía de las alícuotas tomadas durante el tratamiento de una solución de 10 ppm de azul de metileno en agua empleando el RTA 2 con un solo sistema de electrodos DBD.

Se puede observar cómo la solución se vuelve más transparente a medida que el tratamiento avanza, evidenciando la degradación del colorante.

El aumento en la degradación al aplicar un segundo sistema de electrodos DBD resulta esperable, dado el aumento en la cantidad de plasma en contacto con el agua tratada. Suponiendo que los electrodos son idénticos, la cantidad de streamers que ingresan al agua por unidad de tiempo se duplica, así como la cantidad de especies reactivas generadas. Esto lleva a que una mayor cantidad de contaminante pueda reaccionar con dichas especies en el mismo tiempo, aumentando así la cantidad eliminada.

Para obtener los valores de concentración de azul de metileno durante el tratamiento, se consideró la ley de Lambert-Beer. Esta ley fenomenológica establece que la absorción de la luz a través de un medio es proporcional a la concentración de los absorbentes de luz presentes en la sustancia, a las propiedades ópticas del absorbente de luz y a la longitud del camino óptico recorrido por el haz luminoso [67],

$$A_{\lambda} = \varepsilon(\lambda) C l . \quad (4.2.1.2)$$

$\varepsilon(\lambda)$ es el coeficiente de absorción molar del compuesto absorbente en una determinada longitud de onda λ , C es su concentración y l la longitud del camino óptico del haz de luz. La absorbancia A_{λ} se define como

$$A_{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (4.2.1.3)$$

donde I_0 e I son la intensidad del haz de luz antes y después de atravesar el medio,

respectivamente. En la Figura 4.2.1.5 se muestra el espectro de absorbancia del azul de metileno, medido utilizando un espectrofotómetro, para una solución de 10 ppm de azul de metileno en agua milli-Q.

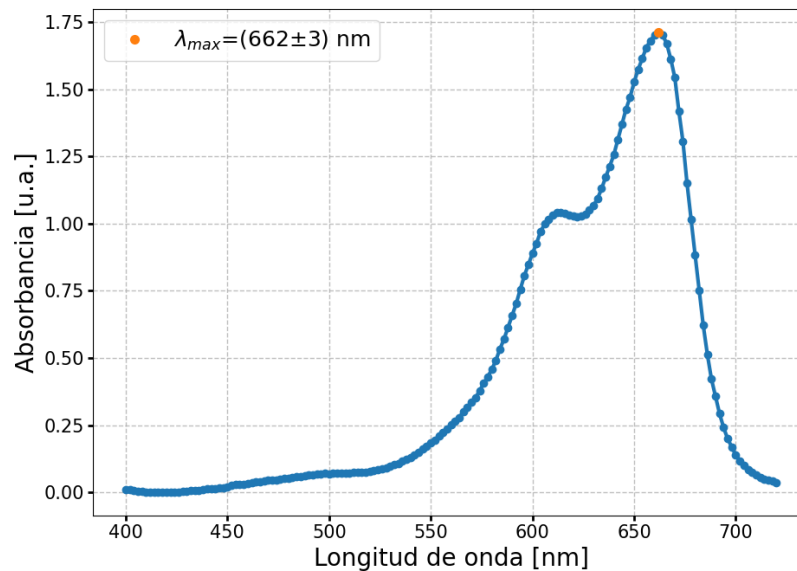


Figura 4.2.1.5: Espectro de absorbancia del azul de metileno para una solución de 10 ppm en agua milli-Q. Se obtuvo el máximo de absorbancia para $\lambda_{max} = (662 \pm 3) \text{ nm}$.

Se encuentra que el pico máximo de absorbancia se da en $\lambda_{max} = (662 \pm 3) \text{ nm}$, con un segundo máximo local en $\lambda = (612 \pm 3) \text{ nm}$, encontrándose estos valores dentro de los rangos esperados para este compuesto [90].

Con el objetivo de estudiar la relación entre la absorbancia de la solución y la concentración, se partió de una solución de 10 ppm de azul de metileno en agua milli-Q, que luego se diluyó agregando cantidades controladas de agua utilizando una probeta con una incerteza de 1 mL. De esta manera, se obtuvieron 10 muestras con concentración conocida cuya absorbancia se midió para la longitud de onda $\lambda_{max} = (662 \pm 3) \text{ nm}$ fija, utilizando el espectrofotómetro. En la Figura 4.2.1.6 se muestran los datos obtenidos de absorbancia en función de la concentración.

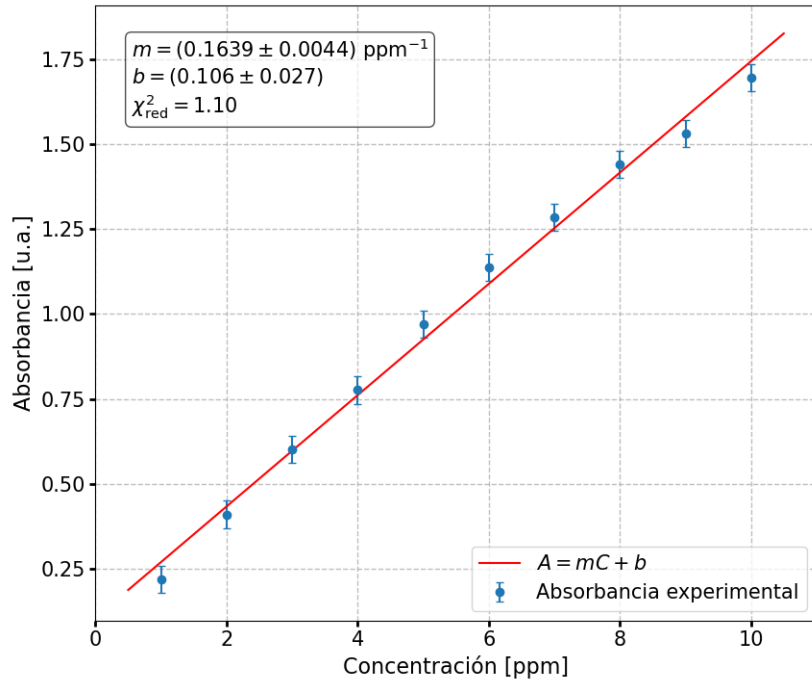


Figura 4.2.1.6: Absorbancia en función de la concentración de una solución de azul de metileno en agua milli-Q. Se realiza un ajuste lineal según la ley de Lambert-Beer.

Dado que $\varepsilon(\lambda)$ es un parámetro que depende únicamente de la sustancia absorbente, las muestras utilizadas para obtener la Figura 4.2.1.6 se prepararon con el mismo volumen y en recipientes idénticos, de modo que la longitud de camino óptico l se mantuviera constante. La relación (4.2.1.2) establece que, para un valor fijo de λ , la absorbancia de la muestra es proporcional a la concentración de la solución. En consecuencia, se realizó un ajuste lineal, obteniéndose una pendiente $m = (0,1639 \pm 0,0044) \text{ ppm}^{-1}$. La ordenada al origen $b = (0,106 \pm 0,027)$ corresponde a la absorbancia del recipiente con agua Milli-Q pura. De esta manera, se obtuvo una relación experimental entre la absorbancia de la solución y su concentración en ppm.

4.2.2. Rendimiento energético de los RTA

El rendimiento energético Y para los RTA 1 y 2 se define de manera análoga al rendimiento del RTG dado por (4.1.2.1) como

$$Y \left[\frac{\text{g}}{\text{kWh}} \right] = \frac{V_{sol}[\text{L}] \times C_0 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] \times D}{P[\text{kW}] \times t_{tot}[\text{h}] \times 10^5} \quad (4.2.2.1)$$

donde V_{sol} es el volumen de la solución tratada, P la potencia media y t_{tot} el tiempo total de tratamiento. Para esta definición, expresada en unidades de g/kWh, se consideró la equivalencia entre ppm y mg/L que aplica a soluciones acuosas en las que el solvente es agua de alta pureza.

De la misma manera que ocurre con el RTG, el valor de Y cuantifica la cantidad de contaminante degradado en relación con la energía empleada en hacerlo. La potencia media P es definida para los RTA como

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V \cdot I \, dt, \quad (4.2.2.2)$$

donde $V = V_{ac} + V_{dc}$ es la tensión aplicada entre los electrodos E1 y E3, e I es la corriente debida a los streamers que cruzan desde el sistema de electrodos DBD hacia E3. El aporte de la componente de corriente entre E1 y E2 a la corriente total, resulta despreciable, con lo cual se midió únicamente la componente de corriente que cruza hacia E3 [58]. En la Figura 4.2.2.1, se muestran señales eléctricas típicas para el RTA 1 operando sobre agua milli-Q. La amplitud pico a pico de la tensión aplicada sobre E1 fue $V_{ac} = 12$ kV, la componente de continua $V_{DC} = 10$ kV y una frecuencia de 10,5 kHz, que corresponde a la resonancia para las impedancias del sistema.

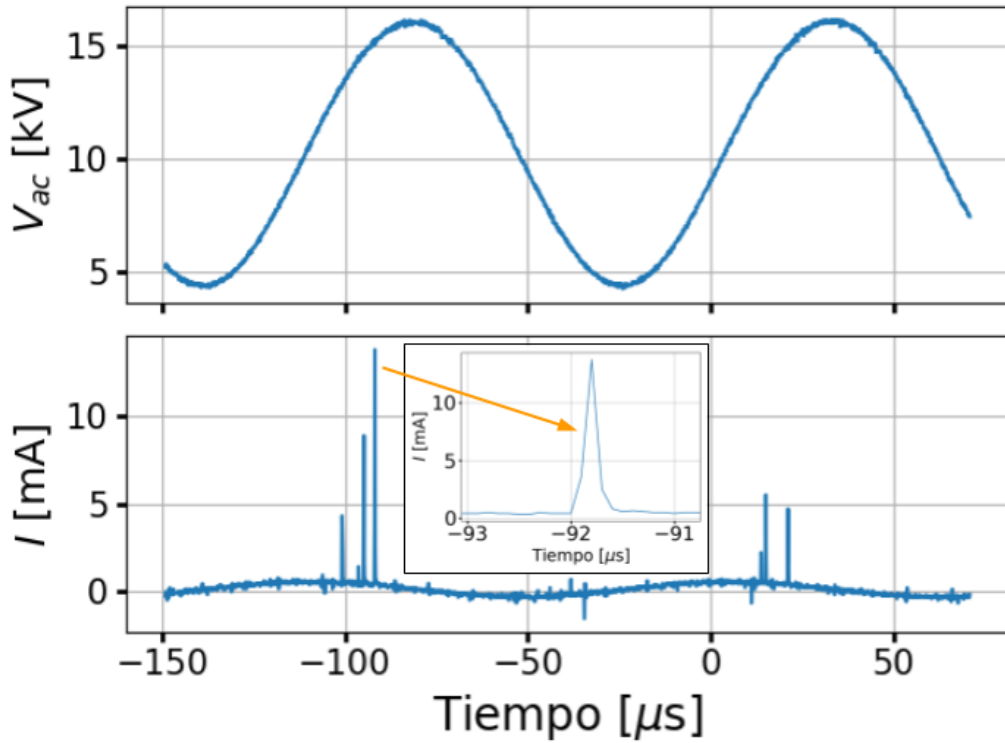


Figura 4.2.2.1: Señales eléctricas típicas para el RTA1. Los pulsos asociados a los streamers que cruzan del sistema de electrodos DBD hacia E3 tienen una duración de medio μs y una amplitud de unos 10 mA.

Se pueden apreciar los pulsos de corriente debido a los streamers con una duración típica de unos $0,5 \mu\text{s}$ y llegando a alcanzar los 10 mA de amplitud.

En la Figura 4.2.2.1 se observa que la cantidad de pulsos por período debidos a los streamers es mucho menor que en la señal de I_{st} en el RTG (Figura 4.1.2.1). Esto es esperable, ya que los electrodos del RTG poseen una mayor longitud que los de los RTA, lo que genera una región de plasma más extensa y, en consecuencia, una corriente mayor.

Debido a esto, resultó conveniente cambiar el modo de adquisición del osciloscopio para promediar 64 mediciones y mejorar así la estimación de la corriente media debida a los streamers. En la Figura 4.2.2.2 se puede observar I en función del tiempo promediando 64 adquisiciones mediante el osciloscopio. Se muestra, además, el pulso promedio obtenido al descontar la componente capacitiva de la señal. Para ello, se sustrajo la componente capacitiva (sinusoidal) interpolando linealmente entre los puntos de inicio y fin del pulso.

Luego, se restó esta interpolación a la señal original. De esta manera, es posible apreciar el aporte a la corriente debido exclusivamente a los streamers.

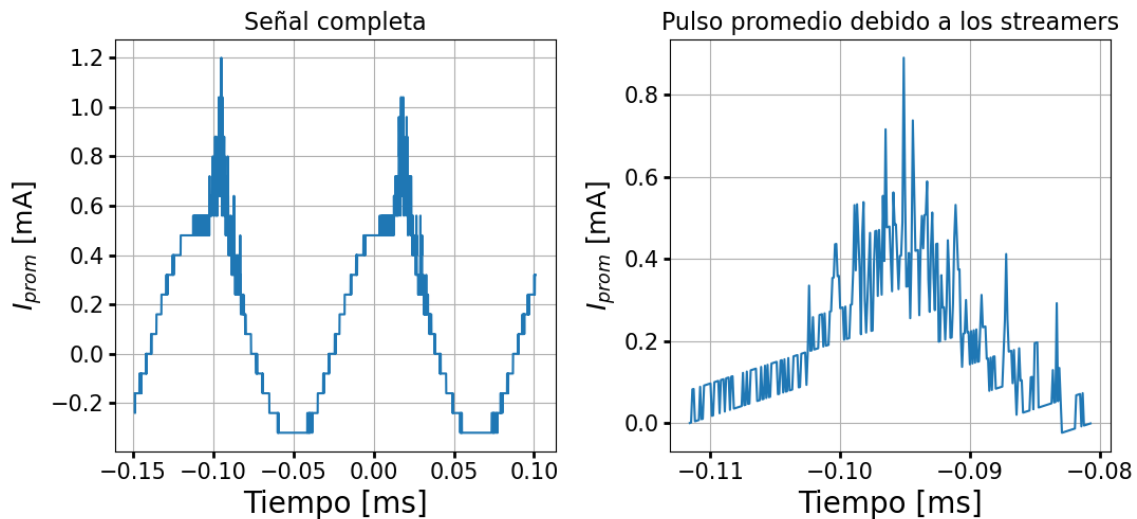


Figura 4.2.2.2: Corriente que cruza desde el sistema de electrodos DBD hacia E3, en función del tiempo, promediada sobre 64 adquisiciones. Se muestra el pulso promedio obtenido al descontar la componente capacitiva de la señal.

Se puede ver que el pulso promedio debido a los streamers tiene un pico de aproximadamente 0,8 mA y una duración de unos 10 μ s. Evaluando la potencia según la ecuación (4.2.2.2) para la señal promediada I_{prom} , se obtuvo $P = (0,32 \pm 0,01)$ W.

Con el valor calculado para la potencia media P se puede obtener el valor de Y según (4.2.2.1) para cada uno de los tratamientos realizados. Así, para el herbicida 2,4-D se obtuvo un valor de $Y = (0,94 \pm 0,01)$ g/kWh mientras que para LNC y OTC con concentración inicial de 10 ppm se obtuvo $Y = (1,26 \pm 0,02)$ g/kWh e $Y = (1,22 \pm 0,03)$ g/kWh, respectivamente. Es de esperar que en todos estos casos el valor de Y resultara comparable, dado que todos poseen la misma concentración inicial de 10 ppm. Si bien el herbicida fue degradado casi por completo, esto ocurrió para un tiempo total de tratamiento mayor, de 3 hs. En la Figura 4.2.1.1, se puede ver que a los 90 min de tratamiento la degradación es también de aproximadamente el 60 %, comparable a lo ocurrido con los antibióticos.

Para el caso de los antibióticos con concentración inicial de 1 ppm, se obtuvo $Y = (0,31 \pm 0,01)$ g/kWh tanto para LNC como para OTC. En ambos casos, si bien el tiempo de degradación fue de 1 hora y se degradaron casi por completo, los tratamientos parten de una cantidad inicial de contaminante menor. En consecuencia, el rendimiento energético total disminuye en comparación con los tratamientos para concentraciones iniciales mayores, ya que la cantidad de contaminante eliminado es menor, pero gastando cantidades de energía similares en hacerlo.

Al operar el RTA 2 utilizando un único sistema de electrodos DBD, se evaluó una potencia media de $P = (1,28 \pm 0,03)$ W, mientras que para dos sistemas de electrodos DBD, se obtuvo una potencia media de $P = (1,53 \pm 0,02)$ W. Aquí se observa que, como es esperable, la potencia aumenta al agregar un segundo sistema de electrodos DBD. Si bien, considerando que los dos sistemas son idénticos, se esperaría que la potencia se duplique respecto de usar un solo sistema de electrodos DBD, la limitación de la fuente de alimentación impide alcanzar una potencia mayor a la obtenida.

Teniendo en cuenta estos valores de P se obtuvo el rendimiento energético para la degradación de la muestra de 10 ppm de azul de metileno. Para el caso de 1 sistema de electrodos DBD se obtuvo $Y = (0,47 \pm 0,09)$ g/kWh, mientras que para dos sistemas de electrodos DBD en paralelo se obtuvo $Y = (0,47 \pm 0,07)$ g/kWh. Este comportamiento, tal como se discutió en la sección [4.1.2](#), es un indicativo de la escalabilidad del reactor. Si bien la potencia se incrementó al agregar un segundo sistema de electrodos DBD, la cantidad de contaminante degradado también aumentó, manteniendo el valor de Y sin una variación apreciable.

4.2.3. Estudio del pH y parámetros electroquímicos de las soluciones tratadas

Existen varios parámetros químicos y electroquímicos de interés a la hora de estudiar soluciones acuosas tratadas con plasma. Estos parámetros permiten dar cuenta de las diferentes reacciones que ocurren durante el proceso de degradación de los contaminantes.

En particular, el pH de una solución acuosa se define como

$$\text{pH} = -\log_{10} ([\text{H}_3\text{O}^+]) \quad (4.2.3.1)$$

donde $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es la concentración molar de los iones hidronio [91]. Teniendo en cuenta esta definición, se denominan **ácidos** a aquellas sustancias A que en medio acuoso alcancen el equilibrio dinámico mediante una reacción del tipo



siendo A_n la sustancia neutralizada, dando como resultado un aumento en el pH de la solución.

De manera análoga, se define el pOH como

$$\text{pOH} = -\log_{10} ([\text{OH}^-]), \quad (4.2.3.2)$$

con $[\text{OH}^-]$ la concentración molar del hidroxilo. Así, se denominan sustancias **básicas** B a aquellas cuyo equilibrio dinámico en medio acuoso se alcanza mediante



siendo B_n la base neutralizada.

Se tiene que, en el agua pura, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ con $\text{pH} = \text{pOH} = 7$. Por lo tanto, se dice que una solución es ácida si su pH se encuentra por debajo de 7, indicando una concentración de hidronios mayor que la del agua pura.

Un parámetro relevante para entender la reactividad de una solución es el potencial de óxido-reducción (ORP). Las reacciones de óxido-reducción (redox) son aquellas en las que un reactivo cede electrones (se oxida) y otro capta electrones (se reduce). Dada la interacción de dos reactivos, resulta importante conocer la factibilidad de que se produzca una reacción redox entre ellos. Para ello, se recurren a argumentos energéticos; en particular, se analiza la energía libre de Gibbs estándar $\Delta_r G^\ominus$ de una dada reacción. Se define a $\Delta_r G^\ominus$, dada en unidades de J/(mol.K), como

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln (K) \quad (4.2.3.3)$$

con R la constante del gas ideal y T la temperatura a la que ocurre la reacción [91]. El valor K es el cociente entre las concentraciones molares de los N productos p_i y los M reactivos r_j en la reacción estudiada

$$K = \frac{[p_1] \dots [p_N]}{[r_1] \dots [r_N]}. \quad (4.2.3.4)$$

De esta manera, un valor de $K > 1$ implica que, en el equilibrio, los productos dominarán por sobre los reactivos e implica un valor $\Delta_r G^\ominus < 0$. Así, para una energía libre de Gibbs estándar negativa, se espera que la reacción se produzca de manera espontánea.

Para establecer una magnitud que se pueda medir de manera directa, se considera la diferencia de tensión $E^\ominus$ que se produce entre dos soluciones que participan en una reacción redox. De esta manera, se tiene la equivalencia

$$\Delta_r G^\ominus = -\nu F E^\ominus \quad (4.2.3.5)$$

donde ν es la cantidad de moles de electrones que circulan del ánodo (solución que se oxida) hacia el cátodo (solución que se reduce) y $F=96,48$ kC/mol es la constante de Faraday.

Se establece de manera convencional que el valor $E^\ominus(\text{H}^+, \text{H}_2)$ para la reacción de reducción del hidrógeno en solución acuosa



es nulo para todas las temperaturas. Así, queda definido finalmente el ORP (medido usualmente en unidades de mV) como el potencial de reducción estándar $E^\ominus$ de una reacción de óxido-reducción respecto de la del hidrógeno dada en (R14).

El ORP es un parámetro que cuantifica la habilidad de una sustancia a recibir o donar electrones. Principalmente en estudios medioambientales se utiliza para describir la capacidad reductora u oxidante del sistema estudiado. Por ejemplo, en la interfase entre el agua potable, marina o de estuarios, y sus sedimentos en superficie, se favorece la aparición de una región anóxica [92]. Esto ocurre por el consumo de oxígeno durante la descomposición de material orgánico u otros mecanismos de captación de electrones

que limitan el flujo de oxígeno al agua. En estos casos, resulta esperable tener un valor negativo y bajo para el ORP, mientras que en casos como el del agua oxigenada (H_2O_2), con alto poder oxidativo, se espera un ORP positivo y alto.

En la Figura 4.2.3.1 se muestra la curva de pH comparada con el ORP y la conductividad eléctrica durante el tratamiento de una solución de OTC de 10 ppm.

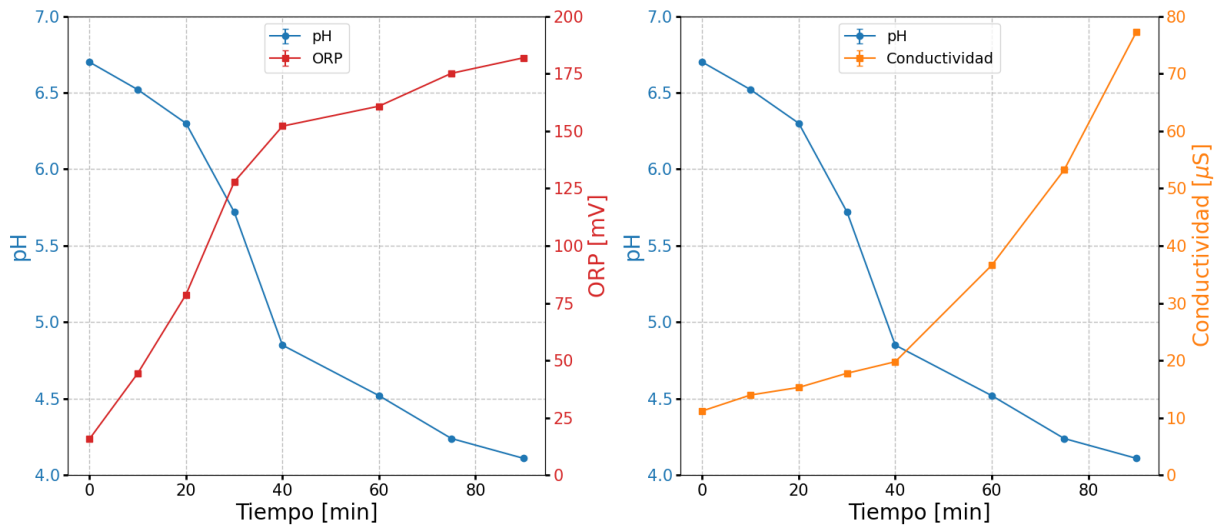


Figura 4.2.3.1: pH en comparación con el ORP y la conductividad de una solución de OTC en 10 ppm al ser tratada mediante el RTA 1.

Se puede observar cómo el pH de la solución decae con el tiempo del tratamiento hasta alcanzar un valor final de aproximadamente 4. Esto es un comportamiento esperable en tratamientos de agua o soluciones acuosas con plasma producido en aire ambiente [88], [93]. La razón por la que decrece el pH en estos tratamientos es, en mayor parte, debido a la generación de especies reactivas de nitrógeno (RNS), principalmente los óxidos de nitrógeno (NO_x) y sus ácidos derivados (HNO_x). Los mecanismos y reacciones que producen los RNS durante la operación de los RTA se detallan en la sección 4.2.5.

Por otro lado, el ORP se mantuvo positivo y aumentó desde alrededor de 20 mV hasta los 200 mV. Esto es indicador de una gran proporción de especies oxidantes en la muestra tras el tratamiento [94]. Las principales especies oxidantes en el agua tratada con plasma suelen ser las especies reactivas de oxígeno (ROS). Entre ellas, se encuentran el agua

oxigenada H_2O_2 , los radicales hidroxilo $\text{OH}\cdot$ y los iones de oxígeno O_2^- , entre otros [95].

En cuanto a la conductividad, se espera que una solución de baja concentración en agua de alta pureza como el agua milli-Q, tenga una baja conductividad. Inicialmente, se midió una conductividad de 10 micro Siemens (μS). Sin embargo, al iniciar el tratamiento se observa un incremento paulatino en la conductividad hasta alcanzar casi los 80 μS . Esto se debe a la adición de especies eléctricamente cargadas en el agua, tales como H^+ , H_3O^+ , NO_2^- y NO_3^- [96]. Estas especies actúan como los portadores de carga necesarios para conducir la electricidad en la solución.

En la Figura 4.2.3.2 se muestran las curvas de pH y ORP durante el tratamiento de una muestra de 200 mL de agua milli-Q sin contaminante operando el RTA 2 con uno y dos sistemas de electrodos DBD. Debido a que el azul de metileno puede dañar los sensores del medidor de banco, no fue posible realizar las mediciones durante el tratamiento de degradación del colorante. Sin embargo, estudiar el comportamiento del RTA 2 al tratar el solvente otorga información interesante sobre su capacidad de generar especies reactivas.

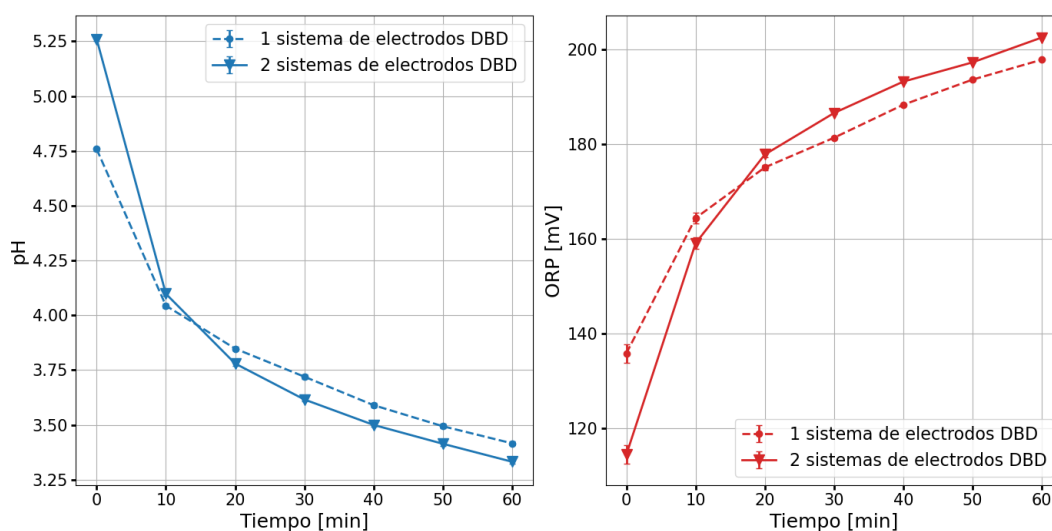


Figura 4.2.3.2: pH y ORP durante el tratamiento de 200 mL de agua milli-Q operando el RTA 2 con uno y dos sistemas de electrodos DBD.

En primer lugar, se evidencia la inestabilidad del pH del agua milli-Q al exponerse al aire ambiente. En ambos tratamientos, realizados con la misma muestra de agua milli-Q, se puede observar cómo el pH comienza por debajo de 7 y que, para el segundo tratamiento

(utilizando un solo sistema de electrodos DBD) comienza con un valor aproximadamente medio punto más bajo que en el primer tratamiento realizado. Esto se debe a la baja capacidad de *buffer* del agua pura desionizada, es decir, la incapacidad de mantener su pH con variaciones mínimas ante la disolución de sales [97]. En consecuencia, el dióxido de carbono (CO₂) presente en el aire ambiente se disuelve rápidamente en el agua generando ácido carbónico (H₂CO₃)



lo que disminuye su pH [98].

En la Figura 4.2.3.2 se observa cómo el pH decae a medida que transcurre el tratamiento. Tal como es esperable, se puede ver que al utilizar un segundo sistema de electrodos DBD se alcanza un valor de pH final más bajo en el mismo tiempo de tratamiento, incluso habiendo comenzado el mismo desde un valor de pH más alto que en el caso de un solo sistema de electrodos DBD.

De la misma manera, se ve que el ORP alcanza un valor más alto al finalizar el tratamiento. Esto se explica debido a la mayor cantidad de plasma en contacto con el agua durante el tratamiento al utilizar dos sistemas de electrodos DBD. En consecuencia, una mayor cantidad de RNS son generados en el mismo intervalo de tiempo, tanto ácidos como especies oxidantes, generando que el pH decrezca más rápidamente y el ORP aumente de la misma manera.

Por último, se estudió la cantidad de O₃ producida en el RTA1. Para ello, se colocó el detector de O₃ SKY2000 en un extremo de la cámara del reactor, fuera del contacto directo con el plasma, para evitar su saturación. En la Figura 4.2.3.3 se presenta la curva de ozono medida en ppm como función del tiempo operando el RTA 1 durante aproximadamente 30 minutos sobre agua milli-Q.

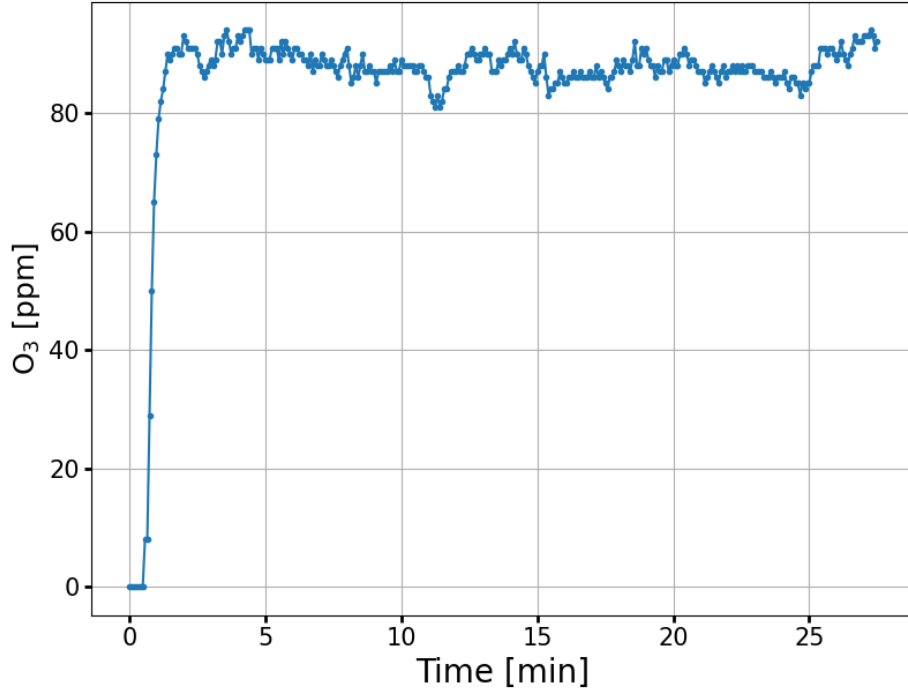


Figura 4.2.3.3: Curva de ozono en ppm en función del tiempo de operación del RTA 1.

Se observa que en los primeros 5 minutos de tratamiento el O_3 alcanza unas 90 ppm que quedan estables durante todo el tratamiento. Esta estabilización corresponde al equilibrio entre la generación del ozono en el plasma y las pérdidas de la cámara con el ambiente.

En este tipo de descargas DBD, el ozono es una de las principales especies generadas. La reacción más importante que genera O_3 es la reacción (R62) (apéndice) que combina al oxígeno atómico, producido por impacto electrónico en el plasma, con el O_2 del aire.

4.2.4. Evaluación del Campo Eléctrico en el RTA 1

Se evaluó el campo eléctrico producido en la región interelectródica del RTA 1 según el modelo descrito en la sección 3.3.1. En la Figura 4.2.4.1 se muestra el campo eléctrico externo E_z en la región comprendida entre los electrodos DBD y la superficie del agua para dos diferentes valores de tensión de funcionamiento del reactor. Por un lado, se tomó la tensión correspondiente al inicio de la aparición de los pulsos de corriente asociados a los streamers que logran cruzar hacia E3 ($V_{AC} = 1$ kV y $V_{DC} = 10$ kV). Por otro lado, se consideraron valores de tensión donde dichos pulsos de corriente no se detectan ($V_{AC} = -1$

kV y $V_{DC} = 10$ kV).

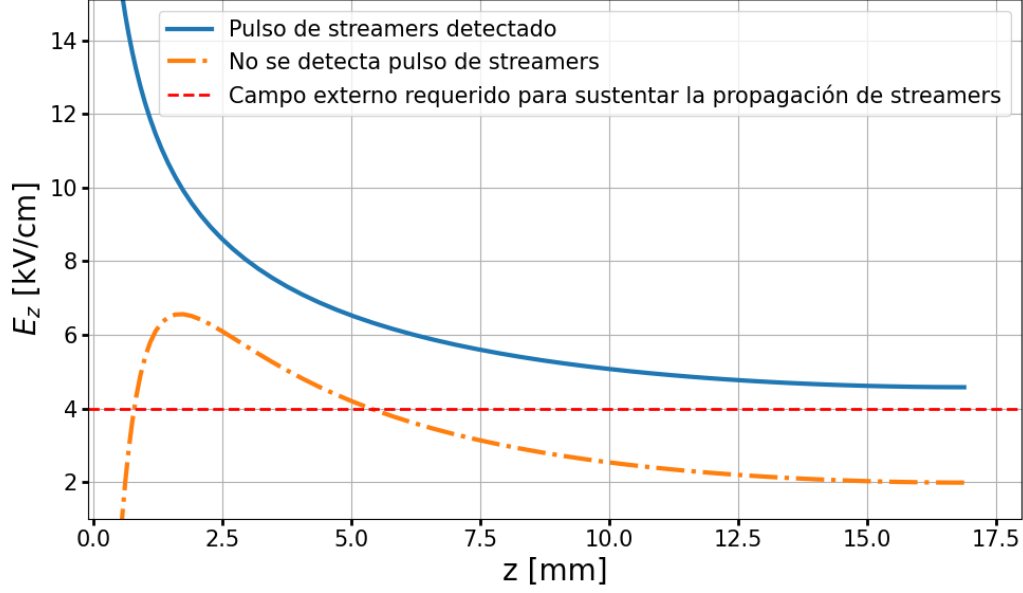


Figura 4.2.4.1: Campo eléctrico al inicio de la propagación del streamer para todas las posiciones z en la región interelectródica, desde E1 hasta la superficie del agua.

Puede observarse que, cuando los parámetros de tensión corresponden a la detección experimental de streamers cruzando hacia la superficie del agua, el campo eléctrico tiene valores lo suficientemente altos como para sostener su crecimiento y propagación constantes en el aire (curva sólida azul). En toda la región, estos valores superan los 4 kV/cm, como es esperable [20]. En cambio, al evaluar el modelo con valores de tensión que corresponden a corrientes puramente capacitivas, sin detectar pulsos debidos a streamers, el valor del campo eléctrico cae por debajo de los 4 kV/cm en gran parte de la región interelectródica (curva punteada naranja).

4.2.5. Aplicación del modelo para la evolución de las especies reactivas producidas en los RTA

El modelo para la evolución de las especies reactivas generadas por los RTA, detallado en la sección 3.3, fue evaluado para el caso del RTA 1 operando con agua destilada.

Para la **fase gaseosa**, se consideró el aire ambiente de la cámara del RTA 1 con una composición de 79 % de N₂, 20 % O₂ y 1 % de H₂O como vapor a 300 K de temperatura. A esta temperatura, la presión de saturación del agua es de aproximadamente 0,036 atm lo cual, considerando condiciones normales de presión (1 atm), lleva a una fracción molar de saturación del 3,6 % de agua en el caso saturado. Por lo tanto, se consideró que 1 % de fracción de agua resulta una estimación razonable de la humedad inicial presente en la recámara del RTA 1 antes de iniciar el tratamiento.

En cuanto a la **fase acuosa**, se consideró el agua que circula por E3, con una cantidad inicial de O₂ disuelta. Para calcular la densidad de O₂ disuelto en agua se utilizó la ley de Henry, según la ecuación (3.3.0.3). Siendo $k_H^{(O_2)} = 1,3 \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$, se obtuvo una densidad inicial de oxígeno en agua de $n_{O_2} = 1,74 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [99].

Métodos numéricos utilizados y parámetros de la descarga

En la simulación de la evolución de la densidad de especies presentes en el RTA 1, tanto en fase gaseosa como acuosa, se consideraron las 38 especies listadas en la Tabla 4.3.

e	O	O ₂	O ₃
O ⁻	O ₂ ⁻	O*	O ₂ *
OH	HO ₂	H ₂ O ₂	O ₂ ⁺
O ₃ ⁻	HO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	OONO ⁻
HOONO	N	N ₂	N ₂ ⁺
N ₂ *	N ₂ O	NO	NO ₂
NO ₃	NO ₂ ⁻	HNO	HNO ₂
HNO ₃	N ₂ O ₃	N ₂ O ₄	N ₂ O ₅
H	H ₂	H ₂ O	H ₂ O ⁺
H ₃ O ⁺	OH ⁻		

Tabla 4.3: Lista de especies consideradas en la simulación del RTA 1.

Luego, se definió el sistema de ecuaciones diferenciales dado por (3.3.0.8) como una función en el lenguaje de programación Python. Para ello, se consideró como dos especies

diferentes a la misma especie en su fase acuosa y en su fase gaseosa.

Los términos de fuente debidos a reacciones por impacto electrónico en la cabeza de los streamers $\left(\frac{dn_q}{dt}\right)_s$, dados por la ecuación (3.3.0.2), fueron obtenidos considerando las reacciones presentadas en la Tabla 4.4

Reacción	Número
$e + N_2 \longrightarrow N_2^*$	(R16)
$e + N_2 \longrightarrow e + N^\bullet + N^\bullet$	(R5)
$e + N_2 \longrightarrow e + e + N_2^+$	(R17)
$e + O_2 \longrightarrow O_2^*$	(R18)
$e + O_2 \longrightarrow O^- + O^\bullet$	(R19)
$e + O_2 \longrightarrow e + O^\bullet + O^\bullet$	(R20)
$e + O_2 \longrightarrow e + O^\bullet + O^*$	(R21)
$e + O_2 \longrightarrow e + e + O^\bullet + O^+$	(R22)
$e + O_2 \longrightarrow e + e + O_2^+$	(R23)
$e + O_2 \longrightarrow O_2^-$	(R24)
$e + H_2O \longrightarrow e + H^\bullet + OH^\bullet$	(R3)
$e + H_2O \longrightarrow e + e + H_2O^+$	(R25)

Tabla 4.4: Reacciones por impacto electrónico que ocurren en la fase gaseosa del RTA 1.

Para cada reacción, se obtuvieron las secciones eficaces en $[m^2]$ en función de la energía media de los electrones, en $[eV]$. Estas secciones eficaces fueron extraídas de la base de datos para el modelado de plasmas a baja temperatura LXCat [100]-[102].

Luego, análogamente a como se describió en la sección 4.1.3, se utilizó el software Bolsig+ para calcular los coeficientes de transporte del plasma [75]. Este software utiliza como dato de entrada las secciones eficaces de las reacciones dadas en la Tabla 4.4 para resolver las ecuaciones de transporte de Boltzmann.

Se resolvieron las ecuaciones de transporte para 300 puntos equiespaciados entre 1 Td y 1000 Td de campo eléctrico reducido E/N , obteniendo la movilidad μ de los electrones y la tasa k de cada reacción en función de E/N en dichos puntos. A partir de esos datos,

se obtuvo la velocidad de deriva $v_d = \mu/E$ y, finalmente, se calculó la función G definida en (3.1.0.3), para cada reacción, como función de E/N . De esta manera, queda establecido el término de fuente (3.3.0.2) para cada especie generada como producto de las reacciones en la Tabla 4.4.

Para los términos de fuente $\left(\frac{dn_m(aq)}{dt}\right)_{Henry}$ de especies en fase acuosa debido a la solvatación de especies neutras y/o de baja reactividad en fase gaseosa (OH, H₂O₂, NO, O₃, NO₂, NO₃, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, HNO₂, HNO₃, HO₂, H₂ y H), se agregó el término dado por la ley de Henry correspondiente a la ecuación (3.3.0.7). Las constantes de Henry para cada especie fueron obtenidas de la literatura [68], [103]. Por su parte, los términos de fuente por solvatación del resto de especies, que son especies cargadas y/o altamente reactivas, se establecieron considerando las reacciones de la Tabla 4.5 según la ecuación (3.3.0.5).

Reacción	Tasa	Número
$e + H_2O \longrightarrow e_{(aq)} + H_2O$	$5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	(R26)
$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_2O_{(aq)}^+ + H_2O$	$5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	(R27)
$N_2^+ + H_2O \longrightarrow H_2O_{(aq)}^+ + H_2O$	$5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	(R28)
$O_2^+ + H_2O \longrightarrow H_2O_{(aq)}^+ + H_2O$	$5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	(R29)
$O^- + H_2O \longrightarrow O_{(aq)}^- + H_2O$	$5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	(R30)
$O_2^- + H_2O \longrightarrow O_{2(aq)}^- + H_2O$	$5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	(R31)
$O + H_2O \longrightarrow O_{(aq)} + H_2O$	$5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	(R32)

Tabla 4.5: Reacciones de solvatación para especies altamente reactivas y/o cargadas que convierten una especie presente en el RTA 1 en fase gaseosa a una especie en fase acuosa. Los iones positivos transfieren su carga de manera instantánea al agua.

El potencial de ionización del agua es alrededor de 13 eV, que resulta menor al de la mayoría de los iones positivos producidos en el plasma. En consecuencia, los iones que ingresan al agua desde la fase gaseosa, intercambian su carga rápidamente con H₂O_(aq) generando un H₂O_(aq)⁺. Este intercambio ocurre muy rápidamente, en el orden de los ps [68]. Debido a esto, se consideró la reacción de solvatación para cada ion positivo dada en

la Tabla 4.5 generando como producto un $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}^+$ como una aproximación razonable.

Por último, se consideraron los términos de fuente y de sumidero debido a las diferentes reacciones que ocurren en fase gaseosa y en fase acuosa según (3.3.0.6). Las reacciones químicas utilizadas se detallan en las Tablas 5.1 y 5.2 del apéndice. Debido a la gran cantidad de reacciones involucradas, se automatizó la definición de la función a partir de la generación de un archivo de texto plano con las instrucciones para definir la función.

Para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales generado, se implementó un método de Euler explícito con paso temporal adaptativo. En la Figura 4.2.5.1 se muestra un diagrama de flujo que describe la implementación del método, indicando las funciones con elipses y las variables de entrada y salida con rectángulos.

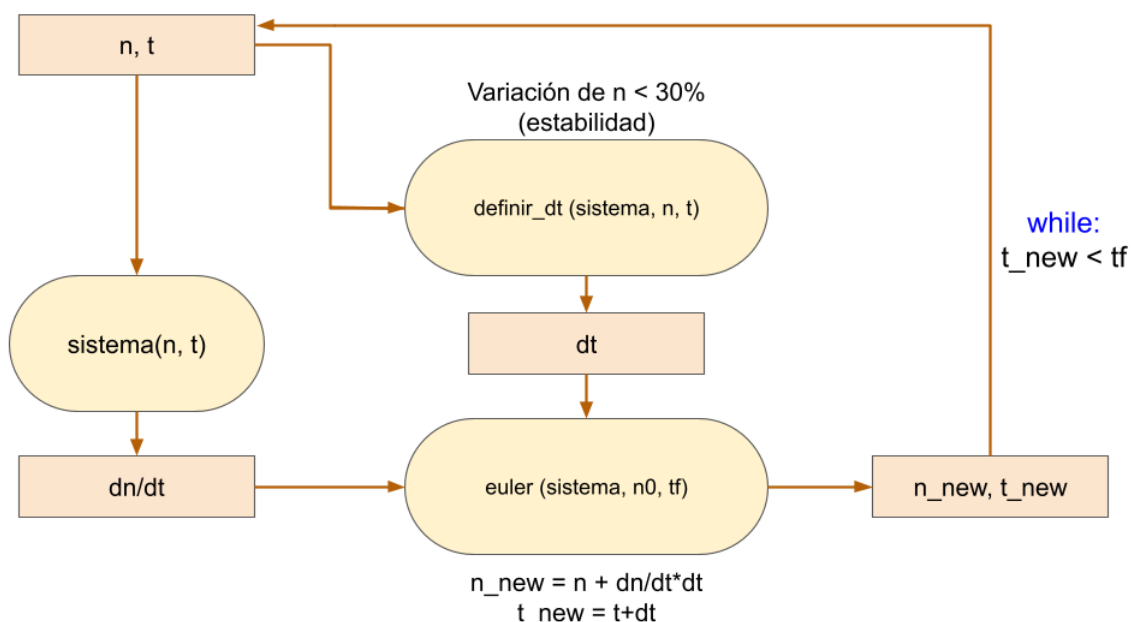


Figura 4.2.5.1: Diagrama de flujo del método de euler con paso adaptativo implementado para simular la evolución temporal de las especies generadas en el RTA 1.

La función *sistema* requiere como entrada un vector n (*array* de la librería *numpy* en Python) cuyo largo corresponde a la cantidad de especies (considerando a la misma especie en fase gaseosa y acuosa como dos especies distintas) y un número t que indica el tiempo. Cada elemento de n corresponde a la densidad numérica de cada especie.

Como primera instancia de *sistema*, se calcula la densidad numérica del electrón en fase gaseosa n_e como

$$n_e = \sum_i n_{i+} - \sum_j n_{j-} \quad (4.2.5.1)$$

donde n_{i+} es la densidad de los i iones positivos y n_{j-} la de los j iones negativos. Se asume la neutralidad inicial del gas, siendo la densidad de electrones libres el desbalance de carga entre iones durante la evolución temporal.

Luego, se realiza el cálculo de carga libre de manera análoga para las especies en fase acuosa. La diferencia de carga neta obtenida se añade en valor absoluto a la densidad $n_{\text{OH}-}$ de hidróxilos en caso de ser positiva o a $n_{\text{H}_3\text{O}+}$ en caso de ser negativa. Esto satisface la condición de balance de carga del agua mediante la autoionización [91].

Finalmente, *sistema* devuelve el vector $\frac{dn}{dt}$, cuyo largo es igual al de n , y donde cada elemento se compone de los términos de fuente y sumidero de cada especie. Como control adicional, se impide que cualquier densidad caiga por debajo de 1 m^{-3} para evitar resultados no físicos.

El algoritmo para calcular la evolución de n se implementa en la función *euler* que recibe como variables de entrada la función *sistema*, el vector de densidades inicial n_0 y el tiempo total simulado t_f . La iteración comienza generando un vector n actualizado a partir de una discretización sencilla mediante el método de Euler $\frac{dn}{dt} = \frac{n-n_0}{dt}$ obteniendo

$$n = n_0 + \frac{dn}{dt} dt = n_0 + \text{sistema}(n_0, t_0) dt, \quad (4.2.5.2)$$

donde t_0 es el tiempo inicial.

Luego, se actualiza el tiempo como $t = t_0 + dt$ y se repite el procedimiento hasta que el tiempo actualizado sea $t > t_f$. Los valores de n y t intermedios se guardan en tiempo real en un archivo de texto plano cada cierta cantidad de iteraciones.

Dado que las variables del sistema dinámico simulado varían fuertemente ante pequeños cambios en el tiempo (sistema *stiff*) resulta necesario establecer una cota al tamaño del paso temporal dt de manera adaptativa en cada iteración, para evitar inestabilidades numéricas en la simulación. Para ello, se definió la función *definir_dt* que recibe como

entrada *sistema*, n y t .

La condición de estabilidad consiste en restringir la máxima variación posible de la densidad de cualquier especie en una determinada fracción λ del valor anterior, siendo $\lambda < 1$. Esto quiere decir que, dado cualquier elemento n_i de n se pide que

$$dt \left| \frac{dn_i}{dt} \right| \leq \lambda n_i. \quad (4.2.5.3)$$

Por lo tanto, la condición anterior se traduce en

$$\max_i \left[\frac{\left| \frac{dn_i}{dt} \right|}{n_i} \right] \leq \frac{\lambda}{dt}. \quad (4.2.5.4)$$

Se establece, además, un valor mínimo para dt , evitando que el algoritmo avance con pasos extremadamente pequeños y que la simulación se ralentice. De esta manera, *definir_dt* devuelve el valor de dt , actualizado para cada iteración, definido como

$$dt = \begin{cases} \frac{\lambda}{\max_i \left[\frac{\left| \frac{dn_i}{dt} \right|}{n_i} \right]} & \text{si } \max_i \left[\frac{\left| \frac{dn_i}{dt} \right|}{n_i} \right] < \frac{\lambda}{dt_{min}} \\ dt_{min} & \text{si } \max_i \left[\frac{\left| \frac{dn_i}{dt} \right|}{n_i} \right] \geq \frac{\lambda}{dt_{min}} \end{cases} \quad (4.2.5.5)$$

con $\lambda = 0,3$ y un dt_{min} suficientemente pequeño.

Como parámetros iniciales se estableció una densidad del gas de $N = 2,69 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Para el vector inicial n_0 se estableció una densidad de $n_{N_2} = 0,79.N$, $n_{O_2} = 0,2.N$ y $n_{H_2O} = 0,01.N$, correspondientes a las especies que componen la fase gaseosa (aire) inicial. En cuanto a las especies de fase acuosa, se estableció $n_{H_2O(aq)} = 3,34 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ siendo la densidad del agua pura y $n_{O_2(aq)} = K_h \cdot n_{O_2} = 1,74 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, considerando la ley de Henry. Para el resto de especies se estableció su densidad inicial en $n_{i0} = 1 \text{ m}^{-3}$.

El parámetro de la corriente, necesario para los términos de fuente debido a las especies generadas por impacto electrónico según (3.3.0.2), se estableció en 10 mA, acorde a las diagnósticas experimentales. Se consideró un radio para la cabeza del streamer $r_h = 0,8 \text{ mm}$ y un campo eléctrico máximo, alcanzado sobre su superficie, de $E_h = 140 \text{ kV/cm}$. Esto es compatible con un campo eléctrico reducido de unos 500 Td, lo cual es esperable para una descarga autosostenida en una atmósfera de aire [20]. El volumen del streamer

V_{str} considerado se obtuvo de multiplicar el área correspondiente a la cabeza del streamer por la distancia del sistema de electrodos DBD a E3, siendo $V_{str} = 4 \times 10^{-8} \text{ m}^3$.

Finalmente, se estableció el tiempo total de la descarga $t_f = 1 \text{ ms}$, siendo este el tiempo de vida media de las especies reactivas más lentas [104].

Evolución temporal de las densidades obtenidas mediante la simulación

En la Figura 4.2.5.2 se muestran las curvas de densidad de las principales especies en fase gaseosa y en fase acuosa en función del tiempo para el milisegundo de descarga simulado bajo las condiciones iniciales detalladas anteriormente.

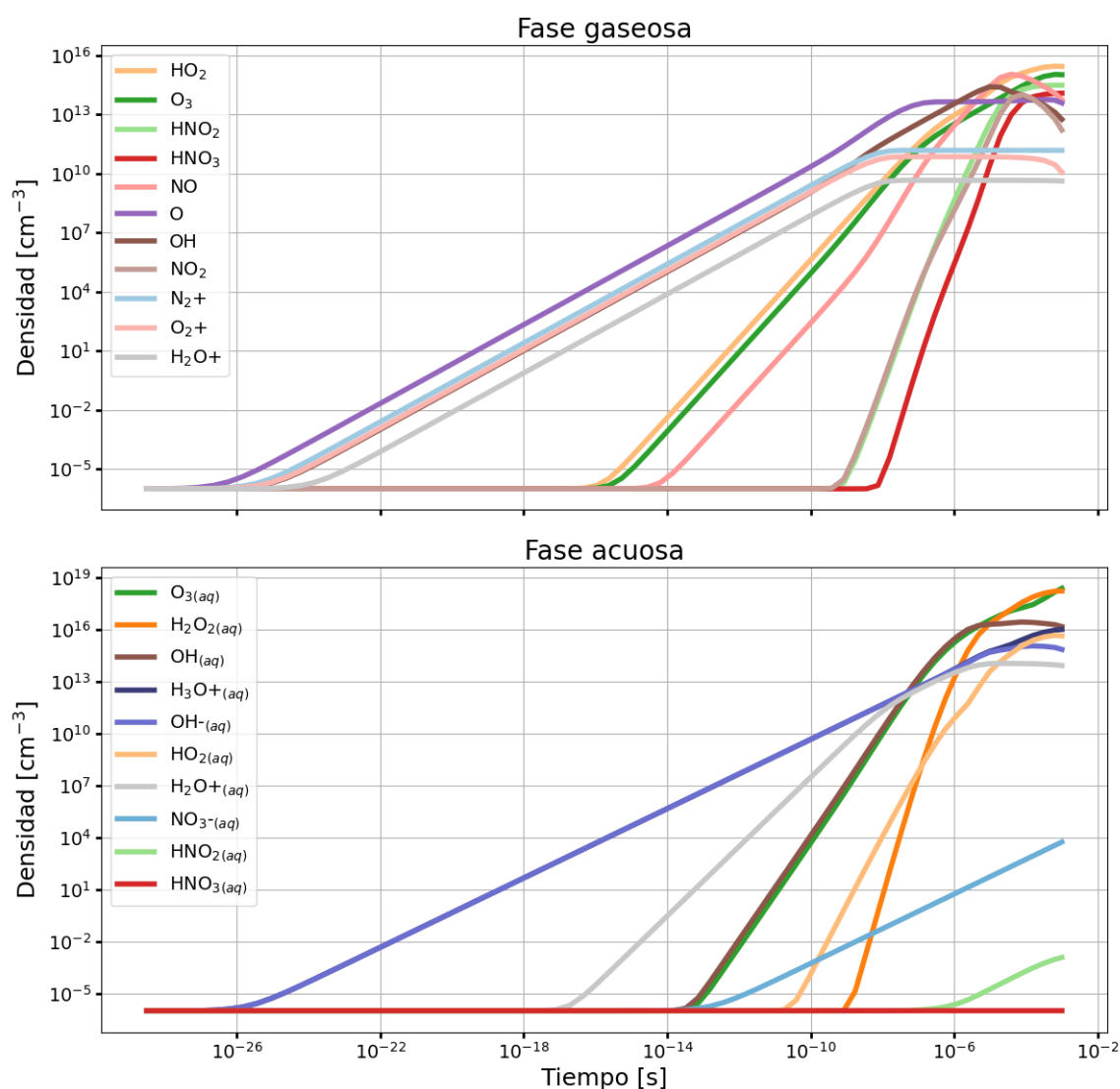


Figura 4.2.5.2: Curvas de evolución temporal simuladas para las principales especies en fase gaseosa y fase acuosa producidas en el RTA 1.

Observando las especies en fase gaseosa, en las etapas más tempranas de la descarga, puede observarse un aumento abrupto de aquellas especies **primarias** que son producidas en el plasma debido al impacto electrónico, tales como el oxígeno atómico o los diferentes iones como el H_2O^+ y el N_2^+ . Esto es esperable ya que el plasma provee los únicos términos de fuente de especies al inicio de la descarga. Una vez alcanzada una cantidad crítica de especies reactivas generadas por impacto electrónico, estas comienzan a reaccionar entre sí y con el gas circundante para dar paso a especies **secundarias** ($10^{-16} - 10^{-14}$ s). Por

ejemplo, puede verse que el ozono O_3 se dispara al alcanzarse una cantidad considerable de oxígeno atómico O . Es esperable que esto ocurra principalmente sostenido por la reacción (R62). Análogo a cómo ocurre con el resto de estas especies secundarias, al cabo de un tiempo la especie reactiva primaria que la produce alcanza un estado de equilibrio, donde la generación por impacto electrónico y la recombinación para dar paso a la especie secundaria se compensan.

Finalmente, al alcanzar el orden de los ns de la descarga, se observa la generación de un último grupo de especies **terciarias** producto de la reacción entre especies primarias y secundarias. Esto se refleja en la desaceleración (e incluso decrecimiento) de las especies secundarias como el NO o el O_3 . Dentro de este grupo de especies terciarias, se destaca la aparición de los llamados ácidos de nitrógeno HNO_x . Estos surgen como producto de reacciones como la (R114), que combina NO con OH para formar HNO_2 , o la (R138), que forma HNO_3 a partir de NO y HO_2 . Estos ácidos, al solvatare y entrar en fase acuosa, son los que explican principalmente el incremento en la acidez del agua tratada que se observa experimentalmente (ver sección 4.2.3).

Por su parte, en la fase acuosa se observa inicialmente, y sostenida durante casi toda la descarga, la generación del par hidronio $H_3O_{(aq)}^+$ y anión hidróxilo $OH_{(aq)}^-$ en iguales cantidades. Esto se promueve principalmente por las reacciones de autoionización del agua (R143) y (R145). Al llegar al μs de descarga, la cantidad de hidronios y aniones hidróxilos se desbalancea, aumentando la cantidad de los primeros por sobre los segundos. Esto indica una acidificación del agua tratada.

Es posible calcular el pH obtenido a partir de la concentración de hidronios en fase acuosa mediante la fórmula (4.2.3.1). Dicha concentración fue de 10^{16} cm^{-3} ($1,66 \times 10^{-5} \text{ M}$), obteniéndose un valor de pH de 4,78 mediante la simulación. Esto resulta consistente con lo obtenido experimentalmente en la sección 4.2.3. Si bien el valor simulado es ligeramente mayor que el experimental de 4,1, se debe tener en cuenta el hecho de que en el presente modelo no se consideraron procesos de acidificación del agua por disolución de CO_2 en forma de ácido carbónico, así como tampoco los procesos de generación de hidronios por fotoionización mediante luz UV que pueden jugar un rol apreciable en la baja del pH en el agua tratada por plasma [68], [105].

Resulta notable que la acidificación del agua se da al μs de la descarga, momento en el cual los ácidos de nitrógeno HNO_x aumentan abruptamente en la fase gaseosa. Es esperable que, por el contrario, en fase acuosa estos ácidos no aparezcan en esta forma ya que se degradan rápidamente en hidronios mediante las reacciones [R205](#) y [R203](#) dando paso a la disminución de pH del agua.

Por su parte, el ozono comienza a aparecer en fase acuosa principalmente como producto de la solvatación del ozono en fase gaseosa. Esto puede observarse dado el crecimiento del $\text{O}_{3(\text{aq})}$ poco después de que aumenta de manera considerable el O_3 .

El $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ aumenta de manera abrupta al momento en que sus principales precursores, el $\text{HO}_{2(\text{aq})}$ y el $\text{OH}_{(\text{aq})}$ comienzan a desacelerar. Esto es esperable dado que se consumen para dar paso a la formación de $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ principalmente mediante las reacciones [R168](#) y [R165](#).

En la Figura [4.2.5.3](#) se presenta la distribución final de especies generadas en fase gaseosa durante la simulación de la descarga.

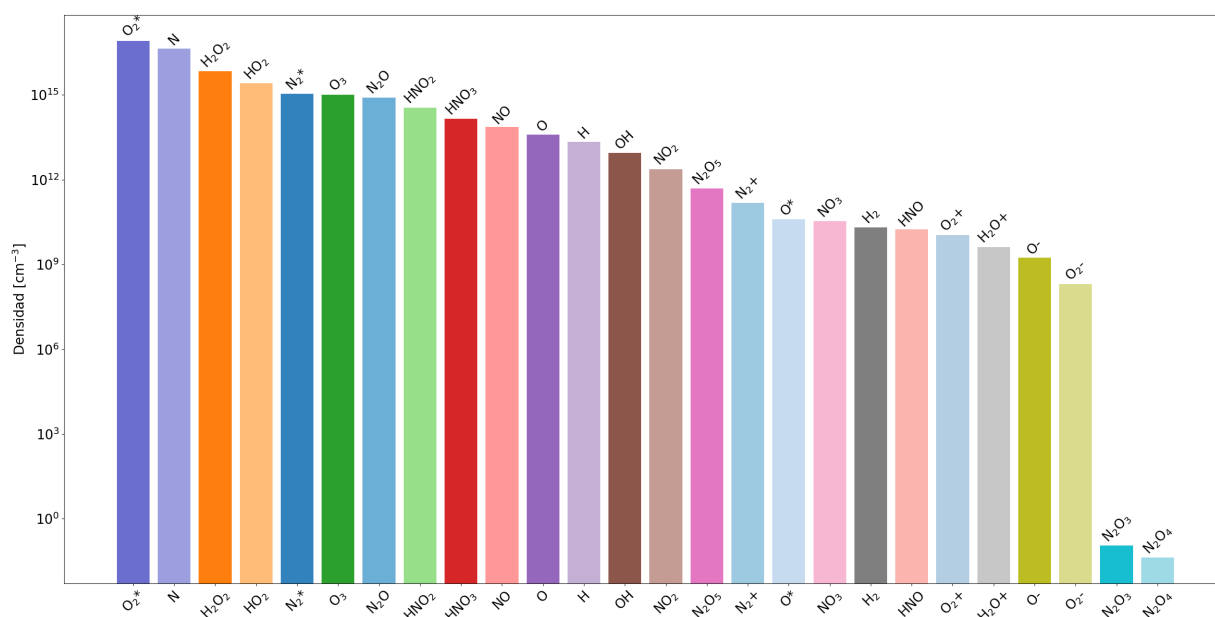


Figura 4.2.5.3: Distribución final de densidades para las especies producidas en el RTA en su fase gaseosa.

Puede observarse que las especies más abundantes son generalmente especies altamen-

te reactivas como el O_2^* o el N. Estas especies pertenecen al grupo de los RONS tal como es esperable en un NTP operado en aire ambiente, como se discutió en el capítulo 1 [106], [107]. Entre los RONS de oxígeno más conocidos presentes en la distribución final simulada, se encuentran el ozono O_3 , el superóxido O_2^- , el hidróxilo OH, el hidroperóxido HO_2 y el peróxido de hidrógeno H_2O_2 . Por otro lado, entre los RONS de nitrógeno más abundantes están el óxido nítrico NO, el dióxido de nitrógeno NO_2 y los ácidos de nitrógeno como el HNO_2 y HNO_3 .

Los RONS son los principales responsables de las reacciones de oxidación que ocurren en el agua tratada por plasma. Estos procesos son los más importantes a la hora de degradar compuestos orgánicos o inactivar microorganismos [105]. Por lo tanto, la aparición en abundancia de estas especies en la simulación es consistente con los resultados satisfactorios en la degradación de contaminantes mediante los RTA reportados en la sección 4.2.1.

En la Figura 4.2.5.4 se muestra la distribución final de las especies simuladas en fase acuosa.

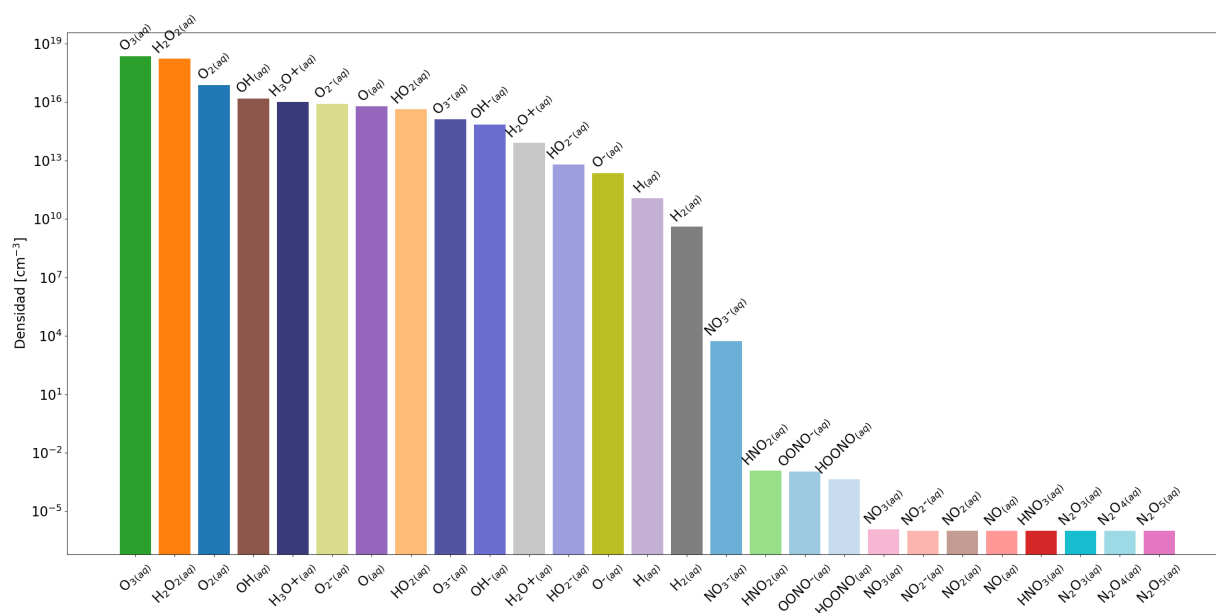


Figura 4.2.5.4: Distribución final de densidades para las especies producidas en el RTA en su fase acuosa.

Se observa una gran cantidad de RONS en fase acuosa como los iones e hidróxilos, entre otros. Esto es consistente con el aumento en el potencial de óxido-reducción del agua encontrado experimentalmente, reportado en la sección 4.2.3. Todas estas especies son altamente oxidantes e intervienen en la degradación de contaminantes en el agua.

En particular, se puede observar que el $O_{3(aq)}$ y el $H_2O_{2(aq)}$ son las dos especies más abundantes en el agua tratada. En los RTA resultan de gran interés el ozono y el peróxido de hidrógeno debido a su abundancia e importancia al tratar contaminantes. El peróxido de hidrógeno, conocido usualmente como agua oxigenada, es uno de los principales sub-productos del tratamiento de agua con plasma [106], [108]. En consecuencia, es esperable que una parte considerable del agua oxigenada generada en el agua pase a fase gaseosa (ley de Henry) lo que, junto con la generación de la misma en fase gaseosa debido a la humedad ambiente, explica la abundancia de esta especie en fase gaseosa.

En fase acuosa, el $H_2O_{2(aq)}$ es una de las especies de mayor tiempo de vida media, pudiendo durar días e incluso semanas en el agua tratada con plasma [106]. Tiene un rol muy importante como antimicrobiano, incrementando la permeabilidad de las membranas celulares para el ingreso de otras especies reactivas en el agua al interior de las células a destruir. Se encontró también que funciona como un componente activo en la aceleración de la germinación de semillas [109].

En cuanto al ozono, esta especie es extremadamente abundante durante la operación de descargas de NTP en aire ambiente, tal como se vio experimentalmente al operar el RTA 1 (ver sección 4.2.3). En la fase acuosa, el $O_{3(aq)}$ se produce principalmente por la solvatación del O_3 . El $O_{3(aq)}$ es una de las especies con mayor potencial de óxido-reducción entre los RONS. Esto le provee fuertes propiedades antimicrobianas y oxidantes [110].

La generación del ozono en la descarga se da mediante la reacción (R62) (apéndice). Esta reacción es principalmente importante en los NTP como el que se genera en los RTA, ya que la tasa decrece fuertemente con la temperatura [111]. La tasa k_{O_3} de la reacción (R62) en función de la temperatura T_g del gas viene dada por

$$k_{O_3} = 2,5 \times 10^{-35} \exp\left(\frac{970}{T_g}\right) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}. \quad (4.2.5.6)$$

Para la descarga generada en los RTA se consideró una temperatura de 300 K. Resulta notable que si la temperatura del plasma pasa de 300 K a 400 K la tasa de la reacción decrece casi a la mitad.

Por el contrario, la producción de NOx aumenta con la temperatura del gas [111]. Esto se evidencia, por ejemplo, en la tasa k_{NO_2} de la reacción R116

$$k_{\text{NO}_2} = 1,5 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{1300}{T_g}\right), \quad (4.2.5.7)$$

donde la temperatura del gas T_g es 300 K para la presente simulación. Esta reacción aniquila una molécula de ozono para dar paso al dióxido de nitrógeno. Debido a esto, se produce un efecto conocido como *envenenamiento de la descarga* donde, al aumentar la temperatura, los óxidos de nitrógeno impiden la producción de ozono casi por completo.

Este efecto, junto con las propiedades oxidantes del $\text{O}_{3(\text{aq})}$, destacan la importancia de utilizar plasma no térmico en los RTA con el objetivo de degradar contaminantes.

4.3. Análisis de Espectroscopía de Emisión para el RTG y los RTA

La espectroscopía de emisión es una técnica que permite estudiar la composición del plasma a partir de la radiación emitida por las especies que lo componen. Esta radiación proviene principalmente de los procesos de excitación de las partículas del plasma, tales como los átomos, iones y moléculas, por impacto electrónico. Esto lleva a los electrones de un estado relajado p a uno excitado q , que luego decae a un estado k de manera espontánea, generando una línea de emisión ε_{pk} [112].

La longitud de onda λ_0 de ε_{pk} viene dada por

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_p - E_k} \quad (4.3.0.1)$$

donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío y $E_{p,k}$ indica la energía de los estados p y k . Puede verse que, cuanto mayor sea la diferencia energética entre los estados p y k , menor será la longitud de onda de la línea de emisión.

Dada la probabilidad A_{pk} de que ocurra la transición, queda entonces determinado el coeficiente de emisión por unidad de ángulo sólido

$$\varepsilon_{pk} = A_{pk} n(p) \frac{hc}{4\pi\lambda_0}, \quad (4.3.0.2)$$

siendo $n(p)$ la densidad de población de electrones en el estado p . Esta población depende de las características del plasma tales como la energía media de los electrones T_e , la función de distribución de energía electrónica $f(E/N, \varepsilon)$ y la composición del gas.

Se puede normalizar el coeficiente de emisión para obtener finalmente la intensidad absoluta de emisión en fotones por $(\text{m}^3 \text{ s})^{-1}$

$$I_{pk} = A_{pk} n(p) . \quad (4.3.0.3)$$

Dado que las energías de las transiciones son características de cada átomo o molécula, λ_0 funciona como un identificador de las especies que componen el plasma. En la Figura [4.3.0.1](#), adaptada del trabajo de Fantz [\[112\]](#), se muestra a modo de ejemplo las transiciones posibles en un átomo de dos electrones (He) y en una molécula diatómica (H_2).

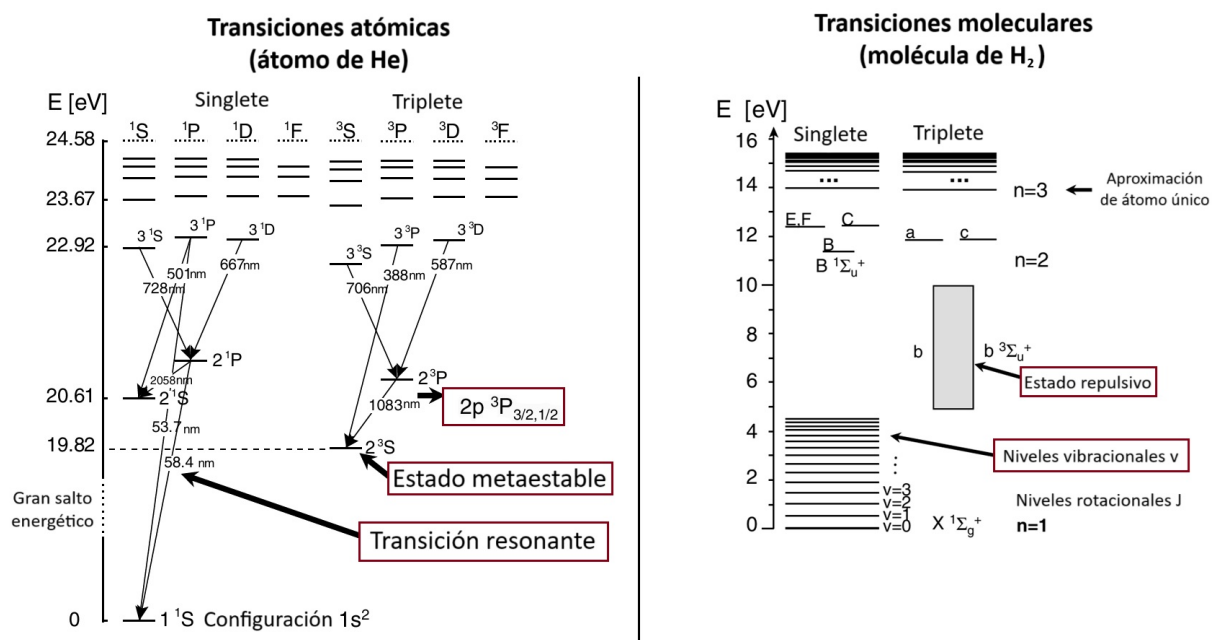


Figura 4.3.0.1: Transiciones electrónicas permitidas en un átomo de He que posee 2 electrones (izquierda) y en una molécula diatómica de H₂ (derecha). Figura adaptada del trabajo de Fantz [112].

En el caso de los átomos, los grados de libertad de las transiciones corresponden al nivel de energía n , al momento angular p y el spin s . Para las moléculas diatómicas, se considera la aproximación de átomo único, estableciendo un nivel de energía n de la molécula como un único sistema. Para el momento angular Λ y spin de la molécula Σ , se consideran las degeneraciones en proyección respecto al eje de la molécula (+ y -) y la paridad de la función de onda (g y u). A su vez, se añaden 2 grados de libertad extra, el vibracional v y los diferentes niveles rotacionales J .

Dada la escasa diferencia energética entre los niveles rotacionales de un mismo nivel vibracional, resulta necesario instrumentos con gran resolución en longitud de onda ($< 0,05$ nm) para poder resolver la estructura de dichas líneas [113]. Sin embargo, tienen una contribución importante al ancho de las líneas de emisión, cuya intensidad proviene principalmente del nivel vibracional v .

Para los estados moleculares, los niveles de energía son usualmente denotados con

letras del alfabeto latino en mayúsculas para el sistema singlete y en minúsculas para el triplete. El valor X se reserva para el estado fundamental.

Dado que las descargas de plasma no térmico en el RTG y los RTA ocurren en aire (o en N_2), es de esperar que las principales líneas de emisión correspondan a transiciones del N_2 y sus iones. En la Figura 4.3.0.2 se muestra el espectro de emisión obtenido al operar el RTA 1 tratando agua milli-Q, indicando las líneas correspondientes a diferentes transiciones moleculares del nitrógeno que se encuentran bien documentadas en la literatura para descargas de plasma no térmico en aire [113]-[115].

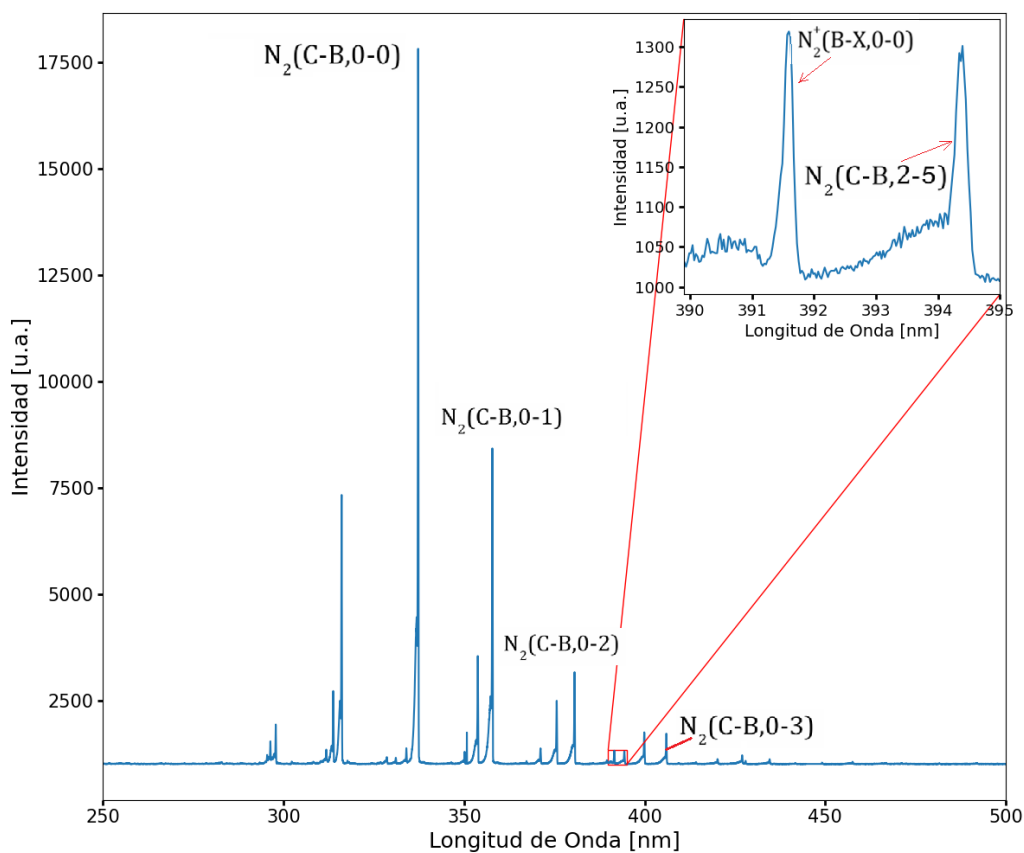


Figura 4.3.0.2: Espectro de emisión para el RTA 1 operado al tratar agua milli-Q.

En el espectro se indican las líneas correspondientes a la transición entre diferentes estados excitados del N_2 hacia el fundamental y una línea de emisión del N_2^+ . La notación utilizada para referenciar las líneas correspondientes a las transiciones de la molécula M

$$M(n_p - n_k, v_p - v_k), \quad (4.3.0.4)$$

tiene en cuenta el valor energético n y el valor vibracional v , del estado p (antes de la transición) y el estado k (luego de la transición). De esta manera, por ejemplo, a la transición $N_2(C^3\Pi_u, v=0) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v=0)$ le corresponde la notación $N_2(C-B,0-0)$.

Se puede ver que la línea de emisión más intensa corresponde a la $N_2(C-B,0-0)$, denominado usualmente Segundo Sistema Positivo del N_2 (SPS por sus siglas en inglés), por razones históricas. En las descargas en aire que presentan streamers, tal como ocurre en los RTA, el SPS suele comprender alrededor del 95 % de la intensidad de la luz emitida [113]. Por esta razón, predomina en el espectro y suele ser el más utilizado a la hora de realizar análisis de los parámetros del plasma.

4.3.1. Cálculo del campo eléctrico reducido en la cabeza de los streamers a partir del espectro de emisión

En general, el término de población $n(p)$ de la ecuación (4.3.0.3) depende de diversos parámetros del plasma, tales como la concentración de las especies que lo componen, su temperatura, entre otras.

Sin embargo, en plasmas donde los principales mecanismos de excitación de las moléculas y átomos corresponden al impacto electrónico, es posible simplificar la dependencia de $n(p)$ considerando únicamente la convolución entre la función de distribución de energía de los electrones (EEDF por sus siglas en inglés) $f(E/N, \varepsilon)$ y la sección eficaz de sus colisiones en el plasma $\sigma(\varepsilon)$ [112], [113], [116], [117]. Para realizar esta simplificación, resulta necesario que los procesos de excitación dominantes en las moléculas involucradas partan del estado fundamental. Este es, usualmente, el caso para los plasmas no térmicos operados en aire. Por su parte, la forma de la EEDF depende fuertemente del campo eléctrico reducido E/N . Luego, la ecuación (4.3.0.3) toma la forma

$$I_{pk}^M = A_{pk} n_M n_e \int_0^\infty f(E/N, \varepsilon) \sqrt{\varepsilon} \sigma_{pk}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4.3.1.1)$$

donde n_M y n_e son las densidades de la molécula M excitada y de los electrones, respectivamente. A este modelo para la población de los estados excitados $n(p)$ en plasmas con especies fuera del equilibrio termodinámico se lo denomina *modelo de corona*.

Puede observarse de la ecuación (4.3.1.1), que existe una fuerte dependencia en la intensidad de las líneas respecto al campo eléctrico reducido E/N . Una manera común de poder extraer información de las propiedades del plasma, como el E/N , es calcular el cociente entre líneas de emisión I_{pk}^1/I_{lm}^2 .

Si se escogen adecuadamente las líneas a comparar, es posible eliminar varias de las dependencias en (4.3.1.1) al calcular el cociente. En particular, si se utiliza la misma molécula M , además de perder la dependencia en n_e , se pierde también la dependencia en n_M .

Usualmente, en la literatura se ha estudiado el cociente entre el SPS (337,1 nm) y el $N_2^+(B-X,0-0)$ (391,4 nm), también conocido como el primer sistema negativo o FNS por sus siglas en inglés [113], [115], [118]. Las energías de umbral para que ocurran estas transiciones, de 11 eV y 18,7 eV, respectivamente, se encuentran bien diferenciadas. Esto provoca que el cociente $R_{391/337} \equiv I_{391}/I_{337}$ dependa fuertemente de la energía de los electrones y, en consecuencia, del campo eléctrico reducido.

Sin embargo, la relativa gran distancia en longitud de onda que separa a ambas líneas, pone en relevancia la sensibilidad $S(\lambda)$ del instrumental utilizado para medir.

Al medir líneas de emisión, la intensidad experimental I_{exp} se relaciona con la intensidad teórica mediante

$$I_{pk}^{exp} = S(\lambda)I_{pk} . \quad (4.3.1.2)$$

La función $S(\lambda)$ modifica la intensidad de la línea de emisión en función de su longitud de onda debido a efectos que dependen puramente del sistema óptico de medición [112].

En los trabajos de P. Paris y su grupo se menciona esta dificultad a la hora de establecer una relación empírica entre el cociente $R_{391/337}$ y el E/N , alegando discrepancias entre los diferentes valores reportados en la literatura [116], [117]. Si bien es posible conocer la función $S(\lambda)$ y convolucionarla con el espectro obtenido, esto funciona como una im-

portante fuente de error experimental. Por lo tanto, se propusieron obtener una relación empírica para el cociente entre otras dos líneas de emisión más cercanas entre sí: el FNS y el $N_2(C-B,2-5)$ (394,3 nm), que se pueden observar ampliados en la Figura 4.3.0.2.

Debido a que la diferencia entre longitudes de onda de las líneas es muy pequeña, se espera que la función $S(\lambda)$ varíe poco en el rango 391 nm - 395 nm, con lo cual su efecto puede ser despreciado.

Paris y su grupo derivaron la relación empírica para el cociente $R_{391/394}$ como

$$R_{391/394} = 46 \exp \left[-89(E/N)^{-0,5} \right]. \quad (4.3.1.3)$$

En su trabajo mencionan que los datos obtenidos tienen menos de un 10 % de dispersión respecto de la curva propuesta 117.

Se calculó el cociente $R_{391/394}$ para el RTA 1, calculando el área debajo de la curva del FNS y el $N_2(C-B,2-5)$ a partir del espectro mostrado en la Figura 4.3.0.2. Luego, se invirtió la relación (4.3.1.3), para obtener E/N en función de $R_{391/394}$. Se obtuvo un valor de campo reducido de $E/N = (488 \pm 25)$ Td. Considerando una densidad total del gas de $N = 2,69 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, se obtuvo finalmente $E_h = (131 \pm 7)$ kV/cm.

Este valor de campo eléctrico tan intenso es compatible con la presencia de streamers en la descarga, alcanzando el máximo de intensidad de campo eléctrico sobre su cabeza 20.

Se realizó el cálculo nuevamente sobre el espectro obtenido para el RTA 2 operando solo con agua milli-Q. Se obtuvo $E/N = (526 \pm 27)$ Td, lo que lleva a un $E_h = (141 \pm 7)$ kV/cm, valor consistente con el parámetro $E_{h\max}$ utilizado en la simulación detallada en la sección 4.2.5, de 140 kV/cm.

Por otro lado, se repitió el mismo proceso para el espectro obtenido al operar el RTG tratando la mezcla de 350 ppm de CO en una atmósfera de N_2 . Se obtuvo un valor de campo reducido de $E/N = (423 \pm 20)$ Td, indicando un $E_h = (114 \pm 5)$ kV/cm. Nuevamente, este valor resulta consistente con el parámetro de $E_{h\max} = 110$ kV/cm utilizado para el modelo, en este caso, descrito en la sección 4.1.3.

Capítulo 5

Discusiones Finales

Durante el trabajo realizado en la presente tesis, se diseñaron tres reactores trielectródicos. Uno para el tratamiento de gases contaminados (RTG) y dos para el tratamiento de aguas contaminadas (RTA 1 y 2). El RTG fue empleado en el tratamiento de CO en una atmósfera de N₂. Por su parte, el RTA 1 fue empleado en el tratamiento de agua contaminada con el herbicida 2,4-D y los antibióticos veterinarios OTC y LNC. El RTA 2 fue caracterizado en el tratamiento de agua contaminada con azul de metileno.

A lo largo de este trabajo se realizaron diferentes diagnósticas experimentales para caracterizar los reactores en su funcionamiento. Se estudió su eficiencia en la degradación de cada contaminante y su rendimiento energético. En este último aspecto se obtuvo una interesante conclusión. Se encontró que el diseño del RTG y el RTA 2, que permite aumentar la cantidad de plasma tratado por unidad de tiempo al añadir etapas de tratamiento en paralelo, resulta escalable. Se determinó que aumentar la cantidad de plasma tratado no disminuye el rendimiento energético del reactor, ya que la cantidad de contaminante degradado aumenta linealmente con la energía empleada en su degradación. Este resultado es prometedor en cuanto a la aplicación de estos reactores en escalas industriales.

El funcionamiento de los reactores fue contrastado con diferentes modelos teóricos que describen la producción de especies reactivas en su interior en función del campo eléctrico reducido. Se encontró una gran concordancia entre las predicciones de los modelos y los resultados experimentales. La eficiencia en la degradación de CO predicha por el modelo

para el RTG resultó comparable con la eficiencia experimental. El modelo además indicó un resultado esperable: el aporte a la eficiencia en la degradación de CO del canal de los streamers es despreciable respecto del aporte de su cabeza, cuyo campo eléctrico es mucho más intenso. Por su parte, el perfil de especies reactivas simuladas para el RTA 1 arrojó una concentración de H_3O^+ compatible con un valor de pH comparable al medido experimentalmente. En dicha simulación apareció el ozono como una de las principales especies generadas tanto en fase gaseosa como acuosa, hecho que se condice con la detección experimental de ozono en gran cantidad en la cámara del reactor.

La concordancia entre los resultados experimentales y los modelos teóricos permite concluir que la selección de reacciones químicas propuestas para los procesos de generación de especies reactivas en los reactores es adecuada. El parámetro de campo eléctrico en la cabeza de los streamers escogido en los modelos para cada configuración fue, a su vez, obtenido de manera experimental mediante el análisis de la espectrometría de emisión de las descargas, encontrando una buena concordancia entre ambos.

Como conclusión final, se puede destacar el diseño de los reactores trielectródicos. La geometría de baja complejidad de los sistemas de electrodos DBD simplifica el proceso de montaje y reproducibilidad. Estos son factores cruciales en cuanto a la escalabilidad de los reactores.

En particular, para el RTG, la principal ventaja radica en que el gas contaminado puede fluir fácilmente a través del reactor con baja impedancia y en un volumen mucho mayor que las DBD tradicionales. Aún así, los streamers generados en los sistemas de electrodos DBD, atraviesan su sección transversal debido al tercer electrodo polarizado con corriente continua, tratando todo el gas que atraviesa el reactor.

En los RTA el diseño permite que el agua fluya libremente sobre el canal formado por el tercer electrodo a tierra. El diseño optimizado del RTA 2 permite añadir fácilmente más sistemas de electrodos DBD para aumentar la cantidad de agua tratada por unidad de tiempo.

El sistema trielectródico resulta ser una novedosa y funcional solución al problema de la escasa región de plasma generada en las DBD tradicionales.

5.1. Publicaciones en Revistas Científicas Originadas a partir de esta Tesis

El trabajo de investigación realizado dio lugar a tres publicaciones principales, directamente relacionadas con los temas abordados en la presente tesis.

Respecto del estudio del RTG y su aplicación en la degradación de CO se publicó el trabajo “*Scalable non-thermal plasma trielectrode reactor: A theoretical and experimental study on carbon monoxide removal in a nitrogen atmosphere*” [57]. En este trabajo se reportan los valores de eficiencia y rendimiento energético alcanzados durante el tratamiento de CO con el RTG utilizando uno y dos sistemas de electrodos DBD. Se detalla el modelo teórico que predice la eficiencia y los subproductos detectados experimentalmente.

En cuanto al estudio del RTA 1 se publicaron los trabajos “*Trielectrode plasma reactor for water treatment*” y “*A Comprehensive Study of the Degradation of Veterinary Antibiotics by Non-Thermal Plasma: Computational, Experimental, and Biototoxicity Assessment*” en el marco de una colaboración activa con el grupo del Centro de Ingeniería en Medio Ambiente del ITBA [58], [59]. En el primero se reporta la eficiencia y el rendimiento energético en el tratamiento del herbicida 2,4-D mediante el RTA 1. Se detalla además el estudio del espectro de emisión de la descarga y la evaluación del campo eléctrico. Por otro lado, en el segundo trabajo se reporta la eficiencia en la degradación y rendimiento energético del RTA 1 en el tratamiento de soluciones de LNC y OTC en agua. Se presenta un modelo desarrollado por la Ingeniera Gema Díaz Bukvic, basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), que describe los mecanismos de ruptura de las moléculas del contaminante a partir de la acción de los radicales libres generados en el plasma. En el trabajo se reportó además una disminución de la toxicidad de las soluciones tras el tratamiento, determinada a partir del estudio de la germinación de semillas de lechuga.

Por último, un cuarto trabajo fue publicado como una derivación indirecta del trabajo desarrollado en esta tesis. En esta publicación titulada “*Comparative study of the reactive species in the effluent of two different plasma jet devices operated with air as working gas*” se reporta un estudio experimental y teórico de las especies reactivas generadas en el efluente de dos dispositivos diferentes de plasma-jet [119]. Las densidad de las especies

reactivas fue medida mediante Espectroscopía Infrarroja de absorción por Transformada de Fourier (FT-IR). Además, se obtuvo la distribución de densidades de las especies reactivas generadas en ambos dispositivos mediante un modelo que deriva del que se desarrolla en el capítulo 3 de la presente tesis. Se encontró una buena concordancia entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo en ambos dispositivos estudiados.

Apéndice

Tabla 5.1: Reacciones consideradas durante la simulación de la evolución de especies en el RTA 1 para la **fase gaseosa**. Las tasas de las reacciones fueron obtenidas principalmente del trabajo de Al-Abduly et. al. y, adicionalmente, del trabajo de Ansgar Schmidt-Bleker y la base de datos del NIST para cinética química [120]-[122].

Reacción	Tasa	Número
$\text{N}_2^* + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}_2$	$1,50 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R33)
$\text{N}_2^* + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO} + \text{N} + \text{N}_2$	$8,00 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R34)
$\text{N}_2^* + \text{O}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$7,80 \times 10^{-14} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R35)
$\text{N}_2^* + \text{N}_2^* \longrightarrow \text{N}_2^* + \text{N}_2$	$3,90 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R36)
$\text{N}_2^* + \text{N} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{N}$	$4,00 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R37)
$\text{N}_2^* + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2 + \text{O}$	$6,23 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R38)
$\text{N}_2^* + \text{N}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	$3,70 \times 10^{-16} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R39)
$\text{N}_2^* + \text{O}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2^*$	$1,29 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R40)
$\text{N}_2^* + \text{O} \longrightarrow \text{NO} + \text{N}$	$7,00 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R41)
$\text{N}_2^* + \text{O} \longrightarrow \text{O}^* + \text{N}_2$	$1,00 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R42)
$\text{N}_2^* + \text{O}_2^* \longrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}_2$	$2,00 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R43)
$\text{O}_2^* + \text{O}_3 \longrightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$4,02 \times 10^{-15} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R44)
$\text{O}_2^* + \text{N}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	$1,54 \times 10^{-18} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R45)
$\text{O}_2^* + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3 + \text{O}$	$3,00 \times 10^{-21} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R46)
$\text{O}_2^* + \text{O}_2^* \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,39 \times 10^{-17} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R47)
$\text{O}_2^* + \text{M} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$1,54 \times 10^{-30} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R48)

Tabla 5.1 – continuación

Reacción	Tasa	Número
$\text{N} + \text{OH} \longrightarrow \text{NO} + \text{H}$	$5,04 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R49)
$\text{N} + \text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{NO} + \text{M}$	$1,00 \times 10^{-38} [\text{cm}^6 \text{s}^{-1}]$	(R50)
$\text{N} + \text{NO} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$2,89 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R51)
$\text{N} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}$	$9,22 \times 10^{-17} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R52)
$\text{N} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$2,00 \times 10^{-16} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R53)
$\text{N} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{O}$	$9,10 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R54)
$\text{N} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$2,30 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R55)
$\text{N} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$1,21 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R56)
$\text{N} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$6,06 \times 10^{-19} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R57)
$\text{N} + \text{HNO} \longrightarrow \text{H} + \text{N}_2\text{O}$	$1,44 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R58)
$\text{N} + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$2,24 \times 10^{-18} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R59)
$\text{N} + \text{N} + \text{N} \longrightarrow \text{N} + \text{N}_2$	$6,37 \times 10^{-37} [\text{cm}^6 \text{s}^{-1}]$	(R60)
$\text{O} + \text{NO} + \text{M} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$8,93 \times 10^{-38} [\text{cm}^6 \text{s}^{-1}]$	(R61)
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$5,60 \times 10^{-40} [\text{cm}^6 \text{s}^{-1}]$	(R62)
$\text{O} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$1,49 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R63)
$\text{O} + \text{OH} \longrightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$3,32 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R64)
$\text{O} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,34 \times 10^{-15} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R65)
$\text{O} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$1,04 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R66)
$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$	$9,00 \times 10^{-38} [\text{cm}^6 \text{s}^{-1}]$	(R67)
$\text{O} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$1,70 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R68)
$\text{O} + \text{HNO} \longrightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$5,99 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R69)
$\text{O} + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$9,08 \times 10^{-16} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R70)
$\text{O}^* + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$4,40 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R71)
$\text{O} + \text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{O}_2^* + \text{M}$	$6,93 \times 10^{-41} [\text{cm}^6 \text{s}^{-1}]$	(R72)
$\text{O}^* + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$8,00 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R73)
$\text{O}^* + \text{O} \longrightarrow \text{O} + \text{O}$	$8,00 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R74)
$\text{O}^* + \text{O}_2^* \longrightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$1,00 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R75)

Tabla 5.1 – continuación

Reacción	Tasa	Número
$O^* + O_2 \longrightarrow O + O_2^*$	$1,00 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R76)
$O^* + O_3 \longrightarrow O + O + O_2$	$1,20 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R77)
$O^* + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$	$1,20 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R78)
$O^* + N_2 \longrightarrow O + N_2$	$2,57 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R79)
$O^* + N_2 + M \longrightarrow N_2O + M$	$3,49 \times 10^{-43} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R80)
$O^* + N_2O \longrightarrow NO + NO$	$7,20 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R81)
$O^* + NO \longrightarrow O + NO$	$4,00 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R82)
$O^* + NO_2 \longrightarrow O_2 + NO$	$1,40 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R83)
$O^* + H_2O \longrightarrow OH + OH$	$2,20 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R84)
$O^* + M \longrightarrow O + M$	$5,00 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R85)
$H + HNO_2 \longrightarrow NO_2 + H_2$	$8,81 \times 10^{-23} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R86)
$H + HNO_3 \longrightarrow NO_2 + H_2O$	$3,78 \times 10^{-25} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R87)
$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$	$5,77 \times 10^{-38} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R88)
$H + O_3 \longrightarrow OH + O_2$	$2,92 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R89)
$H + H + M \longrightarrow H_2 + M$	$6,00 \times 10^{-39} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R90)
$H + OH + M \longrightarrow H_2O + M$	$2,03 \times 10^{-46} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R91)
$H + NO_2 \longrightarrow OH + NO$	$1,29 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R92)
$H + NO_3 \longrightarrow OH + NO_2$	$4,76 \times 10^{-17} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R93)
$H + H_2O_2 \longrightarrow OH + H_2O$	$4,19 \times 10^{-20} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R94)
$H + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + H_2$	$4,97 \times 10^{-21} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R95)
$H + HO_2 \longrightarrow H_2 + O_2$	$5,60 \times 10^{-18} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R96)
$H + HO_2 \longrightarrow O + H_2O$	$2,40 \times 10^{-18} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R97)
$H + HO_2 \longrightarrow OH + OH$	$1,77 \times 10^{-17} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R98)
$H + HNO \longrightarrow NO + H_2$	$5,67 \times 10^{-18} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R99)
$H + NO + M \longrightarrow HNO + M$	$3,75 \times 10^{-38} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R100)
$OH + HO_2 \longrightarrow H_2O + O_2$	$1,10 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R101)
$OH + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2$	$6,78 \times 10^{-14} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R102)

Tabla 5.1 – continuación

Reacción	Tasa	Número
$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$2,60 \times 10^{-36} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R103)
$\text{OH} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$2,00 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R104)
$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$6,86 \times 10^{-37} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R105)
$\text{OH} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,31 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R106)
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1,70 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R107)
$\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$5,51 \times 10^{-21} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R108)
$\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1,65 \times 10^{-18} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R109)
$\text{OH} + \text{HNO} \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,51 \times 10^{-17} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R110)
$\text{OH} + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,42 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R111)
$\text{OH} + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{N}_2$	$3,69 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R112)
$\text{OH} + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO} + \text{NO}$	$3,80 \times 10^{-17} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R113)
$\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	$7,40 \times 10^{-37} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R114)
$\text{NO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$8,36 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R115)
$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2,37 \times 10^{-14} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R116)
$\text{NO} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$1,70 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R117)
$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{M}$	$3,09 \times 10^{-52} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R118)
$\text{NO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{HNO}$	$1,18 \times 10^{-20} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R119)
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$	$1,11 \times 10^{-15} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R120)
$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \text{M}$	$1,17 \times 10^{-51} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R121)
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$2,74 \times 10^{-36} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R122)
$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{O}_2$	$4,00 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R123)
$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	$9,20 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R124)
$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2,27 \times 10^{-16} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R125)
$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$3,41 \times 10^{-17} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R126)
$\text{O}_3 + \text{M} \longrightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$	$1,23 \times 10^{-32} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R127)
$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,89 \times 10^{-21} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R128)
$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{M} \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{M}$	$1,62 \times 10^{-20} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R129)

Tabla 5.1 – continuación

Reacción	Tasa	Número
$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{M} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$7,39 \times 10^{-21} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R130)
$\text{HNO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$1,70 \times 10^{-15} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R131)
$\text{HNO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{HO}_2$	$3,30 \times 10^{-14} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R132)
$\text{HNO} + \text{HNO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$6,76 \times 10^{-24} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R133)
$\text{HNO}_2 + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \times 10^{-26} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R134)
$\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,60 \times 10^{-23} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R135)
$\text{HNO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	$5,00 \times 10^{-19} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R136)
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$	$4,98 \times 10^{-38} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R137)
$\text{HO}_2 + \text{NO} + \text{M} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$1,40 \times 10^{-39} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	(R138)
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$3,29 \times 10^{-27} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R139)

Tabla 5.2: Reacciones consideradas durante la simulación de la evolución de especies en el RTA 1 para la **fase acuosa**. Las tasas de las reacciones fueron obtenidas principalmente del trabajo de Tian y Kushner y, adicionalmente, de la base de datos del NIST para la cinética química de soluciones [68], [123].

Reacción	Tasa	Número
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + \text{NO}_{3(\text{aq})} \longrightarrow \text{HO}_{2(\text{aq})} + \text{NO}_{3-(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$	$1,18 \times 10^{-14} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R140)
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + \text{O}_{3(\text{aq})} \longrightarrow \text{O}_{2(\text{aq})} + \text{OH}_{(\text{aq})} + \text{HO}_{2(\text{aq})}$	$1,08 \times 10^{-23} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R141)
$\text{O}_{-(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	$1,66 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R142)
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{OH}_{-(\text{aq})}$	$4,15 \times 10^{-26} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R143)
$\text{HO}_{2(\text{aq})} + \text{HO}_{2(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{aq})}$	$1,38 \times 10^{-15} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R144)
$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{OH}_{-(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	$2,32 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R145)
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + \text{OH}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{O}_{2-(\text{aq})}$	$4,48 \times 10^{-14} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R146)
$\text{e}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_{(\text{aq})} + \text{OH}_{-(\text{aq})}$	$3,16 \times 10^{-20} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R147)
$\text{e}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}^+ \longrightarrow \text{H}_{(\text{aq})} + \text{OH}_{(\text{aq})}$	$9,96 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R148)
$\text{e}_{(\text{aq})} + \text{e}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_{2(\text{aq})} + \text{OH}_{-(\text{aq})} + \text{OH}_{-(\text{aq})}$	$1,66 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R149)

Tabla 5.2 – continuación

Reacción	Tasa	Número
$e_{(aq)} + H_{(aq)} \longrightarrow H_{2(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$	$4,15 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R150)
$e_{(aq)} + OH_{(aq)} \longrightarrow OH^{-}_{(aq)}$	$4,98 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R151)
$e_{(aq)} + O^{-}_{(aq)} \longrightarrow OH^{-}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$	$3,65 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R152)
$e_{(aq)} + H_3O_{(aq)}^{+} \longrightarrow H_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$	$3,82 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R153)
$e_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} \longrightarrow OH_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$	$1,83 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R154)
$e_{(aq)} + HO_2^{-}_{(aq)} \longrightarrow OH_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$	$5,81 \times 10^{-12} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R155)
$e_{(aq)} + O_{2(aq)} \longrightarrow O_2^{-}_{(aq)}$	$3,16 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R156)
$e_{(aq)} + O_{(aq)} \longrightarrow O^{-}_{(aq)}$	$3,16 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R157)
$H_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \longrightarrow H_{2(aq)} + OH_{(aq)}$	$1,66 \times 10^{-20} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R158)
$H_{(aq)} + H_{(aq)} \longrightarrow H_{2(aq)}$	$1,25 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R159)
$H_{(aq)} + OH_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(aq)}$	$1,16 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R160)
$H_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} \longrightarrow e_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$	$3,65 \times 10^{-14} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R161)
$H_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} \longrightarrow OH_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$	$1,49 \times 10^{-13} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R162)
$H_{2(aq)} + H_2O_{2(aq)} \longrightarrow H_{(aq)} + OH_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$	$9,96 \times 10^{-15} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R163)
$H_{(aq)} + O_{2(aq)} \longrightarrow HO_2_{(aq)}$	$3,49 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R164)
$H_{(aq)} + HO_2_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{2(aq)}$	$1,66 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R165)
$O_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \longrightarrow OH_{(aq)} + OH_{(aq)}$	$2,16 \times 10^{-17} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R166)
$O_{(aq)} + O_{2(aq)} \longrightarrow O_{3(aq)}$	$4,98 \times 10^{-12} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R167)
$OH_{(aq)} + OH_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{2(aq)}$	$9,13 \times 10^{-12} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R168)
$OH_{(aq)} + O^{-}_{(aq)} \longrightarrow HO_2^{-}_{(aq)}$	$3,32 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R169)
$OH_{(aq)} + H_{2(aq)} \longrightarrow H_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$	$6,97 \times 10^{-14} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R170)
$OH_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} \longrightarrow O^{-}_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$	$2,16 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R171)
$OH_{(aq)} + HO_2_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(aq)} + O_{2(aq)}$	$9,96 \times 10^{-12} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R172)
$OH_{(aq)} + O_2^{-}_{(aq)} \longrightarrow OH^{-}_{(aq)} + O_{2(aq)}$	$1,33 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R173)
$OH^{-}_{(aq)} + O_{3(aq)} \longrightarrow O_{2(aq)} + HO_2^{-}_{(aq)}$	$1,16 \times 10^{-19} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R174)
$O^{-}_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \longrightarrow OH^{-}_{(aq)} + OH_{(aq)}$	$2,99 \times 10^{-15} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R175)
$O^{-}_{(aq)} + H_{2(aq)} \longrightarrow OH^{-}_{(aq)} + H_{(aq)}$	$1,33 \times 10^{-13} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$	(R176)

Tabla 5.2 – continuación

Reacción	Tasa	Número
$\text{O}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \longrightarrow \text{O}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	$8,30 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R177)
$\text{O}^-_{(\text{aq})} + \text{HO}_2^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{O}_2^-_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$6,64 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R178)
$\text{O}^-_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{aq})} \longrightarrow \text{O}_3^-_{(\text{aq})}$	$5,98 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R179)
$\text{O}^-_{(\text{aq})} + \text{O}_2^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{OH}^-_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{aq})}$	$9,96 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R180)
$\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{HO}_2_{(\text{aq})}$	$4,48 \times 10^{-14} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R181)
$\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{HO}_2^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{OH}^-_{(\text{aq})} + \text{HO}_2_{(\text{aq})}$	$1,25 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R182)
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{OH}_{(\text{aq})}$	$9,96 \times 10^{-18} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R183)
$\text{OH} + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{OH}^-_{(\text{aq})} + \text{NO}_{2(\text{aq})}$	$1,66 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R184)
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{OONO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	$7,47 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R185)
$\text{H}_{(\text{aq})} + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{OH}^-_{(\text{aq})} + \text{NO}_{(\text{aq})}$	$1,99 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R186)
$\text{O}^-_{(\text{aq})} + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{OH}^-_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} + \text{NO}_{2(\text{aq})}$	$5,98 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R187)
$\text{NO}_{(\text{aq})} + \text{NO}_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{aq})} \longrightarrow \text{NO}_{2(\text{aq})} + \text{NO}_{2(\text{aq})}$	$6,34 \times 10^{-42} [\text{cm}^6 \text{s}^{-1}]$	(R188)
$\text{NO}_{(\text{aq})} + \text{NO}_{2(\text{aq})} \longrightarrow \text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{HNO}_{2(\text{aq})}$	$3,32 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R189)
$\text{H}_{(\text{aq})} + \text{HNO}_{2(\text{aq})} \longrightarrow \text{NO}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	$7,47 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R190)
$\text{NO}_{(\text{aq})} + \text{OH}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{HNO}_{2(\text{aq})}$	$3,32 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R191)
$\text{NO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{HNO}_{2(\text{aq})}$	$1,66 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R192)
$\text{NO}_3_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{OH}_{(\text{aq})}$	$1,36 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R193)
$\text{HNO}_3_{(\text{aq})} + \text{OH}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{NO}_3_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	$1,99 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R194)
$\text{NO}_{(\text{aq})} + \text{HO}_2_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{HNO}_3_{(\text{aq})}$	$1,33 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R195)
$\text{NO}_{2(\text{aq})} + \text{OH}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{HNO}_3_{(\text{aq})}$	$4,98 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R196)
$\text{O}_2^-_{(\text{aq})} + \text{NO}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$	$2,66 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R197)
$\text{NO}_{(\text{aq})} + \text{HO}_2_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{HOONO}_{(\text{aq})}$	$5,31 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R198)
$\text{NO}_{2(\text{aq})} + \text{OH}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{HOONO}_{(\text{aq})}$	$1,99 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R199)
$\text{O}_2^-_{(\text{aq})} + \text{NO}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{OONO}^-_{(\text{aq})}$	$1,10 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R200)
$\text{HO}_2_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{O}_2^-_{(\text{aq})}$	$3,32 \times 10^{-18} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R201)
$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{O}_2^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{HO}_2_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	$9,96 \times 10^{-20} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R202)
$\text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$	$2,99 \times 10^{-20} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	(R203)

Tabla 5.2 – continuación

Reacción	Tasa	Número
$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_{2-}{}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	$2,99 \times 10^{-21} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R204)
$\text{HNO}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_{3-}{}_{(\text{aq})}$	$1,66 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R205)
$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_{3-}{}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{HNO}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	$3,32 \times 10^{-19} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R206)
$\text{N}_2\text{O}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{HNO}_{2(\text{aq})}$	$1,83 \times 10^{-17} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R207)
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{HNO}_{3(\text{aq})}$	$1,33 \times 10^{-18} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R208)
$\text{N}_2\text{O}_{5(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{HNO}_{3(\text{aq})} + \text{HNO}_{3(\text{aq})}$	$1,99 \times 10^{-21} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R209)
$\text{NO}_{2(\text{aq})} + \text{NO}_{2(\text{aq})} \longrightarrow \text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_{3-}{}_{(\text{aq})}$	$2,49 \times 10^{-13} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R210)
$\text{NO}_{2(\text{aq})} + \text{NO}_{2(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_{2-}{}_{(\text{aq})} + \text{NO}_{3-}{}_{(\text{aq})}$	$8,30 \times 10^{-14} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	(R211)

Agradecimientos

Al encontrarme escribiendo esta sección, me encuentro atravesado por muchas emociones, algunas de las cuales son contradictorias entre sí. Felicidad, nostalgia, satisfacción... cansancio. Todas son el fruto esperable de haber terminado un trabajo que demandó gran parte de mi tiempo durante varios años. Pero, aún cuando muchas veces resulta difícil introducir un sentimiento más en un corazón abarrotado, siempre resulta reconfortante no perder de vista el sentirse agradecido.

El agradecimiento tiene para mí más de una función. Principalmente es un acto de reciprocidad. Es un gesto con el que uno pone en valor la acción de otra persona que nos pudo haber ayudado o simplemente preocuparse por nosotros. Pero no creo que el agradecimiento se limite únicamente a un acto externo. Agradecer también sirve a uno mismo. Nos permite ser conscientes de que uno no puede solo en la vida. Que para lograr algo siempre, de forma directa o indirecta, se requiere de la acción de otras personas. Agradecer nos recuerda ante todo la premisa básica de la vida en sociedad: no estamos solos. Por eso, y siendo plenamente consciente de que esta tesis no es únicamente fruto de mi esfuerzo personal (y vaya que requirió un gran esfuerzo), quiero aprovechar para agradecer.

En primer lugar, quiero agradecer a quien esté leyendo esto. El tiempo y la atención son recursos muy valiosos en los tiempos que corren, y realmente aprecio que los hayan dedicado a conocer un poco del trabajo que he realizado durante todos estos años.

En segundo lugar, quiero agradecerle a todos los que, desde su lugar, hicieron posible que hoy pueda estar terminando mi doctorado. Especialmente, a Diana y a Fernando.

Ellos me guiaron no solo en mi formación académica, sino en la personal. Siempre fueron un gran apoyo emocional en cada dificultad que me encontré durante estos años. Me dieron fuerzas para continuar a pesar de las crisis y la incertidumbre. Con su cariño y dedicación me permitieron hoy estar optando por un título de Doctor en una de las universidades más prestigiosas del continente.

A mis compañeros del laboratorio que siempre estuvieron para darme una mano. Jorge y Nico que siempre me salvaron cuando necesité ayuda técnica. Adri, Ariel, Maga y Quinti que con sus conversaciones me han ayudado a destrabar algún problema o me guiaron en la docencia. Con todos tengo recuerdos muy lindos de charlas de café y risas. A Gema que me acompañó en gran parte del doctorado con nuestras interminables horas de medición. Rogando que el reactor no se pusiera caprichoso por la humedad o la temperatura del día y nos hiciera tardar más. Con las charlas sobre música, series y de todo un poco, las tardes de trabajo se hacían muy amenas.

A mis amigos que hice en esta Facultad. Especialmente a Lucio y Charly, con los que compartí mi doctorado desde el inicio. Ellos conocen bien lo que significa esta experiencia y con amigos siempre todo camino se transita mejor.

Y por último, pero por nada en el mundo menos importante, a mi familia. A mi madre que desde que era un niño cultivó mi curiosidad y ganas de conocer. La que se siente orgullosa de cada logro que tuve, a veces sin darse cuenta de que son de ella también. Porque nada de lo que hice podría haber hecho sin su apoyo y cariño.

A mi hermano que siempre estuvo y está ahí cuando lo necesito. El vínculo que nos une es más que solo sanguíneo y continuará para toda la vida.

A mi padre que siempre me contagió su curiosidad. Siempre disfruta de escuchar mis respuestas a las preguntas cotidianas que se hace sobre la naturaleza. Es en la capacidad de responder esas preguntas donde muchas veces encuentro satisfacción por la carrera que escogí.

A mi abuela y mi primo, que aunque ya no están físicamente, son parte de mi identidad y los llevo conmigo en todo lo que hago. Primo, no soy un ingeniero de la NASA como vos

decías, pero sé que estabas orgulloso de mi carrera y mis logros. Los extraño y siempre los llevaré en mis recuerdos.

Y, como no podía ser de otra manera, a Gabriela. A mi compañera de vida. La persona que realmente tuvo que soportar mis tristezas, mis malhumores, y me dio la energía que necesité para llegar hasta acá. Sin ella este trabajo no habría sido posible. En ella siempre encontré un lugar donde descansar. Agradecerle es poco, no solo por su apoyo y amor incondicional, sino por darme la posibilidad de empezar nuestra propia familia juntos.

A mi futuro hijo o hija. Por darme la motivación de seguir cuando no encontré ninguna más. Espero que disfrutes mucho la vida e intentaré hacer todo lo posible por que seas feliz. Ojalá que todo este esfuerzo tenga el fruto de que algún día puedas decirle a tus amiguitos con orgullo “Mi papá es Doctor en Física”.

Bibliografía

- [1] X. Li, X. Shen, W. Jiang, Y. Xi y S. Li, «Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies,» *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 278, pág. 116 420, 2024.
- [2] I. Manisalidis, E. Stavropoulou, A. Stavropoulos y E. Bezirtzoglou, «Environmental and health impacts of air pollution: a review,» *Frontiers in public health*, vol. 8, pág. 14, 2020.
- [3] WHO, *Air pollution*, <http://www.who.int/airpollution/en/>, retrieved on October 5, 2019, 2019.
- [4] L. Salami y L. T. Popoola, «A comprehensive review of atmospheric air pollutants assessment around landfill sites,» *Air, Soil and Water Research*, vol. 16, pág. 11 786 221 221 145 379, 2023.
- [5] T.-M. Chen, W. G. Kuschner, J. Gokhale y S. Shofer, «Outdoor air pollution: nitrogen dioxide, sulfur dioxide, and carbon monoxide health effects,» *The American journal of the medical sciences*, vol. 333, n.º 4, págs. 249-256, 2007.
- [6] J. S. Daniel y S. Solomon, «On the climate forcing of carbon monoxide,» *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 103, n.º D11, págs. 13 249-13 260, 1998.
- [7] A. K. Dwivedi, «Researches in water pollution: A review,» *International Research Journal of Natural and Applied Sciences*, vol. 4, n.º 1, págs. 118-142, 2017.
- [8] I. Zahoor y A. Mushtaq, «Water pollution from agricultural activities: A critical global review,» *Int. J. Chem. Biochem. Sci*, vol. 23, n.º 1, págs. 164-176, 2023.

- [9] S. M. Rad, A. K. Ray y S. Barghi, «Water pollution and agriculture pesticide,» *Clean Technologies*, vol. 4, n.º 4, págs. 1088-1102, 2022.
- [10] R. Kole, H. Banerjee y A. Bhattacharyya, «Monitoring of market fish samples for Endosulfan and Hexachlorocyclohexane residues in and around Calcutta.,» *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, vol. 67, n.º 4, 2001.
- [11] M. W. Aktar, D. Sengupta y A. Chowdhury, «Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards,» *Interdisciplinary toxicology*, vol. 2, n.º 1, pág. 1, 2009.
- [12] T. M. Mac Loughlin, M. L. Peluso y D. J. Marino, «Evaluation of pesticide pollution in the Gualaguay Basin: An extensive agriculture area in Argentina,» *Science of the Total Environment*, vol. 851, pág. 158 142, 2022.
- [13] D. Abdollahdokht, G. Asadikaram, M. Abolhassani, H. Pourghadamyari, M. Abbasi-Jorjandi, S. Faramarz y M. H. Nematollahi, «Pesticide exposure and related health problems among farmworkers' children: a case-control study in southeast Iran,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, n.º 40, págs. 57 216-57 231, 2021.
- [14] L. Wöhler, R. J. Hogeboom, M. Berger y M. S. Krol, «Water pollution from pharmaceutical use in livestock farming: Assessing differences between livestock types and production systems,» *Integrated environmental assessment and management*, vol. 19, n.º 6, págs. 1495-1509, 2023.
- [15] B. Berendsen, J. Lahr, C. Nibbeling, L. Jansen, I. Bongers, E. Wipfler y M. Van de Schans, «The persistence of a broad range of antibiotics during calve, pig and broiler manure storage,» *Chemosphere*, vol. 204, págs. 267-276, 2018.
- [16] A. Fridman, *Plasma chemistry*. Cambridge university press, 2008.
- [17] I. Langmuir, «Oscillations in ionized gases,» *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 14, n.º 8, págs. 627-637, 1928.
- [18] C. Gallo, «Coronas and gas discharges in electrophotography: A review,» *IEEE Transactions on Industry Applications*, n.º 6, págs. 739-748, 2007.

- [19] R. Hodges, R. Varney y J. Riley, «Probability of electrical breakdown: Evidence for a transition between the Townsend and streamer breakdown mechanisms,» *Physical Review A*, vol. 31, n.º 4, pág. 2610, 1985.
- [20] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*. Berlin: Springer, 1991.
- [21] F. Massines, N. Ghérardi, N. Naudé y P. Ségur, «Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges,» *The European Physical Journal-Applied Physics*, vol. 47, n.º 2, pág. 22 805, 2009.
- [22] K. Ollegott, P. Wirth, C. Oberste-Beulmann, P. Awakowicz y M. Muhler, «Fundamental properties and applications of dielectric barrier discharges in plasma-catalytic processes at atmospheric pressure,» *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 92, n.º 10, págs. 1542-1558, 2020.
- [23] M. Magureanu, D. Piroi, N. Mandache, V. David, A. Medvedovici, C. Bradu y V. Parvulescu, «Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment,» *Water research*, vol. 45, n.º 11, págs. 3407-3416, 2011.
- [24] P. K. Pandis, C. Kalogirou, E. Kanellou, C. Vaitsis, M. G. Savvidou, G. Sourkouni, A. A. Zorpas y C. Argirusis, «Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review,» *ChemEngineering*, vol. 6, n.º 1, pág. 8, 2022.
- [25] J. O. Adeyemi, T. Ajiboye y D. C. Onwudiwe, «Mineralization of antibiotics in wastewater via photocatalysis,» *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 232, n.º 5, pág. 219, 2021.
- [26] Y. Shi, J. Chen, S. Xiao, Y. Zhang y X. Zhou, «Revisiting the Mineralization of Organic Contaminants in Advanced Oxidation Processes,» *ACS ES&T Water*, vol. 3, n.º 11, págs. 3449-3451, 2023.
- [27] 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,» *Applied Sciences*, vol. 11, n.º 8, pág. 3372, 2021.

- [28] S. Mujovic, «The plasma water reactor: A geometric approach to scaling electric discharges for water treatment,» Tesis doct., University of Michigan, 2019.
- [29] B. Ghimire, E. J. Szili, P. Lamichhane, R. D. Short, J. S. Lim, P. Attri, K. Masur, K.-D. Weltmann, S.-H. Hong y E. H. Choi, «The role of UV photolysis and molecular transport in the generation of reactive species in a tissue model with a cold atmospheric pressure plasma jet,» *Applied Physics Letters*, vol. 114, n.º 9, 2019.
- [30] P. Lamichhane, R. Paneru, L. N. Nguyen, J. S. Lim, P. Bhartiya, B. C. Adhikari, S. Mumtaz y E. H. Choi, «Plasma-assisted nitrogen fixation in water with various metals,» *Reaction Chemistry & Engineering*, vol. 5, n.º 11, págs. 2053-2057, 2020.
- [31] J. E. Foster, «Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future,» *Physics of Plasmas*, vol. 24, n.º 5, 2017.
- [32] S. Horikoshi y N. Serpone, «In-liquid plasma: a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters,» *RSC advances*, vol. 7, n.º 75, págs. 47 196-47 218, 2017.
- [33] R. Paneru, P. Lamichhane, B. Chandra Adhikari, S. H. Ki, J. Choi, J. S. Kwon y E. H. Choi, «Surface modification of PVA thin film by nonthermal atmospheric pressure plasma for antifogging property,» *AIP Advances*, vol. 9, n.º 7, 2019.
- [34] R. Paneru, S. H. Ki, P. Lamichhane, L. N. Nguyen, B. C. Adhikari, I. J. Jeong, S. Mumtaz, J. Choi, J. S. Kwon y E. H. Choi, «Enhancement of antibacterial and wettability performances of polyvinyl alcohol/chitosan film using non-thermal atmospheric pressure plasma,» *Applied Surface Science*, vol. 532, págs. 147 339, 2020.
- [35] P. Murugesan, J. Moses, C. Anandharamakrishnan et al., «Water decontamination using non-thermal plasma: Concepts, applications, and prospects,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, n.º 5, págs. 104 377, 2020.
- [36] C. Hao, Z. Yan, K. Liu y J. Qiu, «Degradation of pharmaceutical contaminant tetracycline in aqueous solution by coaxial-type DBD plasma reactor,» *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 48, n.º 2, págs. 471-481, 2020.

- [37] K.-S. Kim, C.-S. Yang e Y. Mok, «Degradation of veterinary antibiotics by dielectric barrier discharge plasma,» *Chemical engineering journal*, vol. 219, págs. 19-27, 2013.
- [38] T. Shoufeng, L. Xue, L. Yang, Y. Deling et al., «Strengthening decomposition of oxytetracycline in DBD plasma coupling with Fe-Mn oxide-loaded granular activated carbon,» *Plasma Science and Technology*, vol. 21, n.º 2, pág. 025 504, 2019.
- [39] M. A. Malik, «Water purification by plasmas: which reactors are most energy efficient?» *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 30, n.º 1, págs. 21-31, 2010.
- [40] C. Bradu, M. Magureanu y V. Parvulescu, «Degradation of the chlorophenoxyacetic herbicide 2, 4-D by plasma-ozonation system,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 336, págs. 52-56, 2017.
- [41] K. H. H. Aziz, H. Miessner, S. Mueller, A. Mahyar, D. Kalass, D. Moeller, I. Khorshid y M. A. M. Rashid, «Comparative study on 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2, 4-dichlorophenol removal from aqueous solutions via ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma using a planar falling film reactor,» *Journal of hazardous materials*, vol. 343, págs. 107-115, 2018.
- [42] N. Wardenier, P. Vanraes, A. Nikiforov, S. W. Van Hulle y C. Leys, «Removal of micropollutants from water in a continuous-flow electrical discharge reactor,» *Journal of hazardous materials*, vol. 362, págs. 238-245, 2019.
- [43] B. Chen, Y. Wang, S. Li, N. Xu e Y. Fu, «Environment pollutants removal with non-thermal plasma technology,» *International Journal of Low-Carbon Technologies*, vol. 17, págs. 446-455, 2022.
- [44] U. Kogelschatz, «Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications,» *Plasma chemistry and plasma processing*, vol. 23, n.º 1, págs. 1-46, 2003.

- [45] J. Jolibois, K. Takashima y A. Mizuno, «Application of a non-thermal surface plasma discharge in wet condition for gas exhaust treatment: NO_x removal,» *Journal of Electrostatics*, vol. 70, n.º 3, págs. 300-308, 2012.
- [46] Z. Adnan, S. Mir y M. Habib, «Exhaust gases depletion using non-thermal plasma (NTP),» *Atmospheric Pollution Research*, vol. 8, n.º 2, págs. 338-343, 2017.
- [47] C.-L. Chang y T.-S. Lin, «Elimination of carbon monoxide in the gas streams by dielectric barrier discharge systems with Mn catalyst,» *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 25, n.º 4, págs. 387-401, 2005.
- [48] H.-H. Kim, «Nonthermal plasma processing for air-pollution control: a historical review, current issues, and future prospects,» *Plasma Processes and Polymers*, vol. 1, n.º 2, págs. 91-110, 2004.
- [49] W. Zhao, H. Shen, H. Zhang, B. Li, R. Zhang, Y. Tan y R. Sun, «Non-thermal Plasma and Modified Catalysts: A Synergistic Approach to Air Purification,» *Chemical Engineering Journal Advances*, pág. 100748, 2025.
- [50] H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura y A. Mizuno, «Performance evaluation of discharge plasma process for gaseous pollutant removal,» *Journal of electrostatics*, vol. 55, n.º 1, págs. 25-41, 2002.
- [51] J.-T. Wu, S.-L. Li, X.-X. Wang e Y.-H. Zhang, «Removal of xylene by discharge plasma.,» *Wuhan Keji Daxue Xuebao(J. Wuhan Univ. Sci. Technol.)(Nat. Sci. Ed.)*, vol. 28, n.º 1, págs. 35-37, 2005.
- [52] J. L. Gallego, F. Minotti y D. Grondona, «Experimental and theoretical study of the efficiency of a three-electrode reactor for the removal of NO,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, n.º 20, pág. 205202, mayo de 2014.
- [53] D. Grondona, P. Allen y H. Kelly, «Development of a coaxial-stacked trielectrode plasma curtain,» *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 39, n.º 6, págs. 1466-1469, 2011.

- [54] W.-C. Chung, D.-H. Mei, X. Tu y M.-B. Chang, «Removal of VOCs from gas streams via plasma and catalysis,» *Catalysis Reviews*, vol. 61, n.º 2, págs. 270-331, 2019.
- [55] Y. Zhang, Y. Zhu, S. Tao, Z. Zhang, M. Chen, Z. Jiang y W. Shangguan, «Plasma-coupled catalysis in VOCs removal and CO₂ conversion: Efficiency enhancement and synergistic mechanism,» *Catalysis Communications*, vol. 172, págs. 106-135, 2022.
- [56] Z. Weixuan, L. Liping, W. Yanpei, L. Yanghaichao, L. Gang, H. Huiqi et al., «Decomposition of dioxin-like components in a DBD reactor combined with Hg/Ar electrodeless ultraviolet,» *Plasma Science and Technology*, vol. 22, n.º 3, págs. 034-005, 2019.
- [57] M. Zanini, E. P. Fraccari, F. Minotti y D. Grondona, «Scalable non-thermal plasma trielectrode reactor: A theoretical and experimental study on carbon monoxide removal in a nitrogen atmosphere,» *Chemical Engineering Science*, vol. 280, págs. 119-014, 2023.
- [58] L. Giuliani, L. De Angelis, G. Díaz Bukvic, M. Zanini, F. Minotti, M. I. Errea y D. Grondona, «Trielectrode plasma reactor for water treatment,» *Journal of Applied Physics*, vol. 127, n.º 22, 2020.
- [59] G. Díaz Bukvic, M. Zanini, S. Qasim, C.-H. Lin, M. M. Fidalgo, E. Rossi, D. Grondona y M. I. Errea, «A Comprehensive Study of the Degradation of Veterinary Antibiotics by Non-Thermal Plasma: Computational, Experimental, and Biototoxicity Assessments,» *Water*, vol. 16, n.º 22, págs. 3281, 2024.
- [60] U.S. Environmental Protection Agency, *Update of Human Health Ambient Water Quality Criteria: 2,4-Dichlorophenol*, EPA 120-83-2, Office of Science y Technology, Office of Water, Washington, DC, 2015.
- [61] B. Penetrante, M. Hsiao, B. Merritt, G. Vogtlin, P. Wallman, M. Neiger, O. Wolf, T. Hammer y S. Broer, «Pulsed corona and dielectric-barrier discharge processing of NO in N₂,» *Applied physics letters*, vol. 68, n.º 26, págs. 3719-3721, 1996.

- [62] G. V. Naidis, «Efficiency of generation of chemically active species by pulsed corona discharges,» *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 21, n.º 4, pág. 042 001, 2012.
- [63] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin y P. H. Wallman, «Comparison of electrical discharge techniques for nonthermal plasma processing of NO in N₂,» *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 23, n.º 4, págs. 679-687, 1995.
- [64] N. Sato, «Discharge current induced by the motion of charged particles,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 13, n.º 1, pág. L3, 1980.
- [65] N. Aleksandrov y E. Bazelyan, «Simulation of long-streamer propagation in air at atmospheric pressure,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 29, n.º 3, pág. 740, 1996.
- [66] J. Hernandez y A. K. T. Assis, «Electric potential due to an infinite conducting cylinder with internal or external point charge,» *Journal of electrostatics*, vol. 63, n.º 12, págs. 1115-1131, 2005.
- [67] P. W. Atkins, J. De Paula y J. Keeler, *Atkins' physical chemistry*. Oxford university press, 2023.
- [68] W. Tian y M. J. Kushner, «Atmospheric pressure dielectric barrier discharges interacting with liquid covered tissue,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, n.º 16, pág. 165 201, 2014.
- [69] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*. John Wiley & Sons, 2021.
- [70] Z. Nehari, *Conformal mapping*. Courier Corporation, 2012.
- [71] T. Matsumoto, D. Wang, T. Namihira y H. Akiyama, «Energy efficiency improvement of nitric oxide treatment using nanosecond pulsed discharge,» *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 38, n.º 10, págs. 2639-2643, 2010.
- [72] A. V. Pipa y R. Brandenburg, «The equivalent circuit approach for the electrical diagnostics of dielectric barrier discharges: The classical theory and recent developments,» *Atoms*, vol. 7, n.º 1, pág. 14, 2019.

- [73] S. Nourry, E.-L. Zins y L. Krim, «Formation of HNCO from carbon monoxide and atomic nitrogen in their fundamental states. Investigation of the reaction pathway in conditions relevant to the interstellar medium,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, n.º 4, págs. 2804-2813, 2015.
- [74] P. Cosby, «Electron-impact dissociation of nitrogen,» *The Journal of chemical physics*, vol. 98, n.º 12, págs. 9544-9553, 1993.
- [75] G. Hagelaar y L. C. Pitchford, «Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models,» *Plasma sources science and technology*, vol. 14, n.º 4, pág. 722, 2005.
- [76] V. Lago, D. Grondona, H. Kelly, R. Sosa, A. Marquez y G. Artana, «Sliding discharge optical emission characteristics,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 16, n.º 2, págs. 292-298, 2009.
- [77] M.-Y. Song, H. Cho, G. P. Karwasz, V. Kokoouline, Y. Nakamura, J. Tennyson, A. Faure, N. J. Mason e Y. Itikawa, «Cross sections for electron collisions with H₂O,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 50, n.º 2, 2021.
- [78] F. Jingwei, S. Yabing, Z. Dayong, Z. Zheng, X. Yuewu, Y. Haifeng, Z. Hongbiao y Z. Xiaoxia, «Modeling of carbon monoxide removal by corona plasma,» *Plasma Science and Technology*, vol. 11, n.º 5, pág. 598, 2009.
- [79] K. Becker, R. Kurtenbach, F. Schmidt y P. Wiesen, «Kinetics of the NCO radical reacting with atoms and selected molecules,» *Combustion and flame*, vol. 120, n.º 4, págs. 570-577, 2000.
- [80] M. Morvová, «Dc corona discharges in-air and CO-air mixtures for various electrode materials,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, n.º 15, pág. 1865, 1998.
- [81] C. Mirodatos, «How transient kinetics may unravel methane activation mechanisms?» En *5th Natural Gas Conversion Symposium, 20/09/98-25/09/98*, 1998.

- [82] F. Wang, R. Swinbourn y C. Li, «Shipping Australian sunshine: Liquid renewable green fuel export,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, n.º 39, págs. 14 763-14 784, 2023.
- [83] GL Sciences Inc., *Porapak™ Series Retention Times Table*, https://www.glsciences.com/product/gc_packings/column_packing/01413.html, Último acceso: 9 de abril de 2025, 2024.
- [84] Restek Corporation, *Chromatogram Library*, <https://www.restek.com/global/en/chromatogram-library>, Último acceso: 9 de abril de 2025, 2018.
- [85] R. K. Masumbuko, N. Kobayashi, Y. Itaya y A. Suami, «Enhanced methanol selectivity and synthesis in a non-catalytic dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor,» *Chemical Engineering Science*, vol. 287, pág. 119 698, 2024.
- [86] Y. Miao, A. Yokochi, G. Jovanovic, S. Zhang y A. von Jouanne, «Application-oriented non-thermal plasma in chemical reaction engineering: A review,» *Green Energy and Resources*, vol. 1, n.º 1, pág. 100 004, 2023.
- [87] Y. Liu, X. He, Y. Fu y D. D. Dionysiou, «Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, págs. 1317-1327, 2016.
- [88] M. Magureanu, F. Bilea, C. Bradu y D. Hong, «A review on non-thermal plasma treatment of water contaminated with antibiotics,» *Journal of hazardous materials*, vol. 417, pág. 125 481, 2021.
- [89] S. O. Ganiyu, S. Sable y M. G. El-Din, «Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, pág. 132 492, 2022.
- [90] S. Selvam e I. Sarkar, «Bile salt induced solubilization of methylene blue: Study on methylene blue fluorescence properties and molecular mechanics calculation,» *Journal of pharmaceutical analysis*, vol. 7, n.º 1, págs. 71-75, 2017.

- [91] P. Atkins, *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Oxford University Press, USA, 2010.
- [92] T. Mehner, *Encyclopedia of inland waters*. Academic Press, 2009.
- [93] H. Jablonowski y T. von Woedtke, «Research on plasma medicine-relevant plasma–liquid interaction: what happened in the past five years?» *Clinical Plasma Medicine*, vol. 3, n.º 2, págs. 42-52, 2015.
- [94] X. Yang, F. L. Rosario-Ortiz, Y. Lei, Y. Pan, X. Lei y P. Westerhoff, «Multiple roles of dissolved organic matter in advanced oxidation processes,» *Environmental Science & Technology*, vol. 56, n.º 16, págs. 11 111-11 131, 2022.
- [95] D. Liu, Z. Liu, C. Chen, A. Yang, D. Li, M. Rong, H. Chen y M. Kong, «Aqueous reactive species induced by a surface air discharge: Heterogeneous mass transfer and liquid chemistry pathways,» *Scientific reports*, vol. 6, n.º 1, págs. 23 737, 2016.
- [96] D. V. Nguyen, P. Q. Ho, T. V. Pham, T. V. Nguyen y L. Kim, «Treatment of surface water using cold plasma for domestic water supply,» *Environmental Engineering Research*, vol. 24, n.º 3, págs. 412-417, 2019.
- [97] E. Riché, A. Carrié, N. Andin y S. Mabic, «High-purity water and pH,» *American laboratory*, vol. 38, n.º 13, págs. 22, 2006.
- [98] E. Mohammadian, F. Hadavimoghaddam, M. Kheirollahi, M. Jafari, X. Chenlu y B. Liu, «Probing Solubility and pH of CO₂ in aqueous solutions: Implications for CO₂ injection into oceans,» *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 71, págs. 102 463, 2023.
- [99] R. Sander, «Compilation of Henry's law constants (version 5.0. 0) for water as solvent.,» *Atmospheric Chemistry & Physics*, vol. 23, n.º 19, 2023.
- [100] L. C. Pitchford, L. L. Alves, K. Bartschat, S. F. Biagi, M.-C. Bordage, I. Bray, C. E. Brion, M. J. Brunger, L. Campbell, A. Chachereau et al., «Lxcat: An open-access, web-based platform for data needed for modeling low temperature plasmas,» *Plasma Processes and Polymers*, vol. 14, n.º 1-2, págs. 1 600 098, 2017.
- [101] LXCat, *Itikawa database*, www.lxcat.net, retrieved on October 26, 2023, 2023.

- [102] LXCat, *TRINITI database*, www.lxcat.net, retrieved on October 26, 2023, 2023.
- [103] R. Sander, «Compilation of Henry's law constants (version 5.0.0) for water as solvent,» *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 23, n.º 19, págs. 10 901-12 440, 2023. DOI: [10.5194/acp-23-10901-2023](https://doi.org/10.5194/acp-23-10901-2023). dirección: <https://acp.copernicus.org/articles/23/10901/2023/>.
- [104] D. Yan, A. Horkowitz, Q. Wang y M. Keidar, «On the selective killing of cold atmospheric plasma cancer treatment: Status and beyond,» *Plasma Processes and Polymers*, vol. 18, n.º 10, págs. 2 100 020, 2021.
- [105] P. Lukes, B. R. Locke y J.-L. Brisset, «Aqueous-phase chemistry of electrical discharge plasma in water and in gas-liquid environments,» *Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids*, vol. 1, págs. 243-308, 2012.
- [106] K. S. Wong, N. S. Chew, M. Low y M. K. Tan, «Plasma-activated water: Physico-chemical properties, generation techniques, and applications,» *Processes*, vol. 11, n.º 7, págs. 2213, 2023.
- [107] S. Mumtaz, R. Khan, J. N. Rana, R. Javed, M. Iqbal, E. H. Choi e I. Han, «Review on the biomedical and environmental applications of nonthermal plasma,» *Catalysts*, vol. 13, n.º 4, págs. 685, 2023.
- [108] W. H. Glaze, J.-W. Kang y D. H. Chapin, «The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation,» *Ozone: Science & Engineering*, vol. 9, n.º 4, págs. 335-352, 1987. DOI: [10.1080/01919518708552148](https://doi.org/10.1080/01919518708552148). eprint: <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>. dirección: <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>.
- [109] K. S. Wong, Y. M. Hung y M. K. Tan, «Hybrid treatment via MHz acoustic waves and plasma to enhance seed germination in mung bean,» *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 68, n.º 11, págs. 3438-3445, 2021.

- [110] R. Zhou, R. Zhou, F. Yu, D. Xi, P. Wang, J. Li, X. Wang, X. Zhang, K. Bazaka y K. K. Ostrikov, «Removal of organophosphorus pesticide residues from *Lycium barbarum* by gas phase surface discharge plasma,» *Chemical engineering journal*, vol. 342, págs. 401-409, 2018.
- [111] S. Pekárek, «Non-thermal plasma ozone generation,» *Acta Polytechnica*, vol. 43, n.º 6, 2003.
- [112] U. Fantz, «Basics of plasma spectroscopy,» *Plasma sources science and technology*, vol. 15, n.º 4, S137, 2006.
- [113] Y. Creighton, «Pulsed positive corona discharges : fundamental study and application to flue gas treatment,» English, Phd Thesis 1 (Research TU/e / Graduation TU/e), Electrical Engineering, 1994, ISBN: 90-900-7232-2. DOI: [10.6100/IR421458](https://doi.org/10.6100/IR421458).
- [114] N. Chandwani, M. Chowdhuri, S. Nema y S. Mukherjee, «Determination of Rotational, Vibrational and Electron Temperatures in Dielectric Barrier Discharge in air at atmospheric pressure,» Technical Report, inf. téc., 2014.
- [115] S. Keller, P. Rajasekaran, N. Bibinov y P. Awakowicz, «Characterization of transient discharges under atmospheric-pressure conditions applying nitrogen photoemission and current measurements,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, n.º 12, pág. 125 202, 2012.
- [116] P. Paris, M. Aints, M. Laan y F. Valk, «Measurement of intensity ratio of nitrogen bands as a function of field strength,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, n.º 8, pág. 1179, 2004.
- [117] P. Paris, M. Aints, F. Valk, T. Plank, A. Haljaste, K. Kozlov y H. Wagner, «Intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electric field strength in plasmas,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, n.º 21, pág. 3894, 2005.
- [118] I. Gallimberti, J. Hepworth y R. Klewe, «Spectroscopic investigation of impulse corona discharges,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 7, n.º 6, pág. 880, 1974.

- [119] M. Xaubet, M. Zanini, T. Gerling, R. Bansemer, T. von Woedtke, K. Weltmann, F. Minotti y D. Grondona, «Comparative study of the reactive species in the effluent of two different plasma jet devices operated with air as working gas,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 58, n.º 36, pág. 365 201, 2025.
- [120] A. Al-Abduly y P. Christensen, «An in situ and downstream study of non-thermal plasma chemistry in an air fed dielectric barrier discharge (DBD),» *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 24, n.º 6, pág. 065 006, 2015.
- [121] A. Schmidt-Bleker, J. Winter, A. Bösel, S. Reuter y K.-D. Weltmann, «On the plasma chemistry of a cold atmospheric argon plasma jet with shielding gas device,» *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 25, n.º 1, pág. 015 005, 2015.
- [122] W. G. Mallard, F. Westley, J. Herron, R. F. Hampson y D. Frizzell, *NIST chemical kinetics database*. National Institute of Standards y Technology Washington, DC, USA, 1992, vol. 126.
- [123] Robert Huie, *NDRL/NIST Solution Kinetics Database on the WEB*, en, mar. de 2003.