

Producción eficiente de ozono en un microplasma en aire a presión atmosférica

Efficient ozone production in an atmospheric pressure air microplasma

Jaime Humberto Lozano-Parada^{a*}
Fiderman Machuca Martínez^b
Daniel Suescún Díaz^c

Recepción: 1 de noviembre de 2016

Aceptación: 30 de diciembre de 2016

Abstract

A novel device for ozone production in an air microplasma at atmospheric pressure has been developed. A power supply for exciting and sustaining the microdischarge, whose working frequency is set in relation to the kinetics of the chemical reactions taking place in the microdischarge at voltages above the first ionization potential of the gas, has been designed and fabricated. Emphasis is made both in the design of the microplasma reactor and in its electro-optical characterisation, with the purpose of determining the operating conditions of the discharge. An equivalent electronic model of the discharge has been implemented. This model allows us to study energy transfer processes from the power supply to the plasma. Emission spectroscopy techniques have been used to obtain the emission spectra of the microplasma, with which macroscopic plasma parameters such as the electronic temperature and heavy species temperatures can be inferred and the state of equilibrium assessed. The prototype developed is useful not only for the synthesis of ozone but also for the synthesis of hydrogen and other chemical species.

Keywords: Microdischarge, microplasma, ozone, microplasma ozone reactor

Resumen

Un novedoso dispositivo para la producción de ozono en un microplasma de aire a presión atmosférica ha sido desarrollado. Se ha diseñado y fabricado una fuente de potencia para la excitación y sustentación de la microdescarga cuya frecuencia esta en relación a la cinética de las reacciones químicas en la microdescarga a voltajes por encima del potencial de ruptura del gas. El énfasis de este artículo se centra tanto en el diseño del reactor microplásmico como en la caracterización electro-óptica de la microdescarga con el propósito de determinar las condiciones de operación de la descarga. Un modelo de circuito electrónico equivalente de la descarga ha sido implementado. Este modelo permite estudiar los procesos de transferencia de energía de la fuente de potencia al plasma. La técnica de espectroscopia de emisión ha sido empleada para obtener espectros de emisión del microplasma, con lo cual se puede obtener los parámetros macroscópicos de la descarga tales como la temperatura electrónica y las temperaturas de las partículas pesadas, mediante las cuales se puede determinar el estado de equilibrio del plasma. El prototipo desarrollado no solo es útil para la síntesis de ozono sino también para la obtención de hidrogeno y otras especies químicas.

Palabras clave: Microdescarga, microplasma, ozono, reactor microplásmico de ozono.

^a PhD en Física de Plasmas, Departamento de Ingeniería Química, Grupo GAOX, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

* Autor de correspondencia: lozano.jaime@correounivalle.edu.co ; jaimelozan@gmail.com

^b PhD en Ingeniería Química, Departamento de Ingeniería Química, Grupo GAOX, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

^c PhD en Física, Universidad Surcolombiana, Neiva, Colombia.

Introducción

La miniaturización de reactores plásmicos ha llevado en años recientes a la aparición de nuevas aplicaciones (Iza *et al.*, 2008). Los dispositivos microplásmicos (DMP) presentan una serie de ventajas que los hacen muy atractivos para ciertas aplicaciones tanto en física del plasma como en ingeniería. Los DMP operan a altas presiones (presión atmosférica) con una baja transferencia de calor, es decir, funcionan a temperaturas muy cercanas a la temperatura ambiente. Un detallado estudio de la cinética de una descarga de oxígeno (Lozano, 2007) -el cual incluye muchas especies atómicas y moleculares- muestra que el régimen óptimo para la producción de ozono ocurre a bajas temperaturas y altas presiones. Especies radicales intermedias de oxígeno producidas en el DMP tienen un rol muy importante, por ejemplo, en la desinfección de aguas residuales, en la medida en que estas especies contribuyen a la producción de radicales OH en la fase acuosa. El DMP propuesto fue diseñado para estudiar la acción limpiadora del ozono en agua, aunque el énfasis en el presente artículo se centra en la obtención como tal del ozono en el reactor y su respectiva caracterización eléctrica y óptica, más que en su aplicación en la desinfección del agua. El DMP se diseñó para facilitar la transferencia de ozono y radicales de oxígeno a la fase acuosa antes de que la recombinación en las paredes del reactor a través de difusión ambipolar suceda (Lozano y Zimmerman, 2010). Allí se muestra que, al reducir la escala de la descarga, el requerimiento de potencia para sustentarla se reduce, y esto a su vez incrementa la eficiencia del reactor. La potencia consumida por este tipo de microdispositivos puede ser tan baja como un 1/10 de la potencia consumida por una descarga a escala convencional. Esto hace que los DMP sean económicamente viables en la industria del agua ya que el principal costo en la producción de ozono es el costo de la electricidad.

Sostener descargas eléctricas a presión atmosférica es ventajoso ya que se evita la implementación de costosos sistemas de vacío. Las fuentes convencionales de potencia se diseñan para reactores con capacidades desde algunos cm³ hasta litros, mientras que los DMP tienen capacidades mucho más reducidas. Consecuentemente, las redes de impedancias comerciales -las cuales son dispositivos utilizados para igualar la impedancia del plasma a la impedancia de la fuente de potencia con el fin de transferir la mayor cantidad de energía de la fuente al plasma- son diseñadas para reactores convencionales. Por lo tanto, el uso de fuentes de potencia y redes

de impedancias convencionales en microreactores resulta inapropiado. El escalamiento basado en el número pd sugiere que las microdescargas rompen a menores voltajes comparadas con las descargas convencionales, lo que se conoce como comportamiento anómalo de Paschen (Osmokrovic y Vasic, 2005), lo cual implica que para sostener microdescargas no es necesario usar fuentes de gran capacidad, ya que con modestos voltajes se puede lograr sobrepasar el primer potencial de ionización del gas. Las redes de impedancia especialmente diseñadas en el presente trabajo son apropiadas para manejar el inusual nivel de impedancia de un DMP.

En las siguientes secciones se discutirán los aspectos experimentales concernientes al diseño, fabricación, simulación y caracterización de reactores microplásmicos para la producción eficiente de ozono. El desarrollo de un prototipo de DMP con sus respectivos dispositivos de soporte: eléctrico, fluido, etc. Así mismo, se discutirá la implementación de un circuito electrónico equivalente de la descarga. Este es especialmente importante ya que con dicho modelo se puede analizar en detalle los procesos de deposición de la energía eléctrica proveniente de la fuente de potencia y su acople con el plasma. También, el uso de métodos ópticos de diagnóstico tales como espectroscopia de emisión para la obtención de espectros de los cuales se puede inferir los parámetros macroscópicos de la descarga tales como la temperatura electrónica y las temperaturas de las partículas pesadas, con el fin de determinar el estado de equilibrio termodinámico del plasma.

Metodología experimental

El montaje experimental se presenta en la Figura 1, donde se destaca el DMP y todo el sistema de soporte para la realización de los experimentos, el cual incluye el sistema de suministro de gases, la fuente de potencia con la red de igualación de

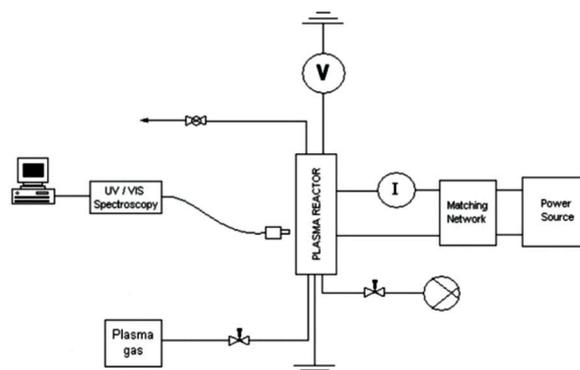


Figura 1. Montaje experimental

impedancias y el sistema de diagnóstico óptico. El reactor (DMP) se muestra en la Figura 2. Este es un microchip diseñado con base en un chip Micronit™ standard de vidrio, de dimensiones 15 x 45 x 2.2 mm al cual se le han realizado algunas modificaciones. Este tiene un canal fluídico de 800 micrones de ancho y puertos fluidos para la inyección y extracción de gases.

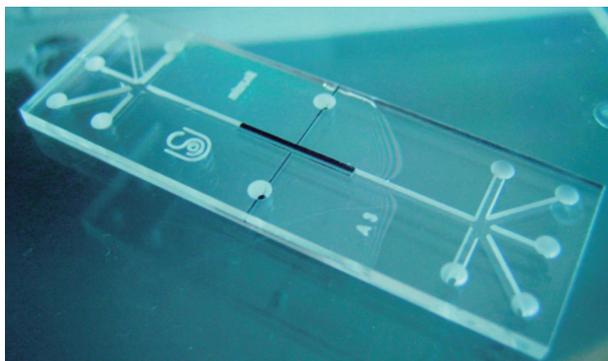


Figura 2. Microchip

Las modificaciones comprenden la inserción de un par de electrodos en el área central, los cuales se depositan verticalmente en las paredes del microcanal mediante la técnica de electroplateado. Perpendicular al microcanal principal se grabaron dos canales y se llenaron con cobre para proporcionar conexiones eléctricas para los electrodos. Las conexiones eléctricas se llevan hasta la superficie del chip a través de puertos similares a los puertos fluídicos para proveer los contactos a la fuente de potencia.

La Figura 3 muestra una base diseñada para sostener el microchip. Esta pieza está fabricada en perspex™ y se compone de dos partes: La base (Figura 3a) en la cual el DMP se sitúa y pieza superior, que contiene todas las conexiones fluídicas y eléctricas, se fija con tornillos a la base lo cual mantiene el microchip ajustado y sellado. Orificios pasantes se perforaron en la base para conectar un cable de fibra óptica (Ocean Optics™) para el diagnóstico óptico por espectroscopia de emisión. La pieza superior también tiene un orificio para la conexión de fibra óptica. Los dos accesos ópticos son colineales, con lo cual se podría también hacer espectroscopia de absorción.

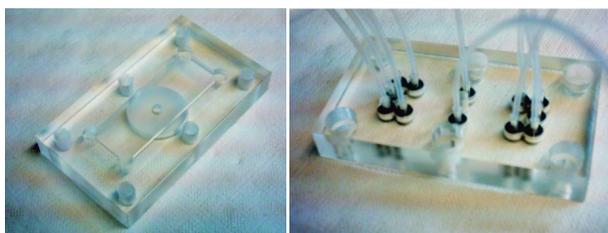


Figura 3. a) pieza base (izquierda), b) pieza superior (derecha)

También en la Figura 3b (pieza superior) se pueden observar o-rings los cuales se usan para hacer sello entre las férulas Omnifit™ y el microchip. las férulas se conectan al sistema de alimentación de gases a través de tubos sintéticos (Omnifit™).

El plasma se sostiene a altos voltajes suministrados por la fuente de potencia, la cual puede producir tensiones del orden de los kilovoltios y corrientes del orden de 0.5 Ampere a 36 KHz.



Figura 4. Conexiones eléctricas y ópticas (el plasma se puede ver en frente de la fibra óptica)

La Figura 4 muestra todo el ensamble del DMP con el soporte, las conexiones eléctricas (cables verde y amarillo) y la fibra óptica. La región luminosa en la Figura 4 es la microdescarga, la cual se extiende entre los electrodos electrodepositados en las paredes del microcanal.

El voltaje de la descarga se midió con una sonda de alto voltaje (Fluke, US) entre los terminales de los electrodos. La corriente del plasma se determinó midiendo el voltaje a través de una resistencia tipo shunt conectada en serie entre un electrodo y tierra. Se utilizó un osciloscopio (Picoscope, UK) para observar las señales de voltaje y corriente.

Resultados y análisis

Caracterización eléctrica

Se diseñó y construyó una fuente sinusoidal de alta frecuencia para generar el nivel de tensión necesario para excitar la microdescarga a presión atmosférica entre los electrodos electrodepositados en el microcanal. Ya que las microdescargas están acopladas eléctricamente a la fuente de potencia, es importante conocer sus características eléctricas en detalle. La señal de la fuente de potencia fue monitoreada con un osciloscopio (Picoscope™). Esta presenta cierto grado de distorsión, debido a lo cual fue necesario realizar un análisis por Transformada Rápida de Fourier (FFT) para determinar su calidad

en términos de su contenido armónico. El análisis FFT de la señal mostro que la frecuencia fundamental es de alrededor de 36.6 KHz (lo cual concuerda con el diseño), las distorsiones no son muy significativas ya que los armónicos de la frecuencia fundamental a 103.7 KHz y 170.8 KHz tienen una intensidad mucho menor que la intensidad de la frecuencia fundamental a 36.6 KHz.

Circuito electrónico equivalente del microplasma

Los DMP generan plasmas que están integrados a sistemas electrónicos, por lo tanto, es importante relacionar las características del plasma a los parámetros de operación de la fuente de potencia. Tal interacción se simuló mediante el uso del software LTspice™, el cual es un programa de licencia libre.

Un sistema plasma-fuente completo comprende la fuente de potencia, la red de impedancias y el plasma como tal. La red de impedancias es un circuito electrónico usado para igualar la impedancia del plasma a la impedancia de la fuente de potencia. El circuito electrónico equivalente implementado es una adaptación del modelo en Pspice propuesto por (Roth, 2005). Los plasmas tienen propiedades dieléctricas, inductivas y resistivas que pueden ser modeladas con capacitores, inductores y resistencias, respectivamente (Lieberman y Litchenberg, 2005). La doble capa (plasma sheath) se modela con capacitores y las redes de impedancia se modelan con componentes electrónicos elementales, para los cuales hay modelos bien establecidos en LTspice.

La Figura 5 muestra un esquemático del circuito electrónico equivalente de la descarga. Dos VCCS se usan para modelar tanto la parte positiva como negativa del ciclo AC de la fuente. Durante la mitad positiva del ciclo AC el potencial eléctrico a través de los electrodos excede el potencial de ruptura del gas de trabajo y una de las VCCS se activa al imponer en esta una condición para la corriente (vea Ecuación 3). La descarga plásmica se forma. Debido a la variación temporal del voltaje entre placas, se crea una corriente de desplazamiento -lo cual hace evidente el uso de capacitores-. En la parte negativa del ciclo AC la otra VCCS se activa, el ánodo se vuelve cátodo y la corriente ahora fluye en la dirección opuesta debido al cambio de polaridad. Como resultado de la alternación del campo eléctrico, los electrones oscilan y transfieren a la columna positiva la energía ganada en la doble capa, donde es disipada por los elementos resistivos. La medición de las características internas de la descarga es muy difícil de realizar. De manera que para entender los

procesos de disipación de energía en la descarga un modelo electrónico equivalente de la descarga resulta muy conveniente.

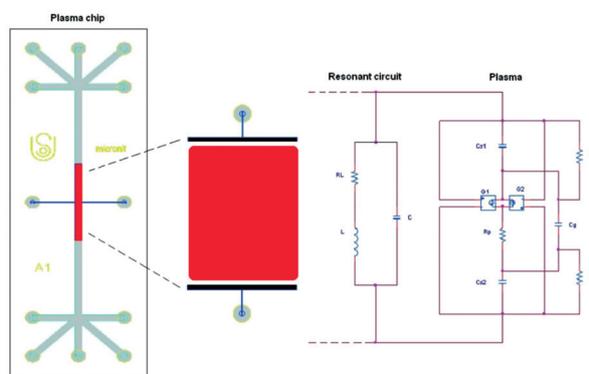


Figura 5. Circuito electrónico equivalente de la DMP con red de impedancias. Note que el diagrama de la descarga esta rotado 90° (adaptado de Roth, 2005)

Estimación de los componentes electrónicos del circuito equivalente del DMP

La admitancia de un plasma, la cual es el recíproco de la impedancia, se puede expresar de la siguiente manera (Lozano, 2007):

$$Y_p = j\omega C_0 + \frac{1}{R_p + j\omega L_p} \quad (1)$$

donde j es el número complejo, ω es la frecuencia del plasma, $C_0 = \epsilon_0 A/d$ es la capacitancia del vacío, ϵ_0 es la capacidad dieléctrica del vacío, A es el área de los electrodos, d es la distancia entre electrodos, R_p es la resistencia del plasma, $L_p = 1/(\omega_{pe}^2 C_0)$ es la inductancia del plasma, y ω_{pe}^2 es la frecuencia de oscilación de los electrones del plasma. La Ecuación 1 representa un circuito AC en el cual la resistencia del plasma, R_p , y la inductancia del plasma, L_p , están en paralelo con la capacitancia C_p . Comparando ωL_p con R_p se tiene que -para las condiciones del presente trabajo- en la columna positiva de la descarga los efectos resistivos dominan sobre los efectos inductivos.

$$\frac{\omega L_p}{R_p} = \frac{\omega}{\omega_{pe}^2 C_0 R_p} \ll 1 \quad (2)$$

Por lo tanto, en un modelo equivalente de la descarga los efectos inductivos se pueden ignorar.

La Figura 5 muestra el circuito equivalente del DMP incluyendo la red de impedancias. Para una distancia entre electrodos $d=800\mu m$, un área de

electrodo $A=375\mu m \times 10^{-2}m$ y $\epsilon=8.8542 \times 10^{-12}F/m$, la capacitancia del plasma resulta ser de $C_g = \epsilon A/d \approx 0.04pF$, lo cual concuerda con (Chen, 2003).

Los valores de C_{s1} y C_{s2} son estimaciones de las capacitancias de las doble capas mediante la fórmula $C = \epsilon A/d$ (Bellan, 2006) con la distancia d igual a la longitud de Debye. La longitud de Debye se estima en un valor aproximado de $8\mu m$ para $T = 1eV$. Por lo tanto, la capacitancia de la doble capa es de alrededor de $10 pF$. La resistencia R_p -el equivalente a la resistencia del plasma, que da cuenta del calor de Joule disipado en la descarga- es de $54K\Omega$. Este valor fue estimado con la formula $R_p = LA\sigma$, donde L es la distancia entre placas, A es el area de los electrodos y σ es la conductividad del plasma. El valor estimado de la resistencia del plasma concuerda con la medición de la resistencia del plasma.

Las resistencias en la parte derecha de la Figura 5 (R_{s1} y R_{s2}) tienen valores exageradamente altos. Estos resistores no son reales y no tienen ninguna influencia en las simulaciones, solo se incluyen para evitar que los capacitores floten. La corriente en las VCCS está definida por la ley de potencia

$$I = \begin{cases} 0 & \text{para } V_g < V_b \\ \left(\frac{V_g - V_b}{\beta}\right)^a & \text{para } V_g > V_b \end{cases} \quad (3)$$

Donde a y β son parámetros usados para ajustar la simulación a las condiciones experimentales. V_b es el potencial de ruptura del gas, V_g es el voltaje entre electrodos. Es necesario notar que las dos VCCS tiene sus respectivos pines de referencia conectados a los nodos de los electrodos, con lo cual se da cuenta de su dependencia con el voltaje aplicado. Manteniendo el valor de V_g justo por encima de V_b mantendrá la potencia consumida en la descarga a un mínimo nivel. Este hecho, como se mencionó antes, es un factor que contribuye a la eficiencia de la descarga.

Las redes de impedancia convencionales tales como las redes tipo L, las redes tipo T o las redes tipo π tienen componentes electrónicos en serie con la fuente de potencia los cuales causan una caída considerable de tensión, esto reduce el potencial disponible para la generación del plasma. Para evitar esto, se escogió una red de impedancias que tenga todos sus componentes en paralelo tanto a la fuente como al plasma, de esta manera todo el potencial de la fuente va directamente a los electrodos. La red de impedancias se diseñó con un ancho de banda reducido y se sintonizó a la frecuencia fundamental

de la fuente. El alto factor de calidad permite en buena medida filtrar el contenido armónico de la fuente y posibilita el uso de una simple señal sinusoidal en las simulaciones. Esta es la razón por la cual fue importante cerciorarse mediante un análisis FFT que la fuente tuviera una característica espectral muy similar a una onda sinusoidal

Simulación del circuito equivalente del DMP

El circuito en la Figura 5 se simuló con el propósito de ganar entendimiento acerca de los procesos de deposición de la energía de la fuente de potencia en la descarga. Es un modelo relativamente simple en el cual no se consideran capacitancias parasitas, no obstante, el modelo resulta ser de utilidad en la determinación de los modos de deposición de la energía en los diferentes componentes del circuito equivalente.

De un análisis de orden de magnitud se determinó que los capacitores C_{s1} y C_{s2} no tienen un efecto determinante en el balance de potencia al interior de la descarga, como se podrá corroborar en las simulaciones. Las capacitancias de la doble capa están en serie con la capacitancia del gas y son mucho más grandes que esta.

La traza A en la Figura 6 muestra que la corriente del plasma aparece corrida en frecuencia debido al efecto retardante de los capacitores. La traza B muestra la potencia disipada por R_p . Se encontró que para los parámetros de la Tabla 1, la potencia disipada por la resistencia del plasma alcanza un valor pico de aproximadamente 7 Watt, lo cual está en absoluto contraste a los reactores convencionales. Este es un valor muy pequeño, lo cual significa que muy poco calentamiento de Joule se produce en la descarga y por lo tanto los efectos macroscópicos de calentamiento tienen un menor rol en la dinámica del plasma. Estos resultados son muy promisorios para aplicaciones donde una producción abundante de calor es algo problemático. El hecho de que la potencia sea siempre positiva implica que la descarga es uniforme, en contraste con las descargas filamentosas en las cuales la curva de potencia muestra valores tanto positivos como negativos (Roth, 1995). la traza C muestra el voltaje simulado y la traza D muestra el valor *rms* de la corriente del plasma la cual se encuentra cercana al valor medido de aproximadamente 7 mA. De las simulaciones se encuentra que los parámetros de ajuste en la ley de corriente (Ecuación 3) tienen un efecto significativo en la señal de corriente.

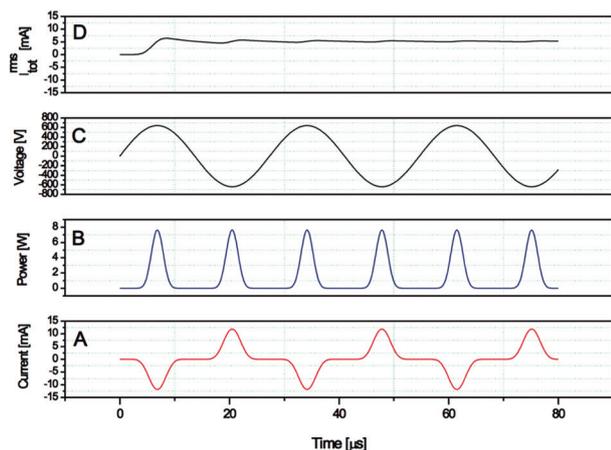


Figura 6. Señales eléctricas para la microdescarga a 760 Torr. A: Corriente del plasma; B: Potencia del plasma; C: Voltaje entre electrodos; D: corriente *rms*.

El valor de la corriente de la descarga es de aproximadamente 12 mA (Tabla 1). De acuerdo a Roth (2005) dicha corriente está en la región luminiscente normal donde la pendiente de la curva voltampérica es positiva. Esto implica que la descarga tiene un carácter predominantemente resistivo, es decir, los efectos resistivos dominan sobre los efectos inductivos y capacitivos.

El efecto del parámetro de ajuste α (Ecuación 3) se puede observar en la Figura 7. Se encuentra que la corriente del plasma es muy sensible a este parámetro. El mejor ajuste se logró para $\alpha = 5.87$ y $\beta=1000$. Variaciones de α producen una señal de corriente ya sea muy alta o muy baja. El valor de $\beta=1000$ se escogió para mantener la corriente de la descarga al nivel de miliamperios.

Las mediciones de corriente (Figura 7) fuera de la descarga concuerdan con la corriente de plasma R_p calculada, lo cual implica que la mayor parte de la corriente que la fuente de potencia entrega es conducida a través de R_p y muy poca corriente pasa por C_g . Por lo tanto, calculando la corriente por R_p es posible conocer la corriente total al reactor.

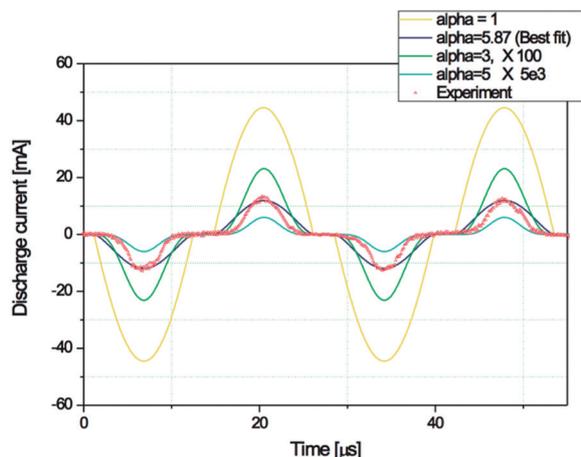


Figura 7. Efecto del parámetro sobre las simulaciones de corriente. La curva en rojo es la señal experimental.

Del modelo equivalente (Figura 5) es claro que el valor de C_g no tiene una gran influencia en la corriente del plasma ya que la corriente que circula por R_p es casi la misma que la corriente que circula por las VCCS, y esta a su vez está controlada por el voltaje de los electrodos, como lo indica la Ecuación 3. De manera que R_p controla la potencia disipada en la descarga.

Densidad electrónica

La densidad electrónica puede ser estimada de las mediciones de corriente del plasma utilizando la formula $n_e = J_e / e \cdot v_d$ donde e es la carga del electron, $J_e [A/m^3]$ la densidad de corriente y v_d la velocidad de deriva. Se encontró que la densidad electrónica es de aproximadamente $n_e = 4 \times 10^{17} m^{-3}$

Caracterización óptica

Los espectros de emisión fueron obtenidos con un espectrómetro USB200 (Ocean Optics™) con un rango espectral de 200-800 μm . El espectrómetro fue calibrado con una lámpara de tungsteno certificada. Un extremo de una fibra óptica se acoplo al soporte del microchip y el otro se acoplo al espectrómetro. Los

Parámetros							
Fuente	C_s	R_s	R_p	C_g	RI	L	C
640V @ 36.6 KHz F	12 pF	$10^{10}\Omega$	54K Ω	4.1×10^{-2} pF	10 Ω	340 $\mu\Omega$	5.8
Resultados							
	I_p^{p-p}	α	β	potencia			
	11.84 mA	5.87	1000	7.62 Watt			

Tabla 1. Parámetros de simulación

430 nm en el espectro de emisión. Estas transiciones producen fotones a determinadas longitudes de onda. La Figura 9 muestra la región espectral en la cual estas bandas aparecen.

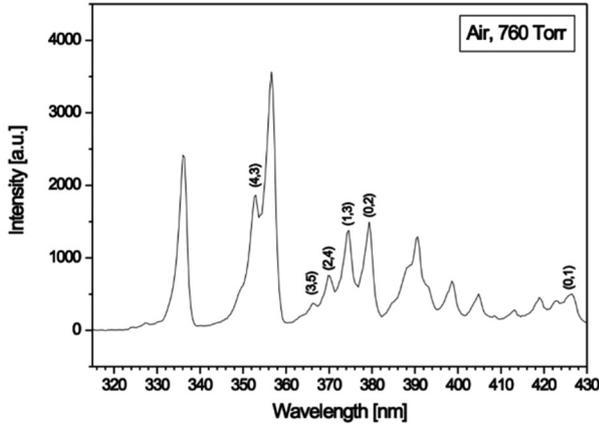


Figura 9. Detalle de las bandas espectrales usadas en el cálculo de T_{vib}

Aplicando el método de Boltzmann se puede expresar la intensidad de las líneas de emisión de la siguiente manera:

$$\ln \left[\frac{I_{v',v''}}{p_{v',v''} (v_{v',v''})^3 (v_{v',v''}) S_{v',v''}} \right] = -\frac{G_{(v')}}{k_b T_{vib}} + \ln \left[\frac{N_0 C}{Z_{vib}} \right] \quad (6)$$

donde $I_{v',v''}$ es la intensidad de las líneas en una banda vibracional (v', v''), $p_{v',v''}$ es la probabilidad de transición, $v_{v',v''} = \left(\frac{2\pi}{\lambda_{v',v''}}\right)$ es el número de onda, $S_{v',v''}$ es el factor de Honl-London, $C = 3.1 \times 10^{29}$ es una constante de calibración, $G_{(v')}$ es la energía vibracional, h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz, N_0 es la densidad del gas, y Z_{vib} es la función de partición.

v', v''	$I_{v',v''} [a.u.]$	$\lambda_{v',v''} [nm]$	$G_{(v')} [m^{-1}]$	$A_{v',v''} [6S^{-1}]$
(0,2)	1494.901	380.37	2628960	3.532
(1,3)	1379.454	375.422	2663670	4.885
(2,4)	748.454	370.933	26959900	4.045
(3,5)	373.901	367.056	2724380	2.381

Tabla 3. Datos para el cálculo de T_{vib} para la secuencia $\Delta v = -2$ del SPS del N_2

v', v''	$I_{v',v''} [a.u.]$	$\lambda_{v',v''} [nm]$	$G_{(v')} [m^{-1}]$	$A_{v',v''} [10^6 S^{-1}]$
(0,0)	1290.454	390.62	2556610	1.214
(4,3)	1866.901	375.422	2663670	4.885

Tabla 4. Datos para al cálculo de T_{vib} para la secuencia $\Delta v = -1$ del FNS del N_2^+

Esta expresión para la intensidad de las líneas se toma como base para el cálculo de T_{vib} de las secuencias escogidas del SSP del N_2 y el PSN de N_2^+ de los espectros obtenidos experimentalmente. Entonces, de la Ecuación 6 y con los datos de las Tablas 3 y 4 se calcula T_{vib}

Para la banda (0,2) del SPS del N_2 :

$$\ln \left[\frac{I_{v',v''} * \lambda_{v',v''}}{A_{v',v''} hc} \right] = \ln \left[\frac{1494.901 * 380.378 \times 10^{-9}}{3.532 \times 10^6 * 6.626 \times 10^{-34} * 3 \times 10^8} \right] = 34.32$$

Para la banda (1,3) del SPS del :

$$\ln \left[\frac{I_{v',v''} * \lambda_{v',v''}}{A_{v',v''} hc} \right] = \ln \left[\frac{1379.454 * 374.58 \times 10^9}{4.885 \times 10^6 * 6.626 \times 10^{-34} * 3 \times 10^8} \right] = 33.90$$

Para la banda (2,4) del SPS del :

$$\ln \left[\frac{I_{v',v''} * \lambda_{v',v''}}{A_{v',v''} hc} \right] = \ln \left[\frac{748.454 * 370.933 \times 10^{-9}}{4.045 \times 10^6 * 6.626 \times 10^{-34} * 3 \times 10^8} \right] = 33.47$$

Para la banda (3,5) del SPS del :

$$-1,110 \times 10^{-5} = -\frac{hc}{k_b T_{vib}} \Rightarrow T_{vib} \approx 0,11 eV$$

La Figura 10 muestra la representación gráfica de los cálculos. La pendiente es:

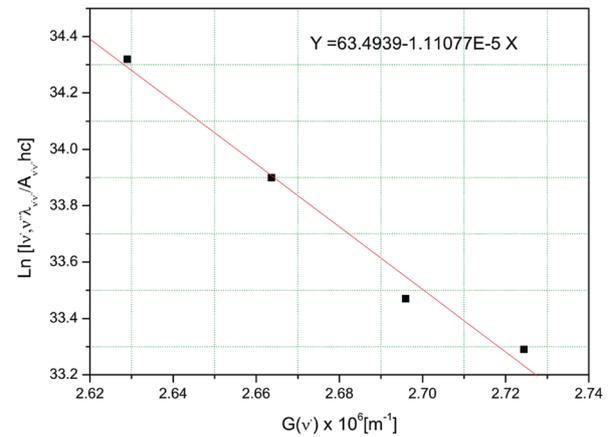


Figura 10. Gráfico de Boltzmann para T_{vib} del SPS del N_2

Si siguiendo el método de Boltzmann prescrito para el SPS del N_2 , la temperatura de vibración T_{vib} para el FNS del N_2^+ se puede establecer de la siguiente forma:

Para la banda (0,0) del FNS del N_2^+ :

$$\ln \left[\frac{I_{v',v''} * \lambda_{v',v''}}{A_{v',v''} hc} \right] = \ln \left[\frac{1290.454 * 390.62 \times 10^{-9}}{1.214 \times 10^6 * 6.626 \times 10^{-34} * 3 \times 10^8} \right] = 35.27$$

Para la banda (4,3) del FNS del

$$\ln \left[\frac{I_{\nu, \nu''} \cdot \lambda_{\nu, \nu''}}{A_{\nu, \nu''} hc} \right] = \ln \left[\frac{1866.901 \cdot 352.95 \times 10^{-9}}{8.071 \times 10^6 \cdot 6.626 \times 10^{-34} \cdot 3 \times 10^8} \right] = 33.64$$

la Figura 11 muestra la representación gráfica de los cálculos. La pendiente es -5.998×10^{-6} , de manera que

$$-5,998 \times 10^{-6} = -\frac{hc}{k_b T_{vib}} \Rightarrow T_{vib} \approx 0.20 eV$$

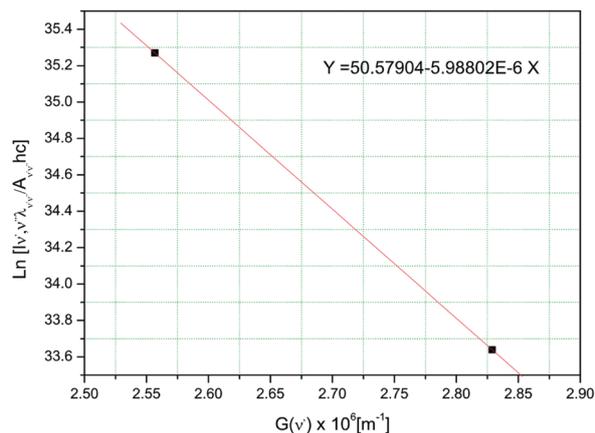


Figura 11. Gráfico de Boltzmann para T_{vib} del FNS del N_2^+

Se encontró que las temperaturas de excitación y vibracional no son muy diferentes, aun así, no se podría determinar con exactitud el estado de equilibrio de la descarga ya que las temperaturas rotacionales - las cuales son indicativas de la temperatura del gas - no se pudieron determinar debido a la resolución del espectrómetro. Sin embargo, trabajos previos de Iza y Hopwood (2004) bajo condiciones similares encontraron que la temperatura rotacional está por debajo de los 400 K, la cual es una temperatura mucho menor que T_{exc} o T_{vib} . De otro lado las temperaturas medidas con una termocupla afuera del reactor producen lecturas por el orden de los 320 K. Los bajos valores de temperaturas macroscópicas obtenidas de las mediciones directas son consecuencia de la eficiente transferencia de calor. Como se discutió anteriormente.

Finalmente, es interesante notar dos particularidades acerca de los espectros. Primero, la detección de cobre a 469.75 nm lo cual podría indicar, por un lado, posiblemente algún grado de erosión de los electrodos, por otro lado, la detección de líneas metálicas abre la posibilidad de que estos dispositivos se puedan usar como microdetectores de contaminantes en la atmosfera, posiblemente en agua también. Segundo, el doblete de sodio a 589.61 nm fue observado en los

espectros de emisión con aire. No es del todo seguro que este elemento provenga del interior del microchip sino del ambiente, ya que en experimentos donde se usó argón puro, sin posibilidad de admitir aire, este doblete no aparece.

Producción de ozono

El flujo de aire se varió de 10 a 600 sccm. La producción de ozono a potencias alrededor de 10 Watt, varió desde 0.4 g/h hasta aproximadamente 25 gr/h.

Las eficiencias logradas en el presente trabajo están por el orden de los 150 g/KWh, la cual es una eficiencia alta comparada con Hensel *et al* (2010) quienes reportan producciones de 45 - 55 gr/KWh para flujos de 0.4 a 2 L/min., y Linsheng (2010) quien reporta valores para la eficiencia de 134 g/KWh. A pesar de las altas eficiencias logradas, la producción de ozono en peso no es muy alta debido a las reducidas dimensiones de la descarga. Esto sugiere que para aumentar la producción, manteniendo la eficiencia, estos reactores deben ser multiplicados, mas no escalados.

Conclusiones

Se diseñó un novedoso reactor microplásmico para la síntesis de ozono, del cual se hizo su respectiva caracterización eléctrica con base en un modelo electrónico equivalente de la descarga el cual permitió estudiar los procesos de transferencia energética. De aquí se concluye que las descargas microplásmicas son principalmente de carácter resistivo para las condiciones experimentales establecidas, es decir, que la disipación de la potencia de la fuente de potencia se canaliza a través de la resistencia de plasma principalmente. También es evidente que la capacitancia del gas tiene un valor pequeño, de manera que la mayor parte de la potencia aplicada es disipada por la resistencia del plasma. De otro lado, también se realizó la caracterización óptica, la cual produjo las temperaturas electrónicas y de excitación vibracional de las cuales se puede confirmar el carácter de no-equilibrio termodinámico de la descarga.

Las eficiencias logradas en la producción de ozono se deben a que la descarga al tener una distancia interelectródica tan reducida, la transferencia de calor se hace muy eficiente y esto mantiene la descarga a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. El régimen de bajas temperaturas y altas presiones crea las condiciones óptimas para la

producción de ozono. Dichas condiciones resultan ser las condiciones naturales de operación de los dispositivos microplásmicos. Por lo tanto, no resulta extraño que se logren altos niveles de eficiencia energética.

Si bien, en el presente trabajo se diseñó y fabricó un reactor microplásmico con muy altas eficiencias, la producción volumétrica de ozono no es muy alta debido a las reducidas dimensiones. Para tener una mayor producción de ozono se prefiere la multiplicación de los microchips más que el escalamiento de estos, ya que los beneficios en términos de eficiencia se dan precisamente por el reducido espacio entre electrodos.

Mediante el modelo electrónico equivalente propuesto se pudo estudiar los procesos de deposición de la potencia en cada componente del plasma, lo cual permite un conocimiento más profundo de los procesos cinéticos que ocurren en la descarga.

El énfasis principal del presente trabajo no fue necesariamente un estudio detallado del uso del ozono como agente desinfectante sino más bien el entendimiento de los procesos y condiciones para la producción eficiente de ozono en un microplasma y entender como la miniaturización de la descarga es determinante en el mejoramiento de la eficiencia del proceso de obtención de ozono.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al programa “Es tiempo de volver” de Colciencias, Colombia y al Prof. William Zimmerman de la universidad de Sheffield, UK y a la Universidad del Valle, Cali, Colombia.

Referencias

[1] Bellan P. M., *Fundamentals of Plasma Physics*, Cambridge University Press, ISBN13: 978-0521528009, 2006

[2] Griem H. R. *Principles of Plasma Spectroscopy*, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, UK., ISBN 0 521 45504 9, 1997.

[3] Hensel K., Machala Z., Tardiveau P. “Capillary microplasmas for ozone generation”. *European*

Physical Journal: Applied Physics, EDP Sciences, 2009, 47 (2), pp. 1-5.

[4] Iza F. and Hopwood J.A., Rotational, vibrational, and excitation temperatures of a microwave-frequency microplasma, *IEEE transactions on plasma science*, Vol. 32, No. 2, April 2004.

[5] Iza F., Kim G. J., Lee S. M., Lee J. K., Walsh J. L., Zhang Y. T., Kong M. G. *Microplasmas: Sources, Particle Kinetics, and Biomedical Applications*, *Plasma Process. Polym.* 2008, 5, 322–344.

[6] Lieberman M. A., Lichtenberg A. J., “*Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2nd Edition. Wiley, 2005

[7] Linsheng, Wei, Zhaoji Hu; Yafang Zhang; Qinfen Wu, “Experimental study of ozone generation and ozone oxidation to removal multi-pollutant of flue gas”, *Sch. of Environ. & Chem. Eng., Nanchang Univ., Nanchang, China.* 2010.

[8] Lozano-Parada Jaime H., “Design, Simulation and Fabrication of an Atmospheric Pressure Microchannel Plasma Reactor”, PhD thesis, The University of Sheffield, 2007.

[9] Lozano-Parada Jaime H., William B. Zimmerman, “The role of kinetics in the design of plasma microreactors”, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 4925–4930.

[10] LTspice: <http://www.linear.com/designtools/software/#Spice>

[11] Ocean Optics: <http://www.oceanoptics.com>

[11] Omnifit: <http://www.omnifit.com>

[12] Osmokrovic P., Vasic A., Anomalous Paschen Effect, *IEEE TRansactions on Plasma Science*, Vol. 33, No. 5, October 2005.

[13] Penache M.C., Study of high-pressure glow discharges generated by micro-structured electrode (MSE) arrays. PhD thesis, personal communication (2002).

[14] Roth J. R., Rahel J., Dai X. and Sherman D.M., “The physics and phenomenology of one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAugDPTM) reactors for surface treatment applications”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38(2005) 555-567.

[15] Roth J.R., “*Industrial plasma engineering*” vol. 1, IOP publishing, Bristol, 1995.