



Instituto Politécnico Nacional

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA**

UNIDAD QUERÉTARO

POSGRADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

**Desarrollo de un sistema para generación de
plasma basado en una descarga de barrera
dieléctrica coplanar.**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA

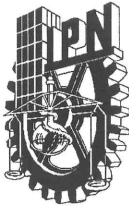
Ing. Lizbeth Soto Ruvalcaba

Director de Tesis

Dr. Martín de Jesús Nieto Pérez



Querétaro, Qro. Julio de 2014



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Querétaro, Qro. siendo las 12:00 horas del día 26 del mes de Junio del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA – IPN – QRO para examinar la tesis titulada:

“Desarrollo de un sistema para generación de plasma basado en una descarga de barrera dieléctrica coplanar”

Presentada por el alumno:

Soto Apellido paterno	Ruvalcaba Apellido materno	Lizbeth Nombre(s)	Con registro:						
			A	1	2	0	8	1	2

aspirante de:

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron *APROBAR LA TESIS*, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

Dr. Martín de Jesús Nieto Pérez

Dra. Mónica Araceli Vidales Hurtado

Dr. Jorge Adalberto Huerta Ruelas

Dr. Iván Domínguez López

Dr. Eduardo Morales Sánchez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dra. Eva González Jasso





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Querétaro, Qro. el día 26 del mes de Junio del año 2014, la que suscribe **Lizbeth Soto Ruvalcaba** alumna del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro A120812, adscrito al Centro de Investigación de Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (**CICATA – Querétaro**), manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Martín de Jesús Nieto Pérez** y cede los derechos del trabajo intitulado **“Desarrollo de un sistema para generación de plasma basado en una descarga de barrera dieléctrica coplanar”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de CICATA – Querétaro: **Cerro Blanco N°141, Col. Colinas del Cimatario, Querétaro, Querétaro, México. C.P. 76090, mnietop@ipn.mx**, Teléfonos: 01 (442) 229 0804 y 01 (55) 5729 6000, Ext. 81030 Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Lizbeth Soto Ruvalcaba



Agradecimientos

*A **Dios**, a la vida, por darme siempre lo que necesito y no darme siempre lo que pido.*

*A **Hugo, Alfredo y Adrián**, por permitirme robarles de su tiempo para la realización de ésta meta, siempre amándome y apoyándome a pesar de todo. Gracias por creer siempre en mí, aún en los días más difíciles. Son mi luz.*

A mi padre José Antonio Soto Villalobos y a mi madre Antonia Ruvalcaba Gress, con toda mi admiración, gratitud y respeto, por ser mi ejemplo de vida.

A Leo, Alvaro, Luis y Esme, mi compañera y compañeros de vida, mis cómplices. Gracias por todas las aventuras y experiencias compartidas.

Al CONACYT, al Instituto Politécnico Nacional, a CICATA Querétaro, por la creación de programas y apoyos que hacen posible que podamos superarnos constantemente y ser parte activa de una sociedad productiva.

A mi director de tesis, Dr. Martín de Jesús Nieto Pérez por su invaluable apoyo, su confianza, orientación, paciencia, tiempo y conocimiento compartido.

A la Dra. Mónica Vidales por ser una luz en mi trayecto, por su conocimiento compartido, apoyo y amistad.

Al Dr. Eduardo Morales, Dr. Iván Domínguez, Dr. Jorge Huerta y Dr. Gonzalo Ramos, por sus valiosos comentarios y sus conocimientos aportados durante la realización de éste trabajo, por su invaluable orientación.

A Francisco y Carlos, por su gran amistad, sus palabras de aliento cuando se necesitaba y todo el apoyo brindado para la realización de éste trabajo, por acompañarme en los días de trabajo.

A Jari, mi compañera de generación y de trabajo, gracias por compartir y aguantar los días de trabajo duro, gracias por todas las experiencias que pasamos juntas.

A Dulce, Fabi, Cyntia, David, Areli, Daniel. Gracias por todas las aventuras compartidas.

A Gerardo López y Marisol Alvarado, por su gran apoyo durante mi estancia en CICATA Qro.

A todos y cada uno de mis profesores por transmitirme su conocimiento, a mis compañeros y amigos por apoyarme con sus comentarios y observaciones, así como a cada una de las personas que de una u otra forma contribuyeron al logro de ésta meta.

Por contribuir a lo que ahora soy ... GRACIAS.



Índice General

Agradecimientos	I
Índice General.....	III
Índice de Figuras.....	V
Índice de Tablas.....	VIII
Resumen.....	IX
Abstract.....	XI
Objetivos	XII
Justificación.....	XIII
Hipótesis	XV
Organización de la tesis	XVI
Lista de abreviaturas	XVII
Lista de símbolos	XVIII
Constantes físicas y factores de conversión.....	XXI
CAPÍTULO 1	1
Marco de Referencia	1
1.1 El plasma	1
1.2 Clasificación del plasma.....	2
1.3 Generación del plasma	7
1.4 Aplicación de plasmas.....	11
CAPÍTULO 2	14
Marco Teórico	14
2.1 Parámetros importantes de los plasmas.....	14
2.2 Descargas de barrera dieléctrica (DBD).....	18
2.3 Procesos colisionales en el plasma.....	20

2.4 Procesos radiativos en el plasma	28
2.5 Técnicas de diagnóstico del plasma	29
CAPÍTULO 3	38
Diseño y Desarrollo Experimental	38
3.1 Materiales	38
3.2 Diseño de experimentos	48
3.3 Metodología de adquisición y análisis de datos	49
CAPÍTULO 4	53
Resultados	53
4.1 Presentación de resultados	53
4.2 Análisis de resultados	57
CAPÍTULO 5	66
Conclusiones y Trabajo a Futuro	66
5.1 Conclusiones	66
5.2 Trabajo a futuro	67
REFERENCIAS	68
ANEXO A. Diseño y desarrollo de la fuente de alimentación	73
ANEXO B. Desarrollo del sistema óptico	85
ANEXO C. Programa para procesamiento de datos	88



Índice de Figuras

CAPÍTULO 1

Figura 1-1. Estados de la materia. Adaptado de [2].....	2
Figura 1-2: Plasmas en la naturaleza.	3
Figura 1-3. Plasmas producidos artificialmente..	4
Figura 1-4. Características de los plasmas fríos (no térmicos) y calientes (térmicos).	5
Figura 1-5. Ubicación de los plasmas atmosféricos tomando en cuenta su presión de trabajo. Adaptado de [6]	6
Figura 1-6. Diferencias del plasma frío según su presión de operación.....	7
Figura 1-7. Descarga de corona [7]	8
Figura 1-8. Distribución de voltaje en la descarga de arco[7].....	9
Figura 1-9. Dispositivo de un plasma de resplandor empleado para muestras sólidas [9]	10
Figura 1-10. Principio de la descarga de barrera dieléctrica (DBD) [13]	10
Figura 1-11. Aplicaciones del plasma	12

CAPÍTULO 2

Figura 2-1. Representación de la longitud de Debye.....	16
Figura 2-2. Diagrama esquemático de DBD en configuración coplanar (a-c) y en configuración coaxial (d-f). Adaptado de [25]	19
Figura 2-3. Química del plasma	21
Figura 2-4. Movimiento relativo en las moléculas	23
Figura 2-5. Niveles energéticos en a) átomos y b) moléculas [26]	24
Figura 2-6. Sonda de Langmuir típica. Adaptado de [32]	30
Figura 2-7. Esquema de la técnica de espectroscopia de emisión óptica	31
Figura 2-8. Espectro en jet de plasma Ar con N ₂ excitado y radicales OH provenientes del aire ambiental. Adaptado de [34]	32
Figura 2-9. Espectros emitidos en plasma de argón experimentalmente utilizando ICP a 1 Pa, CCP a 120 Pa y SRR a 10 ⁵ Pa (1 atm). Adaptado de [36].	34
Figura 2-10. Espectros de emisión de N ₂ Adaptado de [36].....	35
Figura 2-11. Espectros de Ar en sus líneas 4p y 5p Adaptado de [36].....	36
Figura 2-12. Espectro de emisión típico de descargas DC en la región UV Adaptado de [37].	37

CAPÍTULO 3

Figura 3-1. Elementos necesarios para la caracterización del plasma.....	39
Figura 3-2. Fuente de alimentación del sistema y su topología.....	40
Figura 3-3. Dispositivo de desplazamiento vertical el cual provee una translación vertical que va de 2" a 3" con incrementos de 1mm/rev (1 μ m).....	41
Figura 3-4 Parte inferior del reactor (dispositivo de desplazamiento vertical, Placa de aluminio y placa de dieléctrico)	42
Figura 3-5. a) Cámara de acrílico con las perforaciones requeridas, b) Tapa de la cámara de acrílico con parte fija para sujetar placa de aluminio. c) Ensamble del reactor coplanar	42
Figura 3-6. a) Parte inferior del reactor ya fija en la cámara de acrílico, b) Tapa de la cámara de acrílico con su placa y su conexión. c) Reactor coplanar construido y conectado para operación.....	43
Figura 3-7 . a) Visualización del plasma generado entre las dos placas. b) Vista del sistema con el reactor DBD coplanar en operación.....	44
Figura 3-8. Distancia focal para: a) Lente acromático de 15 mm, b) Lente acromático de 250 mm. Adaptado de [38].....	45
Figura 3-9. Porcentaje de transmisión teórica para ambos lentes acromáticos (15 y 250 mm). Adaptado de [38].....	45
Figura 3-10. Magnificación de la fuente de luminosidad.....	46
Figura 3-11. Arreglo óptico para diagnóstico de plasma.	47
Figura 3-12. Fibra óptica utilizada.....	47
Figura 3-13. Miniespectrómetro	48
Figura 3-14. Etapas para la generación de plasma	49
Figura 3-15. Preparación del sistema para la adquisición de espectros	50
Figura 3-16. Representación del sistema de flujo de gas.....	51
Figura 3-17. Procedimiento para la adquisición de espectros con variación continua en la concentración de argón.....	52

CAPÍTULO 4

Figura 4-1. Fuente operando en conjunto con el reactor DBD y el sistema óptico. Pantalla de visualización de un espectro en el software TRACQ Basic®. Vista aumentada del plasma generado en el sistema.	53
Figura 4-2. Visualización de cuatro descargas no homogéneas de plasma..	54
Figura 4-3. Descarga homogénea del plasma obtenido en la operación del reactor coplanar.	54
Figura 4-4. Visualización de los espectros obtenidos a tres diferentes tiempos durante la evolución de un experimento.....	55
Figura 4-5. Espectro de Ar-N ₂ humidificado a 1mm entre electrodos.....	55

Figura 4-6. Vista en perspectiva de 14 espectros de Ar-N ₂ humidificado a 1mm entre electrodos.....	56
Figura 4-7. Transiciones correspondientes al N ₂ obtenidas en el monitoreo del experimento.....	58
Figura 4-8. Transiciones correspondientes al Ar obtenidas en el monitoreo del experimento.	58
Figura 4-9. Picos relevantes en Ar-N ₂ . En el pico de 384 nm se alcanza un máximo en la intensidad	61
Figura 4-10. Picos relevantes en Ar-N ₂ humidificado. En el pico de 384 nm se alcanza un máximo en la intensidad	62
Figura 4-11. Picos relevantes en Ar-Aire	63
Figura 4-12. Razón de intensidad en 410/384 nm para 3mm.....	64
Figura 4-13. Razón de intensidad 782/758 nm para 3mm.....	65



Índice de Tablas

CAPÍTULO 2

Tabla 2-1	Energías típicas de enlace para diferentes moléculas	26
Tabla 2-2	Energías de ionización de algunos elementos y moléculas.....	27
Tabla 2-3	Transiciones ópticas entre los niveles 1s y 2p en descargas de Ar.....	33



Resumen

El presente trabajo de tesis describe el diseño, construcción y caracterización de un sistema para generar plasma basado en una descarga de barrera dieléctrica coplanar, con el objeto de obtener radicales libres. Se utilizó como gas de alimentación mezclas de argón, vapor de agua, nitrógeno y oxígeno, con una presión ligeramente por arriba de la presión atmosférica. El plasma se generó mediante una fuente de alimentación eléctrica de radio frecuencia en el rango de 18 kHz – 23 kHz, dependiente de la mezcla de gases, con una potencia de hasta 2.1 kVA.

El desarrollo de la infraestructura experimental para la realización de este estudio involucró el diseño y construcción de una fuente de alimentación eléctrica y de un sistema de descarga coplanar. La fuente de alimentación eléctrica se diseñó y construyó utilizando tecnología comercial para 2 de las 6 etapas de la misma, tomando en cuenta los parámetros requeridos de la fuente (frecuencia de operación entre 10 kHz y 100 kHz, corriente de hasta 15 A, y voltaje de salida de hasta 10 kVpp). El reactor coplanar se diseñó y construyó atendiendo la necesidad de contar con una atmósfera controlada para la operación del mismo y tener un control de la distancia entre electrodos; El sistema cuenta con una cámara de descarga de geometría cúbica fabricada en acrílico, dentro de ella se localiza el reactor de plasma. Este se compone de dos electrodos de aluminio con acoplamiento capacitivo, una pared de cuarzo como dieléctrico el cual recubre uno de los electrodos, y un dispositivo de desplazamiento vertical que permite variar la distancia entre electrodos.

El diseño de experimentos se hizo teniendo dos variables independientes: composición de la mezcla de gas de alimentación y distancia entre electrodos, ya que estas dos variables tienen un impacto directo en la química del plasma y por lo tanto en el tipo de especies que se forman en él. Cada una de estas variables se manejó con tres niveles durante los experimentos para tratar de encontrar la relación funcional entre las especies observadas en el plasma y la composición y temperatura de este.

La caracterización cualitativa del plasma se realizó por medio de espectroscopia de emisión óptica, colocando un arreglo de lentes al centro de una de las caras laterales de la cámara de descarga en forma concéntrica al punto medio entre electrodos. Dicha caracterización reveló que no se logró la fragmentación atómica de ninguno de los gases moleculares utilizados en este estudio, probablemente debido a que las temperaturas electrónicas que se alcanzan son bajas. Pese a que una determinación cuantitativa de la temperatura electrónica estaba fuera del alcance de este trabajo, se logró obtener evidencia del comportamiento cualitativo de este parámetro en función de las diferentes variables de operación.



Abstract

This thesis describes the design, construction and characterization of a plasma generation system based on a coplanar dielectric barrier discharge, for the purpose of obtaining free radicals. Mixtures of argon, water vapor, nitrogen and oxygen were used as feed gases, at a pressure slightly above atmospheric pressure. The plasma was generated by a radio frequency power supply in the range of 18 kHz - 23 kHz, depending on the gas mixture, with a power of up to 2.1 kVA.

The development of the experimental infrastructure for the realization of this study involved the design and construction of the power supply and the system for generating a coplanar discharge. The power supply was designed and built using commercial technology for 2 of the 6 stages, taking into account the electrical feed requirements (operating frequency between 10 kHz and 100 kHz, current up to 0.2 A and output voltage up to 10 kVpp). The coplanar reactor was designed and built in response to the need for a controlled atmosphere operation, and having a variable electrode gap. The system has a cubic discharge chamber made of acrylic within which the plasma reactor is located. The reactor consists of two aluminum electrodes with capacitive coupling a dielectric quartz wall which covers one of the electrodes and a vertical displacement device that can vary the distance between electrodes.

The design of experiments was made with two independent variables: the composition of feed gas mixture and electrode spacing, since the two variables have a direct impact in plasma chemistry and hence on the type of species that form on it. Each of these variables was managed with three levels during experiments to try to find the functional relationship between species observed in the plasma and the composition and temperature of this.

The qualitative characterization of plasma was performed by means of optical emission spectroscopy, by placing an array of lenses to the center of one of the sides of the discharge chamber concentrically to the midpoint between the electrodes. This characterization revealed that nuclear fragmentation of any molecular gases used in this study was not obtained, probably because the electron temperatures reached are low. In spite of a quantitative determination of the electron temperature being outside the scope of this paper, it was possible to obtain evidence of the qualitative behavior of this parameter as a function of different operating variables.



Objetivos

General

Desarrollar un sistema para generar plasma en un reactor de descarga de barrera dieléctrica en configuración coplanar, y caracterizar el plasma generado cuando se opera con mezclas de argón, nitrógeno, vapor de agua y aire.

Particulares

- ✓ Diseñar y construir una fuente apropiada para el escalamiento de los reactores de descarga de barrera dieléctrica.
- ✓ Diseñar y construir un prototipo de placas (configuración coplanar) a operarse con gas estancado.
- ✓ Identificar las especies químicas resultantes a la salida del reactor, así como la emisión de radiación electromagnética.
- ✓ Establecer la correlación existente entre las especies generadas, la temperatura del plasma y los parámetros de operación del reactor.



Justificación

Actualmente, el estudio de los plasmas representa una parte muy importante en el ámbito de la ciencia para entender más profundamente el comportamiento del universo, y promete una aportación relevante e interesante a la sociedad y a la tecnología e industria del futuro, ya que al ser sistemas fuera de equilibrio termodinámico, permiten llevar a cabo procesos que son difíciles de realizar con sistemas convencionales. Las investigaciones recientes sobre las diversas aplicaciones del plasma, se han visto limitadas en su capacidad de uso, por los costos que representa tener un sistema generador de plasma a nivel industrial e incluso a nivel laboratorio. La mayoría de los sistemas utilizados para la generación de radicales libres por medio de plasma, son sistemas que requieren recintos al vacío, lo cual se asocia con altos costos de infraestructura, por lo que es necesario el desarrollo de un sistema que permita realizar investigaciones sobre aplicaciones del plasma de una manera más simple y barata, para posteriormente escalarlas a nivel industrial.

Los plasmas atmosféricos de baja temperatura son muy útiles para la industria (menor gasto de inversión, no requieren recintos al vacío, mayor eficiencia del uso de energía, uso en procesos continuos, tratamiento superficial sin alteración del resto del material), ya que éstos son un medio químicamente activo en el que se producen especies activas (radicales libres, moléculas excitadas, radiación ultravioleta, iones, electrones), que son más abundantes y más energéticas que las producidas en reactores químicos convencionales. Éstas especies activas permiten producir modificaciones físicas y/o reacciones químicas en la superficie de los materiales que se someten a la acción del plasma que de otra manera no se pudieran realizar, o sería muy costoso por otros métodos. El tipo de modificación o reacción en el objeto de trabajo depende de la naturaleza de los gases del plasma, del nivel de energía inyectada y de la naturaleza misma del objeto de trabajo. Estos sistemas también contribuyen en forma importante a la reducción de emisiones de dióxido de carbono y el calentamiento global (se reduce el consumo y se incrementa la eficiencia de uso de la energía, se reduce el uso de productos tóxicos y se reduce la contaminación del medio ambiente).

En las investigaciones sobre plasmas atmosféricos un punto que se ha perdido de vista es que el manejo de diversos factores a la entrada del generador de plasma puede definir ciertamente las especies activas producidas en el plasma, por lo que se pudiera caracterizar tanto el plasma como sus especies activas a partir de establecer una relación entre dos o más variables de entrada en la operación del generador de plasma de tal forma que se conozca cuáles serán las especies activas resultantes en forma cualitativa y cuantitativa en el plasma.

La técnica de generación de plasma atmosférico por descargas de barrera dieléctrica tiene grandes bondades, entre las más destacables están su operación a presión atmosférica, una fuente de poder menos costosa que las requeridas para los sistemas al vacío, y su operación con frecuencias relativamente bajas (rango de Hz – kHz), necesarios para trabajar con ésta técnica.

Al desarrollar el presente trabajo se busca contar con un sistema para la generación de plasma atmosférico y con ello la obtención de radicales libres que permita en un futuro cercano realizar investigación en las áreas de la descontaminación biológica, tratamiento y modificación de superficies, eliminación de compuestos contaminantes volátiles, y reformado de hidrocarburos. Para el alcance de este trabajo sólo se contempla la caracterización cualitativa del plasma con mezclas de gases argón, nitrógeno, aire y vapor de agua.



Hipótesis

Con el sistema de descarga de barrera dieléctrica y la infraestructura de medición disponibles para la realización de este trabajo, es posible controlar la generación de radicales libres en el plasma mediante la manipulación de los parámetros de operación.



Organización de la tesis

El presente trabajo está estructurado de manera tal, que inicia con un capítulo para introducir al lector al tema, dando un marco de referencia donde se encontrará qué es el plasma, cuáles son sus características, cómo se clasifica y cómo se genera, además de dar un panorama de las diversas aplicaciones del mismo dentro de la industria.

En el segundo capítulo se presenta el marco teórico donde se describe de forma detallada la físico – química del plasma, las características del plasma en las descargas de barrera dieléctrica, las especies activas generadas en el plasma, cómo es que emite luz el plasma, y cuáles son las técnicas de diagnóstico del plasma.

En el capítulo tres se describe el desarrollo y diseño experimental donde se menciona el material utilizado para el desarrollo del trabajo, el diseño de experimentos que se usa y la metodología utilizada para la adquisición de datos y su análisis.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados obtenidos y se realiza un análisis de dichos resultados.

En el quinto capítulo se presentan las conclusiones sobre el trabajo realizado y las sugerencias para un trabajo futuro que complemente el presente trabajo.

Por último se presentan las referencias consultadas y los anexos donde se encuentran diversos tópicos desarrollados a detalle como son el diseño y desarrollo de la fuente de alimentación, la implementación del sistema óptico y el programa desarrollado para el procesamiento de datos.

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Energías Alternativas en las instalaciones del CICATA Querétaro del Instituto Politécnico Nacional.



Lista de abreviaturas

AC	Corriente Alterna
CCD	Charge - Coupled Device (Dispositivo de carga acoplada)
CCP	Capacitively Coupled Plasma (Plasma acoplado capacitivamente)
CERN	Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire (Organización Europea para la Investigación Nuclear)
CICATA	Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada
CRM	Collisional Radiative Model (Modelo Colisional-Radiativo)
DBD	Descarga de Barrera Dieléctrica
DC	Corriente Directa
EEO	Espectroscopia de Emisión Óptica
FPS	First Positive System (Sistema primero positivo)
ICP	Inductively Coupled Plasma (Plasma acoplado inductivamente)
ITQ	Instituto Tecnológico de Querétaro
MAG	Metal Active Gas (Gas activo de metal)
MIG	Metal Inert Gas (Gas inerte de metal)
NMOS	Negative-channel Metal-Oxide Semiconductor (Semiconductor óxido-metal de canal negativo)
SPS	Second Positive System (Sistema segundo positivo)
SRR	Split-Ring Resonator (Resonador de anillo partido)
TIG	Tungsten Inert Gas (Gas inerte de Tungsteno)
UV	Ultravioleta
VIS	Visible



Lista de símbolos

Símbolo	Descripción
A	Ampere
Ar	Argón
atm	Atmósferas
cm	Centímetros
d	Diámetro de la partícula
e	Carga del electrón
E	Energía cinética
eV	Electrón-volt
F	Frecuencia
F_o	Distancia focal al objetivo
F_t	Distancia focal al lente del tubo
\hbar	Constante de Planck
Hz	Hertz
J	Joules
K	Kelvin
λ	Longitud de onda del fotón
k_B	Constante Boltzmann
n_{Ar}	Concentración del argón en moles
n_T	Concentración total
ν	Frecuencia del fotón
r_{hv}	Tasa de generación de fotones
°C	Grados Centígrados
μF	micro faradios
μH	micro henrios
μm	micro metros
kVA	kilo-Volt-Ampere
kVpp	kilo-Volts pico a pico
kW	kilo Watts

l/min	Litros por minuto
m	Masa de las partículas
mbar	mili bar
m_e	masa del electrón
mm	Milímetros
Mo	Magnificación o aumento del objetivo
N_2	Nitrógeno molecular
n_e	Densidad de electrones
n_i	Densidad de iones
n_j	Densidad de iones j
nm	Nanómetros
NO	Óxido nítrico
NO ₂	Dióxido de nitrógeno
O	Oxígeno atómico
O ₃	Ozono
OH	Grupo hidroxilo
P	Presión
Pa	Pascales
rev	Revoluciones
RF	Radiofrecuencia
s	Segundo
t	Tiempo
T	Temperatura
T_e	Temperatura del electrón dentro del plasma
T_g	Temperatura de las especies pesadas en el plasma
T_i	Temperatura de iones
$u.a.$	Unidades arbitrarias
U_i	Primer potencial de ionización promedio
V	Volts
Z	Impedancia
v_{th}	Velocidad térmica promedio
ϵ_0	Permitividad eléctrica del vacío

λ_{ilm}	Trayectoria libre media
λ_D	Longitud de Debye
ω_p	Frecuencia del plasma
Γ	Parámetro del plasma
ν_{col}	Frecuencia de colisión
σ	Sección eficaz de interacción



Constantes físicas y factores de conversión

Descripción	Valor
Carga del electrón (e)	$1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
masa del electrón (m_e)	$9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante de Planck (\hbar)	$1.0546 \times 10^{-34} \text{ J-s}$
Constante Boltzmann (k_B)	$1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ $8.6173 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$
Permitividad eléctrica del vacío (ϵ_0)	$8.8542 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
Electrón-volt (eV)	$1 \text{ eV} = 96.486 \text{ kJ/mol}$
Kelvin (K)	$0 \text{ K} = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}$
Grados Centígrados ($^\circ\text{C}$)	$25 \text{ }^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$

Submúltiplos			Múltiplos		
Valor	Símbolo	Nombre	Valor	Símbolo	Nombre
10^{-1}	d	deci	10^1 V	da	deca
10^{-2}	c	centi	10^2 V	h	hecto
10^{-3}	m	mili	10^3 V	k	kilo
10^{-6}	μ	micro	10^6 V	M	mega
10^{-9}	n	nano	10^9 V	G	Giga

CAPÍTULO 1



Marco de Referencia

En este capítulo se presenta una introducción a los conceptos básicos del plasma, sus características, su clasificación y las formas de generarlo de manera artificial además de dar un panorama general de la aplicación del mismo dentro de diversas áreas en la industria.

1.1 El plasma

Aunque el término “plasma” fue utilizado por primera vez para nombrar un gas ionizado en 1927 por el químico Irving Langmuir, aún en la actualidad no se tiene una familiaridad con él, de hecho, se tiene una mayor familiaridad con los estados sólido, líquido y gaseoso, esto a pesar de que los plasmas forman el estado de agregación más abundante de la naturaleza, esto es, más del 99% de la materia en el universo visible se encuentra en estado de plasma, éste estado es común tanto en la naturaleza (cuando un relámpago cruza la atmósfera y ioniza momentáneamente el aire, o cuando ocurre una aurora en el cielo cerca de los polos de la Tierra) como en artefactos inventados por el hombre (lámparas, televisores, generadores de plasma en laboratorios).

Al plasma se le ha llamado el cuarto estado de la materia porque, en general, equivale a un estado de mayor energía como se aprecia en la Figura 1-1. Una sustancia suficientemente fría se presenta en estado sólido, es decir, tiene una forma específica e internamente se caracteriza porque los átomos que la constituyen se encuentran firmemente unidos. Al aplicar energía a la sustancia, la unión entre los átomos se hace más débil debido a la agitación térmica y la sustancia pasa a otro estado que se conoce como estado líquido, en el que ya no tiene una forma específica pero ocupa un volumen definido. Al seguir aplicando energía a la sustancia sus átomos pueden llegar a liberarse completamente de las ligas mutuas y entonces pasa a un estado gaseoso, en el que ya no tiene forma ni volumen fijo, sino que depende del recipiente que la contiene. Si a esta sustancia se le aplica más energía, se produce un nuevo cambio, ahora ya en el interior de los átomos (los átomos están compuestos de un núcleo con carga positiva y un número equivalente de electrones con carga negativa, así, los átomos en su forma completa son eléctricamente neutros), conforme la sustancia tiene mayor energía, sus átomos se mueven con mayor rapidez y al chocar unos con otros se origina el desprendimiento de algunos de sus electrones, quedando así los átomos ionizados y algunos

electrones libres, esto es, cuando se desprenden del átomo uno o más de sus electrones, lo que queda tiene un exceso de carga positiva y constituye lo que se conoce como un ion; en un caso extremo, un ion puede ser simplemente un núcleo atómico al que se le han desprendido todos sus electrones circundantes. Al estado en el que una sustancia contiene iones y electrones libres del amarre atómico, se le conoce como plasma, es decir, un gas ionizado. Así pues, el plasma no es una sustancia particular, sino un estado específico de la misma en el que, en conjunto, la sustancia es eléctricamente neutra, pero que contiene iones y electrones libres capaces de moverse en forma independiente. Por encima de los 10000 grados Kelvin (K), cualquier sustancia puede alcanzar este estado [1].

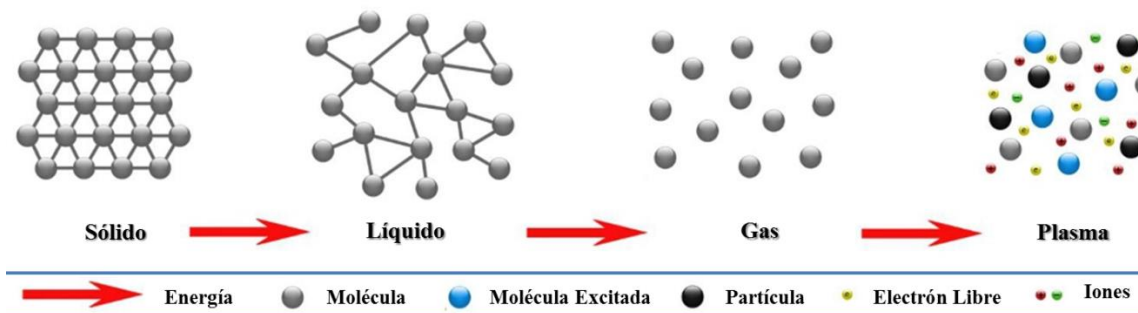


Figura 1-1. Estados de la materia. Adaptado de [2]

El plasma tiene dos características importantes: la cuasineutral, y el comportamiento colectivo [1]. La cuasineutralidad quiere decir que desde afuera el plasma se comporta como si fuera un fluido sin carga, sin embargo, el plasma es un conjunto de partículas cargadas, las cuales difieren solamente un poco cualitativamente en ésta característica. El comportamiento colectivo implica que el plasma es capaz en su conjunto de generar campos magnéticos y eléctricos debidos al movimiento de las cargas, campos a los cuales a su vez puede reaccionar fuertemente. Los campos electromagnéticos en el plasma tienen largo alcance, esto permite que las partículas cargadas tengan un comportamiento colectivo.

1.2 Clasificación del plasma

El plasma se puede encontrar tanto en forma natural como en forma artificial. Dentro de la naturaleza el plasma se encuentra en los cinturones radiantes de Van Allen, en el viento solar, en los núcleos y atmósferas de las estrellas, en el núcleo de la Vía Láctea y otras galaxias, las nebulosas y la mayoría de los objetos en el Universo [1] (Figura 1-2a y Figura 1-2b). También se pueden

encontrar en la naturaleza en nuestro planeta en diversas formas y momentos por ejemplo en la aurora formada en los polos terrestres (Figura 1-2c), o en los canales de los rayos (Figura 1-2d).



Figura 1-2: Plasmas en la naturaleza: a, b) Plasmas en el Universo [3]; c, d) Plasmas en la Tierra [4] y [3] respectivamente.

El estado plasmático en la naturaleza se puede dividir en:

Plasma común. Las capas de electrones de los átomos son parcialmente deterioradas (debido a una alta temperatura o presión). Los electrones libres son responsables de las características plasmáticas de la sustancia en cuestión.

Plasma termonuclear. Las capas electrónicas de los átomos no existen, la sustancia es una mezcla de núcleos independientes y electrones libres. En éste estado se encuentran el plasma en los núcleos de las estrellas.

Plasma de nucleones. Debido a muy altas temperaturas o presiones, los mismos núcleos atómicos son fragmentados. La materia es una mezcla de electrones, protones y neutrones. Los plasmas nucleónicos se manifestaron a los 10^{-5} s después del comienzo del Universo, donde

los quarks crearon los primeros protones y neutrones. Se encuentra también este tipo de plasma en las capas exteriores de una supernova explotando, donde su comienzo desarrolla una onda de choque de gas presionado. En ésta capa por un corto tiempo se dan lugar disturbios en las reacciones termonucleares, que dan lugar a elementos pesados.

Plasma de Quarks-gluones. En altas energías los nucleones mismos se desintegran en sus constituyentes: los quarks y los gluones. En ese estado se encontraba la materia quizá hasta el primer décimo de microsegundo después del comienzo del Universo y artificialmente se logró reproducir este estado de la materia en el CERN en el año 2000.

Los plasmas producidos artificialmente (algunos de ellos se muestran en la Figura 1-3) se pueden apreciar en diversos dispositivos como son: los televisores o monitores con pantalla de plasma, las lámparas fluorescentes, los tubos de neón, las soldaduras de arco eléctrico bajo protección por gas (TIG, MIG/MAG, etc.), la materia expulsada para la propulsión de cohetes, la región que rodea al escudo térmico de una nave espacial durante su entrada en la atmósfera, el interior de los reactores de fusión, las descargas eléctricas de uso industrial, las bolas de plasma, y por supuesto, los producidos en laboratorio.

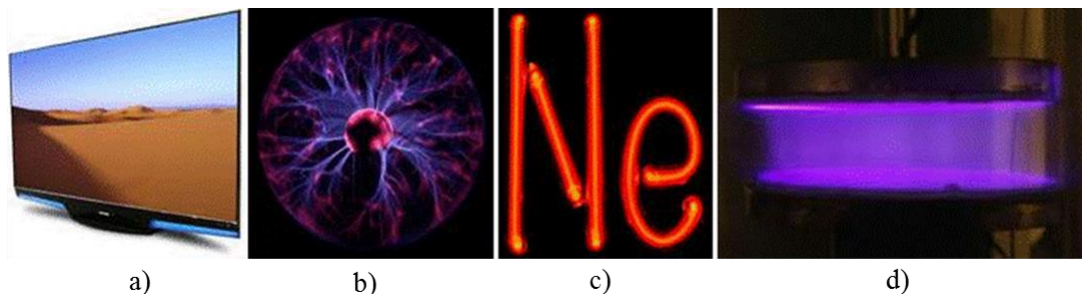


Figura 1-3. Plasmas producidos artificialmente. a) Pantalla de plasma, b) Esfera de plasma, c) Letrero luminoso, d) Plasma frío en laboratorio.

Actualmente existe una enorme diversidad en la manera de cómo clasificar los tipos de plasmas que se pueden generar en forma artificial, por lo que resultaría arriesgado escoger parámetros aislados que sirvan como criterio para establecer sus diferencias. Para el desarrollo de éste trabajo, en primera instancia se puede realizar una clasificación de los tipos de plasmas que atienda a su equilibrio térmico, es decir, a si la temperatura o energía media de las partículas que lo forman es o no la misma para cada tipo de partícula. Así en la primera clasificación se tienen los plasmas calientes o térmicos y por otro lado los plasmas fríos como se aprecia en la Figura 1-4, en donde T_e

es la temperatura del electrón dentro del plasma, y T_g es la temperatura de las especies pesadas contenidas en el plasma (iones y neutros).

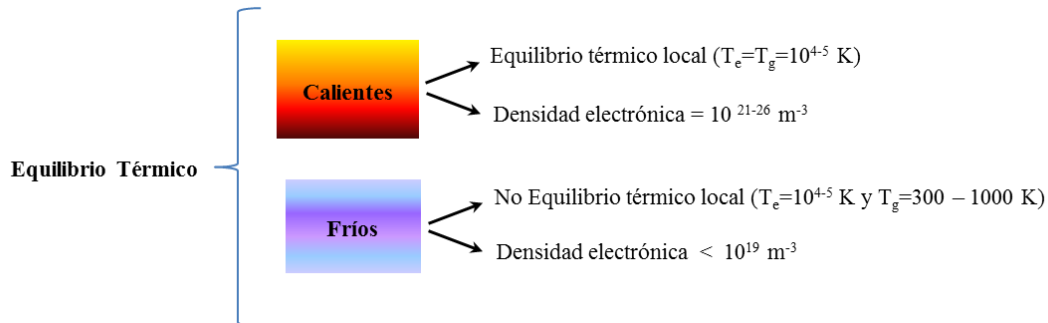


Figura 1-4. Características de los plasmas fríos (no térmicos) y calientes (térmicos).

Los plasmas térmicos con temperaturas típicamente del orden de 5000 - 50000 K proporcionan tasas de calentamiento y enfriamiento extremadamente altas para las partículas de materia inyectadas dentro de tales plasmas, algunos ejemplos de ellos son el sol, un rayo, o las herramientas de corte por plasma. Los plasmas producidos por técnicas de arcos de alta intensidad, antorchas de plasma o descargas de radio frecuencias en o sobre presión atmosférica, son ejemplos típicos de plasmas térmicos. Estos plasmas operan a corrientes típicas en el rango de 10 a 1000 A y requieren altas temperaturas para mantener la suficiente conductividad eléctrica para la ionización térmica.

Por otra parte se tienen los plasmas fríos o no térmicos, que se caracterizan por una alta temperatura del electrón y una baja temperatura de las especies pesadas, la temperatura de estas últimas (las partículas neutras y los iones) es cercana a la temperatura ambiente (25-100 °C), por lo que pueden interactuar con superficies sin producir daños asociados con gases a alta temperatura, lo que es muy importante cuando se trabaja con materiales delicados y/o sensibles al calor. La temperatura electrónica es, en cambio, mucho mayor (entre 5000 y 10^5 °C, dependiendo de las condiciones). Estos plasmas en no-equilibrio exhiben propiedades típicas del plasma tal como conductividad eléctrica, emisión de luz y actividad química, ya sea a temperaturas moderadas de gas, e incluso a temperatura ambiente [5].

Una segunda clasificación de los plasma se puede realizar tomando en consideración el parámetro de presión bajo la cual se producen. Se tienen los plasmas de baja presión de trabajo los cuales son de fácil control, típicamente homogéneos en el espacio y requieren de descarga de gases entre 0.1 y 10 Pa además de necesitar cámaras de vacío lo que representa una importante inversión inicial de capital; y por otra parte están los plasmas de alta presión de trabajo, los cuales permiten una alta

velocidad de tratamiento y consumo de gases, y operan a presión atmosférica. En la Figura 1-5 se observa que los plasmas atmosféricos operan a una presión en el rango de 1.013×10^5 Pa (1 atm.) $\pm 5\%$, la cual es una presión mayor a la presión utilizada en sistemas convencionales de plasmas.

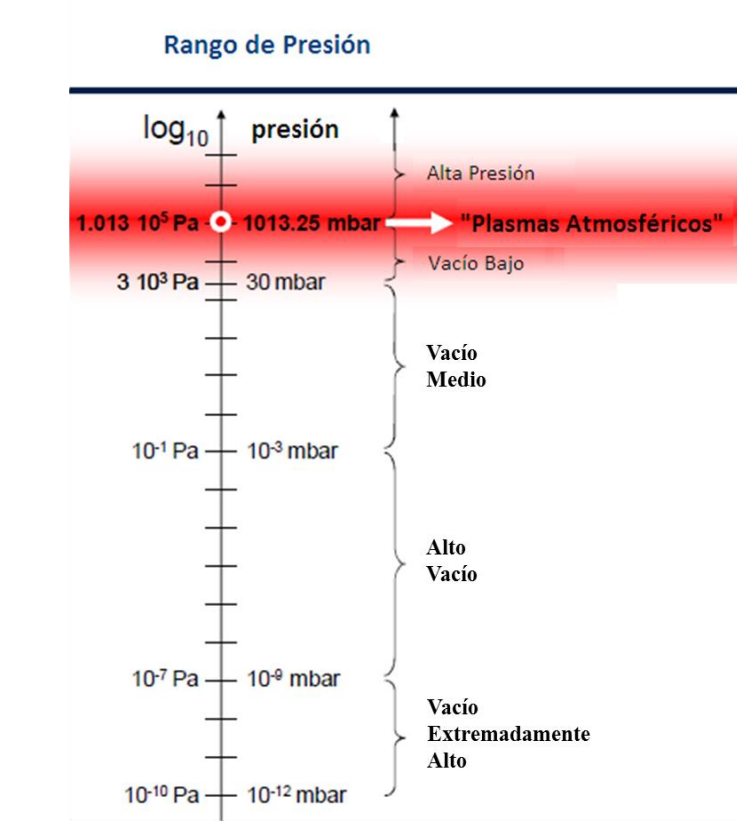


Figura 1-5. Ubicación de los plasmas atmosféricos tomando en cuenta su presión de trabajo. Adaptado de [6]

Por ser el principal objeto de estudio del presente trabajo, es conveniente resaltar algunos aspectos relevantes de los plasmas fuera de equilibrio térmico, también llamados plasmas fríos. Suelen producirse a baja presión en reactores con muy diversas geometrías, mediante sistemas de alimentación eléctrica ya sea de corriente continua, radiofrecuencia, microondas o en descargas pulsadas. Existen tipos especiales de plasmas fríos, producidos en descargas llamadas de corona y de barrera dieléctrica, que se generan a presión atmosférica mediante la utilización de pulsos de entre 1 kHz y 10 MHz. En esos tipos de descargas se producen electrones muy energéticos que, debido a la brevedad de los tiempos de ciclado, apenas tienen oportunidad de intercambiar energía con su entorno. De ese modo se establece un fuerte gradiente de temperatura entre los electrones y las especies pesadas del plasma. Gracias a los plasmas fríos, ciertos procesos industriales se realizan de forma más eficiente y barata, con lo que se reducen la contaminación y los residuos tóxicos

generados. En la Figura 1-6 se puede apreciar las diferencias que tienen los plasmas fríos a presión atmosférica con respecto a los de baja presión, observando que en el caso de baja presión se requiere un recinto al vacío y las aplicaciones de éste tipo de plasma se han enfocado a procesos por lotes, sobre todo en la industria de la microelectrónica, por ello la base de conocimiento existente sobre los plasmas a baja presión es mucho mayor que la base de conocimiento de los plasmas atmosféricos lo cual refleja lo mucho que hay por hacer en dicha área.

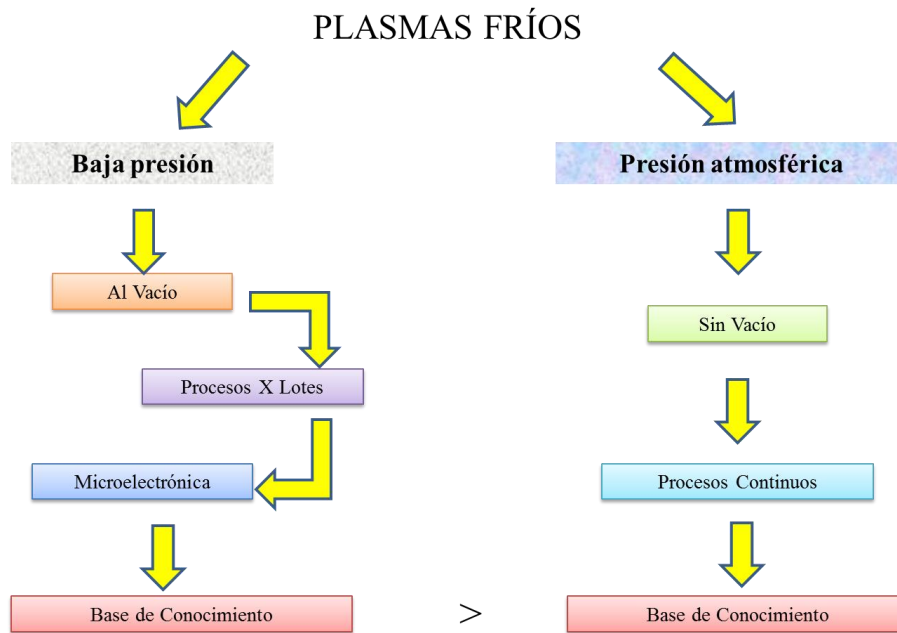
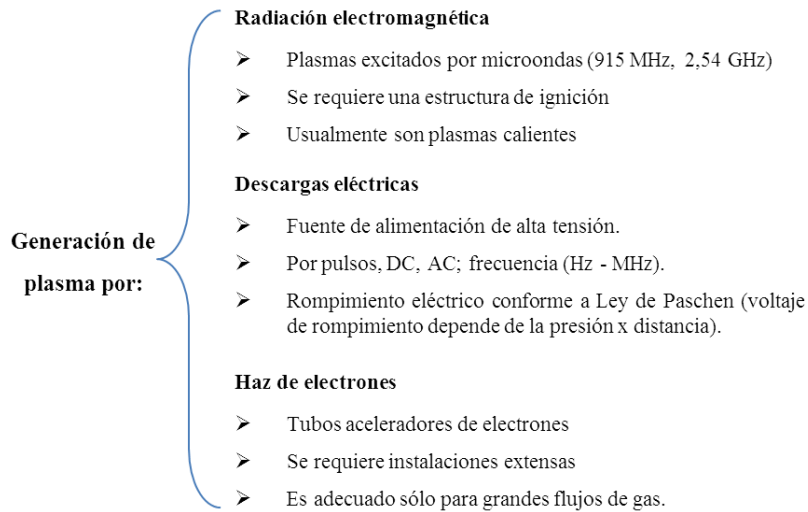


Figura 1-6. Diferencias del plasma frío según su presión de operación

1.3 Generación del plasma

Existen diversas maneras de generar un plasma, como se puede apreciar en el siguiente esquema, éste se crea mediante la aplicación de energía a un gas para reorganizar la estructura electrónica de las especies (átomos, moléculas) y para producir las especies y los iones excitados. Esta energía puede ser térmica o proporcionada por una corriente eléctrica o radiación electromagnética [6].



Las descargas eléctricas son las más utilizadas para producir plasma. Estas se clasifican en descarga oscura o de corona, descarga por arco, descarga de resplandor, y descarga de barrera dieléctrica. Para obtener la descarga es necesario excitar el gas con una o varias fuentes de voltaje, las cuales pueden ser de corriente directa (DC), de corriente alterna (AC), o de radio frecuencia (RF) [7].

Durante el proceso de ionización de una descarga oscura, la densidad de carga es extremadamente baja, esto provoca que la descarga sea invisible para el ojo humano (de ahí su nombre), excepto cuando se produce descarga por efecto corona (Figura 1-7). Este tipo de descarga ocurre en la región de descarga oscura, cuando se cuenta con un campo eléctrico muy intenso: si la corriente corona es muy alta, la descarga es visible, si la corriente disminuye la corona se vuelve oscura.

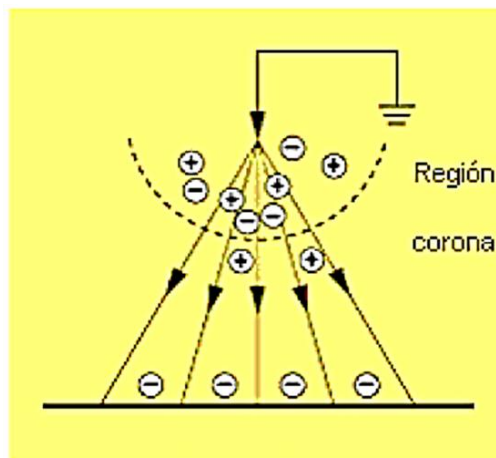


Figura 1-7. Descarga de corona [7]

La descarga de arco se define en términos de su luminosidad, densidad de corriente, y la tensión de caída catódica. Un arco es muy luminoso (en especial los arcos térmicos de alta intensidad), también se caracterizan por altas corrientes y densidades de corriente, incluso, arcos de baja intensidad rara vez tienen las corrientes totales menores a 1 A, sin embargo, la corriente total consumida por una descarga eléctrica no es definitiva, ya que los arcos se puede mantener a corrientes de 1 A o menos. Los arcos también se caracterizan por una relativamente pequeña caída de tensión en el cátodo, de aproximadamente 10 V o menos [8]. La descarga de arco es la más conveniente para generar plasma térmico y se caracteriza por su alto contenido de energía y su equilibrio térmico local. La descarga de arco consiste en tres partes fundamentales, las cuales se muestran en la Figura 1-8.

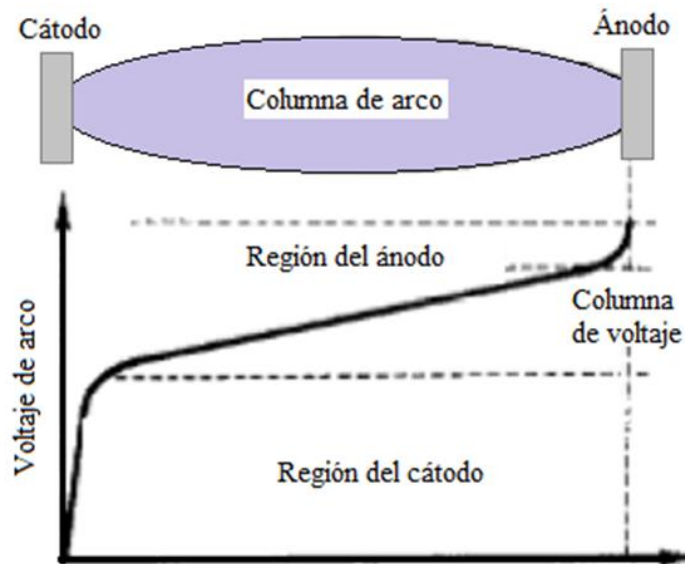


Figura 1-8. Distribución de voltaje en la descarga de arco[7]

Las descargas luminiscentes o de resplandor, son plasmas compactos de pequeño volumen que operan a presiones muy reducidas, a energías bajas (1-200 mA), 200-1500 V y a flujos de gas plasmógeno de solo unos mililitros o en su defecto con gas completamente estancado [9]. Las luces de neón y los tubos fluorescentes de iluminación son ejemplos de descargas de resplandor. En una fuente de resplandor, se encuentra un gas o bien se forma un vapor atómico a partir de un material sólido mediante el proceso de sputtering (Figura 1-9). Para el caso de las descargas con vapores metálicos, los agentes que se usan en este proceso, en general son especies de argón en forma de átomos, especies meta estables, iones y electrones, los cuales excitan y ionizan la muestra por colisiones.

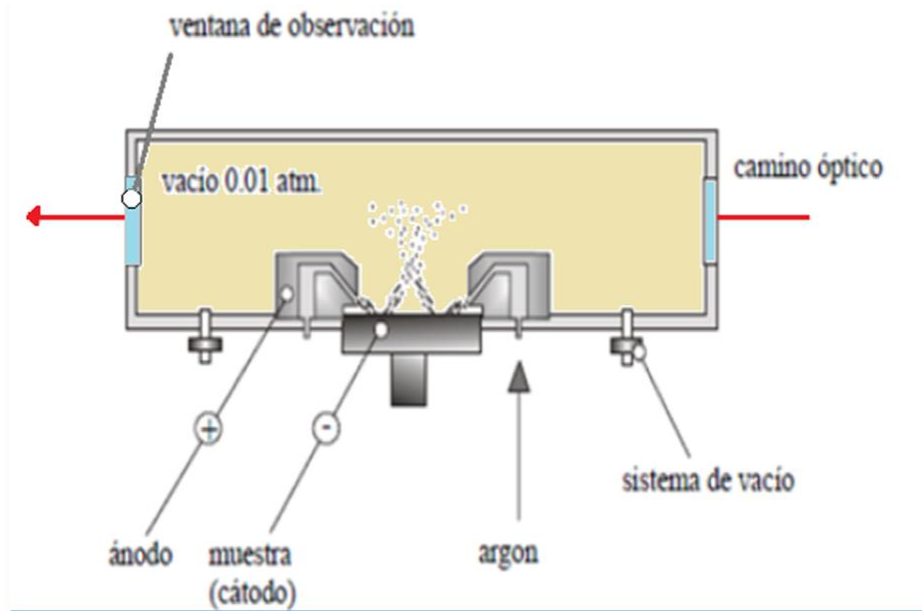


Figura 1-9. Dispositivo de un plasma de resplandor empleado para muestras sólidas [9]

La descarga de barrera dieléctrica (DBD) (Figura 1-10), se caracteriza por la generación de plasmas fríos en no-equilibrio a presión atmosférica. La descarga se genera entre dos electrodos paralelos cubiertos por un dieléctrico en donde se produce un gran número de diminutos filamentos de corriente de corta duración [10], lo que da como resultado una descarga estable. Como consecuencia de la presencia de al menos una barrera dieléctrica, estas descargas requieren tensiones alternas para su funcionamiento. El rango de frecuencia más común de funcionamiento para las diversas aplicaciones de las DBD's se encuentra entre 500 Hz y 500 kHz [11–13].

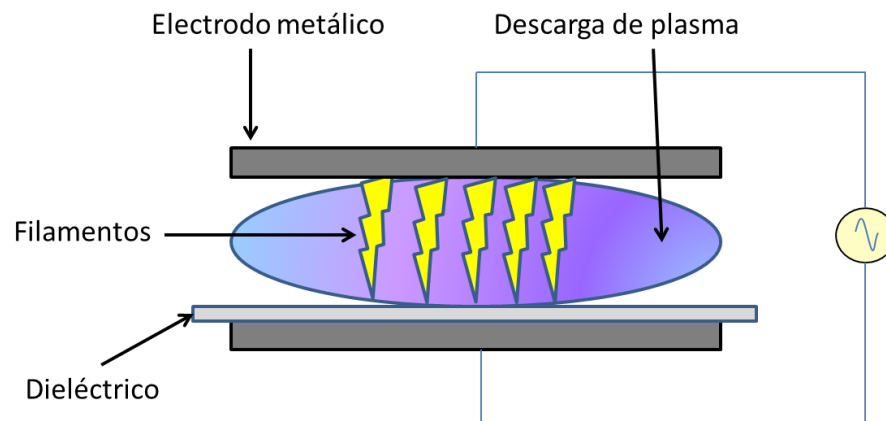


Figura 1-10. Principio de la descarga de barrera dieléctrica (DBD) [13]

1.4 Aplicación de plasmas

Los plasmas son utilizados hoy en día para una gran variedad de útiles aplicaciones industriales (algunas de ellas se muestran en la Figura 1-11), como son el tratamiento y modificación de superficies [14–16], en protección del medio ambiente [17], en caracterización y tratamiento de polímeros [18–20], en la medicina [21], en la desinfección de granos comestibles [22], y también como método antibacterial [23].

Algunas de las ventajas del tratamiento con plasma atmosférico de baja temperatura son:

- ✓ Tratamiento superficial sin alteración del resto del material
- ✓ Funcionalización de superficies
- ✓ Modificación de las propiedades de interfase
- ✓ Inyección de energía de origen eléctrico
- ✓ Mayor eficiencia
- ✓ Compatibilidad con energía renovable
- ✓ Presión de operación igual a la atmosférica
- ✓ Tratamiento de piezas grandes o procesos continuos
- ✓ Reducción de costos (sistemas de vacío no es necesario)

Las desventajas de tratamiento con plasma atmosférico de baja temperatura son:

- ✓ No es sencillo obtener temperaturas electrónicas altas que permitan la formación de radicales libres
- ✓ Debido a la alta reactividad, la selectividad hacia un producto en particular puede ser baja
- ✓ Debido a la naturaleza filamentaria de la descarga, los materiales de construcción de los reactores pueden sufrir daños, reduciendo la vida útil del equipo
- ✓ La operación de estos sistemas con alimentación RF a alto voltaje presenta el riesgo de que puedan ocurrir descargas en aire en otros lugares del sistema si no se cuenta con el aislamiento eléctrico adecuado
- ✓ Debido a la formación de arcos, es muy difícil realizar el tratamiento a superficies metálicas o altamente conductoras

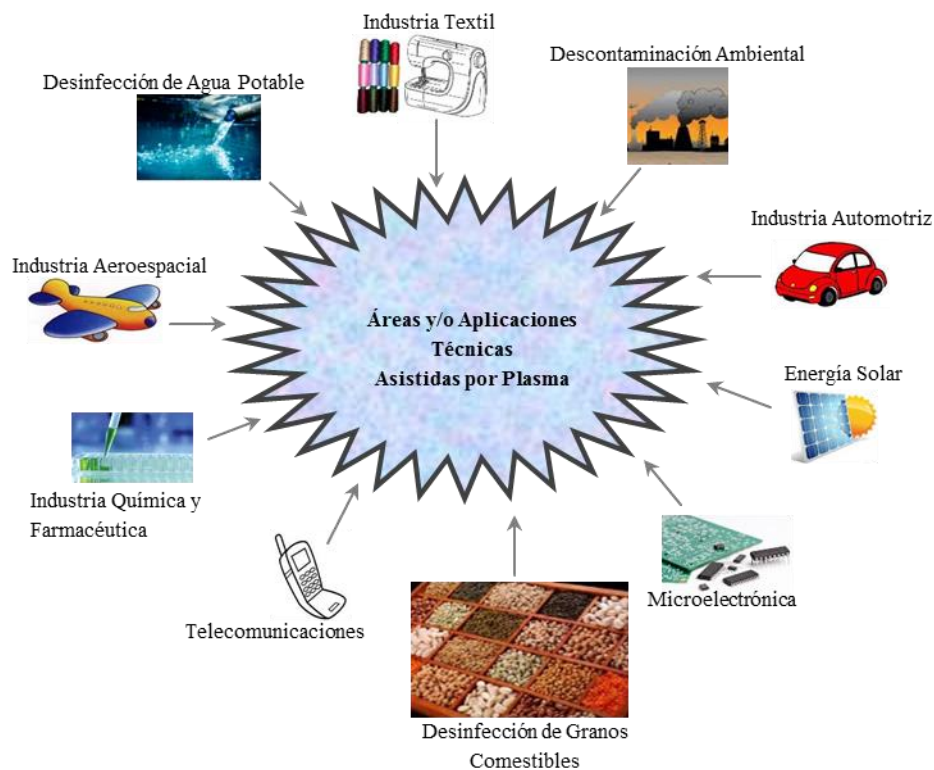


Figura 1-11. Aplicaciones del plasma

Los plasmas de presión atmosférica generan muchas especies activas, y tienen mérito sustancial para las aplicaciones en sistema de esterilización, algunas de éstas como O , O_3 , OH , NO , y NO_2 , son productos comunes en un método de generación de plasmas atmosféricos, además de esterilizar las células, también pueden oxidar la membrana de la célula y las moléculas de proteína; se ha reportado [23], que adicionando H_2O_2 la descontaminación es más rápida y más efectiva, y sugieren que los radicales OH juegan un rol esencial para dicho propósito.

En general, al tratar una superficie con un plasma frío se persigue su modificación, como puede ser la activación o pasivación de la superficie para llevar a cabo un proceso en ella. La capacidad que poseen los plasmas fríos de modificar las superficies se debe a varios factores. Uno de ellos es la elevada energía media de los electrones libres presentes en el plasma (1 -10 eV), suficiente para romper enlaces químicos. Asimismo, las características únicas de los tratamientos superficiales mediante plasmas fríos dimanar de los efectos producidos sobre la superficie por los fotones y especies activas procedentes del plasma, que sólo penetran hasta una profundidad de entre algunos cientos de angstroms y algunas micras. Debido a esto, las propiedades del interior del material permanecen inalteradas. En un estudio comparativo entre los plasmas de radio frecuencia

(Magnetron a 13.56 MHz) y los plasmas DBD (43.7 kHz), se encontró que éstos últimos son más eficientes para una activación de superficie rápida [16]. En comparación con otros plasmas de presión atmosférica, tales como reactores de descarga de corona, la descarga de barrera dieléctrica (DBD) tiene la ventaja de alta eficiencia para la esterilización en un período corto de tiempo. La principal causa de la inactivación es la acción sinérgica de agentes de corta vida en plasma (cargas, radicales) y el ozono. Esta sinergia crea un ambiente tóxico para las bacterias, que en última instancia resulta en la inactivación) [23].

CAPÍTULO 2



Marco Teórico

El plasma es un medio químicamente activo, por lo que para su estudio en el presente trabajo se requiere conocer: la físico – química del plasma, sus características en las descargas de barrera dieléctrica, las especies activas generadas en él, cómo es que emite luz, y las técnicas utilizadas para su diagnóstico, en particular la técnica de espectroscopia óptica de emisión; todo esto se explica en el presente capítulo.

2.1 Parámetros importantes de los plasmas

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, los plasmas son esencialmente gases parcial o totalmente ionizados. Para entender a fondo los fenómenos que ocurren dentro de él y cómo interactúa con otros objetos, se debe conocer y comprender algunos de sus parámetros [24]. La presión, la temperatura electrónica y la densidad electrónica son parámetros importantes que definen el comportamiento del plasma. Uno de los primeros paradigmas que deben romperse es la noción típica de temperatura, y abordarla desde un punto de vista microscópico. Por lo general, las partículas de una determinada especie localizadas en un punto dado no tienen igual velocidad; presentan, por el contrario, una distribución que en el equilibrio térmico es descrita por la distribución de Maxwell-Boltzmann. A mayor temperatura, mayor será la dispersión de velocidades (más ancha será la curva que la representa). Desde esta perspectiva, la temperatura T , es proporcional a la energía cinética promedio $\langle E \rangle$ de un ensamble (conjunto) de partículas en equilibrio térmico, con la relación dada por:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.1)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, con un valor de 1.38×10^{-23} J/K, o bien 8.6173×10^{-5} eV/K. Es común expresar la temperatura de las especies en eV. Para especies donde no se presenten efectos relativísticos, se puede definir la velocidad térmica promedio de las partículas, v_{th} :

$$v_{th} = \sqrt{\frac{2\langle E \rangle}{m}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (2.2)$$

donde m es la masa de la partículas. La densidad n y la temperatura T están relacionadas por la ecuación del gas ideal:

$$P = nk_B T \quad (2.3)$$

Si $k_B T$ está dada en Joules (J) y la presión P en Pascales (Pa), la densidad n estará dada en partículas por m^3 , una unidad que se escribe comúnmente como m^{-3} . Podemos tener la densidad de partículas n en función de la presión:

$$n = \frac{P}{k_B T} \quad (2.4)$$

Un parámetro muy importante en el plasma es la trayectoria libre media λ_{tlm} (referida en la literatura como *mean free path*), que es la distancia media recorrida antes de interactuar con otra partícula en el sistema, y está dada por:

$$\lambda_{tlm} = \frac{1}{\sigma n} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d^2 P} \quad (2.5)$$

Aquí, σ es la sección eficaz de interacción, de la cual se hablará más adelante, y de aquí se aproxima con el cuadrado del diámetro de la partícula d^2 . La definición de la trayectoria libre media y la velocidad térmica promedio nos permite definir una frecuencia de colisión ν_{col} , como el inverso del tiempo que tarda una partícula en avanzar una distancia equivalente a la trayectoria libre media, y está dada por

$$\nu_{col} = \frac{v_{th}}{\lambda_{tlm}} = \frac{\sqrt{2}\pi d^2 P \sqrt{3k_B T}}{k_B T \sqrt{m}} = \sqrt{\frac{6}{mk_B T}} \pi d^2 P \quad (2.6)$$

En adición al gas neutro, que presenta el comportamiento que puede ser descrito por la teoría cinética de los gases, un plasma contiene también especies con carga, producto de la ionización parcial del gas. Las densidades de iones y electrones en un sistema se denotan por n_i y n_e , respectivamente. En la mayoría de los casos, globalmente el plasma contiene igual número de

cargas positivas y negativas, lo que anula la carga total del sistema, aunque variaciones locales están permitidas. En tal caso se habla de un plasma neutro o cuasi-neutro.

La posibilidad de variación espacial de las cargas nos lleva al concepto de distancia de apantallamiento, también conocida como longitud de Debye (Figura 2-1), que es la escala a través de la cual los portadores de carga más móviles (por ejemplo electrones), pueden generar un apantallamiento de los campos eléctricos en los plasmas y otros conductores; es decir, es la distancia sobre la cual puede ocurrir una separación significativa de carga y proporciona una medida de las longitudes típicas en un plasma. En un plasma, la longitud de Debye, considerando tanto iones negativos como electrones, está dada por:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B}{e^2 \left(\frac{n_e}{T_e} + \sum \frac{Z_j^2 n_j}{T_i} \right)}} \quad (2.7)$$

Donde λ_D es la longitud de Debye, ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, e es la carga del electrón, T_e y T_i son las temperaturas de los electrones y de los iones negativos, respectivamente, n_e es la densidad de electrones y n_j es la densidad de iones j , con carga negativa Z_j . Si no se consideran iones negativos, la expresión se simplifica a:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (2.8)$$

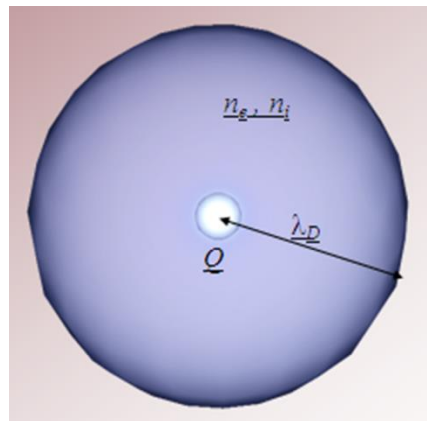


Figura 2-1. Representación de la longitud de Debye.

Para fines prácticos, se puede tomar la siguiente expresión que agrupa las constantes:

$$\lambda_D = 7430 \sqrt{\frac{k_B T_e}{n_e}} \quad (2.9)$$

Donde n_e está dado en partículas/m³, $k_B T_e$ está dado en eV y λ_D en metros. El número de cargas contenidas en una esfera cuyo radio es la longitud de Debye se conoce como el parámetro del plasma Γ . La definición de plasma, según la cual la interacción electromagnética de una partícula con el colectivo de partículas distantes domina sobre la interacción con los pocos vecinos próximos, puede escribirse en términos del parámetro de plasma como $\Gamma \gg 1$. Físicamente esta condición implica que hay un gran número de partículas contenidas en una esfera de Debye. Es común referirse a esta desigualdad como "condición de plasma". Algunos autores adoptan una definición inversa del parámetro de plasma ($g = 1 / \Gamma$), con lo que la condición de plasma resulta ser $g \ll 1$.

Así como la longitud de Debye ofrece una escala característica de longitud para el plasma, se puede definir un parámetro que proporcione una escala característica de tiempo. La frecuencia del plasma ω_p describe el tiempo característico de una oscilación natural en el plasma cuando se somete a una perturbación. Supóngase que en un plasma en equilibrio y sin densidades de carga se introduce un pequeño desplazamiento de todos los electrones en una dirección. Éstos sentirán la atracción de los iones en la dirección opuesta, se moverán hacia ella y comenzarán a oscilar en torno a la posición original de equilibrio. La frecuencia de tal oscilación es lo que se denomina frecuencia de plasma, que para los electrones $\omega_{p,e}$ está dada por:

$$\omega_{p,e} = \sqrt{\frac{4\pi n_e e^2}{m_e}} \quad (2.10)$$

Donde m_e es la masa de electrones, y n_e la densidad de electrones. El producto de la longitud de Debye y la frecuencia del plasma está relacionado con la velocidad térmica promedio de los electrones por medio de la siguiente expresión:

$$\lambda_D \omega_{p,e} = \sqrt{\frac{4\pi \epsilon_0 k_B T_e}{m_e}} = v_{th,e} \sqrt{\frac{4\pi \epsilon_0}{3}} \quad (2.11)$$

Otro parámetro importante para el estudio de los plasmas es el grado de ionización que pueden alcanzar. El grado de ionización del plasma (la relación de la cantidad de partículas con carga contra la cantidad total de partículas presentes) es otro parámetro importante, el cual permite

precisar el comportamiento del plasma. Depende principalmente de la temperatura y es posible deducirlo en una primera aproximación a partir de la ecuación de Saha [8], válida para un plasma en equilibrio térmico que contiene iones que han sido ionizados una sola vez y donde U_i es el primer potencial de ionización promedio (para el caso de plasmas multiespecies) y \hbar es la constante de Planck.

$$\frac{n_e^2}{n - n_e} = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{U_i}{k_B T_e}\right) \quad (2.12)$$

2.2 Descargas de barrera dieléctrica (DBD)

Las DBD describen un sistema que proporciona medios no destructivos con una leve alteración de las propiedades químicas y mecánicas de la superficie, por tanto están destinadas a mejorar las características de la superficie y potencialmente mejorar el rendimiento de las aplicaciones. Este tipo de descargas, que operan a presión atmosférica (1 atm aprox.), se generan en el espacio entre dos electrodos, donde al menos un electrodo está cubierto con un recubrimiento dieléctrico, para limitar la corriente que fluye entre los electrodos y evitar la formación de una descarga tipo arco (En la Figura 2-2 se muestran las configuraciones típicas de la fuente de plasma por DBD). Una señal alterna o pulsada de alta tensión se aplica a uno de los electrodos, que estimula la emisión instantánea de electrones desde el cátodo. La avalancha de electrones desencadenada por esta emisión forma un filamento a través del espacio interelectrodos. Cuando esta nube de electrones alcanza el recubrimiento dieléctrico opuesto, se extiende a lo largo de la superficie, reduciendo el campo eléctrico local y apagando la avalancha [25].

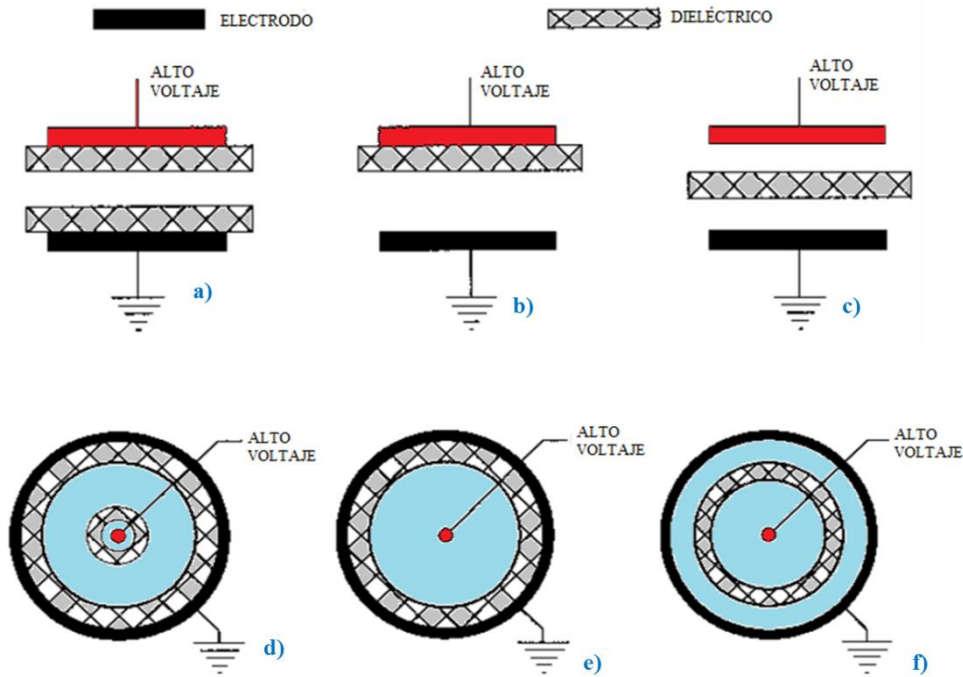


Figura 2-2. Diagrama esquemático de DBD en configuración coplanar (a-c) y en configuración coaxial (d-f). Adaptado de [25]

Una descarga de filamentos individuales se inicia cuando se aplica un alto voltaje entre los electrodos, de tal manera que el campo eléctrico en la brecha abierta, sea igual o superior a la rigidez dieléctrica del gas ambiente. La emisión instantánea de electrones desde la superficie del recubrimiento dieléctrico sobre el cátodo, es estimulada por fotoemisión UV o emisión de electrones secundarios inducidos por iones. Estos electrones son acelerados en el campo eléctrico de las energías que igualan o exceden la energía de ionización del gas, y crean una avalancha en el que el número de electrones se duplica con cada generación de colisiones ionizantes. La alta movilidad de los electrones en comparación con los iones, permite que el movimiento de los electrones a través de la brecha sea en nanosegundos. Los electrones dejan atrás los iones más lentos, y varias especies excitadas y activas, pueden ir más allá en virtud de las reacciones químicas. Cuando la nube de electrones alcanza el electrodo opuesto, los electrones distribuidos en la superficie aislante, contrarrestan la carga positiva en el ánodo. Este factor, combinado con la nube de iones lentos, reduce el campo eléctrico en la proximidad del filamento y termina cualquier ionización en nanosegundos. Las propiedades de las micro descargas filamentosarias de las DBD no dependen de las condiciones de operación del circuito externo (frecuencia, voltaje de alimentación, forma de onda), estas son principalmente controladas por la composición de la mezcla del gas de alimentación [14].

La desventaja en cuanto a la seguridad asociada con DBDs operados en aire o gases que contienen oxígeno, es la producción de ozono y el ruido audible. El ozono no es sólo un peligro para la salud a los seres humanos, sino que también puede dañar las piezas de trabajo, el revestimiento de barrera dieléctrica en los electrodos y la estructura del reactor debido a su poder oxidante, al igual que óxidos de nitrógeno y otras especies oxidantes. En algunas aplicaciones, este problema se puede evitar mediante una elección adecuada de los gases, pero en otros, la química de plasma o el efecto de procesamiento depende de estas especies oxidantes. El diámetro tan pequeño de los filamentos de descarga, resulta en una muy alta deposición de energía local y esto en combinación con la presencia de especies oxidantes, puede conducir a la formación de poros en la pieza de trabajo o daños erosivos del revestimiento del electrodo.

2.3 Procesos colisionales en el plasma

El plasma, al ser un gas parcialmente ionizado, contiene electrones fácilmente movilizables vía campos eléctricos debido a su baja masa e inercia. La presencia de electrones libres provoca que puedan ocurrir reacciones que normalmente no ocurren; esto se debe a que al momento de colisionar, la velocidad de los electrones es tan alta que el impacto puede provocar diversos fenómenos: excitación rotacional, vibracional o electrónica de átomos y moléculas que incrementa la reactividad química y fragmentación de moléculas, dando lugar a la formación de radicales libres (OH, O₃, N, O), procesos de recombinación de dichos radicales que dan lugar a moléculas meta estables (p. ej. Ozono, óxidos exóticos de nitrógeno, etc.), o incluso un desprendimiento de electrones, dando lugar a la formación de especies iónicas con carga positiva. La presencia de todas estas partículas altamente reactivas (iones, electrones, radicales, fotones, moléculas en estados electrónicos excitados y partículas neutras) generadas por colisiones electrón-átomo o electrón-molécula producen un medio químicamente activo (Figura 2-3). Los componentes exóticos del plasma pueden interactuar fuertemente con las superficies y modificarlas para realizar alguna función específica o cambiar alguna propiedad [25].

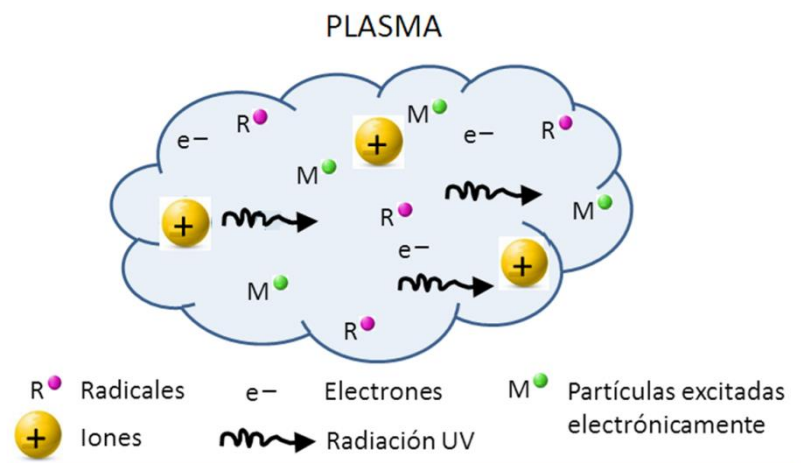


Figura 2-3. Química del plasma

2.3.1 Colisiones, sección eficaz y tasa de reacción

Los electrones colisionan constantemente con el gas neutro en el plasma. Una colisión es la interacción entre dos objetos acompañada de intercambio de masa, energía y/o cambios de trayectoria. Se dice que es una colisión elástica cuando la energía cinética antes y después de la colisión se conserva; y se dice que es una colisión inelástica cuando tenemos una conversión de energía cinética en energía interna. Las colisiones inelásticas con átomos dan como resultado excitación, ionización y transferencia de carga; en cambio, para los procesos moleculares, los procesos inelásticos son más variados debido a la existencia de estructura e incluyen excitación rotacional, vibracional o electrónica; disociación, ionización, captura electrónica (recombinación disociativa, iones negativos).

Para poder hacer una descripción de la cinética de colisiones, se requiere tener una idea del concepto de sección eficaz. La sección eficaz es la probabilidad de interacción entre dos partículas sujetas a un potencial, y está relacionada muy de cerca con el parámetro de impacto. Dependiendo del tipo de proceso colisional que se esté considerando, la sección eficaz para los procesos colisionales se puede expresar en términos del ángulo de dispersión, la energía o la velocidad total [24].

Puesto que la sección eficaz es un parámetro definido para una sola energía, la existencia de una distribución de energía (asociada a la temperatura) hace necesaria la definición de un promedio. Para determinar la tasa temporal del número de interacciones ocurriendo por unidad de volumen, se define el coeficiente de reacción K , o constante de reacción, que sólo es la frecuencia de colisión

por unidad de densidad. Dicha cantidad se puede escribir también como el producto de la sección eficaz σ por la velocidad v_e :

$$K = \frac{v_{col}}{n} = \sigma v_e \quad (2.13)$$

Como ya se mencionó, debido a la distribución energética de las partículas el producto σv debe promediarse con la distribución de energía, que es generalmente una distribución de Maxwell-Boltzmann:

$$\langle K \rangle = \int f(v_e) \sigma(v_e) v_e d^3 \mathbf{v}_e \quad (2.14)$$

Por medio de la expresión anterior, se pueden derivar las constantes de reacción de las diferentes interacciones conociendo la dependencia funcional de las secciones eficaces con la energía y la función de distribución de energía, que puede o no corresponder a una distribución de partículas en equilibrio térmico. Una vez conocida la constante de reacción, la tasa volumétrica de la interacción tipo j (donde j puede ser excitación vibracional, ionización, fragmentación, dispersión, etc.) entre electrones y alguna otra especie i presente en el plasma se escribe como una reacción de segundo orden:

$$r_{j,i} = \langle \sigma_{j,i} v \rangle n_i n_e = \langle K \rangle_{j,i} n_i n_e \quad (2.15)$$

En las siguientes secciones se hablará sobre los procesos colisionales principales que ocurren en los plasmas moleculares.

2.3.2 Excitación rotacional y vibracional.

Dado que el plasma objeto del presente estudio está compuesto por átomos simples y moléculas (compuestas por dos o más átomos), para estas últimas puede existir el movimiento relativo o interno. Estos modos de movimiento generalmente pueden ser divididos en dos grupos: movimientos vibracionales asociados con el estiramiento y con la flexión de los enlaces (niveles de energía cuantizados asociados a enlaces intramoleculares) y movimientos rotacionales en los que la molécula da giros en el espacio. La mayor diversidad de estados energéticos para el caso de especies moleculares se traduce en una disipación más eficiente de la energía inyectada al plasma, con la consecuencia directa de una reducción en la temperatura electrónica cuando se compara con

plasmas que contienen únicamente especies monoatómicas. La excitación rotacional requiere típicamente energías de algunos meV, mientras que las transiciones vibracionales requieren algunas décimas de eV. La Figura 2-4 presenta esquemáticamente estos movimientos moleculares.

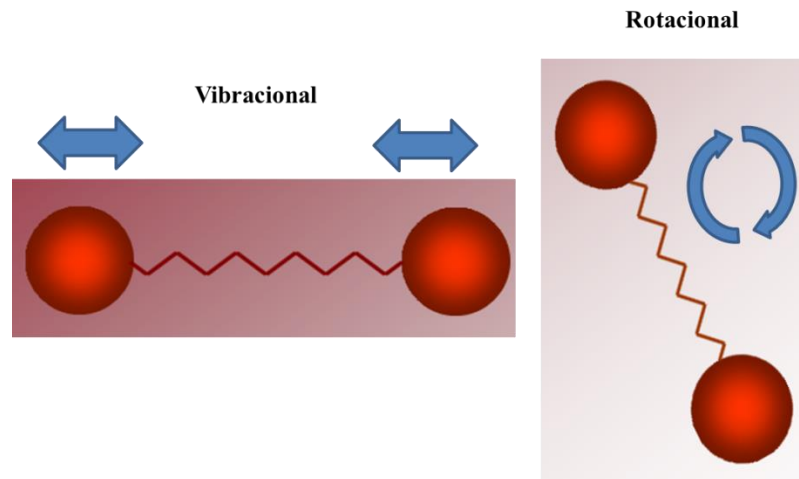


Figura 2-4. Movimiento relativo en las moléculas

2.3.3 Excitación electrónica.

En adición a la excitación que deriva en la modificación del movimiento relativo de los átomos que componen una molécula, las colisiones electrónicas pueden transferir la energía suficiente a los electrones internos de los átomos ya sea libres o formando parte de una molécula. Un átomo con todos los electrones en su lugar se considera en su estado “base”, o de energía cero. Debido a colisiones con electrones del plasma, los electrones atómicos (ligados) pueden “saltar” a niveles de energía más altos y el átomo tiene energía en exceso, es decir, pasa a un estado excitado, y se emite un fotón cuando ese estado se relaja a uno de energía inferior. La Figura 2-5 muestra los niveles energéticos tanto de un átomo como de una molécula y se aprecia como los espectros de los átomos se diferencian de las moléculas por tener solamente líneas muy estrechas o picos en lugar de bandas, ya que no son posibles las transiciones vibracionales o rotacionales, sino sólo las electrónicas. En el proceso de excitación electrónica por acción colisional, un electrón atómico interactúa con un electrón libre del plasma, donde el primero pasa de un estado inicial ligado de menor energía a uno de mayor energía, y el segundo pierde energía cinética. La mayoría de las veces el estado electrónicamente excitado realiza una transición espontánea al estado base liberando su exceso de energía en forma de radiación electromagnética o por medio de la emisión de

electrones Auger; sin embargo, pueden existir casos en los que el átomo entra en un estado que no le permite la transición espontánea al estado base, y se dice que está en un estado meta estable.

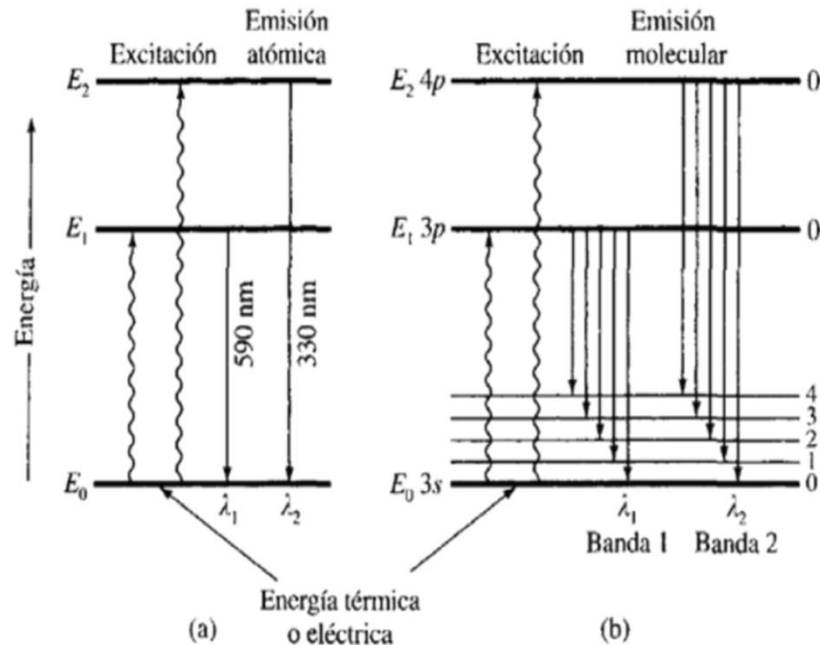


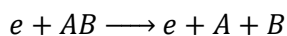
Figura 2-5. Niveles energéticos en a) átomos y b) moléculas [26]

Para el caso de los átomos su configuración electrónica se define por cuatro números cuánticos y se utiliza para describir los orbitales atómicos e identificar a los electrones que están dentro, partiendo del hecho de que los electrones que forman parte del átomo están distribuidos en orbitales atómicos (“capas”) o niveles energéticos. Esta notación se compone del número cuántico principal, el número cuántico del momento angular, el número cuántico magnético y el número cuántico de espín del electrón. El número cuántico principal (n) puede tomar valores enteros (1, 2, 3, etc.) y define la energía de un orbital; éste número cuántico está relacionado con la distancia promedio del electrón al núcleo, entonces, entre más grande es el valor de n , mayor es la distancia entre el electrón en el orbital respecto al núcleo y por tanto, el orbital es más grande y menos estable. El número cuántico del momento angular (ℓ) puede tomar valores de 0 a $n-1$ y se representa con las letras s para 0, p para 1, d para 2, f para 3, g para 4, y h para 5. El número cuántico magnético (m_ℓ) depende del valor que tenga el número cuántico del momento angular, es decir, para cierto valor de ℓ existen $(2\ell + 1)$ valores enteros de m_ℓ asignándolos como sigue: $-\ell, (-\ell + 1), \dots, 0, \dots, (+\ell - 1), +\ell$. El número cuántico de espín del electrón (m_s) puede tomar valores de $+1/2$ y $-1/2$, dependiendo del giro del electrón [27].

Para el caso de las moléculas los estados electrónicos se representan de diferente manera ya que si se considera una molécula como una configuración estable de diversos átomos que comparten orbitales atómicos, los niveles energéticos de la molécula son más complejos respecto a los de un átomo puesto que las transiciones se dan entre niveles de distintas energías y además de la energía electrónica también se involucran la energía rotacional y la energía vibracional. Para cada estado electrónico en una molécula existen normalmente varios estados vibracionales, y para cada uno de éstos, numerosos niveles rotacionales. La radiación absorbida por la molécula puede ser utilizada para originar transiciones rotacionales puras, transiciones vibracionales-rotacionales, y transiciones electrónicas-vibracionales-rotacionales [28]. Generalmente los estados electrónicos de las moléculas se etiquetan con una letra, considerando el estado más bajo etiquetado con la X. Los estados excitados se etiquetan alfabéticamente iniciando con la letra A: las letras mayúsculas son utilizadas para los estados con la misma multiplicidad que el estado base, mientras que las letras minúsculas se usan para los estados con diferente multiplicidad. Para el caso particular del nitrógeno molecular el esquema de etiquetado mayúscula/minúscula se invierte, es decir, el estado base es un estado $^1\Sigma_g^+$ (correspondiente a la ocupación de electrones $|\dots 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4|$) y es llamado el estado X. Sin embargo, los estados excitados simples (tienen la misma multiplicidad que el estado base) se etiquetan con letras minúsculas pero todos los estados triples son etiquetados con letras mayúsculas [29].

2.3.4 Disociación y ionización

Conforme la temperatura electrónica se incrementa, la violencia de las colisiones entre los átomos/moléculas y los electrones libres del plasma también aumenta, y la cantidad de energía que un electrón puede transferir a su compañero de colisión se incrementa también. Si la energía transferida por la colisión electrónica es mayor que la energía requerida para romper un enlace, puede ocurrir el fenómeno de fragmentación:



Resulta obvio que los procesos de disociación son exclusivos de plasmas donde existen especies moleculares. Uno de los posibles productos de los procesos de disociación molecular son los comúnmente llamados radicales libres, que son especies neutras atómicas o moleculares con una reactividad muy por arriba de las especies atómicas o moleculares naturales. En la Tabla 2-1 se

presentan algunas energías típicas de enlace para diferentes moléculas, en ella se puede observar que la energía necesaria para romper el enlace triple en la molécula del nitrógeno es de 9.8 eV.

Tabla 2-1. Energías típicas de enlace para diferentes moléculas (con datos de [27])

Enlace	Energía de Enlace (kJ/mol)	Energía de Enlace (eV)
H - H	436.4	4.5
N \equiv N	941.4	9.8
N = N	418	4.3
N - N	193	2
H - N	393	4.1
H - O	460	4.8
C - H	414	4.3
C \equiv C	812	8.4
C = C	620	6.4
C - C	347	3.6
C \equiv N	891	9.2
C = N	615	6.4
C - N	276	2.9
C = O	745	7.7
C - O	351	3.6
H = O	502	5.2
H - O	427	4.4
N - O	176	1.8
O = O	498.7	5.2
O - O	142	1.5

Si la transferencia energética durante la colisión es aún mayor, puede ocasionar la liberación de un electrón ligado y la consecuente generación de un ion. Dicho proceso puede dejar a la molécula en su estado ligado o incluso, si la transferencia energética fue muy alta, fragmentarla y ionizarla en un solo paso:

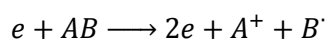
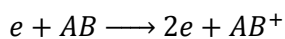
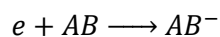


Tabla 2-2. Energías de ionización de algunos elementos y moléculas

Elemento/Molécula	Primera Ionización en kJ/mol	Primera Ionización en eV
H ₂	1312	13.6
C	1086	11.26
N ₂	1427	14.79
O ₂	1314	13.62
Ar	1521	15.76
H ₂ O	1285	13.32
C ₂ H ₄	979	10.15

La Tabla 2-2 muestra algunos valores de la energía correspondiente a la primera ionización de algunos átomos y moléculas. En algunas ocasiones, la ionización puede ser efecto de la captura del electrón incidente en la colisión, dando lugar a la formación de iones con carga negativa:



Este proceso de ionización, a diferencia del anterior, no tiene un umbral energético y depende más bien de las características de electronegatividad del compañero de colisión del electrón. Las partículas cargadas pesadas producto de la ionización pueden ser aceleradas a las superficies de los alrededores por la envoltura de los campos eléctricos, y pueden producir daños importantes a los componentes que encierran al plasma si existe abundancia de estas especies.

2.4 Procesos radiativos en el plasma

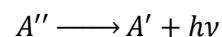
Estos procesos pueden dividirse en dos grandes vertientes: los procesos absorbentes y los procesos emisivos. Los procesos absorbentes implican, como su nombre lo indica, la conversión de energía electromagnética de un fotón en energía interna dentro de los componentes del plasma, y son responsables de la mayoría de las reacciones fotoquímicas que pueden ocurrir en el plasma. Por otro lado, los procesos emisivos incluyen primordialmente la fluorescencia, que es la disipación de energía en forma de radiación electromagnética por parte de las especies electrónicamente excitadas durante su transición hacia estados de menor energía. La energía de los fotones se da por la fórmula de Planck

$$E = \hbar\nu \quad (2.17)$$

donde \hbar es la constante de Planck y ν es la frecuencia en Hz del fotón.

La energía de fotones infrarrojos es baja, por lo que un proceso de absorción de esta radiación en el gas de trabajo no puede provocar excitación de radiación visible en el plasma. Por otro lado, los fotones en el rango visible son mucho más energéticos, y tienen la capacidad de romper algunos enlaces moleculares, y excitar los átomos con resonancias en la parte visible del espectro. Los fotones ultravioleta son aún más energéticos, y pueden incluso ionizar y excitar átomos, moléculas complejas, y romper los enlaces moleculares para formar fragmentos moleculares más pequeños.

El principal proceso emisivo que ocurre dentro del plasma es la fluorescencia de los estados electrónicamente excitados. Si A'' es un estado electrónicamente excitado del átomo A y A' es un estado electrónicamente excitado de menor energía, el proceso de fluorescencia ocurre de la siguiente manera:



La energía del fotón ($h\nu$) generado corresponde a la diferencia energética entre los niveles electrónicos A'' y A' . Estos procesos ocurren de manera espontánea (no se requiere energía adicional para que se lleven a cabo), pero esto no significa que sean procesos instantáneos, ocurren con una velocidad de reacción finita. La tasa de generación de fotones $r_{h\nu}$ para una cierta transición es idéntica a la tasa de desaparición de la especie excitada $-r_{A''}$ debida a esa transición en particular:

$$r_{h\nu} = -r_{A''} = k_{A'' \rightarrow A'} n_{A''}$$

La constante de reacción k es similar a la definida para los procesos colisionales electrónicos, con la diferencia de que en este caso la reacción es de primer orden. Para una gran cantidad de transiciones fluorescentes se reportan en la literatura los coeficientes de Einstein, que no son otra cosa que las constantes de reacción para la emisión espontánea debida a una transición en particular.

2.5 Técnicas de diagnóstico del plasma

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética y otras formas de energía con la materia. Este tipo de radiación es un tipo de energía que toma varias formas, de las cuales las más fácilmente reconocibles son la luz y el calor radiante. Sus manifestaciones más difícilmente reconocibles incluyen los rayos gamma y los rayos X, así como las radiaciones ultravioleta, de microondas y de radiofrecuencia [30]. El análisis espectral de esta interacción permite detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda, y relacionar éstas con los niveles de energía implicados en una transición cuántica, lo cual permitirá identificar y/o cuantificar el elemento o moléculas que forman las muestras objeto del estudio. Las técnicas espectroscópicas son aquellas en las que el objeto de interés sufre procesos de absorción, emisión o luminiscencia, y se basan en la medición de la intensidad de las líneas espectrales de esos procesos así como en los cambios en las mismas líneas [31]; entre ellas podemos encontrar técnicas atómicas y moleculares.

Las moléculas, al igual que los átomos, tienen niveles de energía electrónica cuantizados como ya se ha visto. Las moléculas tienen niveles de energía asociados con los movimientos relativos de los átomos, unos en relación con otros. El espaciamiento de los niveles de energía electrónica está determinado por la naturaleza de los orbitales electrónicos moleculares que están llenos y sin llenar, mientras que la rigidez o la frecuencia vibracional de los enlaces determina el espaciamiento de los niveles de energía vibracional. Las masas de los átomos y las distancias entre ellos determinan la diferencia de energía entre los niveles rotacionales. Una determinación experimental de los espaciamentos de los diferentes niveles energéticos permite calcular cuáles son las distancias de enlace, los ángulos de enlace y las frecuencias vibracionales de la molécula y cuál es su patrón de energía orbital molecular. La espectroscopia molecular es el estudio de estos niveles energéticos mediante la interacción de las moléculas con la luz. Existen diagnósticos ópticos activos y pasivos. Si se requiere iluminar el sistema, se habla de un diagnóstico activo (absorción, emisión inducida).

Si se analiza la emisión luminosa del sistema, se habla de un diagnóstico pasivo (emisión espontánea). Algunas técnicas utilizadas en el diagnóstico de plasmas son, las mediciones de los parámetros de las descargas eléctricas con sondas de Langmuir, la espectrometría de masas y la espectroscopia de emisión óptica (EEO). En este trabajo de investigación, se requiere distinguir entre líneas de emisión y bandas en las regiones UV-VIS, ya que las líneas bien definidas nos representan transiciones atómicas, mientras que las bandas corresponden a moléculas neutras o iones moleculares debido a la existencia de los estados rotacionales y vibracionales.

La Sonda de Langmuir (Figura 2-6) es un dispositivo que permite determinar la temperatura de los electrones, su densidad y el potencial eléctrico del plasma, esto se realiza efectuando mediciones de corriente y potencial eléctrico del sistema mediante electrodos insertados en el plasma, los cuales tienen un potencial eléctrico entre electrodos o entre electrodos y la parte que lleva la sonda, este potencial puede ser constante o variable en el tiempo. Desafortunadamente este tipo de sondas sólo funcionan bien en los plasmas de baja presión, por lo cual no se utilizan para el desarrollo de este trabajo.

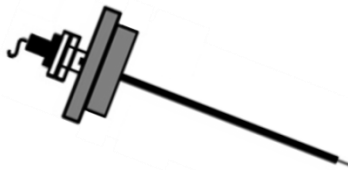


Figura 2-6. Sonda de Langmuir típica. Adaptado de [32]

La espectrometría de masas aporta datos sobre la masa molecular, la fórmula y la disposición de los diferentes componentes dentro de la molécula; permite identificar los elementos presentes en el objeto de estudio, determinar sus concentraciones, proporciona información respecto a la estructura de las moléculas, información respecto a la composición cualitativa y cuantitativa de mezclas complejas, es una técnica instrumental universal y específica, altamente sensible y que permite la identificación inequívoca de una sustancia, sin embargo cuenta con la desventaja de tener un elevado costo económico detalle por el cual no se usará esta técnica para el desarrollo del presente trabajo.

La espectroscopia de emisión óptica (EEO), permite conocer la composición del plasma y se utiliza como técnica de análisis elemental ya que permite descifrar la información contenida en la

radiación electromagnética emitida por el plasma (permite medir las líneas espectrales de emisiones atómicas e iónicas del plasma analizado en un intervalo de longitudes de onda que va desde los rayos X hasta el infrarrojo cercano), proporcionando información acerca de la excitación atómica y los estados moleculares (lo cual permite conocer la composición química, reactividad y densidad de las especies, la temperatura electrónica del plasma, la temperatura del gas, identificar radicales y especies activas atómicas o moleculares). Se trata de una herramienta muy sensible y no invasiva por lo cual es una de las técnicas más utilizadas *in situ* [26, 33]. Además de las características mencionadas, el costo de ésta técnica es accesible, por lo que será la utilizada para el desarrollo del presente trabajo.

La técnica de EEO (Figura 2-7), consiste en captar la radiación electromagnética (luz) emitida por el plasma, la cual es recolectada por un sistema de espejos, lentes, divisores de haz, polarizadores y fibras ópticas para lograr resolución espacial, temporal y espectral. El equipo colector incluye un espectrógrafo que debe tener un amplio intervalo espectral (luz visible, ultravioleta, rayos X, infrarrojo), pues los plasmas suelen emitir en múltiples longitudes de onda del espectro electromagnético. Una vez recolectada, la luz se dispersa mediante rejillas de difracción (visible, UV, VUV), cristales, o algunos filtros ópticos. La detección de la luz dispersada se lleva a cabo mediante fotomultiplicadores conectados a cámaras tipo CCD, de donde la información se envía a una computadora con un software especializado para su análisis

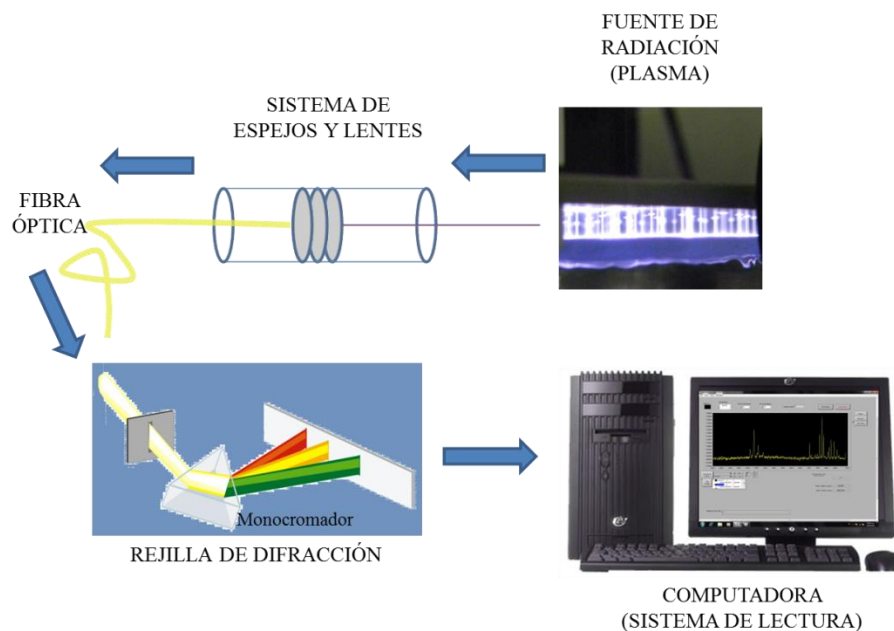


Figura 2-7. Esquema de la técnica de espectroscopia de emisión óptica

Esta técnica es muy utilizada por diversos investigadores en sus trabajos sobre plasmas fríos, sin embargo no debe perderse de vista las dificultades experimentales que pueden surgir al utilizar esta técnica en conjunto con las DBD's, debido a la baja intensidad de emisiones, la corta duración de las descargas, el pequeño tamaño del plasma y/o el efecto dieléctrico. La baja intensidad de la luz hace que la medición de una sola descarga sea difícil por lo que la detección de la luz tiene que ser realizada sobre numerosas descargas, pero éstas no son a menudo reproducibles para las mismas condiciones experimentales, debido a la evolución constante de la limpieza dieléctrica y de la superficie de los electrodos y la geometría.

En sus investigaciones de un jet de plasma a presión atmosférica Förster & Mohr [34] generan el plasma con energía de alta potencia, utilizando una DBD en ambiente de aire con un gas argón, utilizan la técnica de EEO para estudiar éste plasma. Ellos concluyen que el jet de plasma en DBD es inofensivo para el humano, además obtuvieron como resultados que al utilizar Ar como gas en su proceso en un ambiente con aire, identificaron en el plasma N₂ excitado, radicales OH y O₃ (Figura 2-8), y a partir de sus mediciones determinaron que la temperatura máxima alcanzada del electrón en el plasma fue de 1.0 eV.

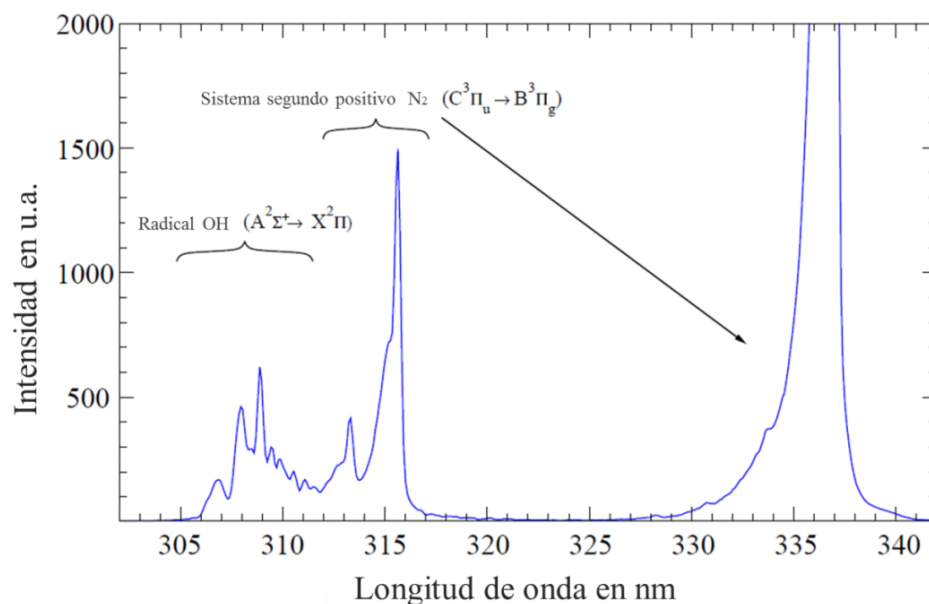


Figura 2-8. Espectro en jet de plasma Ar con N₂ excitado y radicales OH provenientes del aire ambiental. Adaptado de [34]

En su trabajo sobre modelo colisional - radiativo (CRM – Collisional Radiative Model) para descargas de argón a baja temperatura Zhu & Pu [35] realizan un estudio sobre la distribución poblacional en los niveles 1s y 2p para el plasma de argón generando las descargas por medio de

plasmas acoplados capacitivamente (CCP – Capacitively Coupled Plasma), plasmas acoplados inductivamente (ICP – Inductively Coupled Plasma) inductivamente y plasma con resonador de anillo partido (SRR – Split-Ring Resonator), a diferentes presiones. Sus resultados fueron satisfactorios ya que su modelo pudo ser probado experimentalmente por la técnica de EEO para determinar la temperatura y densidad del electrón en plasmas de baja temperatura. Las transiciones entre los niveles 1s y 2p identificados en su trabajo se muestran en la Tabla 2-3 donde en los recuadros se resaltan las transiciones que no identificaron en sus experimentos utilizando ésta técnica, y donde $h\nu$ es la energía de un fotón.

Tabla 2-3. Transiciones ópticas entre los niveles 1s y 2p en descargas de Ar. Adaptado de [35]

	Procesos	Coefficiente de Einstein (s^{-1})	Longitud de onda (nm)
1	Ar(2p1) \rightarrow Ar(1s2) + hv	4.5×10^7	750.4
2	Ar(2p2) \rightarrow Ar(1s2) + hv	1.5×10^7	826.5
3	Ar(2p2) \rightarrow Ar(1s3) + hv	1.2×10^7	772.4
4	Ar(2p2) \rightarrow Ar(1s4) + hv	1.8×10^6	727.3
5	Ar(2p2) \rightarrow Ar(1s5) + hv	6.4×10^6	696.5
6	Ar(2p3) \rightarrow Ar(1s2) + hv	2.2×10^7	840.8
7	Ar(2p3) \rightarrow Ar(1s4) + hv	8.7×10^6	738.4
8	Ar(2p3) \rightarrow Ar(1s5) + hv	3.8×10^6	706.7
9	Ar(2p4) \rightarrow Ar(1s2) + hv	1.4×10^7	852.1
10	Ar(2p4) \rightarrow Ar(1s3) + hv	1.9×10^7	794.8
11	Ar(2p5) \rightarrow Ar(1s4) + hv	4.0×10^7	751.5
12	Ar(2p6) \rightarrow Ar(1s2) + hv	5.0×10^6	922.4
13	Ar(2p6) \rightarrow Ar(1s4) + hv	4.9×10^6	800.6
14	Ar(2p6) \rightarrow Ar(1s5) + hv	2.5×10^7	763.5
15	Ar(2p7) \rightarrow Ar(1s2) + hv	1×10^6	935.4
16	Ar(2p7) \rightarrow Ar(1s3) + hv	2.4×10^6	866.8
17	Ar(2p7) \rightarrow Ar(1s4) + hv	2.5×10^7	810.4
18	Ar(2p7) \rightarrow Ar(1s5) + hv	5×10^6	772.4
19	Ar(2p8) \rightarrow Ar(1s2) + hv	1.5×10^6	978.5
20	Ar(2p8) \rightarrow Ar(1s4) + hv	2.2×10^7	842.5
21	Ar(2p8) \rightarrow Ar(1s5) + hv	9.3×10^6	801.5
22	Ar(2p9) \rightarrow Ar(1s5) + hv	3.3×10^7	811.5
23	Ar(2p10) \rightarrow Ar(1s3) + hv	1×10^6	1047
24	Ar(2p10) \rightarrow Ar(1s4) + hv	5.4×10^6	965.8
25	Ar(2p10) \rightarrow Ar(1s5) + hv	1.9×10^7	912.3

También en sus investigaciones sobre plasmas de baja temperatura conteniendo argón y nitrógeno, Zhu & Pu [36], realizan una revisión de una variedad de métodos para obtener la temperatura y densidad del electrón en el plasma conteniendo gas argón y nitrógeno basándose en su CRM y

apoyándose experimentalmente en la técnica de la espectroscopia de emisión óptica para determinar la temperatura y densidad del electrón en el plasma. Sus resultados muestran los espectros de emisión del plasma de argón obtenidos experimentalmente en ICP, CCP y SRR a diferentes presiones (Figura 2-9).

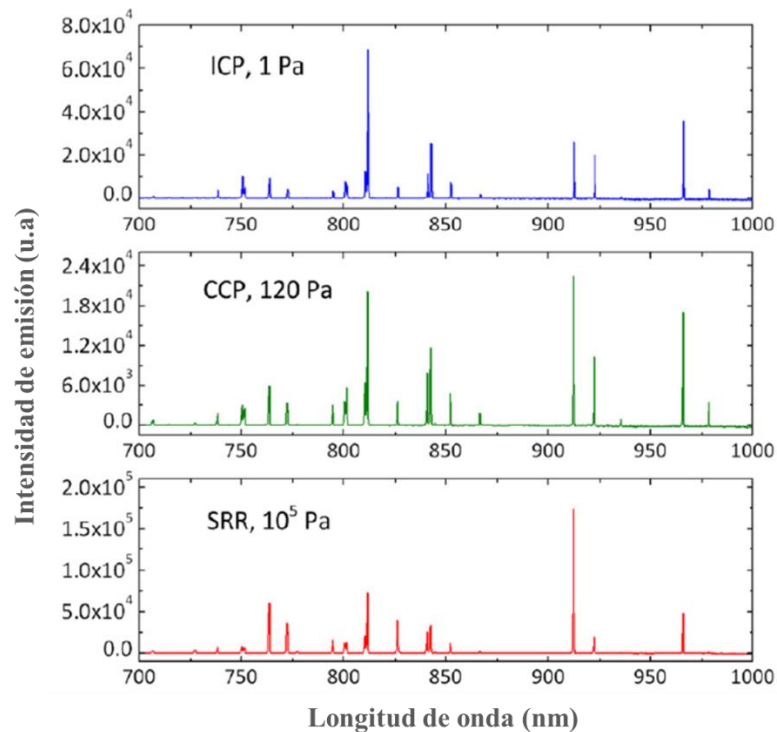


Figura 2-9. Espectros emitidos en plasma de argón experimentalmente utilizando ICP a 1 Pa, CCP a 120 Pa y SRR a 10^5 Pa (1 atm). Adaptado de [36].

En el caso del nitrógeno utilizaron su CRM y experimentalmente utilizaron CCP obteniendo los espectros de emisión del nitrógeno apreciados en la Figura 2-10 donde se observa la presencia de parte del sistema segundo positivo (SPS –Second Positive System) y parte del sistema primero positivo (FPS – First Positive System) del nitrógeno, y también obtuvieron el espectro de emisión conteniendo débiles líneas de emisión del argón en los niveles 4p y 5p (Figura 2-11).

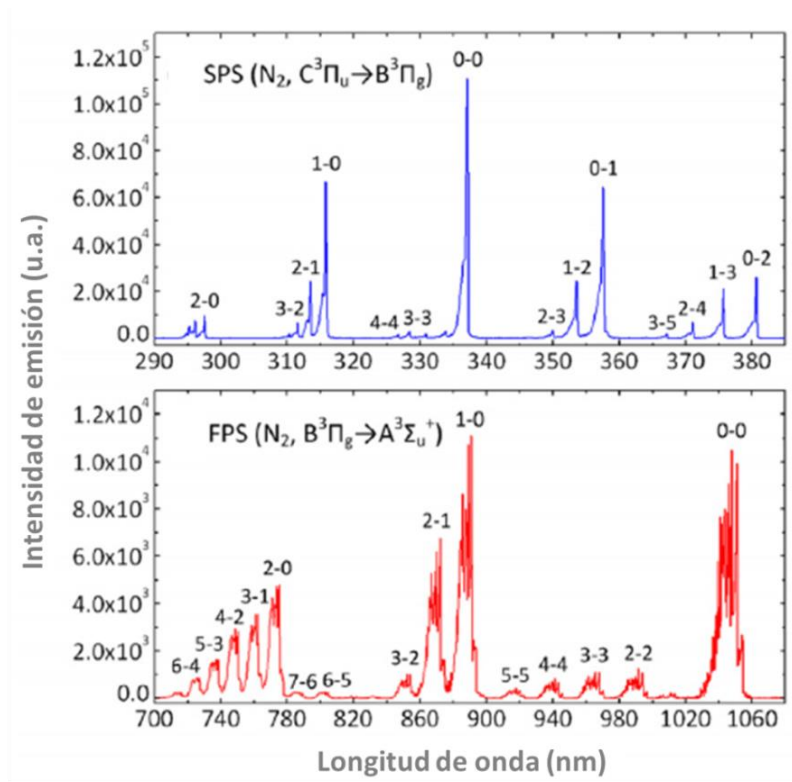


Figura 2-10. Espectros de emisión de N₂ Adaptado de [36]

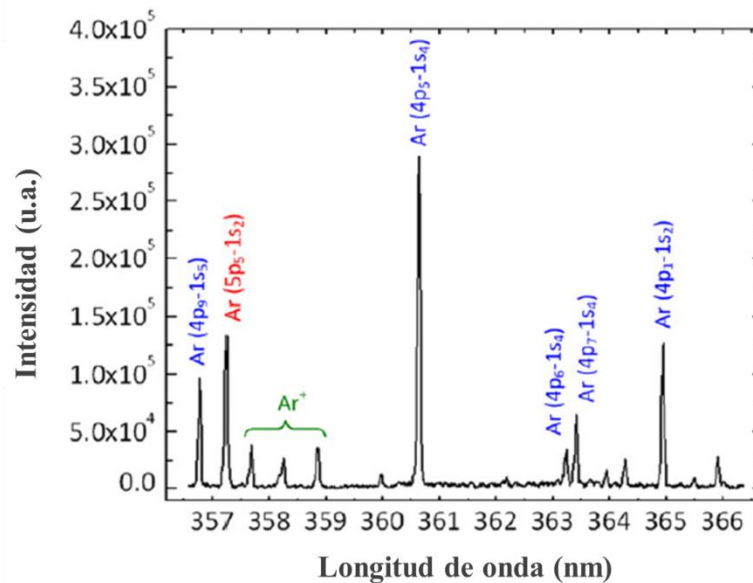


Figura 2-11. Espectros de Ar en sus líneas 4p y 5p Adaptado de [36]

Machala et al [37], en su trabajo de diagnósticos de plasmas atmosféricos de nitrógeno y aire, utilizaron tres formas de generación de descargas del plasma, y para el diagnóstico del mismo utilizaron la técnica de espectroscopia de emisión óptica, con la cual identificaron radicales moleculares y atómicos además de algunas especies activas. La manera de obtener los espectros es muy similar a la que utilizamos en el presente trabajo ya que ellos en su trabajo para la recolección de la luz emitida por el plasma utilizaron un iris y uno o dos lentes, una fibra óptica y un espectrómetro el cual tenía una resolución de 0.6 nm y de 200-500 nm en el canal maestro, y en el canal esclavo tenía 1100 nm y una resolución de 1.2 nm. Concluyeron que en sus descargas con aire atmosférico el espectro N_2 fue el dominante, el espectro del sistema segundo positivo del N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) en UV estuvo típicamente acompañando por el sistema primero positivo del N_2 ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$) en la parte visible indicando la formación de N_2 del estado $A^3\Sigma_u^+$. La emisión de OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$) y del sistema NO γ ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$) en la parte UV son frecuentemente observados en los plasmas de aire. Los plasma con altas temperaturas del electrón dan la emisión de N_2^+ del sistema primero negativo ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) y las líneas atómicas del N, O, H pudieron observarse. Estas especies indican un alto nivel de no-equilibrio y la presencia de electrones energéticos que inician la ionización y disociación. El espectro del sistema segundo positivo del N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) emite tanto en aire como en nitrógeno para el diagnóstico del plasma. En la Figura 2-12 se aprecia la generación de radicales N y OH, observando que los radicales OH sólo se presentan en la región del UV (de 280 a 330 nm en este caso).

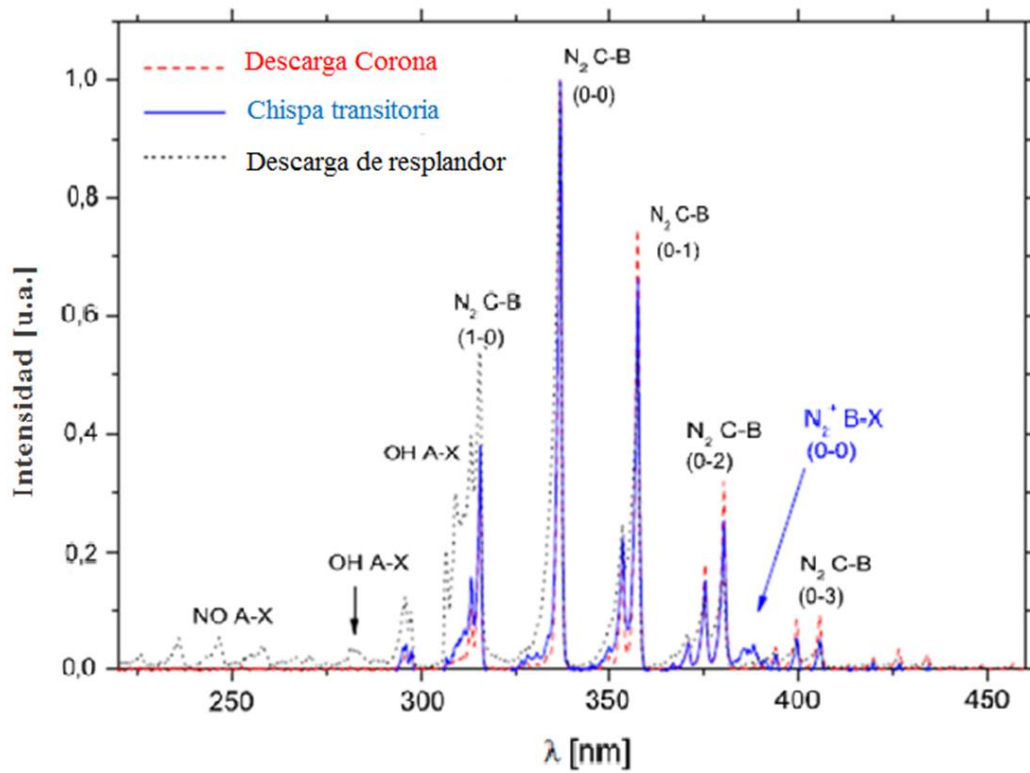


Figura 2-12. Espectro de emisión típico de descargas DC en la región UV Adaptado de [37].

CAPÍTULO 3



Diseño y Desarrollo Experimental

En este capítulo se presentan los materiales e instrumentos necesarios para el desarrollo de ésta investigación, se menciona el diseño de experimentos que se utiliza para realizar el trabajo, y se describe la metodología empleada para la obtención de datos del sistema desarrollado, así como el método para el análisis de los mismos con el propósito de lograr el objetivo del trabajo.

3.1 Materiales

El sistema para generación de radicales libres basado en una descarga de barrera dieléctrica requería contar con: Una fuente de alimentación eléctrica (Rango de operación en frecuencia 10 a 100 kHz, Rango de operación de voltaje de salida de 0 a 10 kVpp), un sistema de placas paralelas que permitiera tener control de distancia entre electrodos y un área de tratamiento mayor a la del reactor coaxial existente, una atmósfera controlada que permitiera tener un control en la composición del gas de operación y la eliminación de gases no deseados, y por último debía ser un sistema de tamaño compacto para hacerlo portable, además de evitar tener problemas de formación de arcos y permitir una manipulación sencilla del dispositivo controlador de distancia entre electrodos. Para la realización del trabajo y su análisis se contó con una fuente de alimentación para el reactor de plasma, un sistema de alimentación de uno o dos gases, un reactor de plasma y un sistema de diagnóstico del plasma (Figura 3-1).

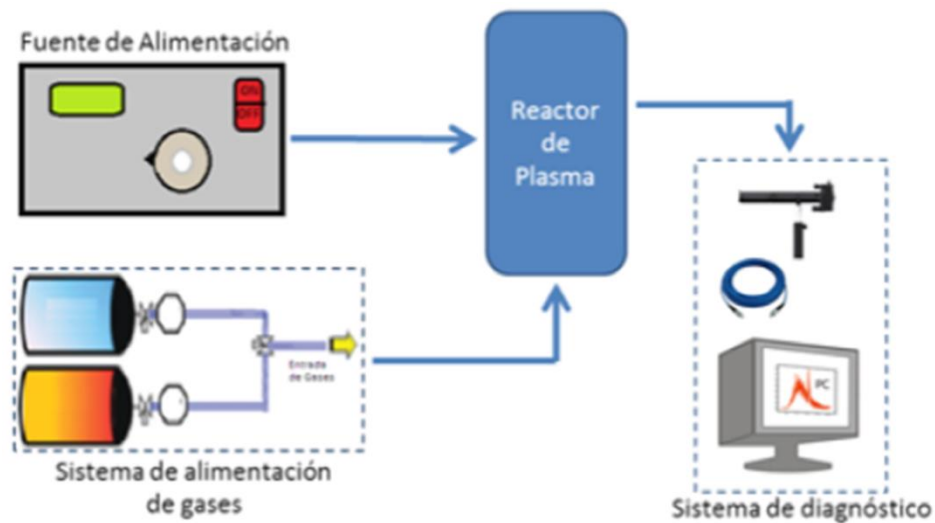


Figura 3-1. Elementos necesarios para la caracterización del plasma.

3.1.1 Fuente de alimentación eléctrica

La fuente de alimentación eléctrica para el sistema de descarga de barrera dieléctrica del reactor coplanar (Figura 3-2) tenía que cumplir con al menos los dos requerimientos mencionados anteriormente, se diseñó en un rango de radio frecuencia para manejar una frecuencia variable entre 10 y 100 kHz, produce una onda sinusoidal de amplitud entre 0 y 10 kV pico a pico con una potencia de hasta 3 kW, además de capacidad de corriente máxima a la entrada de hasta 15 A; cuenta con un generador de pulsos, un medidor de frecuencia, un inversor, un variador de voltaje, un circuito resonante y un transformador elevador. Esta fuente puede proporcionar un alto voltaje y una alta frecuencia respecto al voltaje y frecuencia entregados por la línea de acometida eléctrica (127 V- 60 Hz). Para mayor detalle referirse al Anexo A.

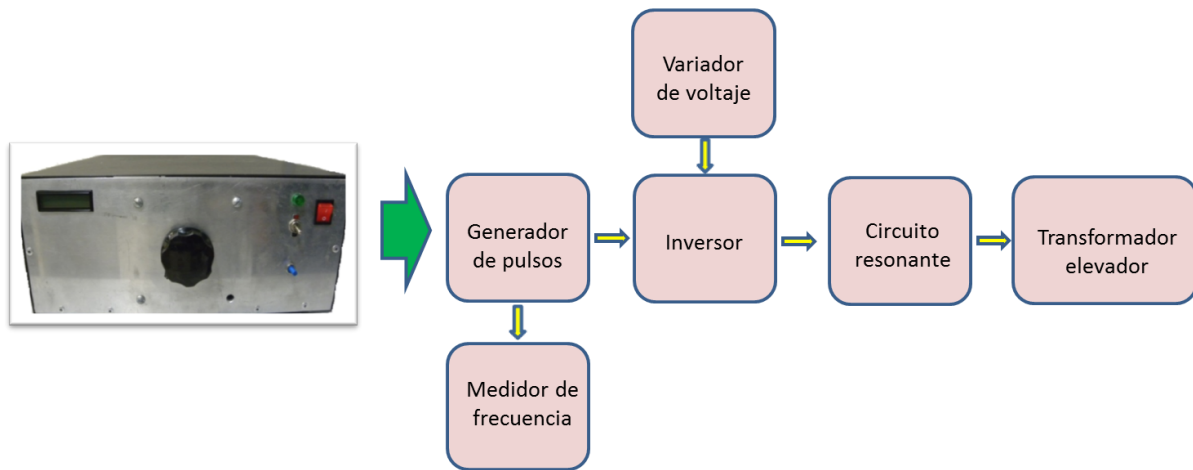


Figura 3-2. Fuente de alimentación del sistema y su topología.

3.1.2 Reactor coplanar

El reactor coplanar se diseñó y construyó atendiendo la necesidad de contar con una atmósfera controlada para la operación del mismo y tener un control de la distancia entre electrodos, además de poder realizar diferentes exposiciones de superficies al plasma generado por descargas de barrera dieléctrica en una mayor área de aplicación en comparación con el área de aplicación con el reactor coaxial existente en el laboratorio de energías alternativas del CICATA Querétaro dentro del cual se diseñó y construyó todo el sistema motivo del presente trabajo.

Las consideraciones iniciales para el diseño del reactor coplanar fueron:

- ✓ Utilizar un dispositivo para desplazamiento vertical con el que ya se contaba en el laboratorio (Figura 3-3), el cual tiene unas dimensiones de 2.5 x 2.5 x (2-3) pulgadas y sobre él debía estar uno de los electrodos del reactor con el propósito de variar la distancia entre electrodos.
- ✓ Colocar tanto el dispositivo de desplazamiento como los electrodos y el dieléctrico dentro de un recipiente para tener una atmósfera controlada para la operación del reactor.

Para lograr tener una atmósfera controlada de operación, se diseñó una cámara de descarga de geometría cúbica fabricada en acrílico de 4.5 mm de espesor, donde se colocó el reactor coplanar dentro persiguiendo con ello evitar el desperdicio del gas de alimentación y a la vez poder manipular el reactor.



Figura 3-3. Dispositivo de desplazamiento vertical el cual provee una translación vertical que va de 2” a 3” con incrementos de 1mm/rev (1 μ m)

Las características tomadas en cuenta para el diseño de la cámara de descarga fueron:

- Cámara con espacio suficiente para el dispositivo de desplazamiento vertical.
- Espacio libre para manipular el reactor y el dispositivo de desplazamiento vertical.
- Cámara compacta para evitar que la cantidad de gas requerido fuera muy grande.
- Cámara con un orificio para el análisis óptico del plasma generado.
- Cámara con dos orificios para la alimentación del gas.
- Cámara con dos orificios para la alimentación eléctrica del reactor.
- Distancia entre placas (con dispositivo de desplazamiento vertical totalmente extendido) menor a 1mm.

En el espacio libre dentro de la cámara de acrílico debía caber cómodamente una mano para la manipulación del dispositivo de desplazamiento vertical. Para armar el reactor coplanar se utilizaron dos placas paralelas de aluminio para tener acoplamiento capacitivo, y un dieléctrico de cuarzo el cual recubre uno de los electrodos; se diseñó en dos partes, primero la parte inferior (Figura 3-4), que consta del dispositivo de desplazamiento vertical, de una placa de aluminio, y de una placa de material dieléctrico (cuarzo), todo esto sujeto al fondo de la cámara de acrílico; después se diseñó la parte superior que consta de una placa de aluminio conectada al positivo de la alimentación eléctrica de tal forma que la distancia entre las placas de aluminio es lo suficientemente cercana para lograr la descarga.



Figura 3-4 Parte inferior del reactor (dispositivo de desplazamiento vertical, Placa de aluminio y placa de dieléctrico)

La cámara de acrílico se diseñó con dimensiones de 30 cm por lado y con una profundidad de 20 cm, quedando como se muestra en la Figura 3-5a. Esta cámara cuenta con un orificio para el análisis óptico del plasma, dos orificios para la alimentación de los gases, y dos orificios por donde entra la alimentación eléctrica del reactor.

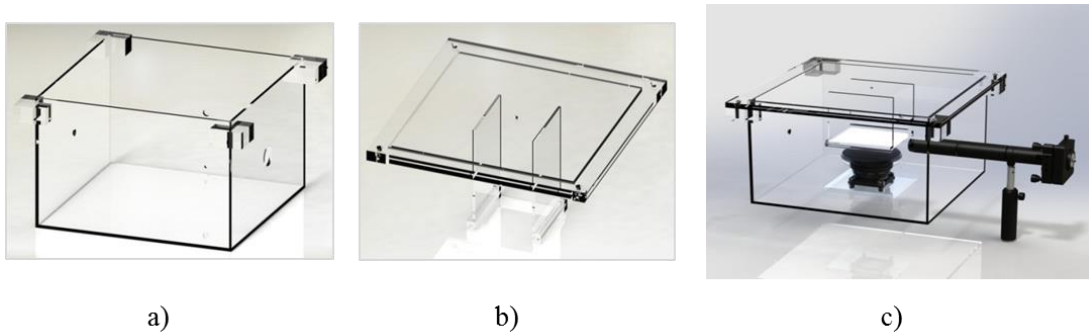


Figura 3-5. a) Cámara de acrílico con las perforaciones requeridas, b) Tapa de la cámara de acrílico con parte fija para sujetar placa de aluminio. c) Ensamble del reactor coplanar

La placa inferior de aluminio que va sobre el dispositivo de desplazamiento vertical se diseñó también en forma redonda ya que el dispositivo tiene esta geometría, y de un diámetro mayor para evitar que la descarga fuera directamente sobre el dispositivo de desplazamiento vertical. Esta placa de aluminio va conectada al común o negativo de la alimentación eléctrica por lo que tiene un borne para la conexión de la misma en la parte baja de la placa puesto que en la parte superior se requiere que la superficie esté lisa. El material dieléctrico también es de forma redonda y así embona sobre la placa inferior de aluminio. Toda esta parte inferior la cual se aprecia en la Figura 3-4, esta fija a la cámara, por lo que se colocó una placa extra para fijar todo esto en la caja sin correr el riesgo de crear algún orificio por donde escape el gas.

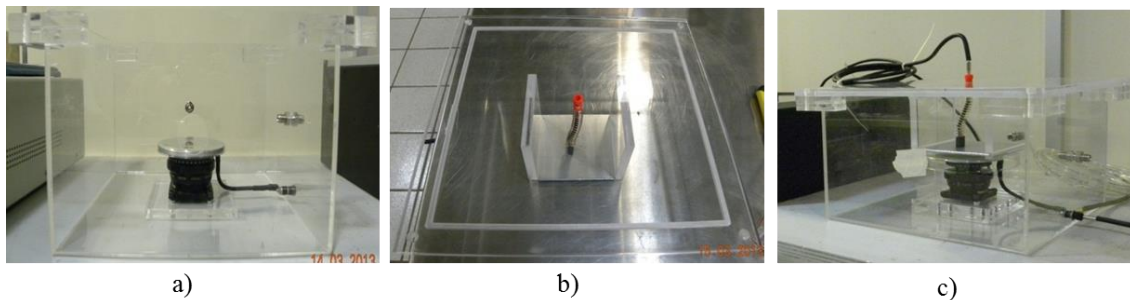


Figura 3-6. a) Parte inferior del reactor ya fija en la cámara de acrílico, b) Tapa de la cámara de acrílico con su placa y su conexión. c) Reactor coplanar construido y conectado para operación

La parte superior del reactor (Figura 3-5b y Figura 3-6b), consta de una placa de aluminio conectada al positivo de la alimentación eléctrica para el reactor, sin embargo ésta placa va sujeta a una distancia definida para que cuando el dispositivo de desplazamiento vertical está totalmente extendido, la distancia entre las placas de aluminio es menor a 1 mm. Esta placa es de geometría rectangular para sujetarla fácilmente, su superficie es mayor que la superficie de la placa inferior para asegurar que la descarga de plasma estará en la mayor área posible entre electrodos.

El diseño de la tapa para la cámara lleva el orificio para alimentación eléctrica positiva de tal forma que el cable recorre la menor distancia hacia la placa requerida y se conecta a un carbón el cual hace contacto directo con la placa de aluminio (Figura 3-6b). La manera de semi-sellar la cámara de acrílico fue haciendo un canal en la tapa de tal forma que la orilla superior de la caja embona en forma justa dentro de éste canal y se colocaron puntos de ajuste a presión por medio de tornillos en las 4 esquinas de la cámara.

El modelado del diseño nos arroja como resultado lo mostrado en la Figura 3-5c. Se arma la cámara y se montan todos los elementos necesarios para poder operarla quedando lista para su operación como se muestra en la Figura 3-6c. Se realizan pruebas de operación con el reactor coplanar, logrando con éxito la generación de plasma entre las dos placas conductoras (Figura 3-7).

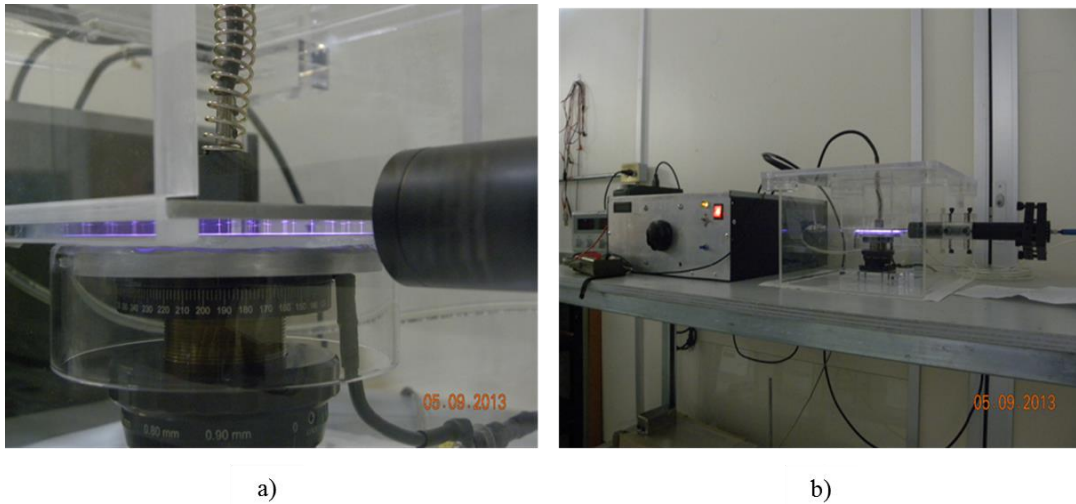


Figura 3-7 . a) Visualización del plasma generado entre las dos placas. b) Vista del sistema con el reactor DBD coplanar en operación.

3.1.3 Sistema de diagnóstico

El sistema de diagnóstico está compuesto por un arreglo óptico, una fibra óptica, un espectrómetro y una computadora para procesamiento de datos. Este sistema permite obtener los espectros de emisión del plasma *in situ*.

Arreglo óptico

Este arreglo consta de un grupo de componentes y lentes que acoplados permiten mejorar la eficiencia de captura de radiación aumentando el área de recolección de luz de $600\mu\text{m}$ a 1cm . La fibra con la que se contó al inicio del trabajo era de $200\mu\text{m}$ con una conexión tipo SMA, y se deseaba magnificar al menos 10 veces nuestra área observable para asegurar la captura de la captación de luz del plasma. Se seleccionaron dos lentes acromáticos, uno de 15mm y otro de 250mm de distancia focal, ambos con una cobertura en el rango visible de 400 a 700nm con un cambio de longitud focal mostrado en la Figura 3-8 y con un % de transmisión para el rango de 365 a 800nm que aunque la mejor transmisión se da entre 400 y 700nm (Figura 3-9) el rango de tolerancia para transmisión permite tener transmisión aun fuera del rango central.

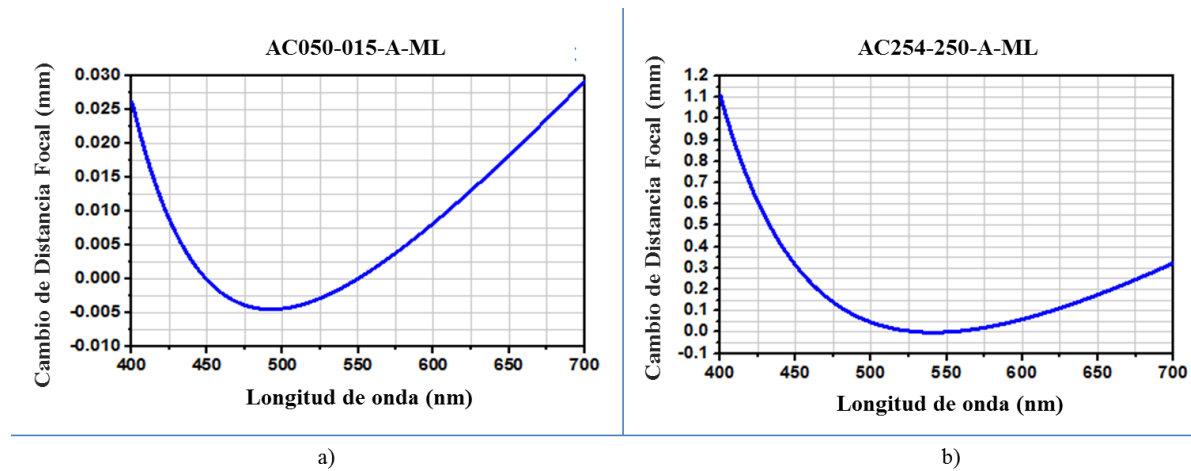


Figura 3-8. Distancia focal para: a) Lente acromático de 15 mm, b) Lente acromático de 250 mm. Adaptado de [38]

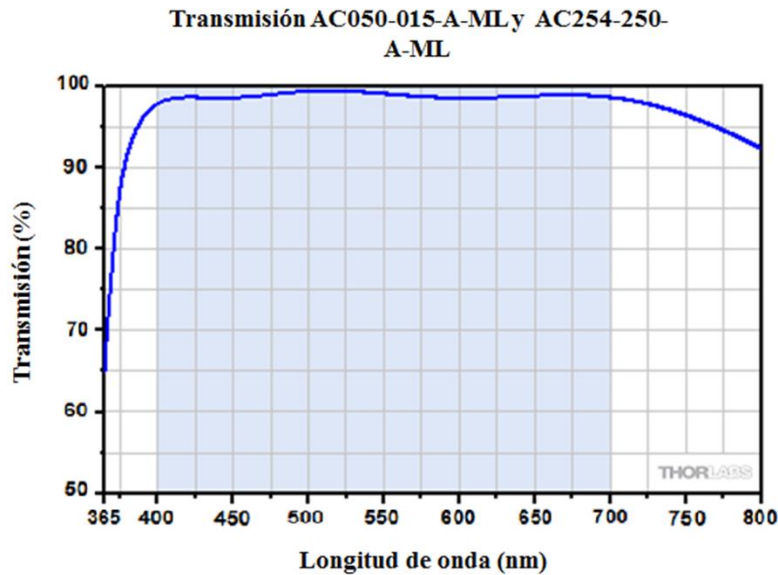


Figura 3-9. Porcentaje de transmisión teórica para ambos lentes acromáticos (15 y 250 mm). Adaptado de [38]

Tomando en cuenta que la magnificación o aumento está dado por la relación entre la distancia focal hacia el plasma (distancia focal mayor), y la distancia focal hacia la fibra (distancia focal menor) (Figura 3-10), y entre menor sea la razón de distancias focales es mayor la magnificación, se tiene:

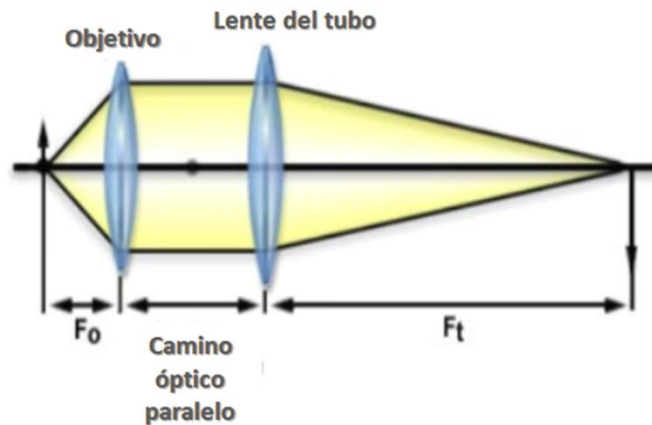


Figura 3-10. Magnificación de la fuente de luminosidad

$$M_0 = \frac{F_t}{F_0} \quad (3.1)$$

Donde F_0 es la distancia focal al objeto, F_t la distancia focal al lente del tubo y M_0 el aumento del objetivo. Sustituyendo en la ecuación 3.1

$$M_0 = \frac{250}{15} = 16.667$$

Esto es, al tener un lente de 250mm y uno de 15mm, se logra una magnificación de 16 veces, lo cual es mayor a 10, y esto representa 3 mm de área, ya que

$$16.667 \times 200\mu\text{m} = 3.333\text{mm}$$

Para lograr tener un área de trabajo de 1 cm, se cambió la fibra óptica a una de 600 μm , así el área de captación de luz aumento de 3.3 mm a 1 cm, pues:

$$16.667 \times 600\mu\text{m} = 10\text{mm}$$

El arreglo óptico se realizó con el montaje de los lentes y una serie de componentes (para mayor detalle del montaje y de los componentes refiérase al Anexo B). Una vez montado el sistema de medición óptica (Figura 3-11), se colocó en su lugar dentro del sistema del reactor (montado en la cámara de acrílico) para alinearlos y poder obtener las mediciones de los espectros del plasma realizando un par de pruebas para corroborar su buen funcionamiento.

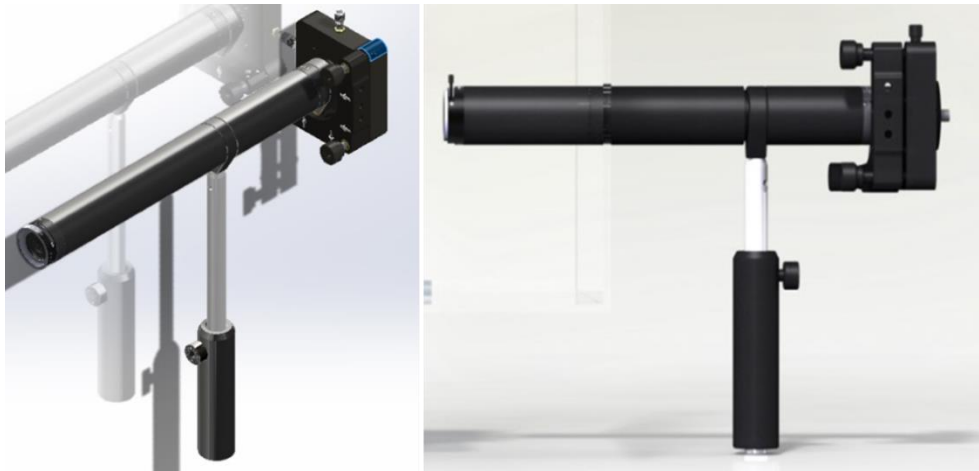


Figura 3-11. Arreglo óptico para diagnóstico de plasma.

Fibra óptica

La fibra óptica (Figura 3-12) que se utilizó al inicio del trabajo era de un núcleo de 200 μm , posteriormente se cambió a una fibra con núcleo de 600 μm , la cual tiene un rango de trabajo de 180 -1100nm. Ambas terminaciones de la fibra son tipo SMA y tiene una longitud de 2m.



Figura 3-12. Fibra óptica utilizada

Espectrómetro

El mini espectrómetro (Figura 3-13) que se utilizó es un modelo basado en fibra, cubre un rango espectral de 190 a 800 nm con resolución de 2.5 nm, una precisión de longitud de onda de ± 1 nm, su convertidor de analógico - digital es de 16 bits, tiene un conector SMA y su alimentación eléctrica requerida es de 10 – 12 VDC a 0.2 A.



Figura 3-13. Miniespectrómetro

El software que se utilizó es de Newport Oriel TRACQ Basic® para Mini espectrómetros.

3.2 Diseño de experimentos

Como ya se mencionó en la sección 2.1, existen tres parámetros importantes que definen el comportamiento del plasma: presión, densidad electrónica y temperatura electrónica. Como la presión se maneja constante ya que se trabaja con presión atmosférica, sólo queda modificar o densidad electrónica y/o temperatura electrónica; la densidad electrónica se controla mediante la potencia aplicada al sistema, en tanto que la temperatura electrónica se ve afectada tanto por la composición de la mezcla de gases como por la geometría del reactor (distancia entre electrodos).

Por lo anterior, el diseño experimental consta de dos factores con tres niveles cada uno, es decir, que las variables son: la mezcla de gases (argón-nitrógeno, argón-aire y argón-nitrógeno humidificado) y la distancia entre electrodos (1, 2 y 3mm). Entonces, para cada mezcla de gases se tienen tres diferentes distancias entre electrodos, es decir, para la mezcla de argón-nitrógeno se tiene una distancia entre electrodos de 1mm, después de 2mm y por último de 3mm. Esto mismo aplica a las otras dos mezclas de gases.

Para el caso de una presión y composición de gas fijos, el único parámetro que puede tener impacto en la temperatura electrónica es la distancia entre los electrodos, de acuerdo con el balance energético para una columna electropositiva en un plasma no homogéneo [24]. Por otro lado, si la presión y la distancia entre electrodos se encuentra fija, las variaciones cualitativas (especies) y cuantitativas (proporciones) en la composición del gas de operación serán los parámetros que

tendrán un impacto en la temperatura electrónica del plasma, debido a la existencia de una mayor cantidad de mecanismos de disipación energética, como se discutió en la sección 2.3.2. Por lo tanto, se escoge la temperatura del plasma como variable dependiente (medida indirectamente mediante la técnica de EEO), y como variables independientes se seleccionan la distancia entre electrodos y la composición cuantitativa del gas. La variación cuantitativa de la composición se realizará de manera continua durante los experimentos realizándolos con composición dinámica pero con especies fijas (ver sección 3.3.2).

3.3 Metodología de adquisición y análisis de datos

Para realizar la adquisición de datos en la parte experimental del sistema se lleva a cabo un proceso que se divide en tres fases principales: generación del plasma, obtención de espectros y análisis de datos obtenidos.

3.3.1 Generación del plasma

Para la generación del plasma se siguió el siguiente procedimiento: se establece una distancia entre electrodos (1, 2 o 3 mm), una vez fijada la distancia se inunda el contenedor del reactor con gas argón y se inicia con la operación del reactor, es decir, se enciende la fuente de alimentación del reactor, se lleva el voltaje a un rango de entre 4.5 y 7 kVpp, y se varía la frecuencia de operación hasta llegar a la frecuencia de rompimiento 21 - 23 kHz (dependiendo de la distancia establecida entre electrodos), es decir, hasta obtener la ionización del gas y observar que las descargas del plasma sean uniformes (Figura 3-14).

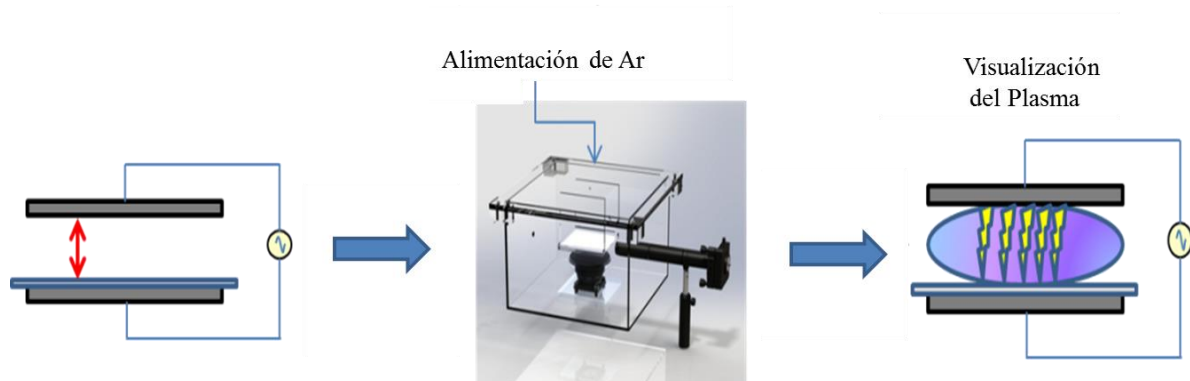


Figura 3-14. Etapas para la generación de plasma

3.3.2 Obtención de espectros

Una vez que se obtiene la ionización del gas y se observa la formación de plasma entre los electrodos, se espera hasta observar la intensidad máxima de los picos correspondientes a los espectros del argón; esto sirve para tener una referencia de picos para cuando se tenga una concentración máxima de argón al final del experimento. Una vez alcanzada ésta intensidad del pico manteniendo el voltaje y la frecuencia fija, se cierra la entrada del gas argón y se abre la entrada al gas de trabajo (ya sea nitrógeno puro, aire o nitrógeno humidificado), hasta inundar la cámara con el gas de trabajo. Se considera que la cámara está inundada con el gas molecular en el momento en el cual los picos correspondientes al argón dejan de ser detectables por el monocromador (Figura 3-15).

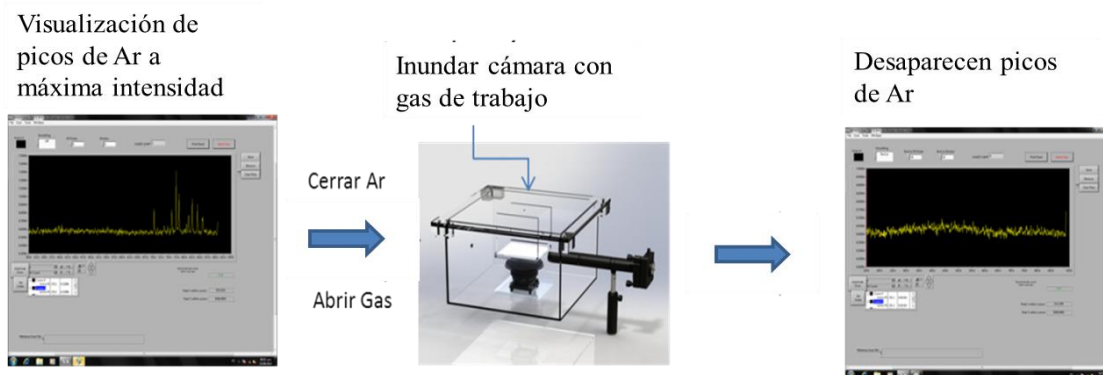


Figura 3-15. Preparación del sistema para la adquisición de espectros

En ese momento, se cierra la entrada del gas de trabajo y se abre la entrada del argón con un flujo conocido e inicia la adquisición de espectros en tiempo real a intervalos definidos (de 1 a 2 minutos entre cada adquisición, según la mezcla del gas), para así establecer una relación entre el tiempo transcurrido t y la concentración de argón n_{Ar} en el volumen del reactor V . La toma de cada espectro dura alrededor de 10 segundos, por lo que se puede asumir que durante la toma del espectro la concentración de gases en el volumen permanece sin cambios. Tomando en cuenta que el volumen de entrada es igual al volumen de salida (Figura 3-16):

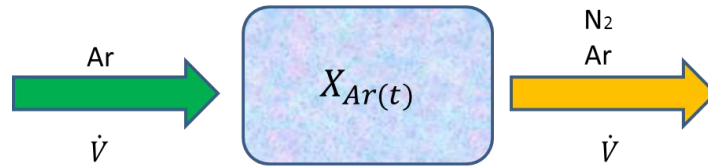


Figura 3-16. Representación del sistema de flujo de gas

La concentración de argón n_{Ar} dentro de la cámara varía con respecto del tiempo dn_{Ar}/dt ya que existe un flujo que entra y uno que sale. Planteando un balance de masa para el gas argón en el volumen de la cámara, el cambio en los moles de Ar presentes en el contenedor conforme el Ar se inyecta con un flujo \dot{V} está dado por:

$$\frac{dn_{Ar}}{dt} = n_{Ar,in} - n_{Ar,out} = n_{Ar,in} - \frac{n_{Ar}}{n_T} \dot{n}_{out} \quad (3.2)$$

donde n_T es la concentración total

$$n_T = \frac{PV_{cámara}}{RT} \quad (3.3)$$

Dado que el flujo de salida \dot{n}_{out} es igual al flujo de entrada $n_{Ar,in} = \dot{Q}_{Ar}$, y expresando el flujo volumétrico en moles (utilizando el volumen molar V_m), se tiene:

$$\dot{Q}_{Ar} = \frac{\dot{V}}{V_m} \text{ mol/min} \quad (3.4)$$

Sustituyendo en la ecuación de la concentración de argón:

$$\frac{dn_{Ar}}{dt} = \dot{Q}_{Ar} - \dot{Q}_{Ar} \frac{n_{Ar}}{n_T} = \dot{Q}_{Ar} \left(1 - \frac{n_{Ar}}{n_T}\right) \quad (3.5)$$

La ecuación 3.5 es separable por lo que el tiempo se puede expresar como

$$dt = \frac{dn_{Ar}}{\dot{Q}_{Ar} \left(1 - \frac{n_{Ar}}{n_T}\right)}$$

$$t = \int_0^{n_A} \frac{dn_{Ar}}{\dot{Q}_{Ar} \left(1 - \frac{n_{Ar}}{n_T}\right)}$$

Resolviendo la integral se obtiene

$$n_{Ar} = n_T \left(1 - \exp\left(\frac{\dot{Q}_{Ar} t}{n_T}\right) \right) \quad (3.6)$$

obteniendo así la concentración de argón en función del tiempo y utilizando esta ecuación para aplicar en las gráficas de intensidad con respecto a la concentración de argón.

En el momento que se obtienen los picos del argón en su máxima intensidad (intensidad detectada inicialmente en la prueba) se termina el experimento (Figura 3-17). Este procedimiento se realiza para cada una de las distancias entre electrodos (1, 2 y 3 mm) y cada una de las mezclas de gases (Ar-aire, Ar-N₂, Ar-N₂ humidificado).

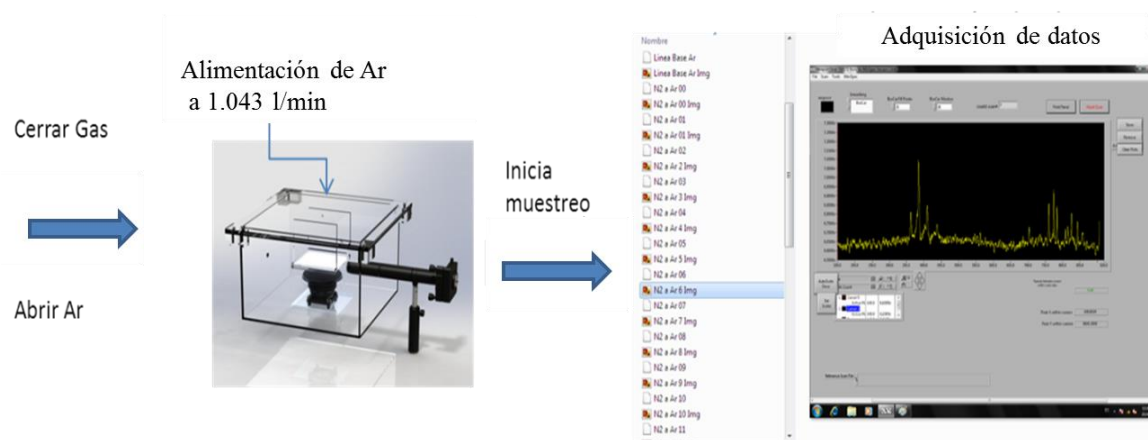


Figura 3-17. Procedimiento para la adquisición de espectros con variación continua en la concentración de argón

3.3.3 Análisis de datos

Una vez finalizado el experimento, los datos se procesan por medio del software Origin® para después realizar el análisis de los mismos. La forma en que se detectan los picos más sobresalientes en cada uno de los espectros para cada mezcla de gas y para cada distancia en las mezclas, es efectuando un comparativo de intensidad del pico y su integral, para poder descartar el ruido captado en el sistema. Esta tarea se realiza por medio de un programa desarrollado para automatizar las iteraciones necesarias para el análisis (refiérase al Anexo C para mayor detalle del programa). Al tener los datos ya procesados, se realizan gráficas en el programa Origin® de la tendencia y razón de las intensidades de los picos más relevantes respecto a la concentración del argón, esto se logra por medio de la correlación de la concentración de argón en función del tiempo.

CAPÍTULO 4



Resultados

En la Figura 4-1 se aprecia el sistema de generación de plasma en descarga de barrera dieléctrica durante su operación, conformado por la fuente de alimentación del sistema acoplada al reactor en configuración coplanar, y el dispositivo óptico acoplado para la obtención de lectura de la radiación emitida por el plasma generado. Los resultados que se obtuvieron al operar en forma integral todo el sistema para la generación del plasma y así poder obtener la evidencia de producción de radicales libres se presentan en las siguientes secciones, así como el análisis de los datos obtenidos por medio de la técnica de EEO para la radiación electromagnética emitida por el plasma en el rango de 350 - 900 nm.

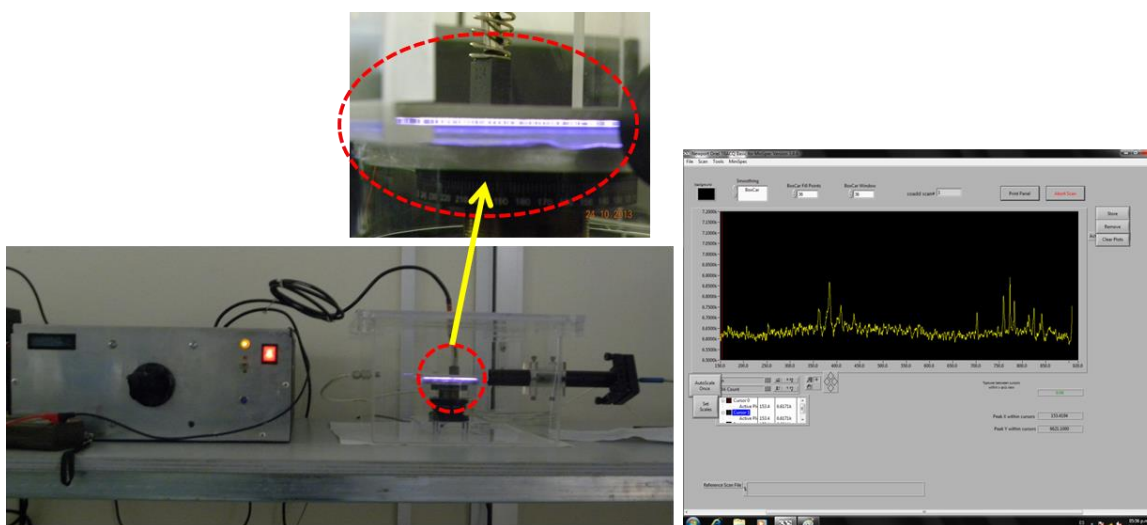


Figura 4-1. Fuente operando en conjunto con el reactor DBD y el sistema óptico (abajo izq.). Pantalla de visualización de un espectro en el software TRACQ Basic® (abajo der.). Vista aumentada del plasma generado en el sistema (arriba).

4.1 Presentación de resultados

Como se mencionó en la sección 3.3, para la adquisición de datos se tuvo que asegurar una descarga homogénea en el plasma ya que al inicio de la experimentación se presentaron algunas variantes que impidieron que las descargas fueran las óptimas (Figura 4-2) para la obtención de datos, sin embargo se logró obtener descargas homogéneas (Figura 4-3) y se pudo lograr su repetibilidad en las diferentes descargas de gases en el transcurso de los experimentos.

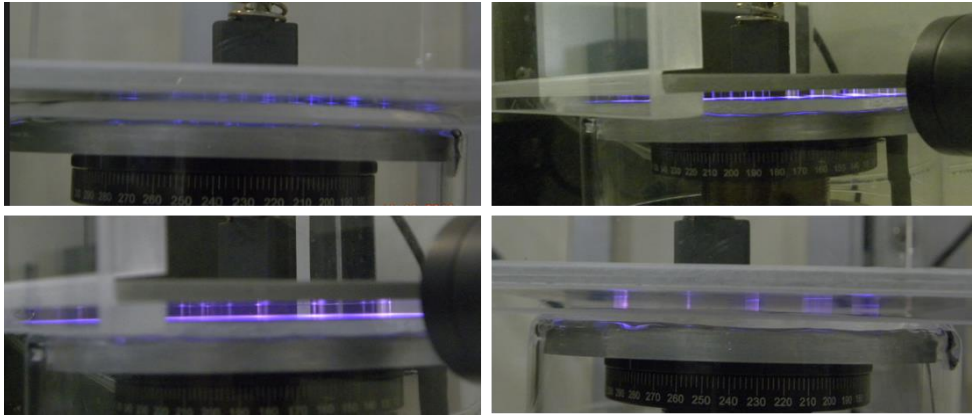


Figura 4-2. Visualización de cuatro descargas no homogéneas de plasma. Las dos descargas de la izquierda eran muy intermitentes. Las mostradas en la derecha eran muy pocas microdescargas.

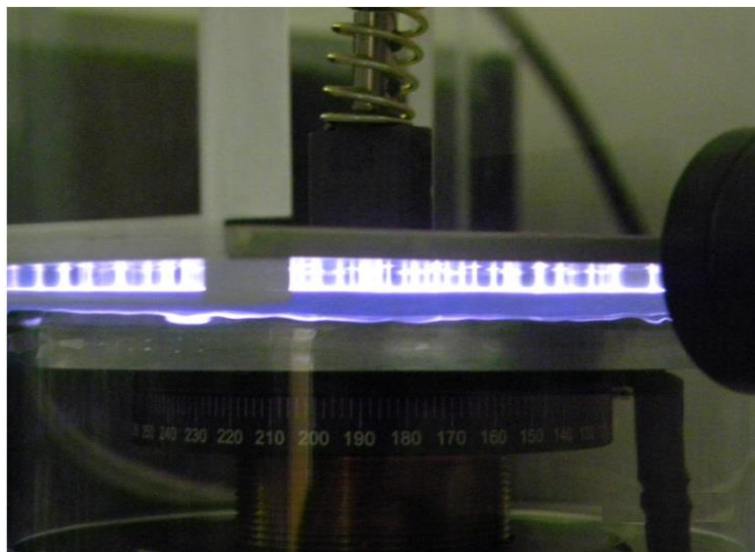


Figura 4-3. Descarga homogénea del plasma obtenido en la operación del reactor coplanar.

En la sección 3.3.2 se menciona cómo se realizó la obtención de espectros y cómo es que se realizaba un experimento completo en tiempo real por lo que para un experimento se iba registrando a intervalos de tiempo de 1 a 2 minutos la obtención de los espectros generados en ese momento como se aprecia en la Figura 4-4, donde se tienen sólo tres espectros para tener una idea clara de cómo se iban presentando los picos.

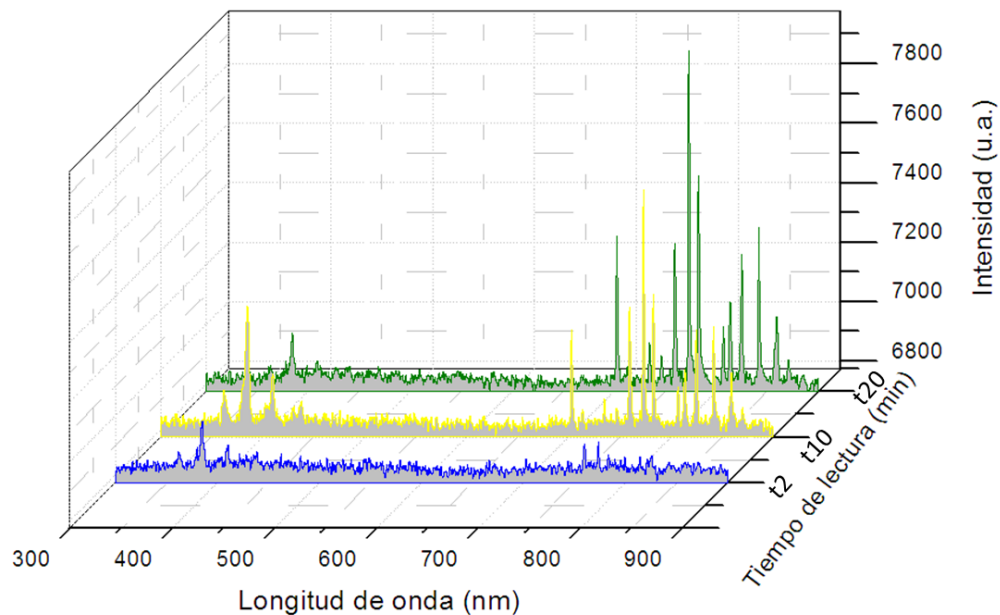


Figura 4-4. Visualización de los espectros obtenidos a tres diferentes tiempos durante la evolución de un experimento.

Conforme evolucionaba el tiempo y se tenía un cambio en la concentración de argón dentro de la cámara de descarga, el número de espectros visualizados iban en aumento de tal forma que al finalizar el experimento se tenía una imagen como la mostrada en la Figura 4-5, donde se aprecia un espectro característico que presenta su evolución a través del tiempo.

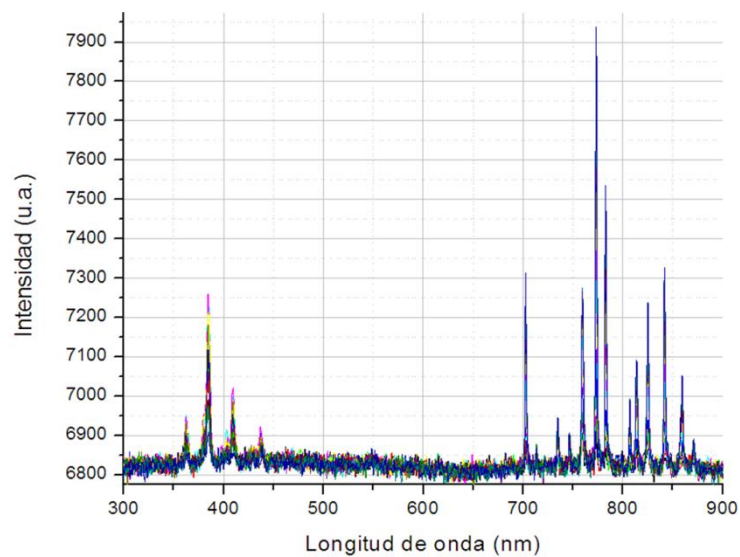


Figura 4-5. Espectro de Ar-N₂ humidificado a 1mm entre electrodos

Sin embargo, para mostrar de una manera clara la evolución en el tiempo de un espectro característico obtenido en cada experimento, (entendiendo que los espectros que aparecían dependían de la composición del gas en la cámara y la distancia entre electrodos, y que la adquisición de estos espectros era en tiempo real a intervalos definidos de 1 a 2 minutos entre cada adquisición, según la mezcla del gas), en la Figura 4-6 se presenta una imagen en perspectiva de la evolución de espectros con la mezcla de Ar-N₂ humidificado a una distancia de 1 mm entre electrodos, con el objeto de ejemplificar esta evolución, mostrando sólo 14 de los 29 espectros obtenidos durante todo el experimento.

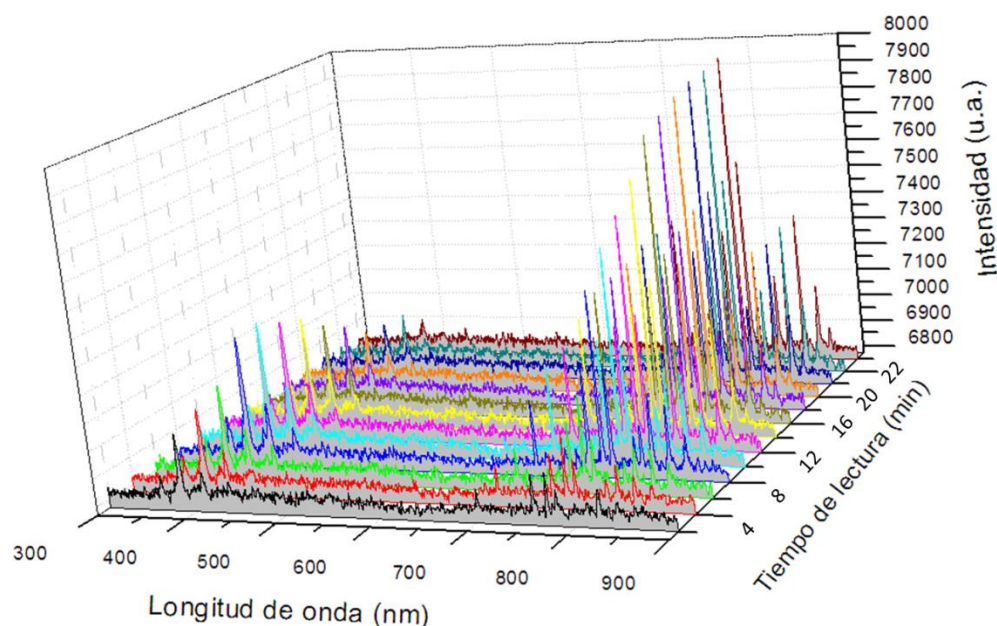


Figura 4-6. Vista en perspectiva de 14 espectros de Ar-N₂ humidificado a 1mm entre electrodos

En la Figura 4-5 se muestra el caso de la obtención de todo un experimento para la mezcla de argón – nitrógeno humidificado con una distancia entre electrodos de 1mm, siguiendo la metodología descrita en la Sección 3.3, en esta misma Figura 4-5 pueden identificarse varios picos de emisión, divididos en dos grandes grupos: el primer grupo de picos se encuentra entre 350 y 450 nm, y el segundo grupo se encuentra entre 650 y 900 nm. Los picos de emisión detectados por el sistema se encuentran en las siguientes longitudes de onda (en nm): 362, 384, 403, 410, 437, 702, 713, 734, 746, 758, 772, 782, 806, 813, 824, 841, 859, 870. Todas ellas se visualizan en las tres mezclas de gases a las tres distancias, exceptuando la de 362 nm que no se detecta en la mezcla de Ar-Aire a 1 mm entre electrodos; la línea en 403 nm sólo se detecta en la mezcla de Ar-N₂ a 1 mm y en la mezcla de Ar-N₂ humidificado a 1 y 3 mm de distancia entre electrodos; la línea de 437 nm que no

es detectable en la mezcla de Ar-Aire a 3 mm entre electrodos; la línea de 713 nm que no es detectable en las mezclas de Ar-Aire y Ar-N₂ en las distancias de 1 y 2 mm para ambas mezclas, y como última excepción se encuentra la línea de 870 nm que no es detectable en la mezcla de Ar-N₂ a una distancia de 2 mm entre electrodos. Los picos por debajo de 350 nm no pudieron ser detectados debido a limitaciones en la transmisión de radiación electromagnética por debajo de esa longitud de onda en el sistema óptico utilizado para la adquisición de los espectros.

4.2 Análisis de resultados

El análisis de los datos obtenidos se realizó utilizando un software desarrollado para el procesamiento de los mismos en el que se automatizaba las iteraciones necesarias para el análisis, de manera tal que el programa abría automáticamente los archivos de datos y por medio de iteraciones, comparaciones e integrales se obtenía la intensidad del pico en cuestión, la longitud de onda y se descartaba el ruido existente en los datos (para mayor detalle del software desarrollado refiérase al Anexo C). Una vez procesados estos datos, se pasaban al software Origin® donde se elaboraron gráficas de los picos relevantes del sistema sobre las tendencias en cada tipo de mezcla en sus respectivas distancias entre electrodos y sobre la razón de intensidad de estos picos como se verá más adelante.

Los picos de emisión que se pueden identificar en la Figura 4-5 corresponden a los estados electrónicos y vibracionales excitados de la molécula de nitrógeno, en particular a la transición electrónica $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (ver Figura 2-8 y Figura 4-7) para el primer grupo de picos entre 350 y 450 nm; y el segundo grupo (entre 650 y 900 nm), corresponde a las transiciones $s-p$ del argón según la Tabla 2-3. Cabe mencionar que todos los espectros en el rango de 362 a 437 nm se le atribuyen al nitrógeno, mientras que los espectros del 702 al 870 nm se le atribuyen al argón. La Figura 4-7 presenta algunos procesos de transición del nitrógeno, y la Figura 4-8 presenta algunos procesos de transición de los niveles $s-p$ del argón. Todos ellos (transiciones de N₂ y Ar) se obtuvieron durante el monitoreo de los experimentos.

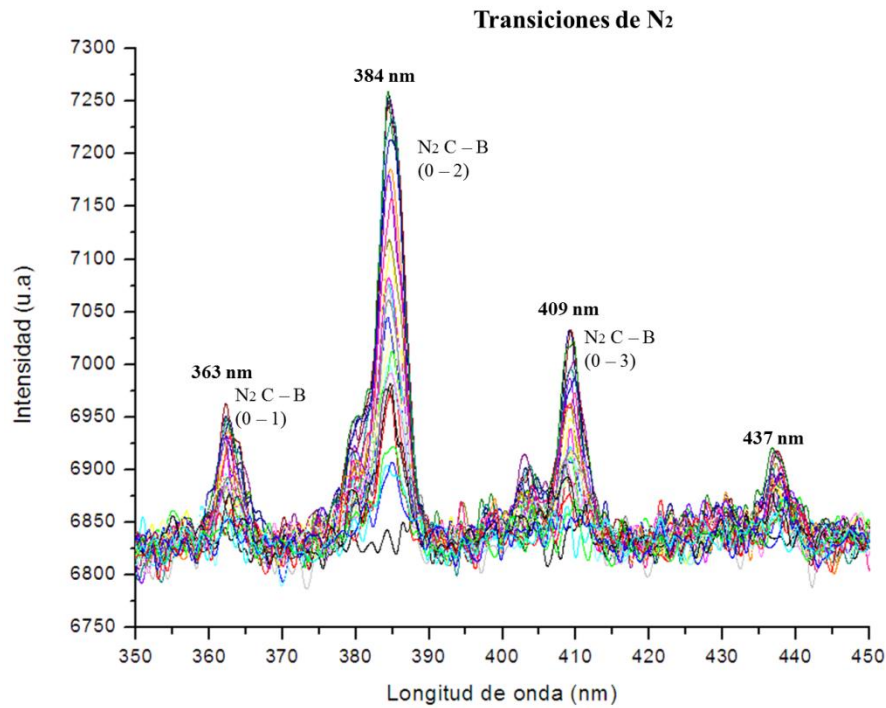


Figura 4-7. Transiciones correspondientes al N₂ obtenidas en el monitoreo del experimento

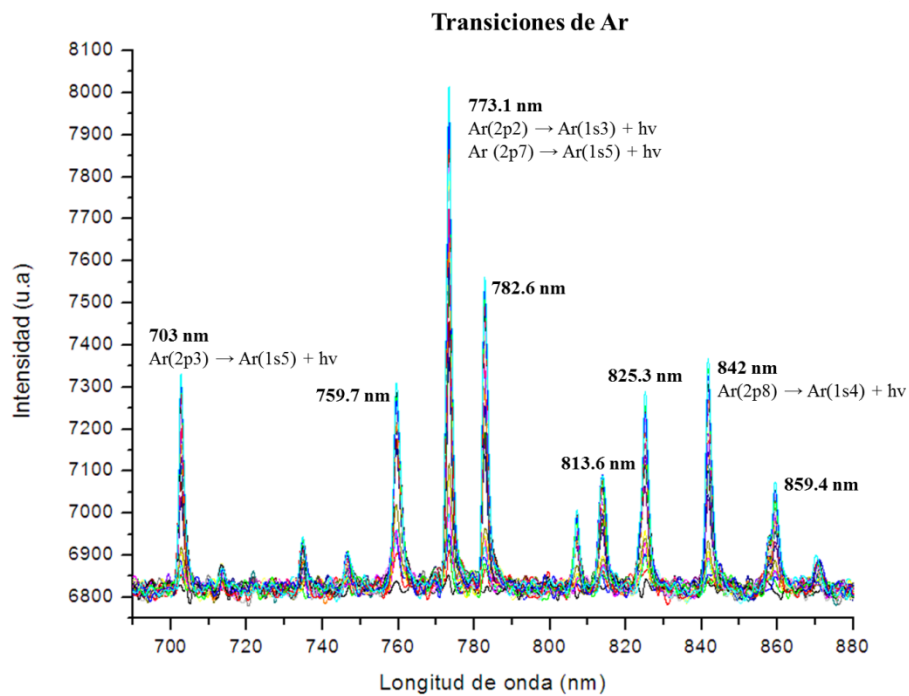


Figura 4-8. Transiciones correspondientes al Ar obtenidas en el monitoreo del experimento.

La longitud de onda en la cual se esperaba obtener los espectros más representativos correspondientes al O atómico es en 844, 777, 725 y/o 615 nm; los correspondientes al N atómico en 871, 868, 593, 567, 500 y/o 399 nm; y los correspondientes al OH los cuales se encuentran todos debajo de 350 nm (región UV del espectro electromagnético). De éstas especies no se obtuvieron picos correspondientes a fragmentos moleculares (O, OH, N), y por lo tanto existe muy poca formación de especies reactivas. Esta afirmación es cierta para las tres mezclas y las tres distancias exploradas en los experimentos realizados. De acuerdo con las energías de enlace presentadas en la Tabla 2-1, esto indicaría basándose en la ecuación 2.1, que la temperatura de plasma que se logró obtener está por debajo de 2 eV (193 kJ/mol).

Para obtener la relación de la concentración de argón en función del tiempo se utilizó la ecuación 3.6 de la sección 3.3.2 considerando que se tiene el flujo volumétrico $\dot{V} = 1.043 \text{ l/min}$ y el volumen de la cámara de acrílico $V_{\text{cámara}} = 15.2254 \text{ l}$, la presión de trabajo es la atmosférica ($P = 1 \text{ atm}$), la temperatura es la ambiental (300 K) y la constante de los gases $R = 0.08205746 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, entonces se tiene:

$$n_T = \frac{PV_{\text{caja}}}{RT} = \frac{(1 \text{ atm})(15.2254 \text{ l})}{(0.08205746 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}})(300 \text{ K})} = 0.618485306 \text{ mol}$$

Y de la ecuación 3.4 de la sección 3.3.2 se obtiene

$$\dot{Q}_{Ar} = \frac{\dot{V}}{V_m} = \frac{1.043 \text{ l/min}}{22.4 \text{ l/mol}} = 0.0465625 \text{ mol/min}$$

La concentración de argón en función del tiempo utilizando la ecuación 3.6 de la sección 3.3.2 queda:

$$n_{Ar} = 0.618485306 \text{ mol} \left(1 - \exp\left(\frac{(0.0465625 \text{ mol/min})t}{0.618485306 \text{ mol}}\right)\right) \quad (4.1)$$

Esta ecuación se aplicó para obtener la concentración de argón correspondiente a cada intervalo de tiempo en el que se adquirieron los espectros durante los experimentos, de tal forma que al realizar el experimento en tiempo real, la concentración de argón dentro de la cámara de descarga era dinámica, de tal manera que a cada intervalo de tiempo le corresponde una y sólo una determinada concentración de argón, así que no puede haber dos intervalos de tiempo con la misma concentración de Ar.

Pese a que no fue posible detectar la formación de radicales libres como se había postulado inicialmente, se observaron efectos en cuanto al comportamiento de los picos correspondientes a los estados de excitación electrónicos de argón y electro-vibracionales de nitrógeno. Para una temperatura electrónica fija, las proporciones de intensidades de los diferentes picos correspondientes a las transiciones electrónicas de una cierta especie deben de ser constantes, ya que el equilibrio entre la excitación por impacto electrónico y la deexcitación por fluorescencia están completamente determinados por la temperatura electrónica, tal y como se discutió en la Sección 2.3.3. Por lo tanto, la expectativa para un sistema de temperatura electrónica constante es que la razón de intensidades de dichos picos se mantenga constante. Por otro lado, para picos correspondientes a diferentes transiciones vibracionales, sus proporciones están controladas no tanto por la temperatura electrónica sino por la temperatura del gas neutro; en ese caso, si la temperatura del gas neutro permanece constante, la razón de picos correspondientes a diferentes estados vibracionales deberá mantenerse fija.

Dado que el grupo de picos entre 350 y 450 nm se le atribuye al nitrógeno y en especial a parte del sistema segundo positivo, se toma para análisis representativo el pico de 384 nm y el de 410 nm que corresponden a un mismo nivel energético y son de los más intensos en el sistema; mientras que para el análisis representativo del argón, puede ser cualquiera de sus picos entre 650 y 900 nm ya que están dentro del mismo nivel energético, por lo que se toma el pico de 758 nm y el de 782 nm que son de los más intensos del grupo obtenido. Las intensidades normalizadas a la intensidad total (suma de las intensidades de todos los picos detectables) de los 4 picos relevantes del sistema, que ocurren a 384, 410, 758 y 782 nm, fue monitoreada en función de la concentración de Ar en el gas de trabajo. Los picos a 384 y 410 nm corresponden al sistema segundo positivo del nitrógeno, con transiciones vibracionales (0-2) y (0-3), respectivamente (ver sección 2.3.3, Figura 2-12 y Figura 4-7). De acuerdo a lo mencionado anteriormente, la relación entre estos picos debe ser constante a menos que exista un cambio importante de temperatura del gas neutro. Los picos de 758 y 782 nm corresponden a las transiciones $\text{Ar}(2p_6) \rightarrow \text{Ar}(1s_5) + h\nu$ y $\text{Ar}(4d_2) \rightarrow \text{Ar}(2p_5) + h\nu$, respectivamente [39]; la razón de estos picos deberá modificarse si existen cambios en la temperatura electrónica del plasma. La evolución de la intensidad de estos 4 picos para los casos analizados se presenta en las Figura 4-9 a Figura 4-11.

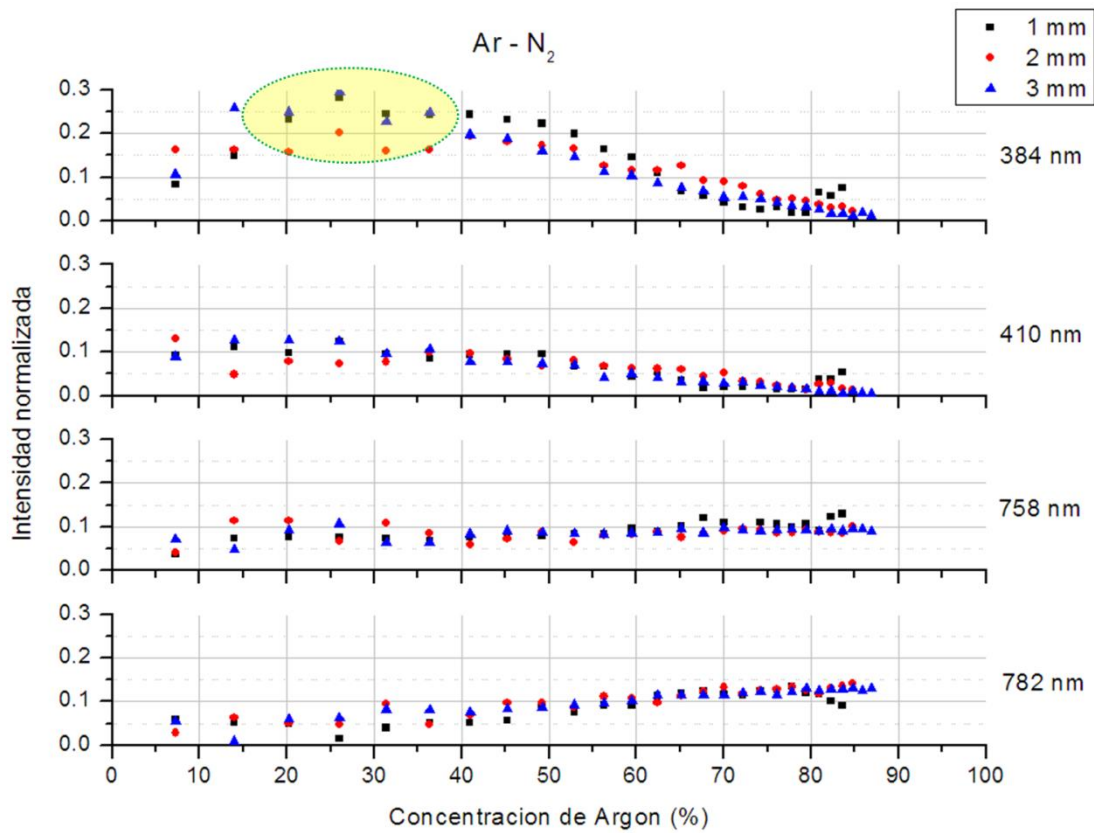


Figura 4-9. Picos relevantes en Ar-N₂. En el pico de 384 nm se alcanza un máximo en la intensidad

La evolución de los picos del nitrógeno molecular presenta de manera consistente un comportamiento donde se alcanza un máximo en la intensidad con una caída posterior (Figura 4-9 y Figura 4-10). Puesto que la cantidad de nitrógeno presente en el sistema está disminuyendo de manera consistente con el transcurso del tiempo, la única explicación para un incremento en la intensidad de estos picos es que la temperatura electrónica se esté modificando de manera importante conforme la composición varía. El único caso que no presenta este comportamiento es el del aire, como se puede observar en la Figura 4-11, en dicha figura la intensidad de los diferentes picos decae de manera monótona con el transcurso del tiempo, por lo que la variación de temperatura electrónica no presenta un máximo.

En la literatura consultada no se encontró un sistema con operación y características similares al desarrollado en este trabajo ya que las investigaciones realizadas en el tema han utilizado la mezcla de gases en concentración constante o la potencia del sistema también constante, a diferencia del sistema desarrollado en el presente trabajo en el cual las condiciones de potencias del sistema y de

concentración en la mezcla de gases se maneja de forma dinámica, ya que la concentración está variando con respecto del tiempo y la potencia dado que no se cuenta con un instrumento de medición de corriente, no se puede asegurar que no haya tenido variación aunque el voltaje se haya mantenido fijo durante los experimentos.

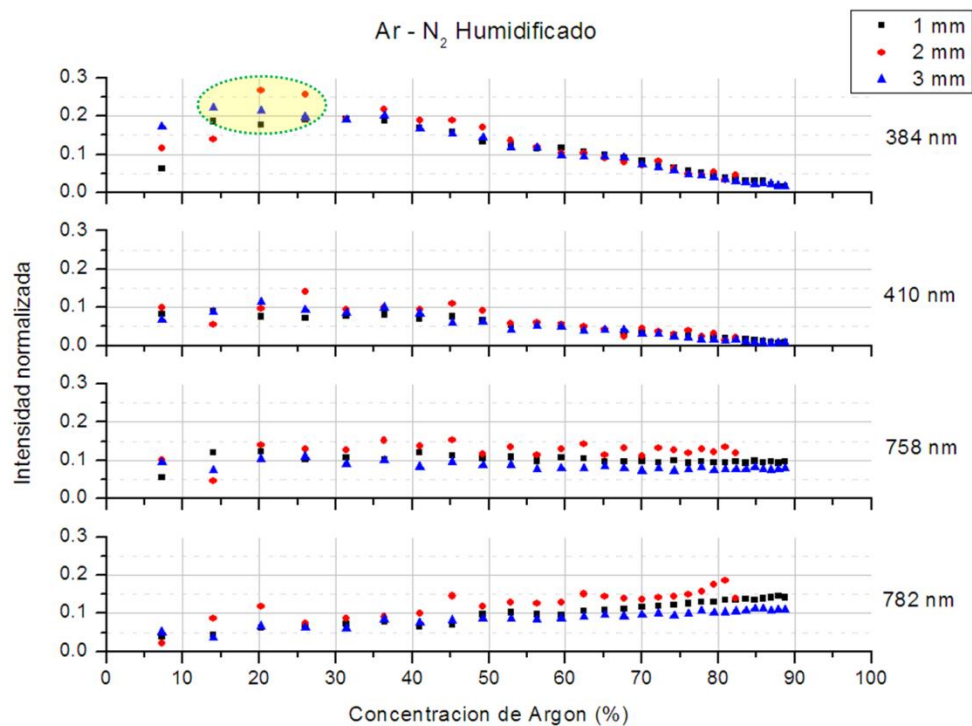


Figura 4-10. Picos relevantes en Ar-N₂ humidificado. En el pico de 384 nm se alcanza un máximo en la intensidad

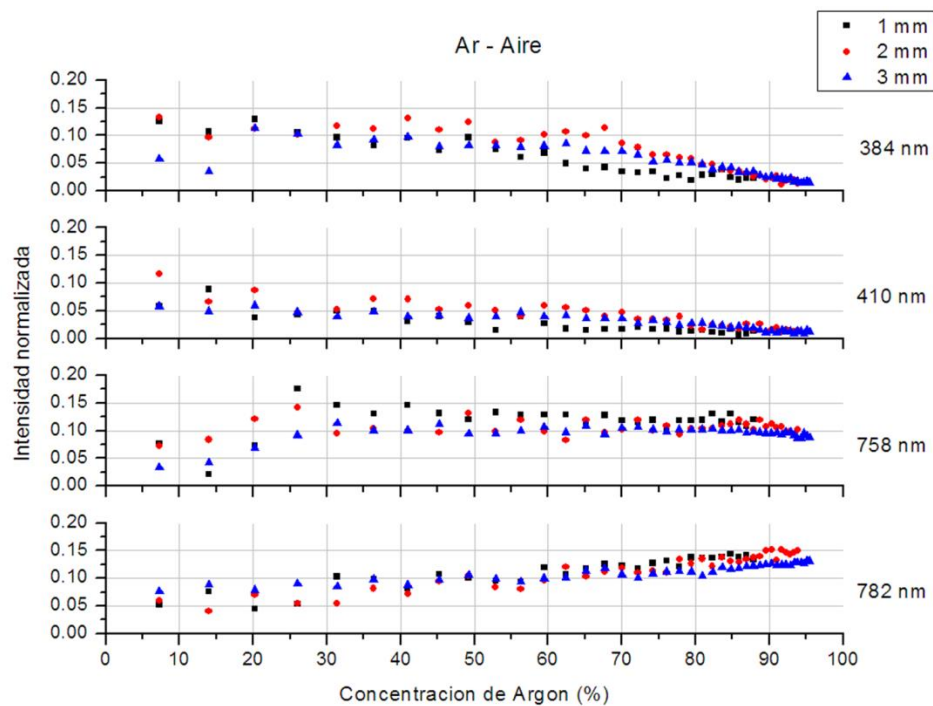


Figura 4-11. Picos relevantes en Ar-Aire

La razón de intensidades entre los dos picos de nitrógeno del sistema segundo positivo se muestra en la Figura 4-12. Se puede apreciar, pese a la dispersión de los datos, que la razón de estas dos intensidades oscila entre 0.4 y 0.5 hasta antes del 80% de la concentración de Ar, y que se modifica levemente al cambiar la distancia o la mezcla de gases. De este comportamiento se puede concluir que la temperatura del gas neutro en los experimentos no sufre un cambio importante.

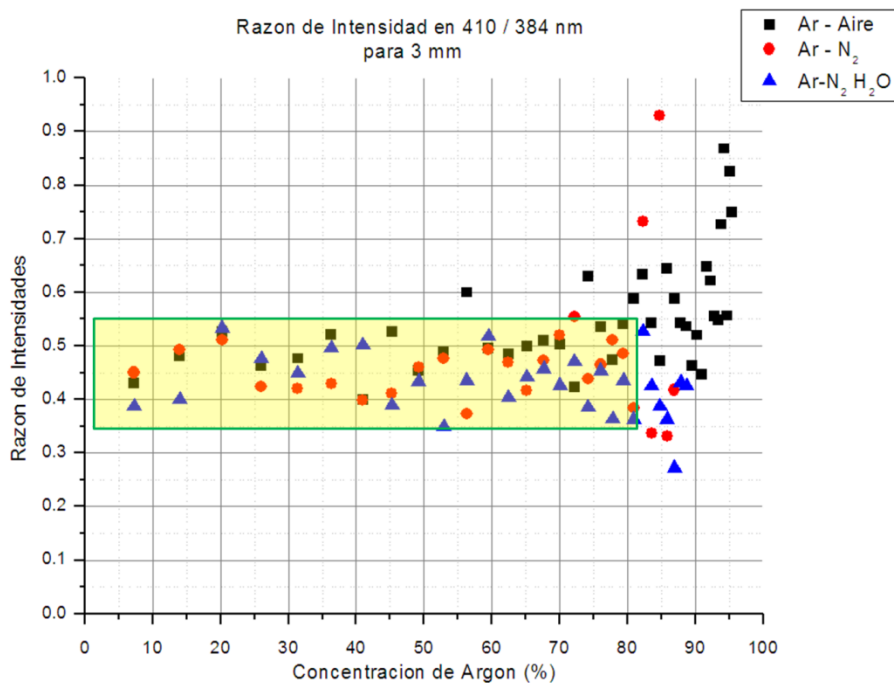


Figura 4-12. Razón de intensidad en 410/384 nm para 3mm

Las variaciones en temperatura electrónica serán mucho más evidentes en el caso de las líneas de argón (758 y 782 nm), que corresponden a transiciones electrónicas puras debido a que el átomo de argón no tiene los efectos estructurales que aparecen en las especies moleculares. Un cambio en las proporciones de intensidades correspondientes a transiciones electrónicas se puede asociar a un cambio en temperatura electrónica. Como se puede apreciar en las Figura 4-9 a Figura 4-11, las intensidades de la línea de 782 nm se incrementa conforme el experimento progresa, lo que es natural dado el incremento del contenido de argón en el volumen del reactor. Por otro lado, es fácil observar que la línea de 758 nm permanece bastante constante. La razón de intensidades de esas dos líneas de Ar se presenta en la Figura 4-13, donde se puede observar que la razón se incrementa de manera monótona, y se presenta un cruce por la razón de 1 (intensidades iguales) en una concentración de argón aproximada de 50%. Esto es indicativo de que conforme el contenido de Ar se incrementa, los estados asociados con transiciones de menor energía empiezan a poblarse, dado que la disipación asociada con el gas molecular disminuye significativamente.

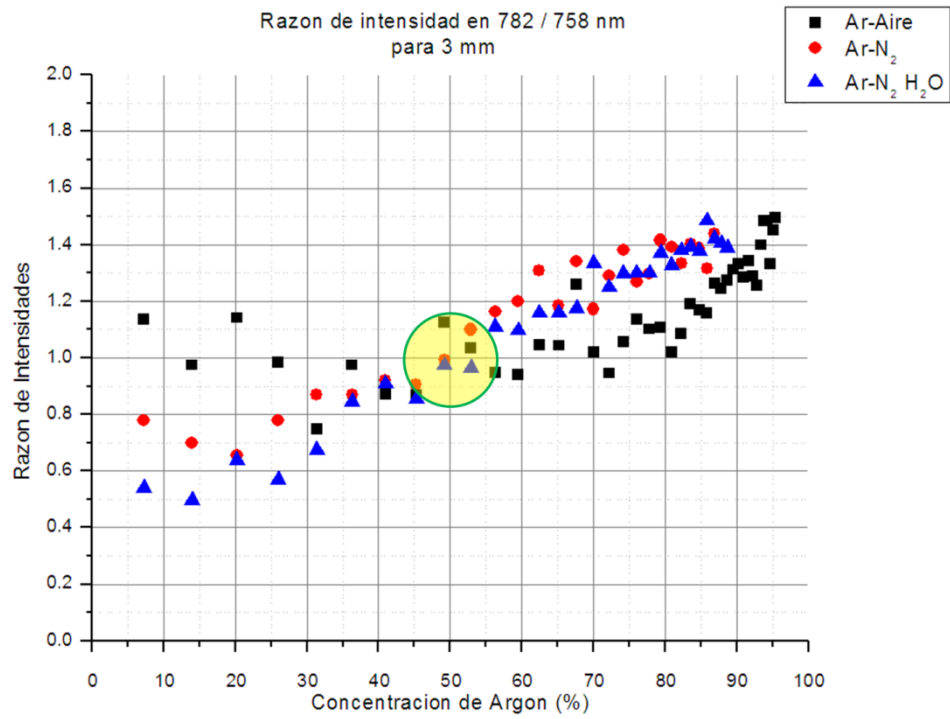


Figura 4-13. Razón de intensidad 782/758 nm para 3mm

CAPÍTULO 5



Conclusiones y Trabajo a Futuro

5.1 Conclusiones

Se desarrolló un sistema para generar radicales libres en un reactor DBD en configuración coplanar que permitió estudiar el plasma en el sistema operando con mezcla de gas Ar-N₂, Ar-aire y Ar-N₂ humidificado.

Se diseñó, construyó y operó una fuente de alimentación eléctrica para el reactor en configuración de placas paralelas, aunque también se utiliza para la operación del reactor en configuración coaxial y tipo Jet existentes en el Laboratorio de Energías Alternativas del Cicata-Querétaro.

Se construyó y operó un reactor de barrera dieléctrica en configuración de placas paralelas con atmósfera controlada. Como parte del sistema de este reactor se implementó la técnica de espectroscopia óptica de emisión para realizar mediciones de las características del plasma, en particular detección de especies formadas durante su operación. Se realizó un diseño de experimentos 2 x 3 (con dos factores de tres niveles cada uno): identidad de mezclas de gases moleculares (nitrógeno, nitrógeno parcialmente humidificado y aire ambiental), realizando la razón de composición entre gas inerte y molecular; y distancia entre electrodos (1, 2 y 3 mm).

Los resultados de la espectroscopia óptica de emisión revelaron que la fragmentación de las especies moleculares para las condiciones de estudio fue inferior al nivel de detección del instrumento utilizado para la realización de este estudio, por lo que se piensa que la temperatura electrónica está por debajo de 2 eV, que es la energía mínima requerida para fragmentar una molécula de nitrógeno. A pesar de que la evidencia obtenida indica la ausencia de fragmentación de las especies moleculares, se tiene evidencia indirecta de que sí existe la formación de radicales libres, dado que se pueden observar sus efectos en sistemas más sensibles a su presencia (olfato, sabor de alimentos, destrucción de células).

Se encontró que la influencia de la distancia entre electrodos en el rango estudiado para percibir diferencias apreciables en el comportamiento del plasma es nula. Las diferencias más notables se

encontraron para el caso de operación con aire, donde algunas de las tendencias de interés se desviaban respecto a las otras dos mezclas de gases. Se piensa que este comportamiento es debido a la presencia abundante de otra especie molecular (oxígeno). Será necesario realizar experimentos a potencia constante con las mezclas para observar si en ese caso si se presenta un comportamiento consistente.

Experimentos con variación continua de composición revelaron que para el caso de operación con nitrógeno puro y parcialmente humidificado se presenta un máximo de temperatura electrónica, identificado mediante el monitoreo de las líneas correspondientes a las transiciones de nitrógeno, que se incrementan pese a que la concentración de nitrógeno está disminuyendo, y eso solo puede ser provocado por un incremento en la temperatura electrónica. Se elucida que dicho incremento se extiende incluso en la región de operación con gas rico en Ar, dado que transiciones de menor energía correspondientes al Ar también se incrementan, pero la corroboración de esta hipótesis corresponderá a un trabajo de seguimiento. La cuantificación de la temperatura de dicho máximo cae fuera del alcance del estudio, pero se encontró que corresponde a una concentración de argón de 20 % en el reactor tanto para la operación con nitrógeno puro como el parcialmente humidificado.

5.2 Trabajo a futuro

Para mejorar el estudio de los plasmas de barrera dieléctrica en el reactor diseñado, construido y operado durante la realización de este estudio se deberá extender el rango espectral de detección de luz proveniente del sistema. Actualmente, las lentes utilizadas para realizar la colección de la luz no alcanzan a cubrir la región UV por debajo de 350 nm, lo que es crítico para observar transiciones de moléculas y átomos importantes como el agua, el oxígeno y el mismo nitrógeno. Un reemplazo de dichos componentes por otros con un rango espectral mayor deberá solucionar esta problemática.

Para la cuantificación de temperatura de plasma, se debe plantear la elaboración de un modelo colisional-radiativo que permita la correlación entre las intensidades observadas en las líneas de Ar y la temperatura electrónica. Este esfuerzo ya se está llevando a cabo como parte de las tesis de grado de otros estudiantes trabajando sobre temáticas similares.

Para la medición de parámetros eléctricos se debe desarrollar la instrumentación necesaria para la medición de la corriente del sistema y así poder realizar experimentos a una potencia constante.



REFERENCIAS

- [1] S. Bravo, *Plasma en todas partes*. Mexico: Fondo de Cultura Económica, 1997, p. 92.
- [2] “<http://www.acxys.com/what-is-plasma.html>.” Consulta Nov 2013 .
- [3] “http://www.spaceweathercenter.org/sp/amazing_plasmas/images/content.” Consulta Nov 2013.
- [4] "<http://www.noruega.org.mx/travel/La-Aurora-Boreal/#.U6hyjk18P4g>” Consulta 22 Junio 2014.
- [5] B. R. Becker KH, Kogelschatz U, Schoenbach KH, *Non-Equilibrium air plasmas at atmospheric pressure*. UK: Institute Of Physics, 2005, p. 682.
- [6] H. Wagner and R. Brandenburg, “Atmospheric Pressure Plasmas,” European Summer School on Plasma Applications in Material Science, PAMS-2011.
- [7] I. Sánchez Gómez, “Generador de plasma por radio frecuencia aplicado al tratamiento de superficies,” Instituto Politécnico Nacional, 2008.
- [8] J. Reece Roth, *Industrial Plasma Engineering Volume 1: Principles*, vol. 1. USA: Institute of Physics Publishing, 1995, p. 541.
- [9] C. Dietz, “Desarrollo de sistemas de introducción de muestra en el plasma de microondas,” Universidad Complutense de Madrid, 2001.
- [10] U. Kogelschatz, “Dielectric-barrier Discharges : Their History , Discharge Physics , and Industrial Applications,” vol. 23, no. 1, pp. 1–46, 2003.
- [11] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, “Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications,” vol. 7, no. 1 1997, 1997.
- [12] U. Kogelschatz, “Filamentary and Diffuse Barrier Discharges,” 1987, pp. 1–10.

- [13] C. Tintero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas: A review," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 1, pp. 2–30, Jan. 2006.
- [14] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, a. Sonnenfeld, P. Michel, and J. F. Behnke, "The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment," *Vacuum*, vol. 71, no. 3, pp. 417–436, May 2003.
- [15] Z. Liu, P. Chen, X. Zhang, Q. Yu, K. Ma, and Z. Ding, "Effects of surface modification by atmospheric oxygen dielectric barrier discharge plasma on PBO fibers and its composites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 283, pp. 38–45, Oct. 2013.
- [16] C. Z. Liu, J. Q. Wu, L. Q. Ren, J. Tong, J. Q. Li, N. Cui, N. M. D. Brown, and B. J. Meenan, "Comparative study on the effect of RF and DBD plasma treatment on PTFE surface modification," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 85, no. 2–3, pp. 340–346, Jun. 2004.
- [17] A. Huczko, "Plasma Chemistry and Environmental Protection: Application of Thermal and Non-Thermal Plasmas," *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 45, no. 12, p. 1023, 1995.
- [18] M. Vásquez Ortega, "Síntesis por plasma y caracterización de compuestos derivados del poliacetileno," Instituto Politécnico Nacional, 2004.
- [19] E. F. Valderrama Araya, "Plasma de Radiofrecuencias: Un diagnóstico y dos técnicas para producir DLC con y sin contenido micro/nano - estructurado," Pontificia Universidad Católica de Chile, 2009.
- [20] N. Radacsi, a. E. D. M. van der Heijden, a. I. Stankiewicz, and J. H. ter Horst, "Nanoparticle generation by intensified solution crystallization using cold plasma," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 71, pp. 51–58, Sep. 2013.
- [21] G. Fridman, G. Friedman, A. Gutsol, A. B. Shekhter, V. N. Vasilets, and A. Fridman, "Applied Plasma Medicine," *Plasma Process. Polym.*, vol. 5, no. 6, pp. 503–533, Aug. 2008.
- [22] M. Gómez, R. Hernández, and L. Soto et al., "Efecto de un Plasma Frío sobre la Viabilidad de Esporas *Aspergillus flavus* en Granos de Lenteja," Querétaro, 2012.

- [23] C. W. Park and J. Hwang, "Susceptibility constants of airborne bacteria to dielectric barrier discharge for antibacterial performance evaluation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 244–245, pp. 421–8, Jan. 2013.
- [24] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley-Interscience Publication, 1994, p. 572.
- [25] J. Reece Roth, *Industrial Plasma Engineering Volume:2 Applications to Nonthermal Plasma Processing*. USA: Institute Of Physics, 2001, p. 658.
- [26] D. A. Skoog, J. Holler, and T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, Quinta. Mc Graw Hill, 2001, p. 1070.
- [27] R. Chang, *Química*, Séptima. Mc Graw Hill, 2002, p. 1004.
- [28] "<http://luz.izt.uam.mx/mediawiki/index.php/Transiciones>." Consulta May 2014 .
- [29] A. Millard, "Molecular and Electronic Structure of ," vol. 49–50, no. 1–4, pp. 345–348, May 1990.
- [30] A. Descoedres, C. Hollenstein, R. Demellayer, and G. Wälder, "Optical emission spectroscopy of electrical discharge machining plasma," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 149, no. 1–3, pp. 184–190, Jun. 2004.
- [31] A. Ovsyannikov and M. Zhukov, *Plasma diagnostics*. Cambridge International Science Publishing, 2005, p. 590.
- [32] M. Hannemann, S. Hamann, I. Burlacov, K. Börner, H.-J. Spies, and J. Röpcke, "Langmuir probe and optical diagnostics of active screen N_2-H_2 plasma nitriding processes with admixture of CH_4 ," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 235, pp. 561–569, Nov. 2013..
- [33] I. Tanarro, V. J. Herrero, E. Carrasco, and M. Jiménez-Redondo, "Cold plasma chemistry and diagnostics," *Vacuum*, vol. 85, no. 12, pp. 1120–1124, Jun. 2011.

- [34] S. Förster, C. Mohr, and W. Viöl, “Investigations of an atmospheric pressure plasma jet by optical emission spectroscopy,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 1–4, pp. 827–830, Oct. 2005.
- [35] X.-M. Zhu and Y.-K. Pu, “A simple collisional–radiative model for low-temperature argon discharges with pressure ranging from 1 Pa to atmospheric pressure: kinetics of Paschen 1s and 2p levels,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 1, p. 015204, Jan. 2010.
- [36] X.-M. Zhu and Y.-K. Pu, “Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 40, p. 403001, Oct. 2010.
- [37] Z. Machala, M. Janda, K. Hensel, I. Jedlovský, L. Leštinská, V. Foltin, V. Martišovitš, and M. Morvová, “Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 243, no. 2, pp. 194–201, Jun. 2007.
- [38] “[http://www.thorlabs.com/.](http://www.thorlabs.com/)” Consulta Nov 2012.
- [39] G. Norlén, “Wavelengths and Energy Levels of Ar I and Ar II based on New Interferometric Measurements in the Region 3400–9 800 a,” *Phys. Scripta.*, vol. 8, pp. 249–268, 1973.



ANEXOS





ANEXO A. Diseño y desarrollo de la fuente de alimentación

El desarrollo de la fuente inicialmente se basó en utilizar la topología del circuito original (Figura A. 1) y para ello se debió contar con todos los componentes necesarios para armar el circuito, además se tuvo que buscar información documentada respecto a las condiciones de operación del mismo. La referencia fue la bitácora del Laboratorio de Energías Alternativas del CICATA Querétaro, así como la información verbal proporcionada por personas que ya habían tenido contacto con el sistema en operación, y también se apoyó en la observación física del circuito existente (Figura A. 2).

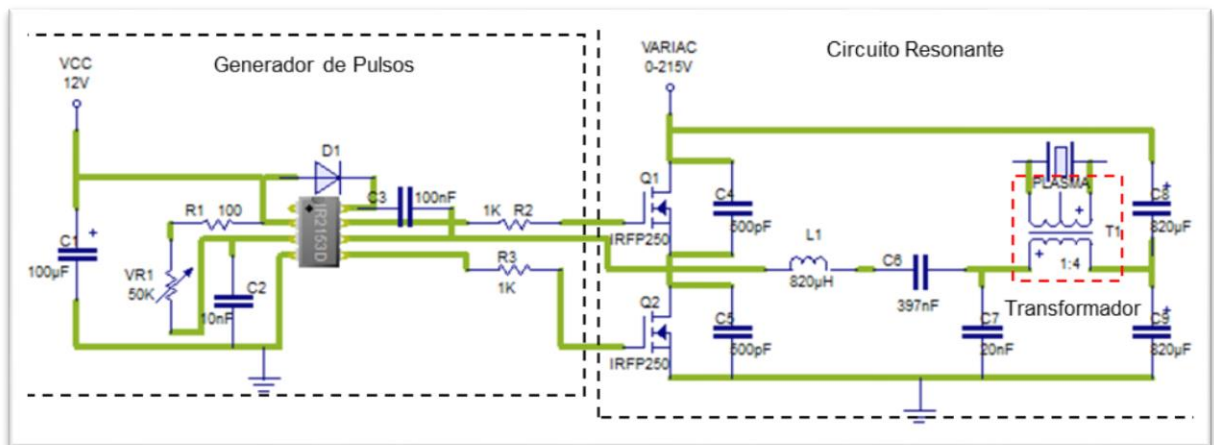


Figura A. 1. Diagrama del circuito original



Figura A. 2. Circuito de la fuente original

El sistema de alimentación al reactor (fuente de alimentación) se dividió en tres partes principales: la generación de pulsos, el circuito resonante y el transformador como se aprecia en la Figura A. 1. En la parte de circuito resonante se construyó una bobina semejante a la del circuito original (ya que por ser una bobina de flyback era difícil sustituirla por una igual). Se utilizó la misma ferrita de la bobina original (por sus características es la adecuada para manejar las frecuencias requeridas por el sistema). Al construir la bobina con el conductor y el número de vueltas requerido previendo el conductor para una corriente mayor, no se logró el valor de inductancia indicado en la bitácora ($820\mu\text{H}$, manejando una corriente de 8A), por lo que se simuló e intentó diseñar la bobina modificando el calibre de conductor y el número de vueltas y sólo conservando la ferrita para obtener el valor requerido, pero no se logró, por lo que se optó por conservar el valor inicial obtenido para una mayor corriente (15A) el cual fue de $135\mu\text{H}$ (valor medido).

Se diseñó un transformador de mayor capacidad respecto al original el cual tenía una relación de elevación de 1:4. Para realizar el diseño del transformador, se tomó en cuenta las siguientes condiciones necesarias para la operación del sistema:

- ✓ Frecuencia de operación entre 10kHz y 100kHz.
- ✓ Variac anterior: Entrada 120VAC, 50/60Hz; y Salida 0 - 140V, 12A, 1.4KVA.
- ✓ Variac actual: Entrada 120V, 50/60Hz; Salida 0-120/140V, 15A, 2.1 KVA

El voltaje requerido para ionizar los diferentes gases utilizados en el reactor de configuración coaxial (existente en el laboratorio en el momento del diseño de la fuente): voltaje de entrada proveniente del sistema rectificado del variac de 80 V, voltaje para ionización de 1 a 4 kVpp.

Se realizó una búsqueda de la ferrita adecuada para construir el transformador teniendo en cuenta que debía trabajar bien al menos con la frecuencia requerida (10-100 kHz), y que la corriente máxima que debía manejar serían 15A, la potencia debía ser mayor a la máxima posible en ese momento (en este caso a 2.1KVA), se eligió la potencia de 3KVA. El voltaje máximo para manejar en el secundario sería de 5000V (ya que la ionización requería un menor voltaje), y el voltaje en el primario sería de 200V (ya que el variac daba hasta 140V). Una vez conocidos estos requerimientos, se calculó la relación de elevación que debía tener el transformador, así sabiendo que la potencia es la misma tanto en el primario como en el secundario y que la relación de elevación está dada por la relación entre los voltajes del primario y secundario, entonces:

$$R = V_s / V_p = 5000 / 200 = 25$$

Esto indicó que la relación de elevación debía ser 1:25. Una vez determinado lo anterior se procedió a calcular el número de vueltas tanto en el primario como en el secundario y también el calibre del conductor (en todo el diseño del transformador se tuvo el apoyo por PIFI). Se tomó en consideración para el diseño también el hecho de que debía ser una relación 1:25 para la parte de elevación del voltaje manejando un potencia del mismo de 3KVA, además la corriente máxima a soportar fue de 15 A y el número de vueltas debió ser el adecuado para que cupiera en el espacio disponible por el tipo de ferrita que era en forma de E.

Al terminar el transformador y tener la bobina se realizaron pruebas acopladas a la parte de generación de pulsos la cual también se optimizó de forma que estuviera sincronizado el tren de pulsos de salida (Figura A. 3), sin embargo no se logró obtener los resultados esperados ya que se tuvieron componentes que no eran los adecuados para la demanda de energía en el circuito de pulsos. Al hacer mediciones se obtuvieron voltajes elevados (Figura A. 4) en el secundario del transformador pero no se logró alcanzar la ionización.

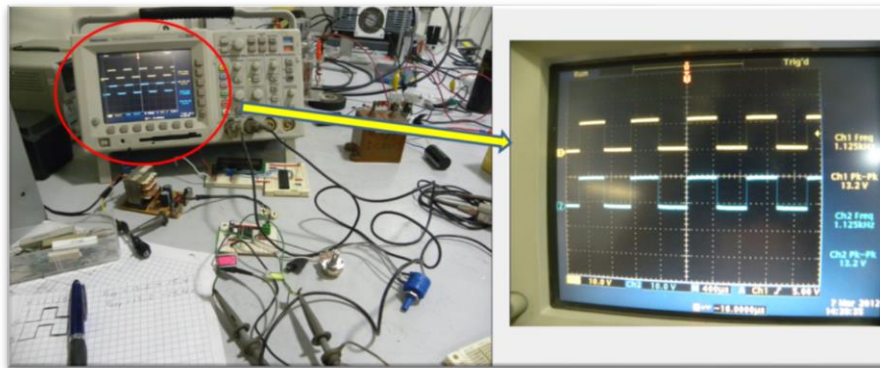


Figura A. 3. Sincronización de tren de pulsos

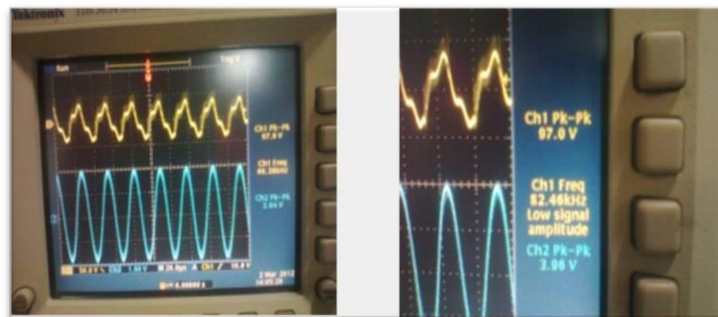


Figura A. 4. . Mediciones realizadas en osciloscopio con punta atenuada 1000 veces

Se trabajó en conjunto con el ITQ para el modelado, análisis, simulación y adecuación del sistema (Figura A. 5). Se replanteó la topología del circuito ya que se tenía un sistema muy inestable pues existían varias frecuencias de resonancia conviviendo en el mismo y por ende era muy complicado estabilizar las señales.

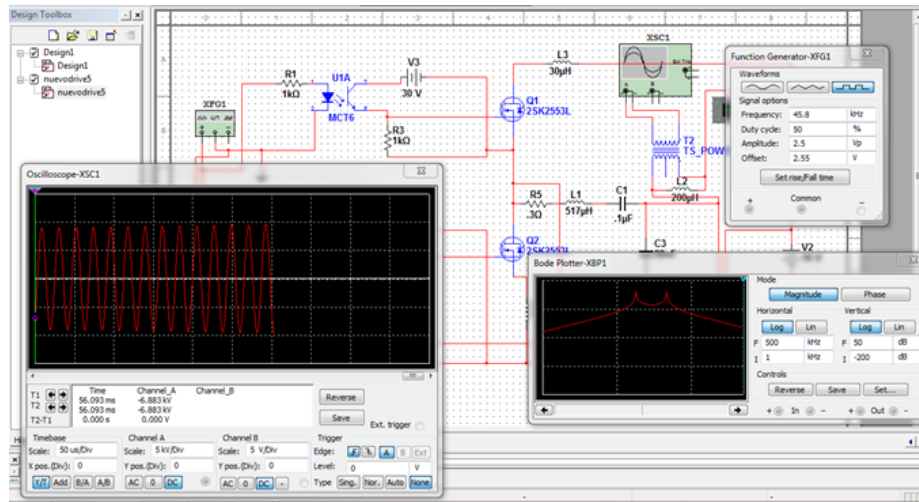


Figura A. 5. Simulación del sistema de alimentación con el software Multisim

Se trabajó en conjunto con la empresa Luzars quienes emitieron recomendaciones sobre la topología del sistema y sus mediciones y acciones a realizar como monitorear corrientes en los mosfet, revisar los tiempos de recuperación inversa de los diodos del mosfet, revisar la corriente de saturación de la bobina, acercar físicamente los capacitores de $820\mu\text{F}$ a los mosfet para reducir la distancia de cables y con ello evitar pérdidas en los mismos, medir las inductancias en el transformador tanto del primario como del secundario (Figura A. 6) y así poder sacar la función de transferencia del sistema, colocar capacitores en paralelo al secundario del transformador para realizar el cálculo de inductancia del mismo pues no se podía medir directamente y así poder calcular la frecuencia de resonancia natural del transformador.

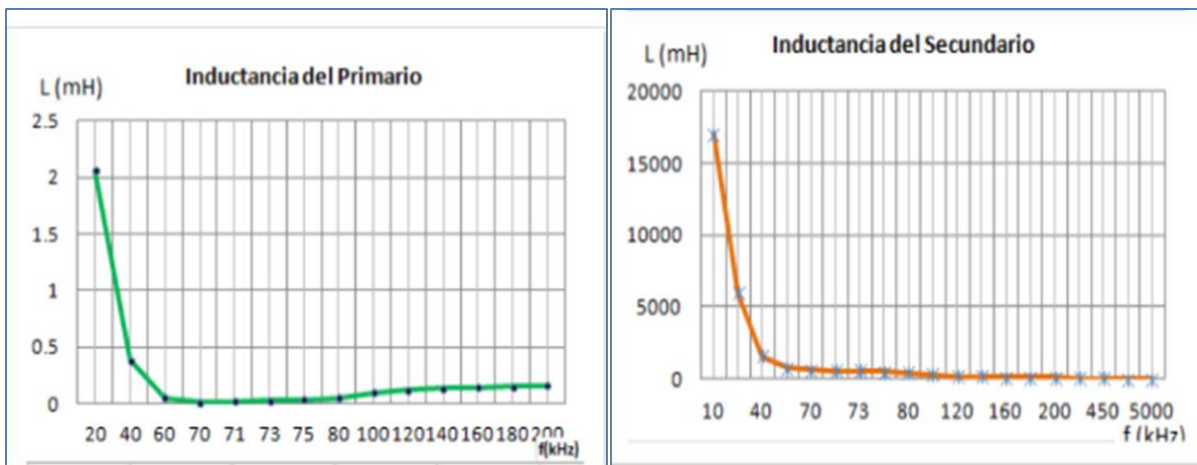


Figura A. 6. Comportamiento de las Inductancias del transformador

Se realizaron las mediciones de inductancia del transformador tanto del primario como del secundario para poder realizar el cálculo de la función de transferencia para el circuito, sin embargo no se logró determinar ésta dadas las variaciones en los valores. Se adquirieron dos tarjetas comerciales de la empresa Luzars, una tarjeta de driver y una de inversor con los mosfet especializados para la función de pulsos requerida con su respectivo filtro (Figura A. 7 y Figura A. 8). Se acondicionó el circuito de pulsos que se tenía para así lograr obtener los pulsos y señales deseadas para el circuito. También se cambió el circuito resonante por uno más sencillo para obtener mayor estabilidad esto con la asesoría del especialista de Luzars.



Figura A. 7. Tarjeta de driver para Mosfet

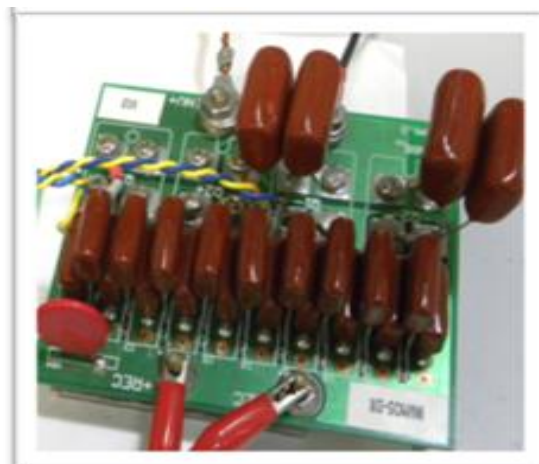


Figura A. 8. Tarjeta de inversor para mosfet.

Aunado a la parte del rediseño del sistema de alimentación, también se obtuvo un medidor de frecuencias (Figura A. 9) ya que es una parte imprescindible en el sistema pues es de vital importancia conocer en qué frecuencia se está operando y dado que comercialmente no existe, se tuvo que diseñar y desarrollar como parte del presente trabajo.

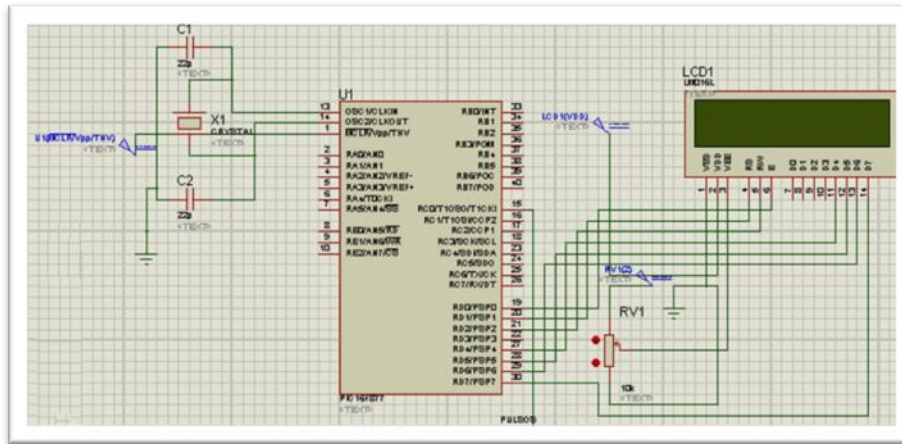


Figura A. 9 Diseño del Medidor de Frecuencia

Una vez que se probaron todas las partes en conjunto para tener operando adecuadamente el sistema con todo y el reactor de plasma (Figura A. 10), se pasó a tarjetas impresas los componentes que así lo requirieron (Figura A. 11).



Figura A. 10. Sistema operando

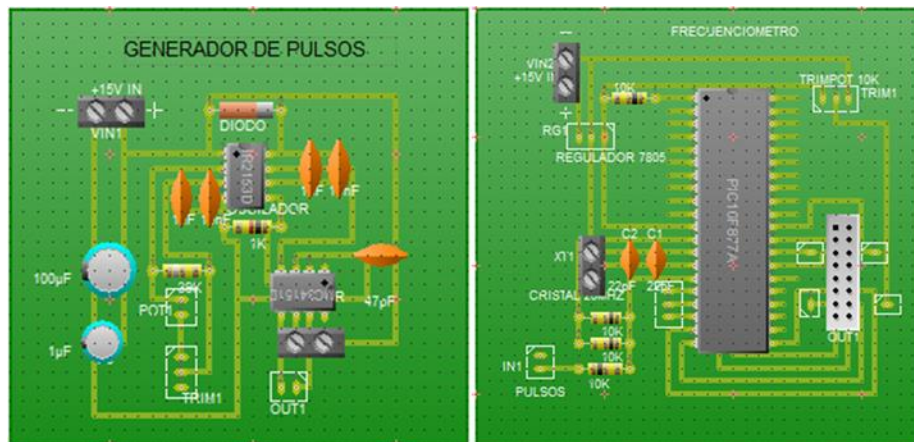


Figura A. 11. Diseño de las Tarjetas Impresas

Cuando se tuvo probado el funcionamiento de la fuente de alimentación y de todo el sistema en conjunto, lo único que faltaba era colocar todos los elementos dentro de un gabinete para cubrir la característica de portabilidad del sistema quedando finalmente como se muestra en la Figura A. 12.

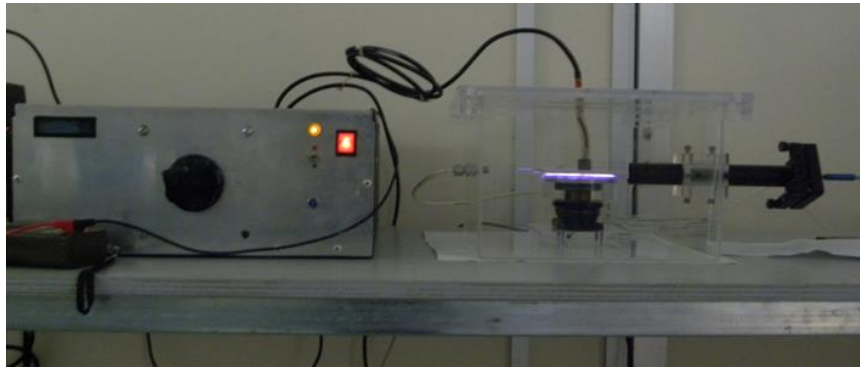


Figura A. 12. Sistema en operación

Sin embargo el sistema funcionó así solo 12 meses ya que por la demanda de energía que se tenía en el sistema para diversas aplicaciones el transformador falló y se tuvo que rediseñar uno de mayor capacidad, puesto que el primero sólo contaba con un núcleo sencillo, el segundo transformador se diseñó de mayor capacidad en cuanto a voltaje pues el primero estaba diseñado hasta 4 kVpp y el segundo se diseñó a 10 kVpp.

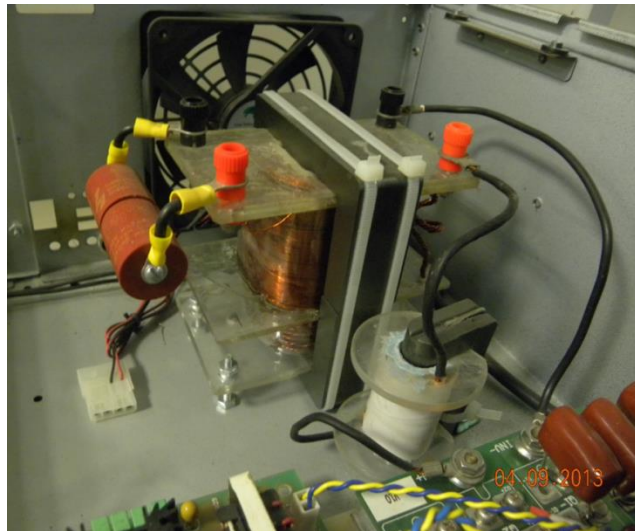


Figura A. 13. Circuito resonador inicial funcional del sistema

Dado que el circuito resonador del sistema era conformado por la bobina y el transformador, se tuvieron que cambiar ambos así que de un diseño inicial funcional que se tenía (Figura A.13), se pasó al mostrado en la Figura A.14, donde se puede apreciar que el núcleo del transformador es

doble y que la bobina de ajuste también cambio a una de mayor capacidad. A este último diseño también se le realizaron todos los ajustes y las mediciones correspondientes.

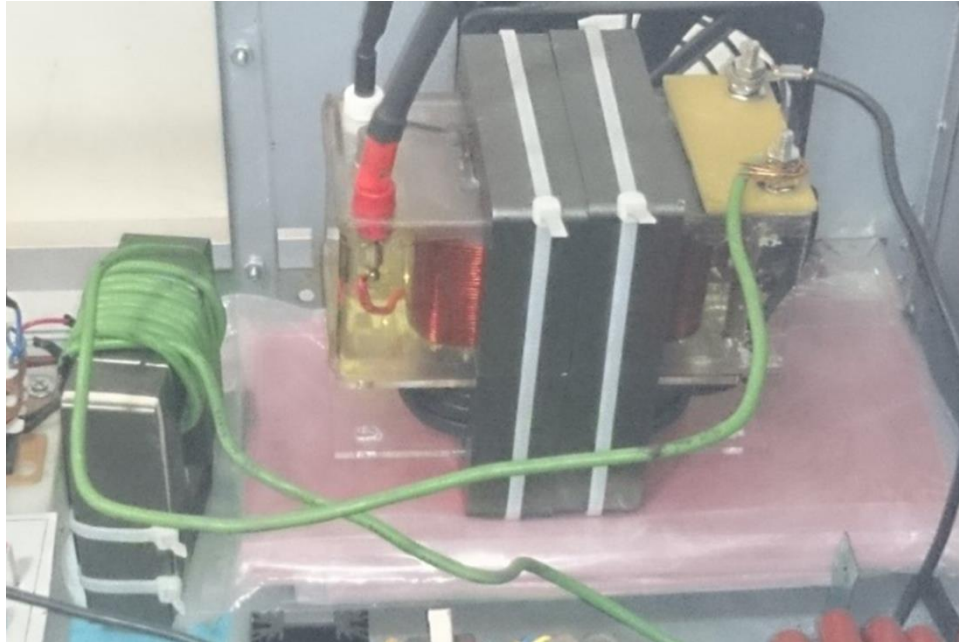


Figura A. 14. Circuito resonador final del sistema con doble núcleo en el transformador.

Con este diseño se logró obtener un circuito que finalmente permitió lograr una ionización estable y obtener una descarga de plasma homogéneo, sin embargo, dado que no se cuenta con un indicador de sintonía de fases aún en el sistema, las pruebas de sintonización de voltajes y corrientes para el funcionamiento se hacían visualizándolo en el osciloscopio (Figura A. 15).

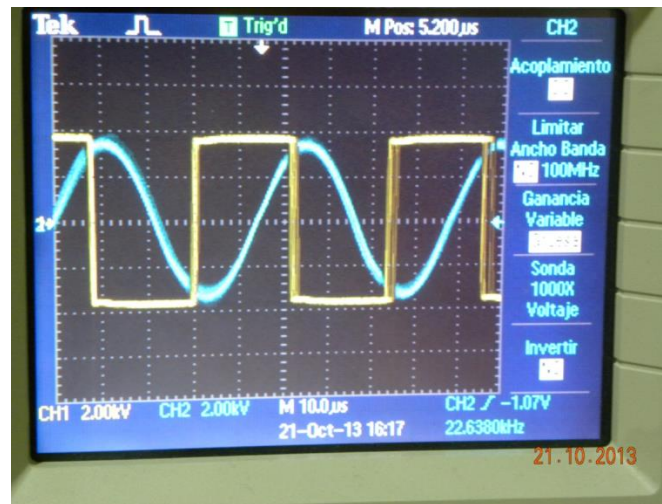


Figura A. 15. Visualización de fases de voltajes del sistema.

En la Figura A.16 se muestra la operación del sistema aplicando el plasma a nueces y en la Figura A.17 se aprecia el plasma generado en forma homogénea.



Figura A. 16. Exposición de nueces al plasma generado por el sistema.

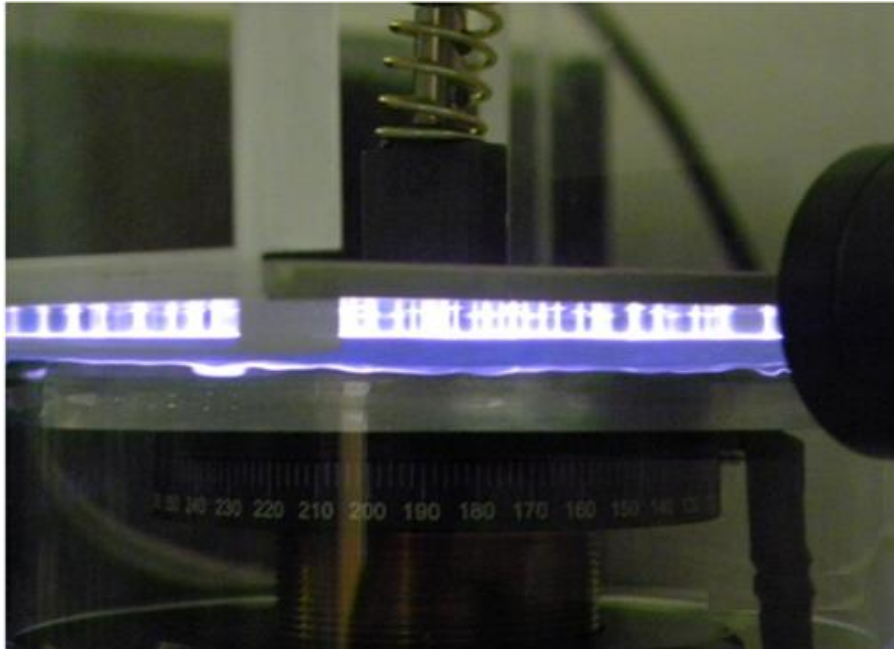


Figura A. 17. Descarga homogénea del plasma.



ANEXO B. Desarrollo del sistema óptico

El arreglo óptico necesario para la adquisición de datos en el sistema consta de un grupo de componentes y lentes que acoplados permiten mejorar la eficiencia de captura de radiación aumentando el área de recolección de luz.

Los componentes elegidos para conformar el montaje se seleccionaron minuciosamente siendo de la marca Thorlabs® todos ellos (Figura B-1), y se realizó una simulación con los dibujos de los mismos para asegurar que empataban bien todos los componentes (Figura B-2). El montaje se realizó de adelante hacia atrás, es decir, se inició acoplando el iris (el cual reduce o acota la entrada de luz, esto es, el lente está diseñado de tal forma que lo que entre a la fibra sea lo que está exactamente a la distancia focal), después el tubo de 6" de longitud, enseguida la sujeción para SM1, después el tubo de 2" de longitud, le siguió el lente acromático de 250 mm, después otra sujeción para SM1, enseguida el lente acromático de 15 mm y por último se acopló la montura cinemática de 6 ejes a la cual se le colocó previamente el adaptador SM1SMA donde se conecta la fibra óptica a la entrada.

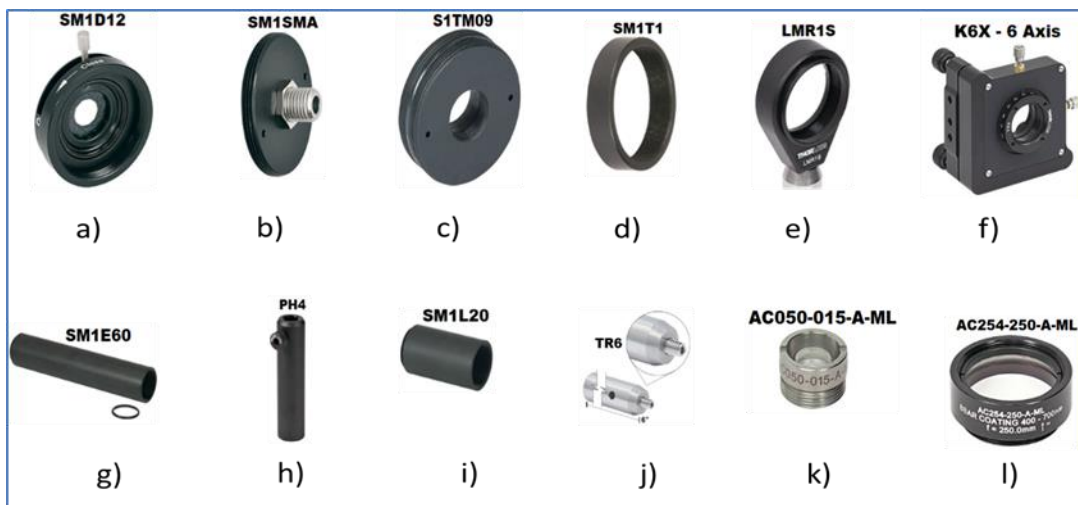


Figura B. 1. Componentes del aparato para medición óptica. a) Iris, b) Adaptador de SMA a SM1, c) Adaptador de SM1 a SM09, d) Acoplamiento de SM1 a SM1, e) Sujeción para SM1, f) Montura cinemática de 6 ejes que permite movimientos en el eje x, y, z g) Tubo de 6" de longitud, h) Mástil para sistema de sujeción, i) Tubo de 2" de longitud, j) Sujeción de mástil, k) Lente acromático de 15mm, l) Lente acromático de 250mm



Figura B. 2 Simulación de montaje del aparato para medición óptica en diversas vistas y perspectivas ya montado en el sistema

Una vez montado el sistema de medición óptica, se colocó en su lugar dentro del sistema del reactor y se realizaron un par de pruebas para corroborar su buen funcionamiento (Figura B. 3).

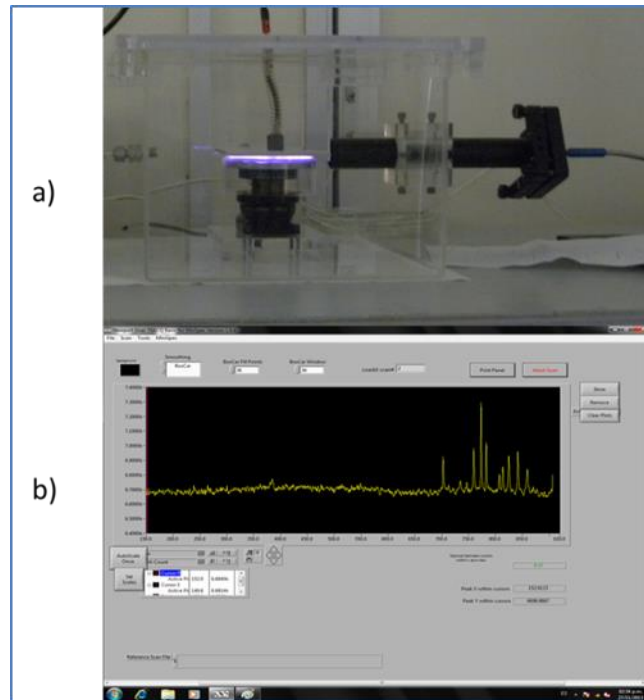


Figura B. 3. Sistema de medición óptica en funcionamiento. a) Aparato montado en reactor, b) Mediciones obtenidas



ANEXO C. Programa para procesamiento de datos

El análisis de los datos obtenidos se realizó utilizando el presente programa desarrollado para el procesamiento de los mismos en el que se automatizaba las iteraciones necesarias para el análisis. En él se definen todas las variables, una vez definidas, se asignan a celdas e inicia la parte de automatización de adquisición de datos. Se abre el archivo correspondiente y se itera sobre el contenido del archivo, se define si está en el rango de la línea base y se calcula el incremento de la longitud de onda para poder calcular la integral, después se calcula el promedio y desviación estándar de la línea base y posteriormente se calcula la posición del pico, intensidad e integral por regla de Simpson. Con lo anterior se obtiene la integral y la intensidad del pico, además se elimina el ruido existente en los datos.

Dim peakData (0 To 10000) **As Double**

Dim bckgData(0 To 10000) **As Double**

Dim fileName **As String**

Dim bckgLow **As Double**, bckgHigh **As Double**, pkLow **As Double**, pkHigh **As Double**

Dim nbckg **As Integer**, ndata **As Integer**, nfiles **As Integer**

Dim integration **As Double**

Dim dataLine **As String**

Dim jmax **As Integer**, kmax **As Integer**

Dim lambda **As Double**, intensity **As Double**, lamda_prev **As Double**,
bckgh **As Double**, pkh **As Double**, peakvalue **As Double**

Sub getPeakEvolution ()

Dim i **As Integer**, j **As Integer**, k **As Integer**

bckLow = Cells (5, 3)

bckHigh = Cells (6, 3)

pkLow = Cells (5, 4)

pkHigh = Cells (6, 4)

nfiles = Cells (2, 2)

'Iteración sobre los diferentes archivos de datos

For i = 0 **To** nfiles

'Abre y lee el archivo de texto correspondiente

fileName = "C:\Datos\" + Cells (1, 2) + " " + Format (i, "00")

Open fileName **For Input As** #1

j = 0

k = 0

peakvalue = 0

peakpos = 0

'Iterar sobre el contenido del archivo

While Not EOF (1)

Input #1, dataLine

lambda = **Cdbl** (Left (dataLine, 11))

intensity = **Cdbl** (Right (dataLine, 12))

'Si está en el rango de línea base, añadir a datos de línea base

If lambda >= bckLow **And** lambda <= bckHigh **Then**

bckgData (j) = intensity

'Calcula el incremento en longitud de onda de acuerdo a los datos del archivo, para poder calcular la integral

If j > 0 **Then** bckgh = ((bckgh * (j - 1)) + (lambda - lambda_prev)) / j

lambda_prev = lambda

j = j + 1

End If

'Si está en el rango de búsqueda de pico, añadir a datos de pico

If lambda >= pkLow **And** lambda <= pkHigh **Then**

peakData (k) = intensity

'Si es el máximo, registrar el valor de intensidad y la posición

If intensity > peakvalue **Then**

peakvalue = intensity

peakpos = lambda

End If

'Calcula el incremento en longitud de onda de acuerdo a los datos del archivo, para poder calcular la integral

If $k > 0$ **Then** $pkh = ((pkh * (k - 1)) + (\lambda - \lambda_{prev})) / k$

$\lambda_{prev} = \lambda$

$k = k + 1$

End If

Wend

Close #1

'Actualiza los valores reales de los intervalos en el rango de longitud de onda

$bckLow = Cells(5, 3)$

$bckHigh = Cells(6, 3)$

$pkLow = Cells(5, 4)$

$pkHigh = Cells(6, 4)$

$jmax = j + 1$

$Cells(7, 3) = jmax$

$kmax = k + 1$

$Cells(7, 4) = kmax$

$Cells(8, 3) = bckgh$

$Cells(8, 4) = pkh$

'Promedio y desviación estándar de la línea base

$Cells(13 + i, 2) = bckgAvg()$

$Cells(13 + i, 3) = bckgStdDev()$

'Posición del pico, intensidad e integral

$Cells(13 + i, 4) = peakpos$

$Cells(13 + i, 5) = peakvalue$

$Cells(13 + i, 6) = Simpson(peakData, kmax - 1, pkh)$

Next i

End Sub

Function $bckgAvg()$ **As Double**

Dim sum **As Double**

For $i = 0$ **To** $jmax - 1$

```
sum = sum + bckgData (i)
```

```
Next i
```

```
bckgAvg = sum / jmax
```

```
End Function
```

```
Function bckgStdDev () As Double
```

```
Dim sum As Double
```

```
Dim avg As Double
```

```
Dim i As Integer
```

```
avg = bckgAvg ()
```

```
For i = 0 To jmax - 1
```

```
sum = sum + (bckgData(i) - avg) ^ 2
```

```
Next i
```

```
bckgStdDev = (sum / jmax) ^ 0.5
```

```
End Function
```

```
Function Simpson (data As Variant, n As Double, h As Double) As Double
```

```
'Integrador por regla de Simpson
```

```
Dim sum1 As Double
```

```
For i = 4 To n - 4
```

```
sum1 = sum1 + 48 * data (i)
```

```
Next i
```

```
res = 17 * data(0) + 59 * data(1) + 43 * data(2) + 49 * data(3) + sum1 + 17 * data(n) + 59 * data(n  
- 1) + 43 * data(n - 2) + 49 * data(n - 3)
```

```
res = res * h / 48
```

```
Simpson = res
```

```
End Function
```