

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA SALESIANA

SEDE CUENCA

CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

Tesis previa a la obtención del Título de:

INGENIERO MECÁNICO

Limpieza superficial de chapa de acero impregnada con aceite
mediante la utilización de plasma frío a baja presión

AUTORA:

Paula Marielisa Sarmiento Pesántez

DIRECTOR:

Ing. Wilson P. Calle G.

Cuenca, 18 de julio de 2011

DECLARACIÓN:

Yo Paula Marielisa Sarmiento Pesántez declaro que los análisis realizados y las conclusiones del presente trabajo aquí descrito son de mi autoría, y que no han sido previamente presentados para ningún grado o calificación profesional.

Paula M. Sarmiento P.

Cuenca, 18 de julio de 2011

CERTIFICACIÓN:

Certifico que el presente trabajo fue realizado por Paula M. Sarmiento P., bajo mi supervisión.

Ing. Wilson Calle G.

DEDICATORIA

A mis padres y mi hermano

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Politécnica Salesiana por el apoyo brindado para la realización de esta tesis. A mis directores de tesis el Ing. Wilson Calle G. y la Ing. Tsai García P. Al Dr. Pablo Cova S. docente de la Universidad Politécnica Salesiana sede Quito. Al Dr. Manuel Vega docente de la Universidad de Cuenca y a todos los docentes que aportaron a mi formación profesional y personal durante estos cinco años, de manera especial a aquellos que colaboraron en el desarrollo de esta tesis, el Ing. Román Idrovo y la Dra. Miriam Mancheno.

CONTENIDO

Índice de tablas	III
Índice de figuras	V
Índice de anexos.....	VII
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1.....	3
GENERALIDADES DEL PLASMA	3
1.1 Conceptualización de plasma	3
1.2 Orígenes del plasma	4
1.3 Tipos de descargas de plasma	5
1.3.1 Descargas brillantes producidas con corriente continua	5
1.3.2 Descargas capacitivas utilizando Energía de radio frecuencia.....	7
1.3.3 Descargas tipo corona	8
1.3.4 Plasmas producidos por microondas	9
1.4 Aplicaciones del plasma.....	10
1.4.1 Limpieza.....	11
1.4.2 Activación	12
1.4.3 Mordentado	13
1.4.4 Polimerización.....	14
CAPÍTULO 2.....	15
MÉTODOS CONVENCIONALES DE LIMPIEZA	15
2.1 Breve descripción de los procesos	15
2.1.2 Decapado	15
2.1.3 Desengrase	20
2.2 Ventajas y Desventajas”	26
2.2.1 Decapado mecánico.....	26

2.2.2 Decapado químico	27
2.2.3 Desengrase	27
CAPÍTULO 3.....	28
EL PLASMA FRÍO A BAJA PRESIÓN Y LA LIMPIEZA; MATERIALES Y MÉTODOS A UTILIZARSE	28
3.1 LIMPIEZA CON PLASMA FRÍO A BAJA PRESIÓN	28
3.1.1 Teoría de la limpieza con plasma	28
3.1.2 Ventajas y Desventajas'	30
3.1.3 Métodos para la verificación de las propiedades superficiales	31
3.2 MATERIALES Y MÉTODOS	38
3.2.1 Equipos utilizados	38
3.2.2 El modelo experimental	41
3.2.3 Procedimientos experimentales	44
CAPÍTULO 4.....	46
LA OPTIMIZACIÓN DEL EMPLEO DEL PLASMA FRÍO A BAJA PRESIÓN EN LA LIMPIEZA MEDIANTE LA EXPERIMENTACIÓN.....	46
4.1 EXPERIMENTACIÓN	46
4.1.1 Resultados experimentales	46
4.1.2 Análisis de resultados	63
4.2 OPTIMIZACIÓN	76
4.2.1 Resultados experimentales	76
4.2.2 Análisis de resultados	93
CAPÍTULO 5.....	101
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	101
Conclusiones	101
Recomendaciones	102
BIBLIOGRAFÍA	103

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Componentes de la energía libre superficial (mN/m) para los líquidos de prueba	40
Tabla 2. Variables para el diseño factorial 2^3 con punto central y réplica	43
Tabla 3. Matriz del diseño factorial 2^3 con punto central y réplica.....	43
Tabla 4. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de argón.....	47
Tabla 5. Medida de la energía libre superficial antes de la limpieza con plasma de argón.....	49
Tabla 6. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de argón.....	51
Tabla 7. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de argón.....	53
Tabla 8. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de oxígeno.....	55
Tabla 9. Medida de la energía superficial antes de la limpieza con plasma de oxígeno.....	57
Tabla 10. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de oxígeno	59
Tabla 11. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de oxígeno.....	61
Tabla 12. Relación entre la región del espectro infrarrojo y el grupo funcional.....	71
Tabla 13. Relación entre la región del espectro infrarrojo y el grupo funcional.....	73
Tabla 14. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de argón.....	77
Tabla 15. Medida de la energía libre superficial antes de la limpieza con plasma de argón.....	79
Tabla 16. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de argón.....	81
Tabla 17. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de argón.....	83

Tabla 18. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de oxígeno.....	85
Tabla 19. Medida de la energía libre superficial antes de la limpieza con plasma de oxígeno.....	87
Tabla 20. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de oxígeno	89
Tabla 21. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de oxígeno.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estados de la materia	3
Figura 2. Descarga brillante producida con corriente continua	6
Figura 3. Descarga capacitiva utilizando energía de radio frecuencia	7
Figura 4. Descarga tipo corona	8
Figura 5. Esquema de una cámara de plasma producida por microondas.....	10
Figura 6. Proceso de limpieza con plasma	12
Figura 7. Proceso de activación con plasma	12
Figura 8. Proceso de mordentado con plasma.....	13
Figura 9. Proceso de polimerización por plasma	14
Figura 10. Decapado mecánico	16
Figura 11. Decapado mecánico a presión	16
Figura 12. Decapado mecánico por centrifugación.....	16
Figura 13. Hydroblasting	17
Figura 14. Decapado químico por inmersión	20
Figura 15. Decapado químico por aspersion.....	20
Figura 16. Mecanismo de limpieza utilizando plasma de oxígeno	29
Figura 17. Esquema del ángulo de contacto.....	31
Figura 18. Variaciones del ángulo de contacto	32
Figura 19. Esquema de las partes básicas de un cromatógrafo de gases.....	37
Figura 20. Sistema de plasma y bomba de vacío	38
Figura 21. Tanques de argón y oxígeno	39
Figura 22. Goniómetro CAM 100	40
Figura 23. Chapa metálica para procesos de conformado.....	41
Figura 24. Clasificación de los diseños experimentales.....	42
Figura 25. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de argón.....	48
Figura 26. Medida de la energía libre superficial antes de limpieza con plasma de argón.....	50
Figura 27. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de argón.....	52
Figura 28. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de argón.....	54

Figura 29. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de oxígeno.....	56
Figura 30. Medida de la energía libre superficial antes de la limpieza con plasma de oxígeno.....	58
Figura 31. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de oxígeno	60
Figura 32. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de oxígeno.....	62
Figura 33. Comparación de los ángulos de contacto con agua desionizada antes y después de la limpieza con plasma de argón	63
Figura 34. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de argón mediante el enfoque de Fowkes	64
Figura 35. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de argón mediante el enfoque de Wu.....	65
Figura 36. Comparación de los ángulos de contacto con agua desionizada antes y después de la limpieza con plasma de oxígeno.....	66
Figura 37. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de oxígeno mediante el enfoque de Fowkes.....	67
Figura 38. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de oxígeno mediante el enfoque de Wu	68
Figura 39. Resultado del FTIR antes de la limpieza con plasma	70
Figura 40. Resultado del FTIR después de la limpieza con plasma.....	72
Figura 41. Resultado de la cromatografía antes de la limpieza con plasma..	74
Figura 42. Resultado de la cromatografía después de la limpieza con plasma	75
Figura 43. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de argón.....	78
Figura 44. Medida de la energía libre superficial antes de la limpieza con plasma de argón.....	80
Figura 45. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de argón.....	82
Figura 46. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de argón.....	84

Figura 47. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de oxígeno.....	86
Figura 48. Medida de la energía libre superficial antes de la limpieza con plasma de oxígeno.....	88
Figura 49. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de oxígeno	90
Figura 50. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de oxígeno.....	92
Figura 51. Comparación de los ángulos de contacto con agua desionizada antes y después de la limpieza con plasma de argón	93
Figura 52. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de argón mediante el enfoque de Fowkes	94
Figura 53. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de argón mediante el enfoque de Wu.....	95
Figura 54. Comparación de los ángulos de contacto con agua desionizada antes y después de la limpieza con plasma de oxígeno.....	96
Figura 55. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de oxígeno mediante el enfoque de Fowkes.....	97
Figura 56. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de oxígeno mediante el enfoque de Wu	98
Figura 57. Resultado de la cromatografía antes de la limpieza con plasma..	99
Figura 58. Resultado de la cromatografía después de la limpieza con plasma	100

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1

Interpretación de los espectros infrarrojos.....	107
---	------------

INTRODUCCIÓN

Los procesos de limpieza de chapa de acero son comunes en las fábricas cuyas cadenas de producción incluyen algún tipo de recubrimiento posterior como la pintura o la aplicación de capas protectoras contra la corrosión; en este sentido, los métodos convencionales de limpieza utilizados son el desengrase y el decapado químicos¹ en el que se manejan una serie de compuestos peligrosos como el tricloroetileno, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o el ácido fosfórico, los mismos que requieren de instalaciones específicas dotadas de bombas para la recirculación de estos compuestos, sistemas de calentamiento para los mismos y extractores de gases, además de las protecciones necesarias para los trabajadores, pues los vapores desprendidos por estos compuestos producen irritación de las vías respiratorias en caso de inhalación e irritación cutánea cuando entran en contacto con la piel².

El manejo de residuos procedentes de estos procesos debe ser realizado por empresas especializadas. Este procedimiento implica un gasto adicional y el consiguiente aumento de contaminación causada por los desechos de fábricas. Una de las alternativas para reemplazar este tipo de procedimiento poco amigable con el medio ambiente y perjudicial para los trabajadores que no se encuentran debidamente equipados, es el plasma frío a baja presión. Pues este procedimiento es considerado una tecnología limpia (compatible con la naturaleza), moderna, fiable, de bajo costo³ y al mismo tiempo mucho más segura para los trabajadores⁴.

En este contexto, el objetivo de esta tesis consiste en el desarrollo de un procedimiento para limpiar la superficie de la chapa de acero impregnada con una mezcla de aceite SAE 40 y diesel mediante la utilización de una descarga de plasma

¹ BELKIND, A., PLAINFIELD, N., ZARRABIAN, S., MURRAY HILL, N., ENGLE, F., “Plasma cleaning of metals: lubricant oil removal”, *Metal finishing*, (1996): 19-22

² ESTRUCPLAN. Riesgos Específicos, “Riesgos higiénicos en el tratamiento superficial de metales - Parte 02 - Preparado químico”, <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=527> (Fecha de consulta: 25 de marzo de 2009).

³ LARNER, Mikki y KAPLAN, Stephen, “The Challenge of Plasma Processing – Its Diversity”, *4th State Inc.*, ASM Materials and Processes for Medical Devices Conference, (25 - 27 de agosto de 2004) <http://www.4thstate.com/publications/Challenge%20of%20Plasma%20Proc%2004.pdf>

⁴ NASCIMENTO NETO, Eneas Ramos, SALLES LAMBERT, Carlos, BITTENCOURT, Edison *et al.*, “Combinación de análisis de XPS y análisis goniométrico para el estudio de la remoción del aceite superficial en aluminio utilizando plasma frío” *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, num. 41 (septiembre 2007): 108-119.

frio a baja presión obtenida mediante energía de radio frecuencia, sin tomar en cuenta las capas de óxido que esta superficie pudiera tener.

Para tal efecto, esta tesis consta de cinco capítulos, los cuales están estructurados de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se encuentra toda la información pertinente a la conceptualización del plasma, los tipos de descargas más comunes y los procesos que pueden ser realizados con el equipo que se encuentra en el laboratorio de plasma de la Universidad Politécnica Salesiana.

En el capítulo 2 se hace referencia a las tecnologías convencionales de limpieza de metales mediante procesos químicos y físicos, y sus ventajas y desventajas.

El capítulo 3 se divide en dos partes, en la primera se aborda la teoría de la limpieza con plasma, sus ventajas y desventajas y la teoría de los métodos para la verificación de las propiedades superficiales que se utilizaron en esta tesis que son el ángulo de contacto, la energía libre superficial, el FTIR y la cromatografía de gases. Mientras que la segunda parte de este mismo capítulo se compone de los materiales y métodos.

En el capítulo 4 se encuentran los resultados experimentales de los cuatro métodos de caracterización de superficie utilizados, sus comparaciones entre el antes y el después de la limpieza mediante el plasma de argón y oxígeno y sus interpretaciones.

Y finalmente en el capítulo 5 se encuentran las conclusiones y recomendaciones.

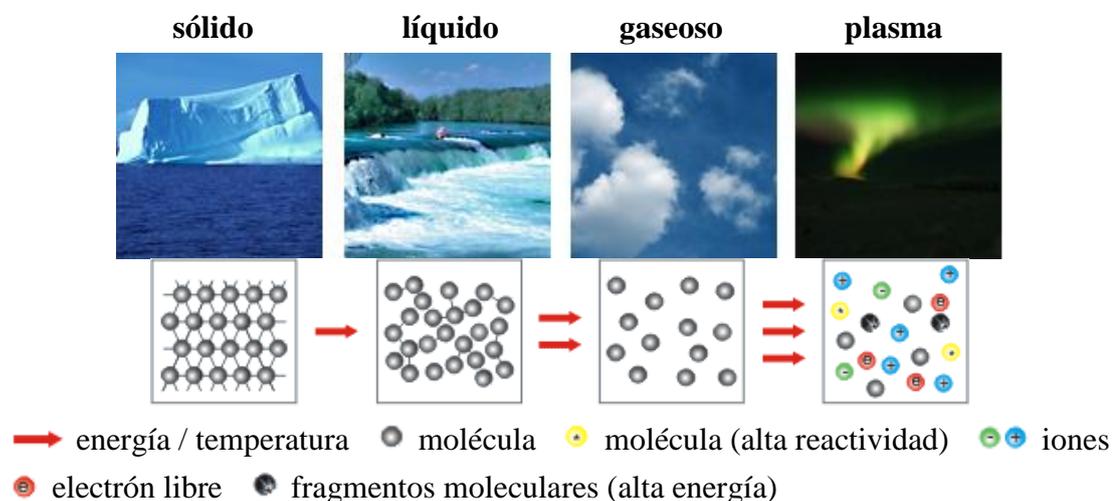
CAPÍTULO 1.

GENERALIDADES DEL PLASMA

1.1 CONCEPTUALIZACIÓN DE PLASMA

El plasma es conocido como el cuarto estado de la materia. Esto se debe a que si aplicamos energía a un sólido, éste se volverá líquido, si luego a ese líquido le aplicamos más energía, tendremos un gas y finalmente, si al gas le aplicamos aún más energía obtendremos plasma⁵.

Figura 1. Estados de la materia



Fuente: Plasmaresearch, Qué es plasma, 2011

El plasma es un gas ionizado que contiene átomos, moléculas, iones y radicales tanto positivos como negativos. Es posible obtener plasma de diversas maneras, una de ellas es a través de la energía de radiofrecuencia a baja presión⁶.

Durante la generación de plasma, las moléculas se vuelven inestables porque perdieron sus electrones; por lo tanto, buscan la manera de volverse estables nuevamente. En este proceso, los electrones impactan todo aquello que se encuentre en su ambiente con la finalidad de unírsele y volverse una molécula completa otra

⁵ 4th STATE, What is plasma?, “The Fourth State of Matter”, <http://www.4thstate.com/theprocess.htm>, (Fecha de consulta: 25 de abril de 2009)

⁶ KAPLAN, Stephen, “PLASMA: The Chemistry Tool for the 21st Century”, *4th State Inc.* <http://www.4thstate.com/publications/21stCentury.htm> (Fecha de consulta: 25 de abril de 2009)

vez. Este comportamiento permite modificar la superficie de los materiales que se encuentren dentro de la atmósfera del plasma.

Cuando los electrones retornan a su estado base irradian su exceso de energía en forma de fotones.

Por lo general, la modificación realizada con plasma se limita a unos cientos de angstroms⁷; pues, al ser un proceso de baja energía, las especies creadas al interior del plasma tienen también poca energía de penetración. Mas, las especies excitadas tienen la suficiente energía para romper los enlaces químicos del material a tratar. Entonces se puede concluir que el tratamiento con plasma no causa ningún impacto sobre las propiedades macroscópicas del material⁸.

1.2 ORÍGENES DEL PLASMA

El plasma ha estado presente en el Universo desde su creación⁹; de hecho, el sol y el resto de las estrellas están formados de él. El plasma es tan abundante en el Universo que rodea los planetas, llena el espacio interplanetario, el medio interestelar y el espacio intergaláctico.

Conforme nos acercamos a la Tierra, encontramos que dos capas que la rodean son plasmas, éstas son la ionósfera y la magnetósfera. Si seguimos avanzando hacia la superficie de la Tierra, el cuarto estado de la materia se vuelve menos evidente porque son los estados líquido, sólido y gaseoso los que imperan; pero podemos observar plasmas cuando un relámpago cruza la atmósfera y ioniza momentáneamente el aire, o mientras está encendida una lámpara fluorescente, o cuando se produce la Aurora Boreal cuyas luces son producto de la ionización de los gases atmosféricos¹⁰.

La palabra plasma es utilizada por lo general en el campo de la biología y sobretodo en el de la medicina, pero fue en el año de 1929 cuando el químico estadounidense Irving Langmuir usó por primera vez este término para describir la

⁷ 4th STATE, Art. Cit.

⁸ LARNER, Mikki y KAPLAN, Stephen, Art. Cit.

⁹ KAPLAN, Stephen, Art. Cit.

¹⁰ BRAVO, Silvia, "Un acaparador poco conocido", *Plasmas en todas partes*, http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/126/htm/sec_6.htm, (Fecha de consulta: 26 de agosto de 2010)

nube rojiza de electrones que veía oscilar en el interior del gas durante una descarga. Esta nube de electrones brillaba y se movía como una sustancia gelatinosa que recordó a Langmuir el plasma de la sangre. Desde ese entonces la palabra plasma permaneció en el vocablo de los científicos para describir el estado ionizado de un gas.

A pesar de que más del 99% del Universo se halla en estado de plasma, su estudio es dificultoso debido a lo complejo de su comportamiento que excede en un gran porcentaje al exhibido por la materia en el estado sólido, líquido o gaseoso¹¹; a esto se le debe añadir el hecho de que muchos de los estudios e investigaciones sobre este tema han sido considerados secretos militares o industriales¹². Sin embargo, gracias al avance de la tecnología, esta área cada vez está tomando un mayor impulso y sus distintas aplicaciones tienen cada vez mayor difusión.

1.3 TIPOS DE DESCARGAS DE PLASMA

La tecnología del plasma ha avanzado de tal manera que en la actualidad se pueden utilizar una gran variedad de gases, rangos de presión, campos magnéticos o eléctricos y distintos tipos de configuraciones de electrodos. Debido a esta multiplicidad de parámetros existen también una gran variedad de tipos de descargas (formas para crear plasma). Todo depende de las aplicaciones para las cuales se quiera utilizar el plasma¹³.

A continuación se describirán las descargas de plasma más representativas:

1.3.1 DESCARGAS BRILLANTES PRODUCIDAS CON CORRIENTE CONTINUA

Este tipo de descargas se generan cuando a dos electrodos ubicados en una cámara se les aplica una diferencia de potencial lo suficientemente alta para que el

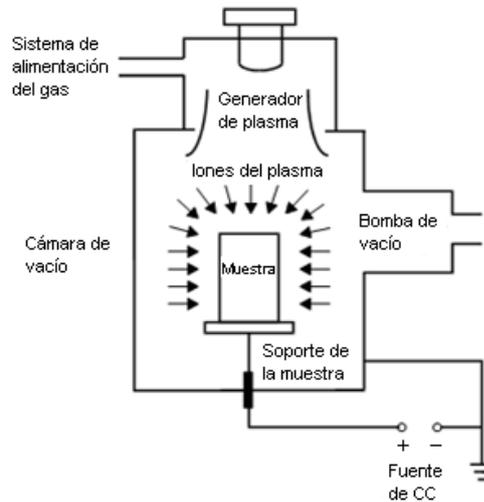
¹¹ BRAVO, Silvia, “El plasma visto de cerca”, *Plasmas en todas partes*, http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/126/htm/sec_7.htm, (Fecha de consulta: 26 de agosto de 2010)

¹² BRAVO, Silvia, “Prólogo”, *Plasmas en todas partes*, http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/126/htm/sec_5.htm, (Fecha de consulta: 26 de agosto de 2010)

¹³ BOGAERTS, Annemie, NEYTS, Erik, GIJBELS, Renaat y VAN DER MULLEN, Joost, “Gas discharge plasmas and their applications”, *Acta de Espectroquímica, parte B*, (2002): 609-610

gas contenido dentro de la misma se disocie y se convierta en iones positivos y electrones.

Figura 2. Descarga brillante producida con corriente continua



Fuente: Lithuanian Energy Institute, Fabrication and Characterization of Hydrogen Storage Alloys and Composites Produced Using Vapor Deposition Techniques, 2009.

La disociación ocurre de la siguiente manera: los electrodos liberan unos pocos electrones debido a la radiación cósmica presente en el Universo; estos electrones por si solos no son capaces de mantener una descarga; pero al aplicarles un voltaje, los electrones son acelerados por el campo eléctrico creado al frente del cátodo haciendo que choquen con los átomos del gas, produciéndose el plasma.

En las descargas brillantes con corriente continua los electrodos juegan un papel de suma importancia a diferencia de los otros métodos para generar plasma, pues es en los electrodos en los que se producen las diversas modificaciones superficiales como la deposición de recubrimientos.

Este tipo de descargas pueden ser generadas en un amplio rango de condiciones; por ejemplo, la presión puede variar desde menos de 1Pa hasta la presión atmosférica, aunque esto dependerá de la distancia entre los electrodos. El voltaje se encuentra entre los 300V y 1500V pero para ciertas aplicaciones el voltaje aplicado estará en el orden de los kilovoltios. La corriente generalmente está en el rango de los miliamperios y en lo que respecta a los gases, éstos pueden ser nobles

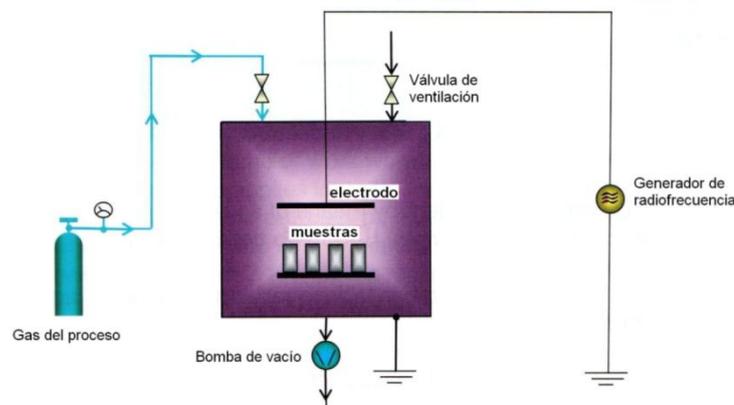
como el argón o reactivos como el oxígeno, hidrógeno, metano e inclusive sus mezclas.

La desventaja de esta forma de generación de plasma se centra en el material de los electrodos; puesto que, para mantener la descarga se necesita que los electrodos sean conductores eléctricos; por lo tanto, no se pueden tratar materiales poliméricos o cerámicos. Otra desventaja que presenta esta descarga es cuando se requiera depositar capas de material aislante, pues los electrodos se irán recubriendo paulatinamente con este material hasta llegar a un momento en el cual éstos estén completamente recubiertos impidiendo la conducción de la corriente lo que conlleva a la extinción de la descarga¹⁴.

1.3.2 DESCARGAS CAPACITIVAS UTILIZANDO ENERGÍA DE RADIO FRECUENCIA

Esta descarga de plasma se obtiene al aplicar una corriente alterna a los electrodos por medio del generador de radiofrecuencia. Debido a la corriente alterna, los electrodos invierten constantemente su funcionamiento entre ánodo (electrodo positivo) y cátodo (electrodo negativo), generándose como resultado un campo electromagnético. Las moléculas de gas atrapadas en este campo vibran a la misma frecuencia de la corriente alterna, hasta que en un punto, la excitación es tal que los electrones son expulsados de sus órbitas y la molécula se ioniza, generando como consecuencia el plasma.

Figura 3. Descarga capacitiva utilizando energía de radio frecuencia



Fuente: Diener electronic, schematic of KHz and MHz plasma systems, 2008

¹⁴ BOGAERTS, Annemie *et al.*, Art. Cit., p. 611-612

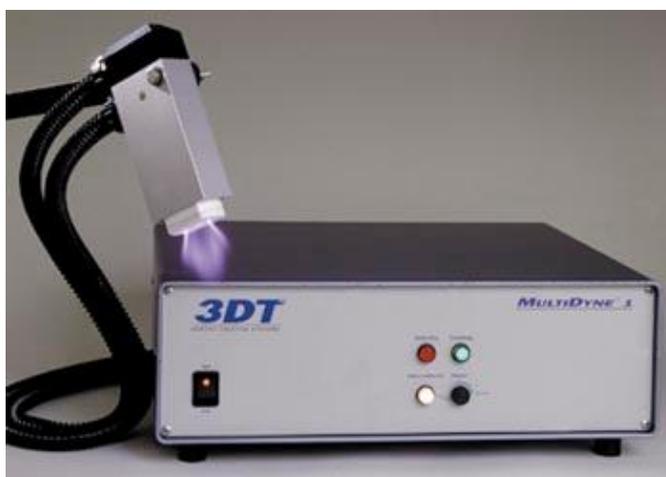
Para producirlo se necesita de una frecuencia que oscila entre 1MHz y 10^3 MHz, este rango está dentro de la radiofrecuencia (rf). El valor más utilizado es de 13.56MHz porque esta es la frecuencia asignada por las autoridades de comunicaciones internacionales a la cual se puede radiar una cierta cantidad de energía sin interferir con las comunicaciones¹⁵.

El equipo para realizar este tipo de descargas consiste básicamente de una cámara de vacío que contiene en su interior dos electrodos planos separados por una distancia de varios centímetros. La muestra es normalmente colocada sobre uno de los electrodos. El voltaje que se utiliza se encuentra en el rango de 100V a 1000V, mientras que la presión está entre 1Pa a 100Pa¹⁶.

1.3.3 DESCARGAS TIPO CORONA

La descarga tipo corona utiliza un alambre como cátodo y opera a presión atmosférica. Su nombre se debe al hecho de que la descarga se presenta como una corona brillante alrededor del alambre.

Figura 4. Descarga tipo corona



Fuente: Multidyne, Corona Treatment System, 2011

Existen dos descargas de tipo corona, la negativa y la positiva. El mecanismo de la descarga negativa es similar a la descarga brillante con corriente continua. Esta ocurre de la siguiente manera: se aplica al alambre un alto voltaje negativo pulsante,

¹⁵ BOGAERTS, Annemie, *et al.* Art. Cit., p. 612-615

¹⁶ *Idem.*, p. 612-615

haciendo que los iones positivos sean acelerados hacia el alambre, causando como resultado una emisión secundaria de electrones, los cuales colisionan con el gas ionizándolo y generando como consecuencia el plasma. En el caso de la descarga positiva, el alambre es el actúa como ánodo pues éste recibe un voltaje positivo.

Algunas de las aplicaciones de este tipo de descarga incluyen la depuración de los gases emitidos por las chimeneas de las calderas, la destrucción de compuestos volátiles que escapan de las pinturas, la purificación del agua, etc. La remoción de las impurezas que contienen estos gases o el agua ocurre cuando los electrones producidos por la descarga se adhieren a las partículas sucias haciendo que éstas se carguen negativamente y sean expulsadas hacia las paredes¹⁷.

1.3.4 PLASMAS PRODUCIDOS POR MICROONDAS

Dentro de este grupo se encuentran todos los plasmas que son creados utilizando microondas. Las microondas consisten en radiación electromagnética en el rango de frecuencia de los 300MHZ a los 10GHZ.

Estos plasmas operan en un amplio rango de condiciones; por ejemplo, la presión varía desde 0.1Pa hasta la atmosférica, la potencia se encuentra entre unos pocos vatios hasta cientos de kilovatios y en cuanto a los gases, éstos pueden ser nobles o moleculares¹⁸.

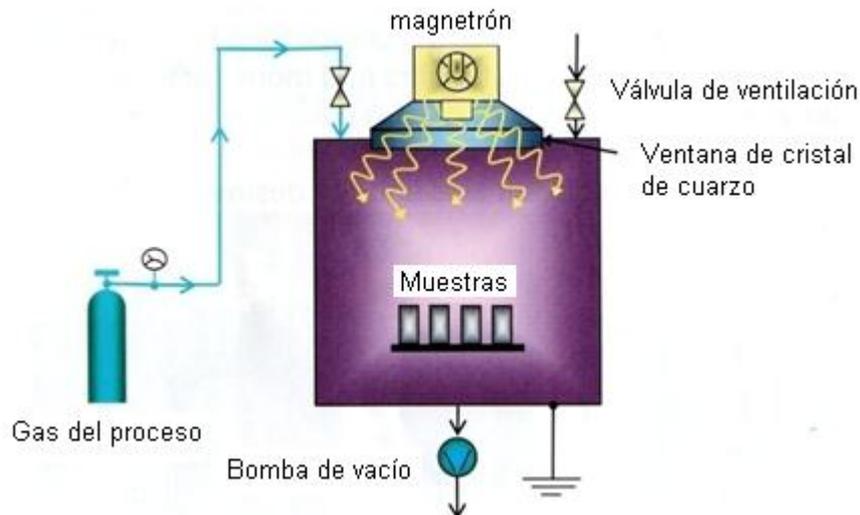
En el caso de máquinas comerciales que operan con microondas (2.45GHZ), éstas están construidas con una antena permanente en el magnetrón (dispositivo electrónico encargado de generar las microondas). Esta antena no está dentro de la cámara de vacío; sino que las microondas son direccionadas hacia la cámara a través de una ventana de vidrio o cerámica¹⁹.

¹⁷ BOGAERTS, Annemie, *et al.* Art. Cit., p. 618

¹⁸ *Idem.*, p. 624

¹⁹ DIENER ELECTRONIC, "Introduction into low-pressure plasma technology", *Plasma technology*, 2da edición, Diener electronic GmbH + CO. KG, Alemania, 2008, p.9

Figura 5. Esquema de una cámara de plasma producida por microondas



Fuente: Diener electronic, schematic of a microwave plasma system with metal chamber, 2008

1.4 APLICACIONES DEL PLASMA

El plasma es una poderosa herramienta que nos permite realizar una reingeniería de los materiales como metales, polímeros o textiles para impartirles propiedades únicas a estas superficies, sin afectar las propiedades del resto del material.

La tecnología del plasma le permite al diseñador escoger el material con las características mecánicas más óptimas para elaborar su producto, para después modificar solo su superficie y obtener de esta forma un desempeño más eficiente en operaciones secundarias como la pintura o el pegado. Es así que, las opciones de elección del material para un componente específico se amplían al dejar atrás las limitaciones de las características superficiales que obligadamente debían cumplir los materiales y que muchas de las ocasiones se convertían en un obstáculo para lograr el máximo desempeño del producto final.

El efecto del plasma en la superficie de los materiales es determinado por las reacciones químicas entre la superficie y las especies reactivas del gas empleado en el proceso. En el proceso de plasma se pueden utilizar una gran variedad de gases, e inclusive líquidos en forma de vapor pueden ser introducidos a la cámara lo que amplía aún más las posibilidades de obtener diferentes propiedades superficiales.

Algunas de las aplicaciones del plasma son:

- Mejorar las características superficiales para procesos posteriores como la pintura, el serigrafiado, la adhesión o la deposición de películas metálicas.
- Limpiar las superficies para remover residuos de procesos anteriores como aceites u otras impurezas.
- Dar características hidrófobas o hidrófilas a una superficie.
- Aumentar la biocompatibilidad
- Fijar las cadenas moleculares para prevenir la rotación o migración de los átomos y la pérdida de aditivos.
- Crear películas delgadas libres de agujeros para recubrimientos resistentes al desgaste o barreras para gases o líquidos.

Una vez que se han establecido las condiciones del proceso, la tecnología del plasma ofrece fiabilidad y facilidad para realizar los tratamientos superficiales, además de un lugar de trabajo seguro y bajos costos en relación a otras técnicas de modificación superficial como los procesos químicos convencionales^{20,21}

Con en el equipo de plasma que se encuentra en el laboratorio de plasma de la Universidad Politécnica Salesiana sede Cuenca se pueden realizar cuatro procesos: limpieza, activación, mordentado y polimerización. A continuación se describirán de manera breve estos procesos.

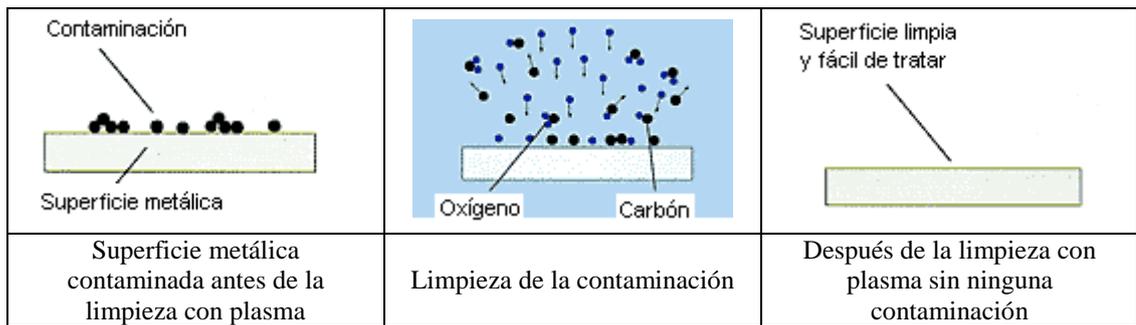
1.4.1 LIMPIEZA

Este proceso tiene como objetivo eliminar los compuestos orgánicos, polvos y otras suciedades que se forman en la superficie. La importancia de una superficie limpia radica en que dependiendo de la eficacia de la limpieza, las aplicaciones posteriores como adhesión de materiales diferentes, soldadura de platos conductores, pintado de superficies, etc. podrían ser más eficientes.

²⁰ LARNER, Mikki y KAPLAN, Stephen. Art. Cit

²¹ HOZBOR, M., y GREENE, A., "Plasma cleaning and drying: alternatives to conventional technologies", *Precision Cleaning Proceedings*, 1994, p. 147

Figura 6. Proceso de limpieza con plasma



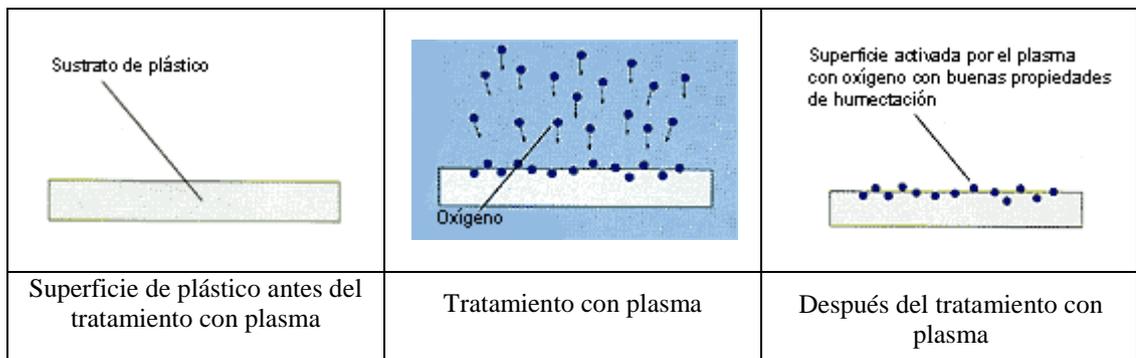
Fuente: Dierner electronic, Plasma cleaning, 2009

La limpieza con plasma puede ser realizada tanto en metales, plásticos, vidrios y cerámicas²². El gas que más se utiliza para la limpieza de estos materiales es el oxígeno²³.

1.4.2 ACTIVACIÓN

La activación consiste en la creación de radicales sobre la superficie en tratamiento. Estos radicales favorecen a los post-procesos (pintura, pegado, etc.) mejorando su eficiencia y calidad²⁴.

Figura 7. Proceso de activación con plasma



Fuente: Dierner electronic, Plasma – Activation, 2009

En el caso de los polímeros, la activación se realiza utilizando gases como oxígeno, nitrógeno, amoníaco y gases inertes. El bombardeo de partículas energéticas rompe los enlaces covalentes de la superficie, permitiendo la formación de radicales

²² DIENER ELECTRONIC, Art. Cit., p. 14

²³ Idem., p. 15

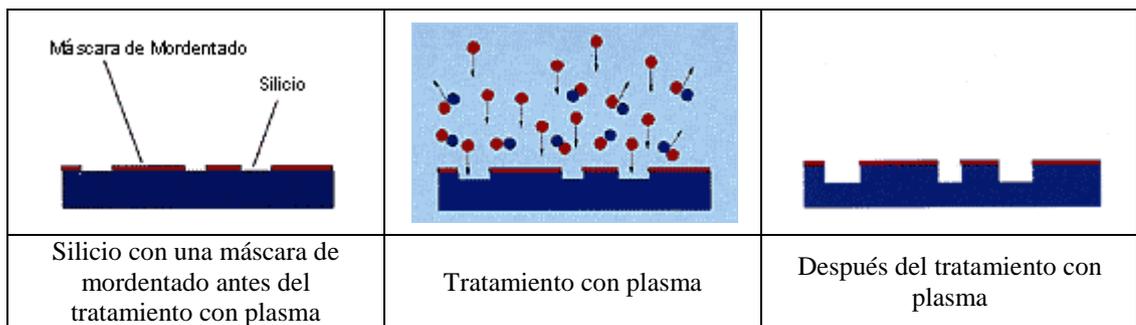
²⁴ DIENER ELECTRONIC, “¿Qué es plasma-activación?”, *Preguntas frecuentes*, <http://www.plasma.de/es/faq/faq.html#64>, (Fecha de consulta: 25 de octubre de 2010)

en esta superficie. Estos radicales pueden reaccionar con las especies activas del plasma para formar diferentes grupos funcionales químicamente activos en la superficie. Por ejemplo, los plasmas de oxígeno y nitrógeno hacen hidrófila a la mayoría de superficies poliméricas²⁵.

1.4.3 MORDENTADO

El mordentado se utiliza para remover material de la superficie a tratar. Parte del material erosionado es transformado a su fase gaseosa para luego ser bombeado fuera de la cámara. Si se coloca una máscara en la superficie, el mordentado solo atacará a las partes descubiertas, permitiendo que la superficie adquiera la forma deseada²⁶.

Figura 8. Proceso de mordentado con plasma



Fuente: Diener electronic, Mordentado de superficies, 2009

El mordentado con plasma es un proceso de gran importancia para la manufactura de circuitos integrados. Sin este proceso no tendríamos ninguna de las computadoras de alta eficiencia de hoy en día o los chips de memoria²⁷. Esto se debe a que el mordentado con plasma es la única tecnología comercial capaz de controlar la anisotropía (remoción de material solo en la dirección vertical), lo que ha permitido diseñar circuitos cada vez más pequeños y precisos²⁸.

²⁵ BOGAERTS, Annemie, et al., Art. Cit., p. 634

²⁶ DIENER ELECTRONIC, "Mordentado de superficies", *Tecnología del plasma*, http://www.plasma.de/es/tecnologia_plasma/mordentado.html, (Fecha de consulta: 25 de octubre de 2010)

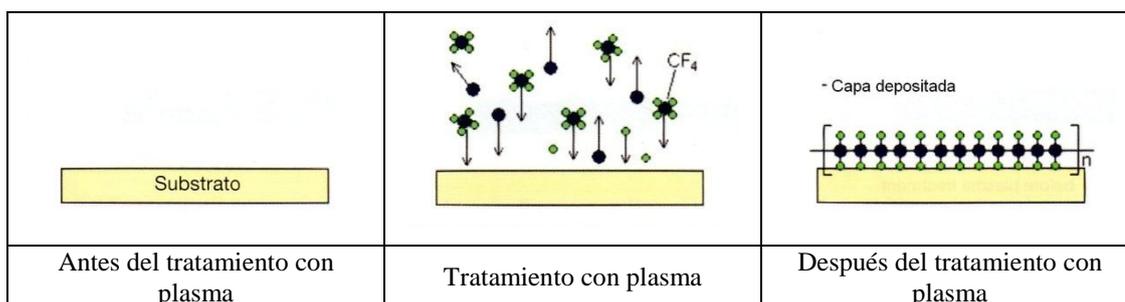
²⁷ s/a, "Lasting surface magic", *Plasma technology: Process diversity +sustainability*, Publicado por el Ministerio Federal Alemán de Educación e Investigación, Alemania, 2001, p. 21

²⁸ BOGAERTS, Annemie, et al., Art. Cit., p. 632

1.4.4 POLIMERIZACIÓN

La polimerización consiste en la deposición de películas poliméricas sobre el sustrato. Esta se realiza por medio de la excitación de monómeros orgánicos que han sido introducidos a la cámara de plasma, para su subsecuente polimerización. La polimerización por plasma es utilizada para depositar capas con un espesor que varía desde varios cientos hasta varios miles de angstroms²⁹.

Figura 9. Proceso de polimerización por plasma



Fuente: Diener electronic, polimerización por plasma, 2008

La polimerización por plasma se caracteriza por ser un proceso que ocurre a temperaturas moderadas comparado con las reacciones químicas convencionales; puesto que, la rotura de los monómeros y la formación de los radicales se producen por las reacciones de los impactos de los electrones en el plasma. Otra de las características de la polimerización por plasma consiste en que las propiedades del polímero depositado con esta técnica no dependen del monómero que ha sido usado, sino de los parámetros que han sido utilizados para crear el plasma³⁰.

Algunas de las aplicaciones de los polímeros creados con la polimerización por plasma son: recubrimientos hidrófobos, recubrimientos hidrófilos, recubrimientos resistentes a rayones, tratamientos anti electrostáticos para la industria textil, recubrimientos aislantes para componentes electrónicos, recubrimientos anti reflejo, membranas permosselectivas, etc.³¹.

²⁹ BOGAERTS, Annemie, et al. Art. Cit., p. 635

³⁰ Idem., p. 635

³¹ DIENER ELECTRONIC, Art. Cit, p. 22

CAPÍTULO 2.

MÉTODOS CONVENCIONALES DE LIMPIEZA

En el trabajo con metales, los procesos de limpieza previos como el desengrase y el decapado son indispensables si luego se requiere dar algún tipo de acabado final a la pieza o volverla funcional para procesos posteriores como el pegado u otro tipo de recubrimientos.

A continuación se describirán estos dos procesos que son los comúnmente utilizados en la industria metalmecánica.

2.1 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS

2.1.2 DECAPADO

El decapado consiste en la eliminación de la capa de óxido presente en la superficie del metal base, ya sea por medios mecánicos o químicos. Este óxido se forma debido a la reacción producida entre el metal y el oxígeno presente en la atmósfera³².

2.1.2.1 Decapado mecánico

En este tipo de decapado el óxido es eliminado por medio de la proyección de partículas a gran velocidad sobre la superficie metálica. Tiene su aplicación en una amplia gama de artículos, pues la naturaleza química del óxido carece de importancia en este proceso. No obstante los óxidos más duros o más incrustados tardarán un poco más en ser removidos.

³² FUNDACIÓN MAPFRE, *Manual de higiene industrial*, Cuarta edición, Editorial Mapfre S.A. , España, 1996, p. 343

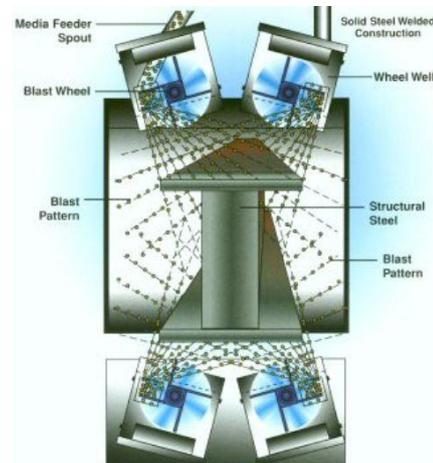
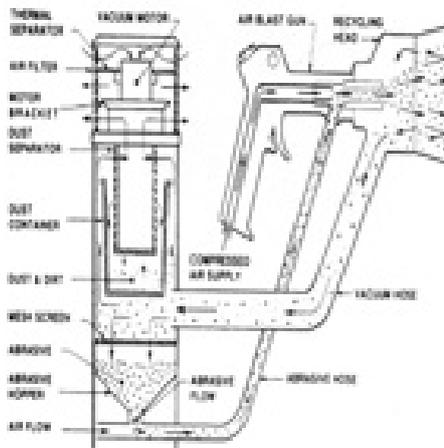
Figura 10. Decapado mecánico



Fuente: DAGA, cabina chorreadora arena – Máquina granallado, 2010

La operación del decapado mecánico se puede llevar a cabo en dos tipos de instalaciones: las que trabajan a presión y las que lo hacen por centrifugación.

Figura 11. Decapado mecánico a **Figura 12.** Decapado mecánico por presión centrifugación



Fuente: SOMMER, C., Glass Works, 2011

Fuente: NORTON, estructural blasters, 2011

La diferencia entre estos dos tipos de instalaciones es que en la de presión, como su nombre lo indica, se inyecta aire a gran presión para que impulse los granos de abrasivo. De esta manera el aire comprimido junto con las partículas abrasivas son dirigidas hacia la superficie a decapar hasta la eliminación total del óxido. En el caso de la instalación por centrifugación, el chorro de abrasivos es obligado a caer sobre

una rueda en rotación o sobre una serie de láminas impulsoras desde las cuales es proyectado centrífugamente y a gran velocidad sobre las superficies que hay que limpiar; de esta manera se elimina la necesidad de utilizar aire comprimido.

Los abrasivos que se utilizan para este tipo de procesos son la arena y los perdigones de acero llamados también granalla. En lo que respecta a la arena, la mejor es aquella que es gruesa, dura y tiene una gran cantidad de cuarzo, aunque presenta el inconveniente de producir polvo que es perjudicial para la salud. Debido a este problema el uso de la granalla se ha ido generalizando; si bien, su acabado no produce el mismo brillo que la arena, presenta una serie de ventajas que la hacen más atractiva que la arena, como: reducción del polvo, vida útil más larga, decapado uniforme por la homogeneidad del abrasivo, disminución en la frecuencia de limpieza del equipo y mayor eficiencia para un mismo consumo de energía³³.

Una variante del decapado mecánico consiste en la utilización de un chorro de agua con abrasivos. Esta técnica es conocida como hydroblasting. Su definición según la norma ISO 12944-4 es la siguiente: “Este método consiste en dirigir un chorro de agua presurizada, limpia y fresca sobre la superficie a ser limpiada. La presión del agua a utilizarse dependerá de los contaminantes que serán removidos, tales como materia soluble en agua o capas de óxido y pinturas que no se encuentren firmemente adheridas”³⁴.

Figura 13. Hydroblasting

³³ SILMAN, H., *Acabado químico y galvanoplástico de los metales*, Segunda edición, José Monteso Editor, España, 1961, p. 62:68

³⁴ MOMBBER, Andreas, *Hydroblasting & coating of steel structures*, Editorial Elsevier advanced technology, Estados Unidos, 2003



Fuente: Traders city, Hydro Blasting Machines, 2010

Las presiones alrededor de los 2000psi sirven para remover moho, tiza y demás suciedades sin causar mayor daño a las superficies de madera, metal o concreto. Para remover óxidos de superficies metálicas la presión que se utiliza es de 10000psi o superior, además de un volumen de agua de 10 galones por minuto. Si se quiere obtener una mayor eficiencia en esta operación debe agregarse al agua algún tipo de abrasivo.

El equipo básico para realizar el hydroblasting consta de una motobomba, un filtro de agua interno, un manómetro, tubería hidráulica, una pistola y una boquilla. La pistola debe estar equipada con una válvula de seguridad para aliviar la presión cuando el operador suelte el gatillo de la pistola. El orificio de la boquilla puede ser plano o redondo, esto dependerá de la superficie a limpiar. De la misma manera, se recomienda que la distancia entre la superficie y la boquilla sea de aproximadamente 3in para lograr mejores resultados.

Como el hydroblasting trabaja con agua a altas presiones se deben tener en cuenta todas las normas de seguridad y proporcionar a los trabajadores la ropa y protecciones adecuadas³⁵.

2.1.2.2 Decapado químico

El decapado químico utiliza soluciones de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico para eliminar el óxido de la superficie metálica³⁶. Estos químicos actúan de dos

³⁵ U.S. ARMY CORPS OF ENGINEERS, "Protective coatings and paints", *Unified Facilities Criteria (UFC)*, <http://www.scribd.com/doc/27270817/Ufc-3-190-06-protective-Coatings-and-Paints-16-January-2004>, (Fecha de consulta: 9 de diciembre de 2010)

formas; la primera es diluyendo químicamente la capa de óxido y la segunda es mediante el desprendimiento del gas causado al reaccionar los ácidos con el metal base.

En lo que respecta a los ácidos; el ácido sulfúrico es más eficiente cuando trabaja a elevadas temperaturas y en concentraciones que oscilan alrededor del 25%³⁷, ya que más allá de ese valor, la velocidad del decapado disminuye rápidamente; además tiene una baja acción sobre el hierro y el acero. En cambio, el ácido clorhídrico aumenta su eficiencia mediante el incremento de la concentración de la solución y no debe ser empleado a elevadas temperaturas debido a su volatilidad. Entre éstos dos, el ácido sulfúrico es el más empleado³⁸ debido a su bajo costo y volatilidad. Aunque, en ocasiones se suelen emplear mezclas de éstos dos ácidos.

En las soluciones ácidas utilizadas para decapar suelen adicionarse otros químicos como inhibidores y agentes humectantes.

El trabajo de los inhibidores consiste en reducir el ataque de los ácidos sobre el metal base sin modificar la velocidad de decapado. Con esto se consigue una reducción de las rugosidades y picaduras causadas por una excesiva disolución del metal en el ácido decapante, lo que conlleva a evitar la pérdida en peso del metal y a lograr un proceso más eficiente, ya que se reduce el consumo del ácido al actuar únicamente sobre las áreas oxidadas.

Por su parte, los agentes humectantes disminuyen la tensión superficial del ácido de decapado, logrando así una mejor penetración del ácido en la capa de óxido y permitiendo que las burbujas de gas creadas se desprendan más fácilmente. Todo esto nos permite lograr un decapado más rápido y uniforme, además de una reducción en el consumo de ácido debido al arrastre³⁹.

En cuanto a las formas de decapar las dos más importantes son por inmersión en tanque y por aspersion⁴⁰. La primera de ellas es la más utilizada, ya que permite

³⁶ SILMAN, H., Art. Cit., p. 72

³⁷ Idem., p. 75

³⁸ SILMAN, H., Art. Cit., p. 78

³⁹ Idem., p. 70:88

⁴⁰ Idem., p. 95

tratar una gran cantidad de piezas en un solo paso, con la ventaja de que la solución de decapado penetra en todos los espacios de las piezas a tratar; además las instalaciones para este tipo de proceso son sencillas y se tiene un mayor control sobre los desechos producidos. No así el método de aspersión, en el que se trata pieza por pieza y en donde se requiere de instalaciones más complejas⁴¹.

Figura 14. Decapado químico por inmersión



Fuente: Cromados Miedes, Procesos acabados, 2011

Figura 15. Decapado químico por aspersión



Fuente: CONSEDIL, limpieza química, 2011

2.1.3 DESENGRASE

Como ya se ha mencionado anteriormente, la importancia de la limpieza superficial es indispensable si se quiere obtener un exitoso acabado final. Es por eso que el desengrase consiste en la primera de las etapas de la limpieza. Mas, a diferencia del decapado que se encarga de la eliminación de los óxidos, el desengrase elimina otros tipos de suciedad como: aceites, grasas, aceites solubles, lubricantes y similares.

⁴¹ EuroInox, “Decapado y pasivado del acero inoxidable”, *Serie materiales y sus aplicaciones*, Luxemburgo, 2004, vol 4.

Las sustancias empleadas en el desengrase y limpieza de los metales son de tres clases: disolventes orgánicos, detergentes y productos de limpieza alcalinos⁴².

2.1.3.1 Disolventes orgánicos

El disolvente ideal para la limpieza del metal debería cumplir con los siguientes requisitos:

Ser barato y fácil de adquirir; ser no inflamable; ser un disolvente efectivo para todos los tipos de aceites, grasas, ceras y alquitranes; carecer de toxicidad; poseer escasa viscosidad y tensión superficial para facilitar la penetración en los depósitos de grasa; ser fácilmente separable del material extraído con un elevado porcentaje de recuperación; no ser corrosivo para los metales, incluso a elevada temperatura. Encontrar un solo disolvente con todas estas características es tarea complicada, pero existen productos que las poseen en mayor cuantía que otros.

Algunos ejemplos de disolventes son el benceno, la nafta, el tetracloruro de carbono, el tricloroetileno, la parafina, el petróleo, etc. De este grupo el disolvente más utilizado para el desengrase es el tricloroetileno. En los párrafos siguientes se hará una breve descripción de este compuesto y de las instalaciones de las que precisa para un desengrase eficiente.

Las propiedades del *tricloroetileno* son cercanas a las que debe tener un disolvente ideal, entre ellas se encuentra su baja toxicidad comparado con otros disolventes, sobretodo los clorados; sus bajos valores de calor específico y calor latente de vaporización que hacen que se evapore rápidamente incluso suministrándole una escasa cantidad de calor, lo que lo hace apto para trabajar en instalaciones de desengrase en caliente o por vapor. A esto se debe adicionar su escasa tensión superficial, permitiéndole que ingrese con facilidad en todas las grietas y moje las superficies metálicas. Además no es inflamable, ni forma mezclas combustibles o explosivas con el aire. Disuelve muy rápidamente la mayor parte de las grasas, aceites, alquitranes y gomas y también el caucho y muchas resinas.

⁴² SILMAN, H., Art. Cit., p. 175:241

Finalmente, no se altera por el agua, y, en la práctica, el disolvente impuro se recupera a menudo por destilación⁴³.

Los tres tipos de instalaciones que se emplean para el desengrase con tricloroetileno son:

a) *Instalaciones de vapor*: en estas instalaciones, se coloca una pequeña cantidad de disolvente en un recipiente y se lo hace hervir; en tanto que los objetos a desengrasar se suspenden sobre el vapor. Como al comenzar la operación los objetos están fríos, el vapor se condensa sobre ellos, disolviendo el aceite, y resbalando hacia el fondo del tanque para reunirse de nuevo con el disolvente en ebullición. Este proceso continúa hasta que los objetos alcanzan la temperatura del vapor, momento en que ya no puede producirse una posterior condensación. Como se puede observar, el tiempo empleado en este proceso dependerá de la masa de los objetos a limpiar.

Se debe notar que solamente el condensado puro alcanza la superficie a limpiar, por lo que no hay posibilidad de que ocurra una contaminación con los residuos del disolvente sucio que quedan sobre la superficie del metal. Además, este tipo de instalación tiene la ventaja de efectuar al mismo tiempo una limpieza física, pues ciertas partículas insolubles como virutas de metal, abrasivos y jabones son eliminadas de la superficie por medio del arrastre al condensarse el disolvente.

b) *Instalaciones de líquido*: en este tipo de instalaciones la parte inferior del tanque consta de dos o más compartimentos, cada uno de ellos contiene disolvente en ebullición. Los objetos a limpiar se sumergen sucesivamente en las diversas secciones, conteniendo el último compartimiento el disolvente más puro. Este tipo de instalación no se utiliza con frecuencia pues las instalaciones de vapor y líquido – vapor son mucho más eficientes.

c) *Instalaciones líquido – vapor*: se utilizan cuando existe una gran cantidad de productos insolubles adheridos a la superficie, como por ejemplo limallas; así, cuando estas piezas se sumergen en el disolvente hirviente los materiales se desprenden y se eliminan gracias al movimiento del líquido en ebullición a medida que la grasa se disuelve.

⁴³ SILMAN, H., Art. Cit., p. 183

Estas instalaciones son también convenientes cuando se trabaja con materiales de sección delgada. Como estas piezas se calientan rápidamente el desengrase por vapor no es un método efectivo⁴⁴.

2.1.3.2 Detergentes

Los detergentes consisten en soluciones acuosas de distintos productos, generalmente alcalinos en mezcla con otros de distinta naturaleza. Estos detergentes fueron desarrollados como consecuencia de la dificultad de eliminar los disolventes orgánicos de la superficie del metal.

Existen tres formas de aplicar las emulsiones detergentes; estas son por medio de una brocha, sumergiendo las piezas en un tanque con la emulsión o pulverizándola sobre las piezas a limpiar. Luego, las grasas y el detergente se eliminan mediante un enjuague con agua. Se obtienen mejores resultados cuando los detergentes se emplean calientes.

Las emulsiones detergentes al igual que el tricloroetileno solo ofrecen una limpieza física de la superficie, lo cual es suficiente para operaciones como el fosfatizado, pintura y similares. En el caso de necesitar algún tipo de recubrimiento se debe efectuar un tratamiento alcalino previo a este procedimiento⁴⁵.

2.1.3.3 Productos de limpieza alcalinos

Los productos de limpieza alcalinos consisten en sustancias que se utilizan para eliminar las impurezas de la superficie del metal. La acción de los álcalis es química, por lo que pueden ser empleados solos o luego de la limpieza con detergentes. Por lo general el baño de limpieza no se compone de un solo álcali, sino que se utilizan mezclas de ellos y en conjunto con jabones y agentes humectantes, los mismos que ayudan al mojado y a la reducción de la tensión superficial que suelen presentar estas soluciones.

Entre los álcalis que se emplean pueden citarse la sosa cáustica, la potasa cáustica, el carbonato sódico, los silicatos de sodio, los fosfatos, el bórax, el aluminato sódico y ciertos cianuros. Cada uno de ellos presenta características

⁴⁴ SILMAN, H., Art. Cit., p. 175:241

⁴⁵ SILMAN, H., Art. Cit., p. 175:241

propias, por lo que su empleo se realizará de acuerdo a las necesidades específicas que se tengan⁴⁶.

Otro método aplicado para la limpieza de los metales es el **desengrase por ultrasonidos** conocido también como sonicación. Este procedimiento consiste en sumergir la pieza a tratar en una cuba de desengrase y emplear la energía ultrasónica (vibración mecánica cuya frecuencia es superior a los 20000 ciclos) para crear la vibración de líquido sobre las piezas y así aumentar el efecto desengrasante.

Los ultrasonidos provocan grandes esfuerzos de presión y tracción en espacios mínimos, por lo que si éstos son dirigidos sobre los elementos a limpiar se consigue el desprendimiento espontáneo de todas las partículas de suciedad, aún si las mismas se encuentran fuertemente adheridas a la superficie. Si este procedimiento se combina con un baño de desengrase, se logra un efecto mecánico y químico a la vez, pues los aceites y grasas que se encuentran dispersos en la solución se emulsionan por la acción del desengrasante, haciendo que todo este procedimiento sea lo suficientemente apropiado para la limpieza y posterior aplicación de tratamientos superficiales.

El desengrase por medio de ultrasonidos no se trata únicamente de introducir un vibrador ultrasónico en una tina con desengrasante; sino que requiere de instalaciones específicas para poder obtener resultados satisfactorios. En la actualidad existen equipos que trabajan al vacío, lo que permite desengrasar zonas interiores donde se solía retener el aire y no permitía el ingreso del químico destinado para la limpieza.

Como las vibraciones no solo se propagan a través del líquido, sino que lo hacen también a través de la misma pieza, esto da la oportunidad a que lugares de difícil acceso como agujeros ciegos, rincones, hendiduras, taladrados pequeños, moleteados, canales, etc. puedan ser limpiados a través de este método.

Para optimizar este procedimiento, se recomienda realizar baños de desengrase previos para evitar que el desengrasante se sature y de esta manera la

⁴⁶ Idem., p. 175:241

sonicación tenga un mayor efecto sobre las impurezas que se encuentren adheridas con mayor fuerza sobre la superficie a limpiar⁴⁷.

A continuación se describirá el proceso completo de limpieza. Para dicho efecto se utilizará como modelo una instalación por inmersión tanto para el desengrase como para el decapado, por tratarse de una de las más sencillas y por lo tanto la más comúnmente empleada.

En este tipo de instalaciones suelen emplearse canastillas sujetas a un tecele en donde se cargan las piezas a limpiar para tratar una mayor cantidad de ellas y por el tamaño de las mismas.

El proceso comienza con el desengrase, en el cual por lo general se emplea más de un tanque (aunque dependerá del caso específico). Este tanque debe contar con algunos sistemas como son el de calefacción, el de agitación y el de recirculación por las necesidades antes mencionadas que requieren estos químicos para lograr una mayor eficiencia. Luego las piezas se sumergen en una o más tinas de enjuague para quitar todas las trazas que pudieron haber quedado del baño de desengrase y para que tampoco contaminen los baños de ácido. Posteriormente, la canastilla se sumerge en las tinas que contienen el ácido decapante, las cuales también necesitan de sistemas adicionales como calefacción y absorción de humos, parte muy importante al trabajar con ácidos, para que estos no corroan las mismas instalaciones y tampoco afecten a los trabajadores. Finalmente se vuelven a enjuagar las piezas, se sella el ácido para que éste no continúe atacando la superficie del metal y se procede a secar.

El tiempo empleado en cada uno de estas etapas dependerá del caso específico del material con el que se esté trabajando y de los químicos que estén siendo utilizados. Cabe destacar la importancia de un correcto mantenimiento no solo de las instalaciones como son las tinas, el tecele, la canastilla, sino también de los distintos baños de desengrase, decapado y enjuague para no perder la eficiencia de cada una de las operaciones y evitar o por lo menos minimizar otros efectos como la formación de lodos y sales precipitadas.

⁴⁷ SILMAN, H., Art. Cit., p. 175:241

2.2 VENTAJAS Y DESVENTAJAS^{48,49,50}

2.2.1 DECAPADO MECÁNICO

VENTAJAS:

- La granalla puede reutilizarse varias veces.
- Elimina con mayor facilidad que el decapado químico los óxidos silíceos formados al soldar o fundir en arena.
- Los equipos de granallado no necesitan de sistemas de regeneración de residuos adicionales, como plantas de tratamientos de efluentes químicos.
- El proceso no genera calor que modifique la estructura de los materiales a tratar.
- No genera reacciones químicas en la superficie del metal, evitando el peligro de la fragilidad por la difusión del hidrogeno en el acero liberado por el ácido.
- Con un correcto funcionamiento del equipo no existen problemas de salud o daños en las instalaciones, como los que ocasionan los vapores del decapado químico.
- Aumenta la resistencia a fatiga de los materiales, viéndose reducido el riesgo de fracturas.
- Produce en la superficie una rugosidad mayor que la producida por el proceso de decapado químico, facilitando la adherencia de revestimientos posteriores (pinturas, cauchos, etc.).
- Consume menos energía que el decapado químico.

DESVENTAJAS:

- Necesita de instalaciones especiales, las mismas que deben tener un mantenimiento adecuado.
- Debido a las altas presiones con las que se trabaja, los operarios deben tener el equipo de protección necesario.
- Las boquillas deben ser de un material especial para reducir su desgaste.

⁴⁸ SILMAN, H., Art. Cit.

⁴⁹ CYM Materiales, "Granalladoras de rollos de alambres y barras", *Ventaja en la utilización de sistemas de granallado*, <http://www.cym.com.ar/castellano/prodcast0111.html>, (Fecha de consulta: 16 de diciembre de 2010)

⁵⁰ FERRER, Lázaro, *Alternativa de Solución para los Residuales Líquidos del Taller de Decapado Químico (H2SO4) de la Fábrica de Alambre y Electrodo de Nuevitas*, Tesis de postgrado de la Universidad José Antonio Echeverría, 2006

- La granalla no suele penetrar en piezas con geometría intrincada.

2.2.2 DECAPADO QUÍMICO

VENTAJAS:

- Buen acabado superficial (liso y uniforme).
- Se pueden tratar una gran cantidad de piezas a la vez.
- Es uno de los métodos sobre el cual existen una gran cantidad de estudios y documentos.
- Es el método más comúnmente empleado en las empresas.

DESVENTAJAS:

- Necesita de sistemas adicionales como los de calefacción y extracción de humos.
- Requiere de otros químicos como inhibidores y agentes humectantes.
- Necesita de un control continuo de los químicos para que estos mantengan su eficacia.
- Los vapores generados pueden dañar los equipos y causar enfermedades a los operarios
- Necesita de baños de enjuague para eliminar los restos del químico empleado.
- Genera residuos tóxicos.

2.2.3 DESENGRASE

VENTAJAS:

- El desengrase por ultrasonidos tiene ventajas sobre el desengrase tradicional al momento de tratar piezas con suciedad fuertemente adherida, o lugares de difícil acceso.
- En el mercado existen instalaciones semi-automáticas y automáticas para realizar los procesos de desengrase.
- Debido a la problemática medioambiental, en la actualidad existen desengrasantes orgánicos que se degradan luego de su uso.

DESVENTAJAS:

- Un solo baño de desengrase no suele ser suficiente para retirar todas las impurezas que se encuentran en la superficie.
- Este procedimiento necesita de instalaciones que cumplan con ciertas características de seguridad para no afectar a los empleados y a la infraestructura en sí.
- Para llevar a cabo este procedimiento se requieren equipos adicionales como sistemas de calefacción, recirculación o vibración en caso del desengrase por ultrasonidos.
- Necesita de baños de enjuague para eliminar los restos del químico empleado.
- Los desengrasantes convencionales generan residuos tóxicos.

CAPÍTULO 3.

EL PLASMA FRÍO A BAJA PRESIÓN Y LA LIMPIEZA; MATERIALES Y MÉTODOS A UTILIZARSE

3.1 LIMPIEZA CON PLASMA FRÍO A BAJA PRESIÓN

3.1.1 TEORÍA DE LA LIMPIEZA CON PLASMA

El proceso de limpieza de la superficie de un sólido consiste en remover todos los residuos indeseados ya sean óxidos o contaminantes tanto metálicos como orgánicos.

La limpieza superficial constituye una fase preliminar para cualquier tipo de tratamiento posterior; por lo tanto, de la efectividad de este tratamiento dependerán las propiedades adhesivas del material. El grado de limpieza obtenido está directamente relacionado con la energía libre superficial de los metales; o sea, cuando una superficie presenta una alta energía libre superficial indica que los aceites, grasas u otro tipo de contaminantes han sido eliminados, lo cual constituye en un requisito indispensable para lograr una buena y correcta adhesión⁵¹.

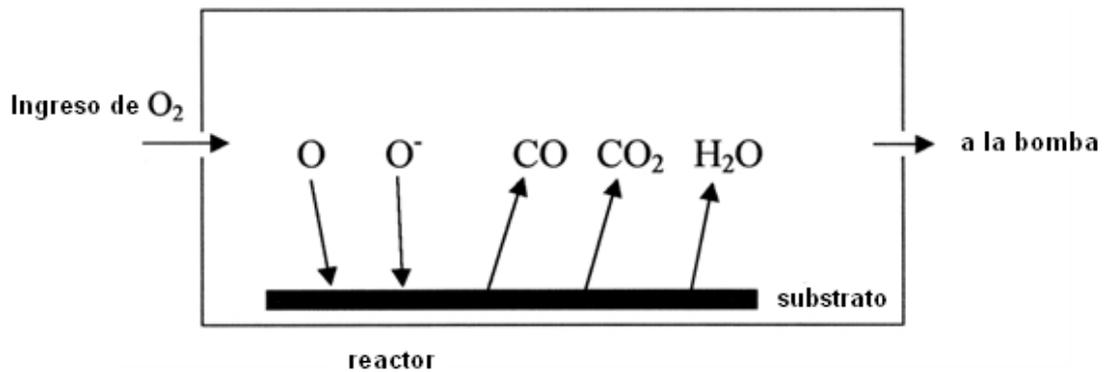
⁵¹NASCIMENTO NETO, Eneas Ramos *et al.* Art. Cit

Los gases empleados para remover contaminantes orgánicos de la superficie son el argón y el oxígeno, estos gases actúan de diferente forma sobre la superficie.

El argón, al tratarse de un gas inerte no reacciona con ningún elemento; sino que limpia la superficie por medio del bombardeo iónico. Este es considerado como un proceso físico, similar al granallado.

En el caso del oxígeno se observan dos procesos: el físico similar al descrito con el argón y el químico. El proceso químico consiste en que el oxígeno al tratarse de un gas reactivo, en el momento en que ingresa al campo de radio frecuencia se disocia en oxígeno monoatómico, O^+ y O^- , y está dispuesto a unirse a cualquier hidrocarburo orgánico, dando como resultado vapor de agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono, los cuales son expulsados de la cámara a través del sistema de vacío.

Figura 16. Mecanismo de limpieza utilizando plasma de oxígeno



Fuente: BOGAERTS, A., et al, Gas discharges plasmas and their applications, 2001

La ventaja de este tipo de limpieza es que no deja ningún tipo de productos residuales en la superficie; sin embargo, los contaminantes inorgánicos tales como las sales no son tan fáciles de remover⁵².

Un buen proceso de limpieza se caracteriza por:

- Ser de corto tiempo

⁵² NICKERSON, Ron, "Plasma Surface Modification for Cleaning and Adhesion", *AST Product Inc.*, Proceedings of the TAPPI Conference (1998) <http://www.astp.com/PDFs/PSCleaningAdhesion.pdf> (Fecha de consulta: 12 de mayo de 2009)

- Alto grado de limpieza de la superficie
- Homogeneidad de la limpieza superficial
- Baja influencia en las características del material⁵³.

3.1.2 VENTAJAS Y DESVENTAJAS^{54,55}

Ventajas:

- La EPA (United States Environmental Protection Agency) ha clasificado a los procesos de plasma como “procesos verdes”, por lo que se puede afirmar que en la actualidad la limpieza con plasma es el proceso más amigable ambientalmente hablando.
- Elimina el uso de solventes para la limpieza, con lo que también se eliminan los residuos tóxicos y el desperdicio de agua.
- La limpieza puede ser realizada tanto en superficies metálicas, como no metálicas.
- Proporciona un ambiente seguro para los operarios, pues no utiliza químicos peligrosos.
- No deja residuos de productos químicos en la superficie, por lo que no necesita de un enjuague posterior.
- Al ser un proceso que se realiza a baja temperatura, no altera las propiedades de los materiales.
- La limpieza con plasma es un proceso eficiente y rentable, frente al desengrase con solventes.
- La limpieza con plasma se caracteriza por ser de precisión, ya que puede penetrar con facilidad en agujeros y cavidades a diferencia del desengrase con líquidos.

⁵³ KORZEC, D., RAPP, J., THEIRICH, D. y ENGEMANN, J., “Cleaning of metal parts in oxygen radio frequency plasma: Process study”, *Journal of Vacuum Science Technology*, Vol. 12, No. 2, Marzo/Abril, 1994: 369-378

⁵⁴ EPA, “Cleaning and Degreasing Process Changes”, *Guide to Cleaner Technologies*, United States of America, Febrero, 1994: 24-25

⁵⁵ CONROY, Suzanne, NICKERSON, Ron y SHEU, Min-Shyan, “Plasma cleaning of Medical devices understanding the most environmentally friendly industrial”, *Controlled Environments Magazine*, Junio, 2000, <http://www.astp.com/PDFs/PSMedicalCleaning.pdf> (Fecha de consulta: 20 junio de 2009)

- En la misma máquina se pueden realizar una variedad de procesos cambiando ciertos parámetros como presión, tiempo, gases y poder

Desventajas:

- Puede necesitar de un pre-proceso para obtener una limpieza más homogénea
- Requiere una cámara especial de limpieza con su respectiva instalación de gases
- Comparado con el desengrase por inmersión, la limpieza con plasma trata un número menor de piezas en el mismo intervalo de tiempo.
- No es un proceso adecuado para la remoción de contaminantes inorgánicos

3.1.3 MÉTODOS PARA LA VERIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES

3.1.3.1 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es una técnica que nos permite evaluar la limpieza de la superficie. De manera más concreta, esta técnica nos permite detectar la presencia de contaminantes orgánicos como grasas y aceites, los cuales generalmente son de naturaleza hidrófoba⁵⁶.

El ángulo de contacto (θ) se define como el ángulo existente entre la superficie sólida y la línea tangente a la gota trazada en el límite de las tres fases, donde el líquido, sólido y gas interactúan⁵⁷. Como puede apreciarse en la siguiente figura:

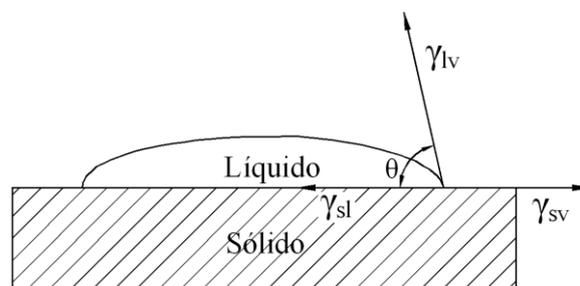


Figura 17. Esquema del ángulo de contacto

⁵⁶ O'KANE, D. F. y MITTAL, K. L., "Plasma cleaning of metal surfaces", *Journal of Vacuum Science Technology*, Vol. 11, No. 3, Mayo/Junio, 1974: 567

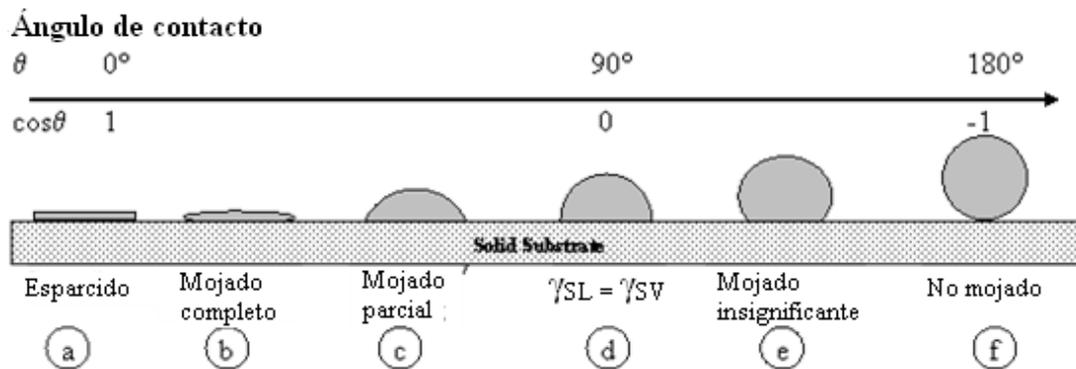
⁵⁷ KWOK, D. Y. y NEUMANN, A. W., "Contact angle measurement and contact angle interpretation", *Advances in Colloid and Interface Science*, No. 81, 1999: 169

Fuente: KWOK, D. y NEUMANN, A., Contact angle measurement and contact angle interpretation, 1999

El valor del ángulo de contacto entre una gota de líquido con una tensión superficial conocida y una superficie sólida, depende de las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido que hacen que la gota se contraiga adoptando la forma esférica⁵⁸.

Dependiendo de esta interacción entre el líquido y la superficie, el ángulo de contacto puede variar de las siguientes maneras:

Figura 18. Variaciones del ángulo de contacto



Fuente: NJOBUNWU, D., OBOHO, E., y GUMUS R., Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate.

En donde, un ángulo de contacto $\theta < 90^\circ$ indica que el sólido es mojado por el líquido, mientras que un ángulo de contacto $\theta > 90^\circ$ muestra que el líquido no moja la superficie. Los límites en los que el valor del ángulo de contacto es 0° y 180° , revela la mojabilidad completa y la no-mojabilidad completa, respectivamente⁵⁹.

Bajo un punto de vista energético, el ángulo de contacto de una gota de líquido sobre una superficie sólida está definida por el equilibrio mecánico de la gota bajo la acción de tres tensiones superficiales: sólido – vapor (γ_{sv}), sólido – líquido

⁵⁸ NASCIMENTO NETO, Eneas Ramos *et al.* Art. Cit.

⁵⁹ NJOBUNWU, Derrick O, OBOHO, Esio O., y GUMUS Rhoda H., "Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate", http://lejpt.academicdirect.org/A10/029_038.htm, (Fecha de consulta: 15 de noviembre de 2010)

(γ_{sl}) y líquido – vapor (γ_{lv}). Esta relación de equilibrio es conocida como la ecuación de Young⁶⁰:

$$\gamma_{lv}\cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

Los líquidos que se emplean para la medición del ángulo de contacto son varios como por ejemplo el dióxido de metano, el etileno glicol, el yoduro de metileno, pero para evaluar la limpieza de la superficie se emplea el agua desionizada⁶¹. A nivel de la industria, se considera que una superficie metálica tendrá una buena adhesión para tratamientos posteriores (como la deposición de películas poliméricas) cuando el ángulo de contacto medido en esa superficie con agua desionizada sea de 30° o menor⁶².

3.1.3.2 Cálculo de la energía superficial

La energía libre superficial es el exceso de energía en la superficie de un material comparado con el resto del material. Esta energía es tangencial a la superficie y tiene unidades de fuerza por unidad de longitud (N/m)⁶³.

La energía libre superficial (γ_s) está formada por dos partes, el componente polar (γ_s^p) y el componente dispersivo (γ_s^d), relacionadas a través de la siguiente ecuación:

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$$

El tratamiento con plasma modifica estos componentes. Por lo tanto, un tratamiento adecuado puede mejorar la mojabilidad de la superficie, pues existe una relación de dependencia entre la energía libre superficial y la medición del ángulo de contacto con agua desionizada (mojabilidad)⁶⁴.

⁶⁰ KWOK, D. Y. y NEUMANN, A. W., Art. Cit.: 169

⁶¹ O'KANE, D. F. y MITTAL, K. L., Art. Cit.:567

⁶² SZYMANSKI, S., "Using argon plasma to remove fluorine, organic and metal oxide contamination for improved wire bonding performance", Junio, 2008.

⁶³ RAMÉ – HART, "Surface free energy", *Glossary of surface science terms*, <http://www.ramehart.com/glossary.htm>, (Fecha de consulta: 23 de marzo de 2011)

⁶⁴ MORTAZAVI, S., GHORANNEVISS, M., SARI, A., "Effect of low pressure Nitrogen-Oxygen (N₂/O₂) plasma treatment on surface properties of polypropylene films", *Journal of Fusion Energy*, 2011. <http://www.springerlink.com/content/a4t212082064227x/fulltext.pdf> (Fecha de consulta: 3 de mayo de 2011)

En la actualidad no existe una forma de medir directamente la energía libre superficial de un sólido; sino que para ello se han creado varios enfoques o teorías que relacionan el ángulo de contacto de una gota de líquido sobre un sólido con su energía libre superficial. Algunos de los enfoques que normalmente son usados para analizar la energía libre superficial son el enfoque de Fowkes y el enfoque de Wu⁶⁵.

Según el enfoque de Fowkes, la energía libre superficial se obtiene al combinar los componentes polares y dispersivos utilizando una media geométrica. El resultado cuando se combina con la ecuación de Young es:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2}$$

Donde el superíndice d hace referencia al componente dispersivo, el superíndice p al componente polar, el subíndice L al líquido y el subíndice S al sólido.

El enfoque de Wu es similar al de Fowkes, pero en lugar de utilizar una media geométrica, utiliza una media armónica para sumar las contribuciones de los componentes polares y dispersivos. Su ecuación es la siguiente:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p}$$

Donde el superíndice d hace referencia al componente dispersivo, el superíndice p al componente polar, el subíndice L al líquido y el subíndice S al sólido⁶⁶.

Las superficies sólidas como el vidrio, la cerámica y los metales tienen una elevada energía superficial, lo que corresponde a valores bajos del ángulo de

⁶⁵ ABBASIAN, A., GHAFARIAN, S., MOHAMMADI, N., FALLAHI, D., "Sensitivity of surface free energy analysis methods to the contact angle changes attributed to the thickness effect in thin films", *Journal of applied polymer science*, Vol. 93, 2004, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.20672/pdf> (fecha de consulta: 23 de marzo de 2011)

⁶⁶ KUIXIANG, M., TAI-SHUNG, C., GOOD, R., "Surface energy of thermotropic liquid crystalline polyesters and polyesteramide", *Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 36, 1998, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/%28SICI%291097-4628%2819991213%2974:12%3C2848::AID-APP8%3E3.0.CO;2-4/pdf>, (Fecha de consulta: 23 de marzo de 2011)

contacto. En cambio, los compuestos orgánicos tienen una baja energía superficial y altos valores de ángulo de contacto⁶⁷.

3.1.3.3 FTIR

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, de *Fourier Transform InfraRed*) es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias vibran a frecuencias específicas que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de las masas de los átomos y de la rigidez del enlace. Entonces, si la molécula recibe luz con la misma frecuencia de esa vibración, la luz será absorbida por la molécula haciendo que vibre a una distancia promedio mayor a la distancia de enlace, lo que produce que la molécula abandone su estado base llegando a un estado excitado.

Para realizar la medición, se transmite un rayo de luz infrarroja a través de la muestra y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda entre los 4000 y 400 cm^{-1} aproximadamente, se puede construir un espectro infrarrojo que es una gráfica de la intensidad vs. la frecuencia. Esta gráfica puede ser utilizada para identificar los grupos funcionales y los compuestos.⁶⁸

Debido a que cada material posee una única combinación de átomos, dos compuestos no pueden producir exactamente el mismo espectro infrarrojo, esto hace que los espectros infrarrojos se conviertan en huellas digitales, haciendo a su vez de la espectroscopia una poderosa herramienta para la identificación (análisis cualitativo) de cada uno de los diferentes materiales⁶⁹.

A diferencia de un espectrómetro infrarrojo convencional llamado instrumento dispersivo, el espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier utiliza un interferómetro en lugar de un monocromador de rejilla. El interferómetro le

⁶⁷ KORZEC, D., *et al.* Art. Cit., p. 376

⁶⁸ s/a, “Espectrometría infrarroja”, http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja (Fecha de consulta: 14 de marzo de 2011)

⁶⁹ Thermo Nicolet Corporation. “Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry” <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> (Fecha de consulta: 3 de enero de 2011)

otorga al FTIR ciertas ventajas como son la velocidad, la sensibilidad, la simplicidad mecánica y la auto calibración. Por estas razones, la medición mediante el FTIR es extremadamente precisa y reproducible, lo que hace de esta técnica una herramienta sumamente útil para la identificación de virtualmente cualquier muestra.⁷⁰

3.1.3.4 Cromatografía de gases

La cromatografía es un método físico de separación para la caracterización de mezclas complejas. Se define como un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.

Las técnicas cromatográficas son muy variadas y versátiles, pero en todas ellas hay una fase móvil que consiste en un fluido (gas, líquido o fluido supercrítico) que arrastra a la muestra a través de una fase estacionaria que se trata de un sólido o un líquido fijado en un sólido. Los componentes de la mezcla interactúan en distinta forma con la fase estacionaria. De este modo, los componentes atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades y se van separando. Después de que los componentes hayan pasado por la fase estacionaria, separándose, pasan por un detector que genera una señal que puede depender de la concentración y del tipo de compuesto⁷¹.

En la cromatografía de gases (GC), la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte, y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas – sólido (GSC) y la cromatografía gas – líquido (GLC). De estas dos técnicas, la segunda es la más utilizada y generalmente se la denomina como cromatografía de gases (GC).

⁷⁰ RUBINSON, Kenneth y RUBINSON, Judith. *Análisis instrumental*. Editorial Pearson Education. Madrid. 2001.

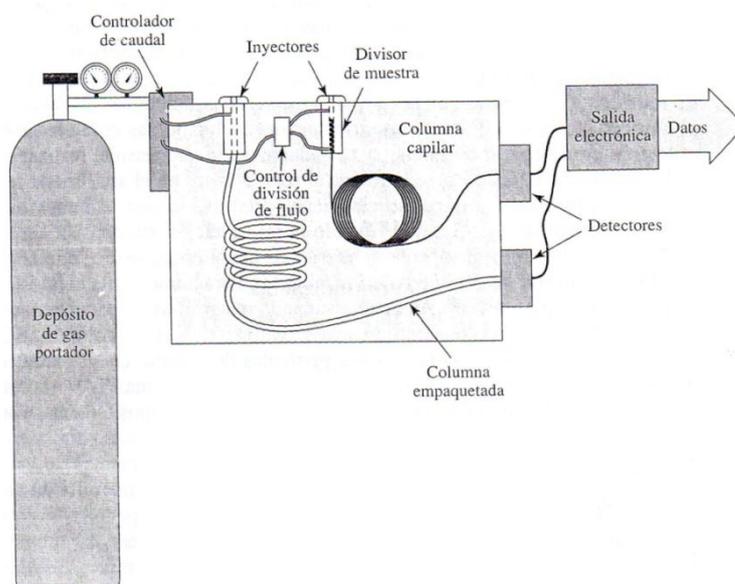
⁷¹ “Cromatografía”, ENCICLOPEDIA WIKIPEDIA, <http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa>. (Fecha de consulta: 25 de febrero de 2011)

La cromatografía gas - sólido se fundamenta en la utilización de una fase estacionaria sólida en la cual se produce la retención de los analitos como consecuencia de la adsorción física; pero, puesto que el proceso de adsorción no es lineal, la utilización de este tipo de cromatografía no ha encontrado una gran aplicación excepto para la separación de ciertas especies gaseosas de bajo peso molecular.

A diferencia de la cromatografía gas – sólido, la cromatografía gas – líquido se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte. Su concepto fue enunciado por primera vez en 1941, y desde entonces las aplicaciones de esta técnica han crecido de una manera espectacular⁷².

La cromatografía de gases se lleva a cabo en un equipo denominado cromatógrafo de gases, cuyas partes principales se pueden observar de manera esquemática en la siguiente figura:

Figura 19. Esquema de las partes básicas de un cromatógrafo de gases



Fuente: RUBINSON, K. y RUBINSON, J., Análisis instrumental, 2001

⁷² s/a, “Cromatografía de gases”, Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8247/4/T3gascromat.pdf>, (Fecha de consulta: 25 de febrero de 2011)

La cromatografía de gases genera un resultado gráfico llamado cromatograma. En el cromatograma se pueden observar: los diferentes componentes de la mezcla en forma de picos (eje Y), y el tiempo de retención (eje X)⁷³.

Las alturas de los picos o sus áreas dan información cuantitativa sobre los diferentes compuestos de la muestra, mientras que los tiempos de retención se emplean para la identificación cualitativa. No obstante, el análisis cualitativo es útil para confirmar la presencia o ausencia de un supuesto componente en una mezcla, siempre que se disponga de un patrón⁷⁴.

3.2 MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1 EQUIPOS UTILIZADOS

3.2.1.1 Equipo

El equipo utilizado para la generación de plasma fue adquirido a la empresa Diener electronic GmbH + Co. KG, pertenece a la serie PICO, y consta de dos partes que son el sistema de plasma y la bomba de vacío. A continuación se detalla cada uno de ellos:

El sistema de plasma posee una cámara cilíndrica de acero inoxidable, con un volumen aproximado de 5l. El diámetro interno de la cámara es de 150mm y su profundidad es de 320mm. La puerta está hecha de aluminio. El sistema es de control semiautomático, tiene la opción de utilizar hasta tres gases y posee un solo electrodo. El generador trabaja con una señal de radiofrecuencia de 13,56MHz y potencia máxima de 100W, además maneja presiones desde 0.14mbar hasta 10mbar.

La bomba de vacío es de marca TRIVAC E 2 de la compañía Leybold, el modelo es el D 2,5 E. Esta es una bomba de paletas rotatorias de doble etapa, su gasto másico es de 2,5m³/h y presión de 2 x 10⁻³mbar.

Figura 20. Sistema de plasma y bomba de vacío

⁷³ “Cromatografía”, ENCICLOPEDIA WIKIPEDIA, Art. Cit.

⁷⁴ s/a, “Cromatografía de gases”, Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, Art. Cit.



Fuente: La autora

Los gases empleados para la generación del plasma fueron el argón y el oxígeno ambos tienen 99,99% de pureza. Éstos fueron adquiridos a la empresa INDURA S.A.

Figura 21. Tanques de argón y oxígeno



Fuente: La autora

3.2.1.2 Goniómetro

Para realizar la medida del ángulo de contacto se utilizó un goniómetro adquirido a la empresa KSV. El modelo del goniómetro es el CAM 100. Este equipo incluye un software de medición que sigue la ecuación de Young-Laplace para el ajuste de la curva. La fuente de luz del goniómetro está basada en un LED con fondo rojo relampagueante. Puede medir muestras de 150mm de ancho, 38mm de altura y longitud indefinida. Posee un módulo de cámara de video de tecnología FireWire con una resolución de 640 x 480 pixeles, y su lente objetiva tiene una óptica de 50mm y un tubo de 40mm de extensión.

Figura 22. Goniómetro CAM 100



Fuente: La autora

Los líquidos que se utilizaron para la medición del ángulo de contacto fueron agua desionizada, etileno glicol y diyodo-metano. El primero de ellos fue adquirido en la ciudad, mientras que los dos últimos son importados y pertenecen a la casa farmacéutica Merck. Todos estos líquidos son para análisis de laboratorio.

Tabla 1. Componentes de la energía libre superficial (mN/m) para los líquidos de prueba

Líquido de prueba	Energía de superficie (γ)	Componente dispersivo (γ^d)	Componente polar (γ^p)
Agua desionizada	72,80	21,80	51,00
Etileno glicol	48,00	29,00	19,00
Diyodo metano	50,80	50,80	0,00

Fuente: NAVRÁTIL, Z. *et al*, On the analysis of surface free energy of DLC coatings deposited in low pressure RF discharge, 2004

3.2.1.3 Muestras

Las muestras que se utilizaron para el proceso de limpieza eran de chapa metálica para procesos de conformado. Su composición química según la norma ASTM A424 corresponde al tipo II y se describe a continuación: 0.05% de carbono, 0.50% de manganeso, 0.02% de fósforo y 0.03% de azufre. Estas muestras se obtuvieron en el taller Rodas – Tosi ubicado al interior de Pasamanería y formaban parte de los retazos sobrantes del proceso de fabricación de filtros de gasolina, por lo que ya se encontraban recubiertas de una capa lubricante formada por una mezcla de aceite SAE 40 y diesel. Las muestras tienen un diámetro de 42mm y un espesor de 0,6mm.

Figura 23. Chapa metálica para procesos de conformado



Fuente: La autora

3.2.2 EL MODELO EXPERIMENTAL

En función de los problemas o situaciones que se presentan en la industria o en el área de investigación existe una amplia gama de diseños experimentales. Estos diseños se los puede clasificar de manera general según la figura que se presenta a continuación:

Figura 24. Clasificación de los diseños experimentales

1. Diseños para comparar dos o más tratamientos	{ Diseño completamente al azar Diseño de bloques completos al azar Diseño de cuadros latino y grecolatino
2. Diseños para estudiar el efecto de varios factores sobre una o más variables de respuesta	{ Diseños factoriales 2^k Diseños factoriales 3^k Diseños factoriales fraccionados 2^{k-p}
3. Diseños para la optimización de procesos	{ Diseños para el modelo de primer orden { Diseños factoriales 2^k y 2^{k-p} Diseño de Plakett-Burman Diseño simplex Diseños para el modelo de segundo orden { Diseño de composición central Diseño de Box-Behnken Diseños factoriales 3^k y 3^{k-p}
4. Diseños robustos	{ Arreglos ortogonales (diseños factoriales) Diseño con arreglos interno y externo
5. Diseños de mezclas	{ Diseño simplex-reticular Diseño simplex con centroide Diseño con restricciones Diseño axial

Fuente: Gutierrez, H. y De la Vara, R., Análisis y diseño de experimentos, 2008.

De la clasificación que se encuentra en la parte superior, se escogió el diseño factorial 2^k , ya que el objetivo de éste es estudiar el efecto de varios factores sobre una o más variables de respuesta⁷⁵ que es precisamente el caso que nos atañe; puesto que, el experimento maneja tres variables (tiempo, presión y potencia) y se requiere estudiar el efecto de las mismas sobre el ángulo de contacto.

Las ventajas que presentan los diseños factoriales son las siguientes:

- Permiten estudiar el efecto individual y de interacción de los distintos factores.
- La interpretación y el cálculo de los efectos en los experimentos factoriales se puede hacer con aritmética elemental, en particular cuando cada factor se prueba en dos niveles⁷⁶.

El diseño factorial empleado para realizar los experimentos fue el 2^3 con punto central y réplica, en donde se estudian tres factores en dos niveles cada uno.

En las siguientes tablas se presentan los factores del diseño factorial y la matriz de diseño o arreglo factorial.

⁷⁵ GUTIERREZ, Humberto y DE LA VARA, Román. *Análisis y diseño de experimentos*. Segunda edición. Editorial McGraw Hill. México. 2008: 128

⁷⁶ Idem., p:133-134

Tabla 2. Variables para el diseño factorial 2^3 con punto central y réplica

Variables	Rango de las variables		
	-1	0	1
Presión (mbar)	0.3	0.52*	0.8
Potencia (% de 100W)	10	30	50
Tiempo(min)	30seg	1.20*	2min

Fuente: La Autora

* Las variables 0.55 mbar y 1.25min no se puede fijar en la máquina debido a que la escala no nos lo permite.

Tabla 3. Matriz del diseño factorial 2^3 con punto central y réplica

No	Potencia (W)	Presión (mbar)	Tiempo (min)
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-
9	0	0	0
10	0	0	0
11	+	+	+
12	+	+	-
13	+	-	+
14	+	-	-

15	-	+	+
16	-	+	-
17	-	-	+
18	-	-	-

Fuente: La Autora

3.2.3 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

El procedimiento que se llevó a cabo para realizar los experimentos fue el siguiente:

Se tomó una muestra y se la colocó sobre la mesa del goniómetro, se dejó caer sobre ella una gota de agua desionizada y se procedió a realizar la medición del ángulo de contacto utilizando el software CAM 100 proporcionado por la empresa KSV; luego cuidadosamente con una servilleta se absorbió esa gota procurando no alterar el resto de la superficie. El mismo procedimiento se realizó con el etileno glicol y el dióxido de metano. El resultado del ángulo de contacto obtenido con estos tres líquidos se utilizó para calcular la energía de superficie mediante el empleo de otro software llamado SFE suministrado con el mismo goniómetro.

Una vez establecidas las condiciones iniciales de la muestra, se la introdujo a la cámara y se cerró la misma, luego se encendió el equipo de plasma y la bomba de vacío y se dejó que la cámara llegue hasta una presión residual de 0.14mbar. A continuación se abrió el tanque de oxígeno o argón dependiendo del experimento, se reguló el flujo de ingreso de los gases a la máquina por medio de las válvulas reguladoras de presión ubicadas en la parte posterior de la misma y se procedió a fijar las variables de acuerdo al experimento según el planteamiento factorial. Estas variables fueron el tiempo, la potencia y la presión, la misma que está directamente relacionada con el volumen de ingreso del gas o gases a la cámara.

Una vez concluido el tiempo del experimento, se encendió la ventilación hasta que la tapa fue liberada para luego proceder a retirar la muestra de la cámara y nuevamente medir el ángulo de contacto con los tres líquidos citados anteriormente. Finalmente se procedió a calcular la energía de superficie para determinar la nueva característica superficial de la muestra.

El procedimiento que se siguió en la optimización es el mismo que fue utilizado en la experimentación; excepto que después de determinar las condiciones iniciales de la muestra y antes de introducirla en la cámara de plasma, se sumergió toda la muestra en disolvente durante un minuto con la ayuda de unas pinzas, luego se la colocó sobre la mesa hasta que el disolvente adherido a la muestra se evapore y posteriormente se la introdujo en la cámara de plasma. El procedimiento que sigue a este paso, es el descrito en los dos párrafos anteriores.

CAPÍTULO 4.

LA OPTIMIZACIÓN DEL EMPLEO DEL PLASMA FRÍO A BAJA PRESIÓN EN LA LIMPIEZA MEDIANTE LA EXPERIMENTACIÓN

4.1 EXPERIMENTACIÓN

Los experimentos fueron llevados a cabo según la tabla 3 que corresponde al modelo factorial 2^3 y de acuerdo al procedimiento experimental descrito en la sección 3.2.3 que lleva el mismo nombre. Además, los experimentos se realizaron en una secuencia aleatoria para reducir el efecto de cualquier error sistemático.

4.1.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las mediciones que se obtuvieron luego de realizar los procesos experimentales se encuentran resumidas en las tablas que se encuentran a continuación:

4.1.1.1 Limpieza con plasma de argón

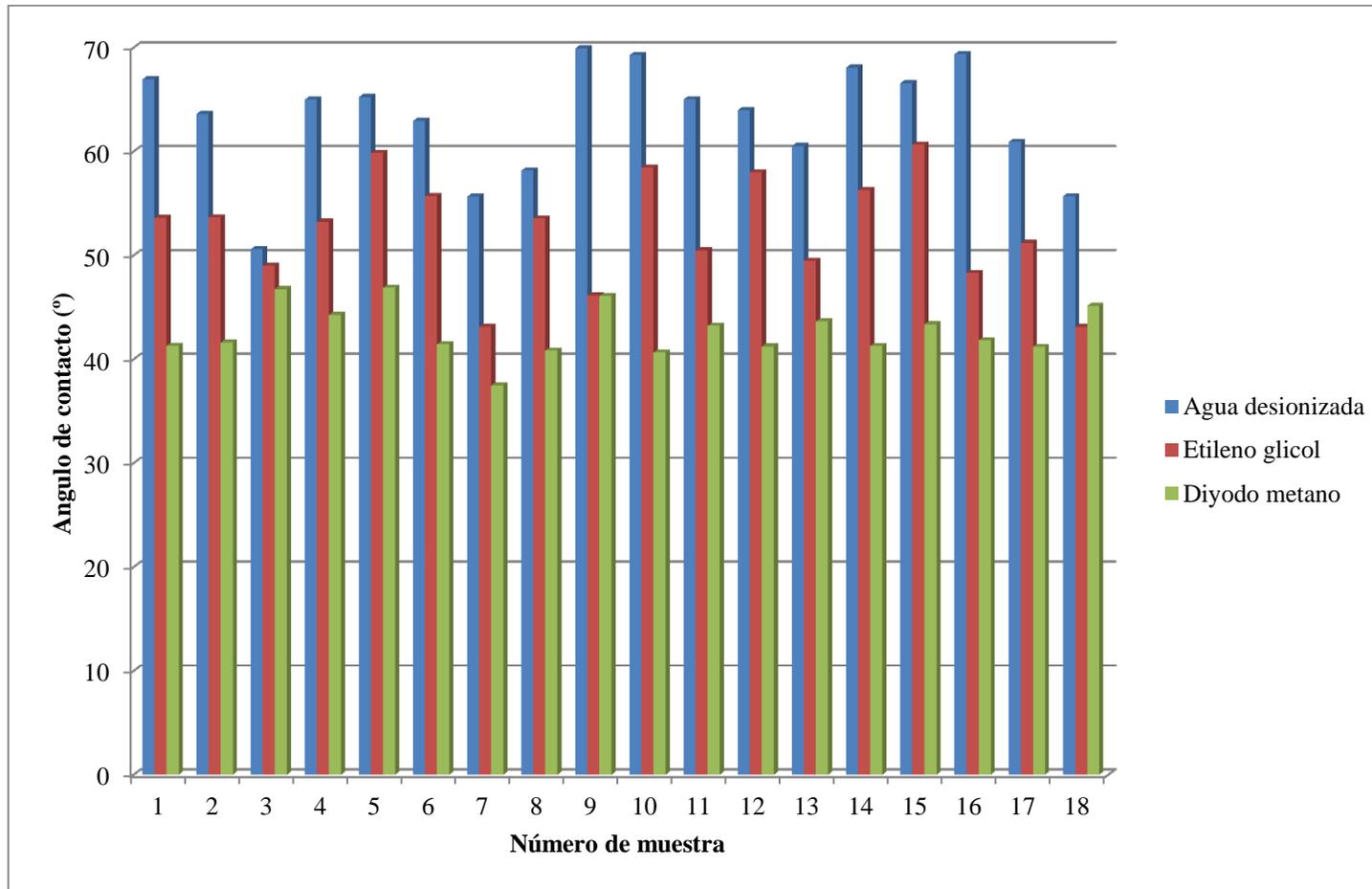
4.1.1.1.1 Antes de la limpieza con plasma de argón

Tabla 4. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de argón

No.	Angulo de contacto (°)		
	Agua desionizada	Etileno glicol	Diyodo metano
1	66,95	53,61	41,30
2	63,63	53,66	41,61
3	50,60	49,00	46,75
4	65,00	53,24	44,27
5	65,25	59,86	46,88
6	62,95	55,71	41,45
7	55,66	43,12	37,48
8	58,16	53,55	40,85
9	69,94	46,14	46,10
10	69,28	58,46	40,65
11	65,02	50,48	43,22
12	63,98	57,98	41,24
13	60,53	49,48	43,65
14	68,08	56,28	41,28
15	66,57	60,66	43,37
16	69,37	48,32	41,83
17	60,93	51,19	41,20
18	55,69	43,11	45,14

Fuente: La Autora

Figura 25. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de argón



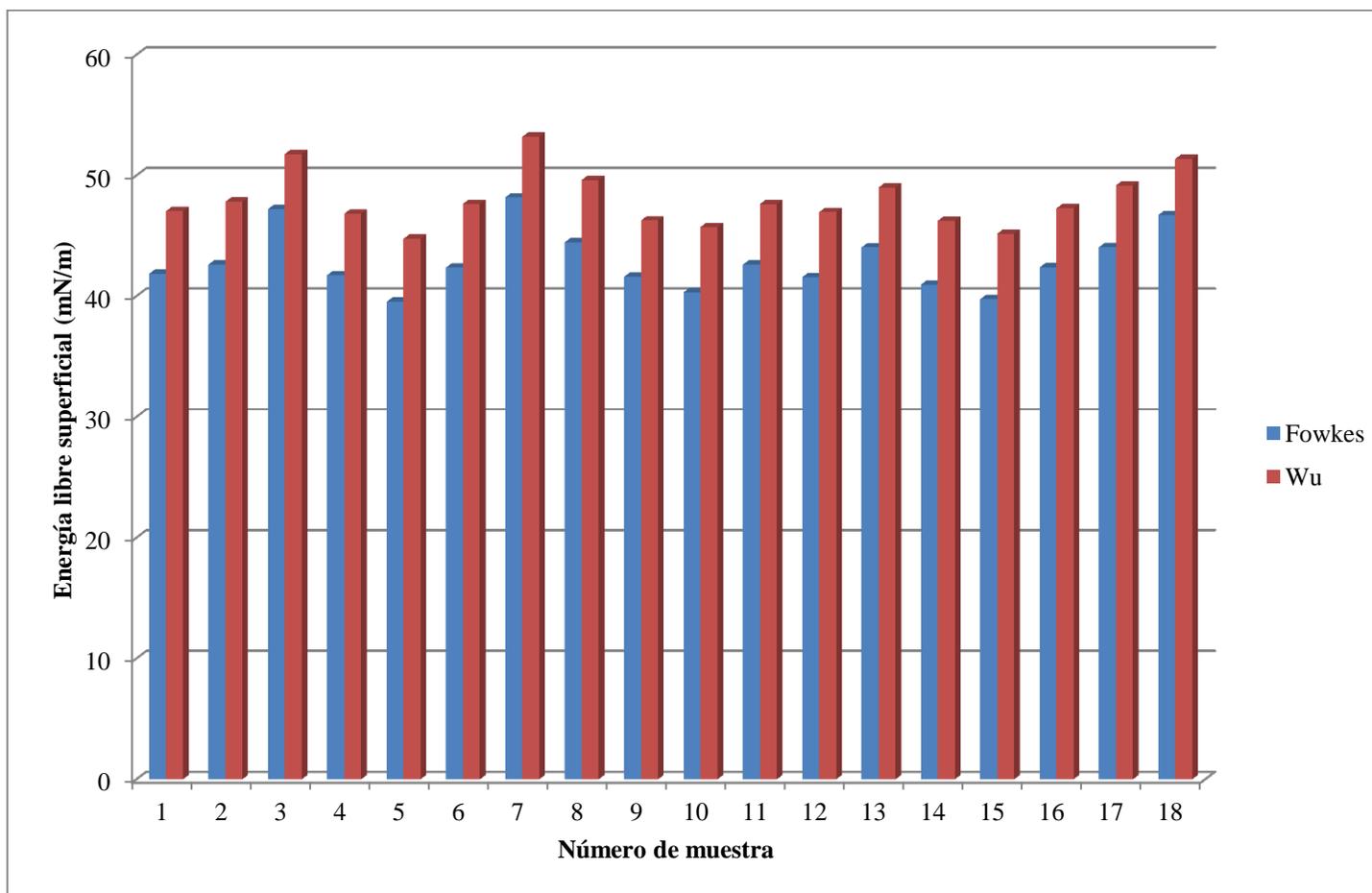
Fuente: La autora

Tabla 5. Medida de la energía libre superficial antes de la limpieza con plasma de argón

No.	Energía de superficie (mN/m)	
	Fowkes	Wu
1	41,85	47,05
2	42,62	47,83
3	47,21	51,78
4	41,74	46,83
5	39,54	44,76
6	42,37	47,65
7	48,19	53,21
8	44,46	49,63
9	41,61	46,28
10	40,32	45,73
11	42,61	47,63
12	41,58	46,97
13	44,05	49,01
14	40,96	46,26
15	39,76	45,18
16	42,39	47,29
17	44,06	49,18
18	46,73	51,38

Fuente: La Autora

Figura 26. Medida de la energía libre superficial antes de limpieza con plasma de argón



Fuente: La autora

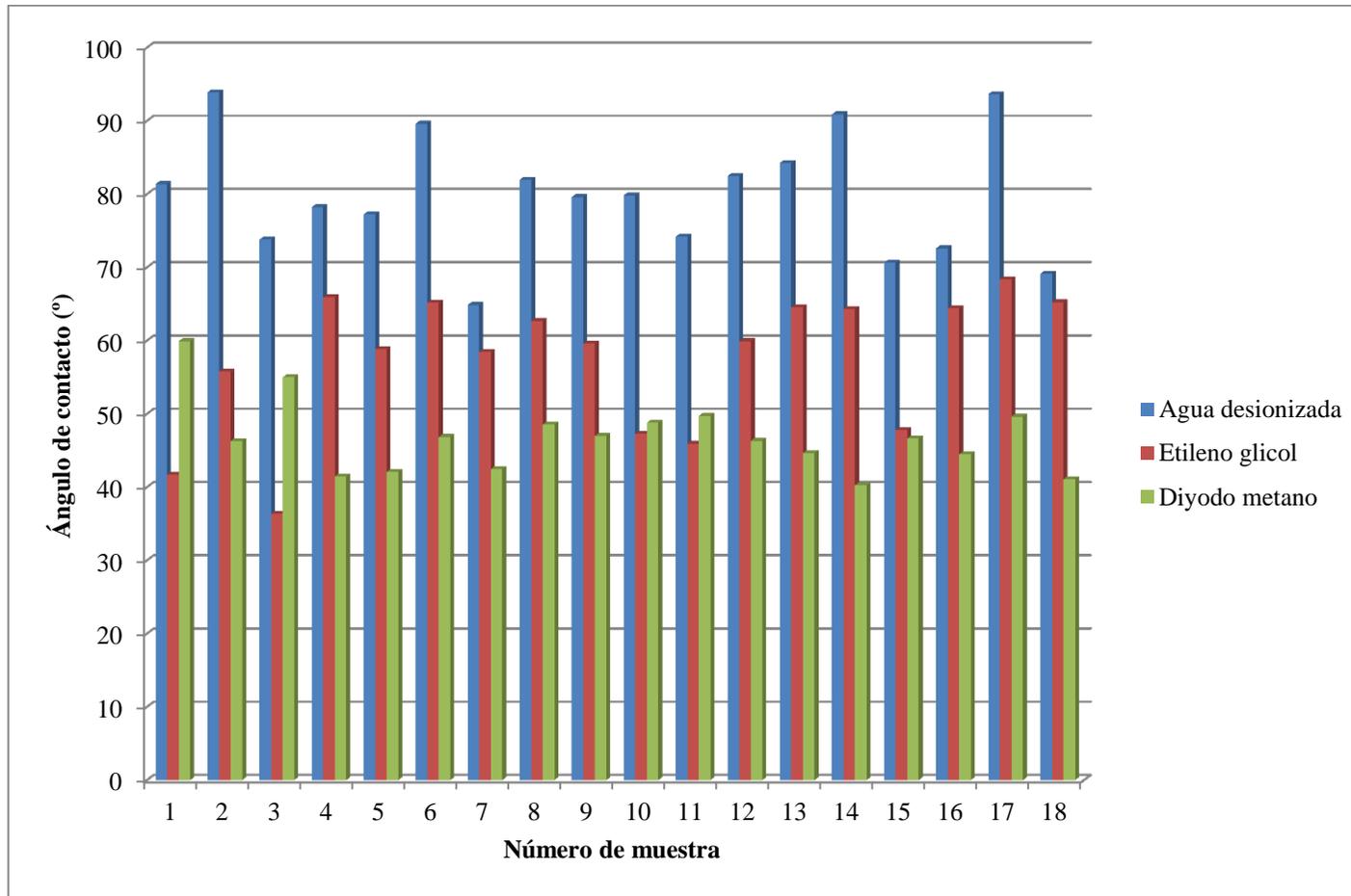
4.1.1.2 Después de la limpieza con plasma de argón

Tabla 6. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de argón

No.	Angulo de contacto (°)		
	Agua desionizada	Etileno glicol	Diyodo metano
1	81,38	41,67	59,92
2	93,91	55,78	46,30
3	73,80	36,37	55,00
4	78,22	65,91	41,46
5	77,23	58,85	42,08
6	89,62	65,18	46,84
7	64,87	58,44	42,46
8	81,97	62,70	48,55
9	79,60	59,62	46,98
10	79,84	47,28	48,78
11	74,19	45,93	49,74
12	82,49	59,92	46,33
13	84,26	64,54	44,66
14	90,90	64,32	40,26
15	70,62	47,77	46,63
16	72,61	64,41	44,49
17	93,66	68,38	49,63
18	69,14	65,24	41,09

Fuente: La Autora

Figura 27. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de argón



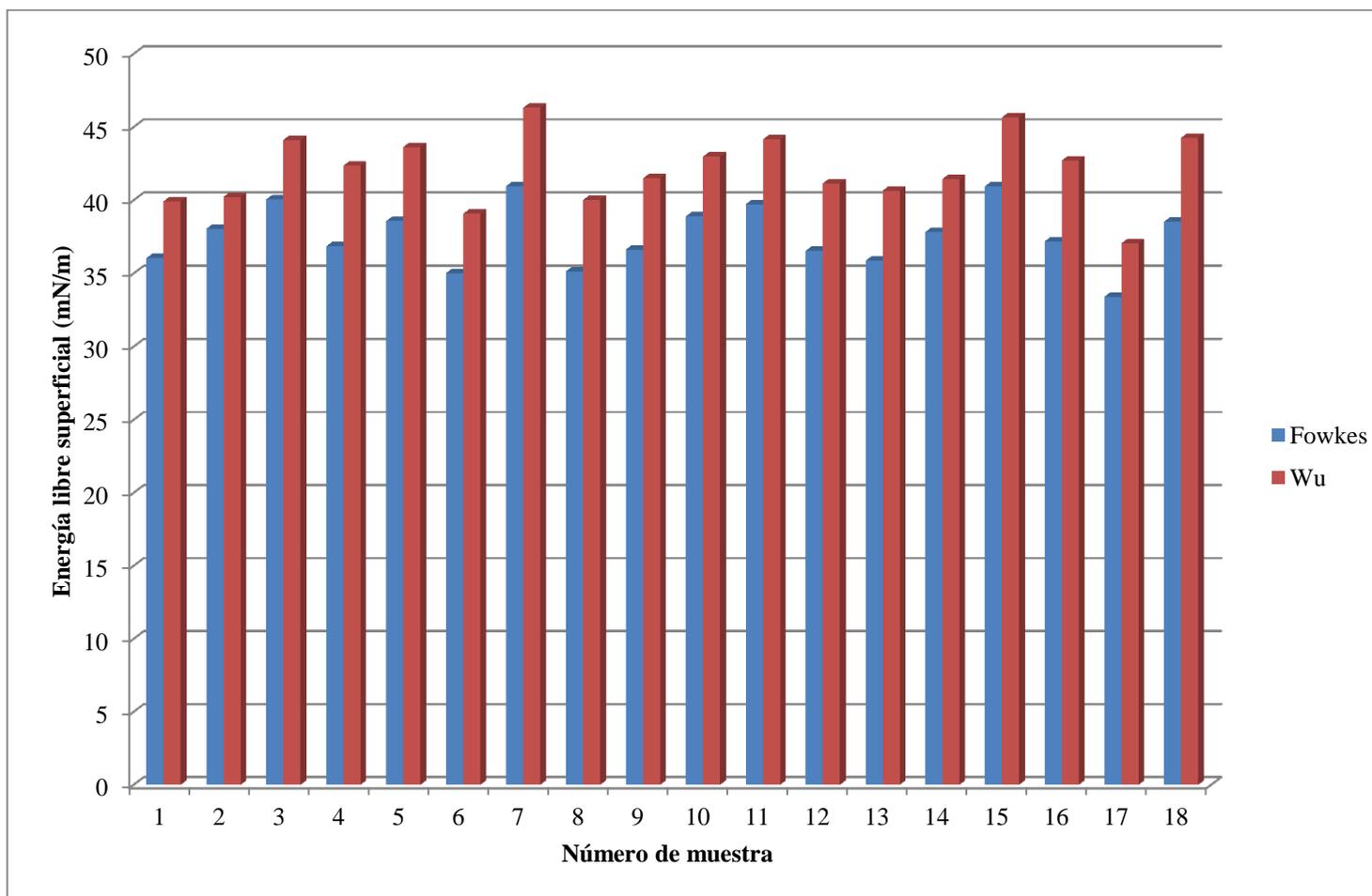
Fuente: La autora

Tabla 7. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de argón

No.	Energía de superficie (mN/m)	
	Fowkes	Wu
1	36,05	39,93
2	38,05	40,23
3	40,06	44,13
4	36,85	42,36
5	38,58	43,64
6	35,03	39,08
7	40,96	46,32
8	35,15	40,02
9	36,64	41,50
10	38,90	42,98
11	39,73	44,16
12	36,55	41,16
13	35,87	40,66
14	37,83	41,45
15	40,96	45,67
16	37,19	42,72
17	33,41	37,06
18	38,54	44,27

Fuente: La Autora

Figura 28. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de argón



Fuente: La autora

4.1.1.2 Limpieza con plasma de oxígeno

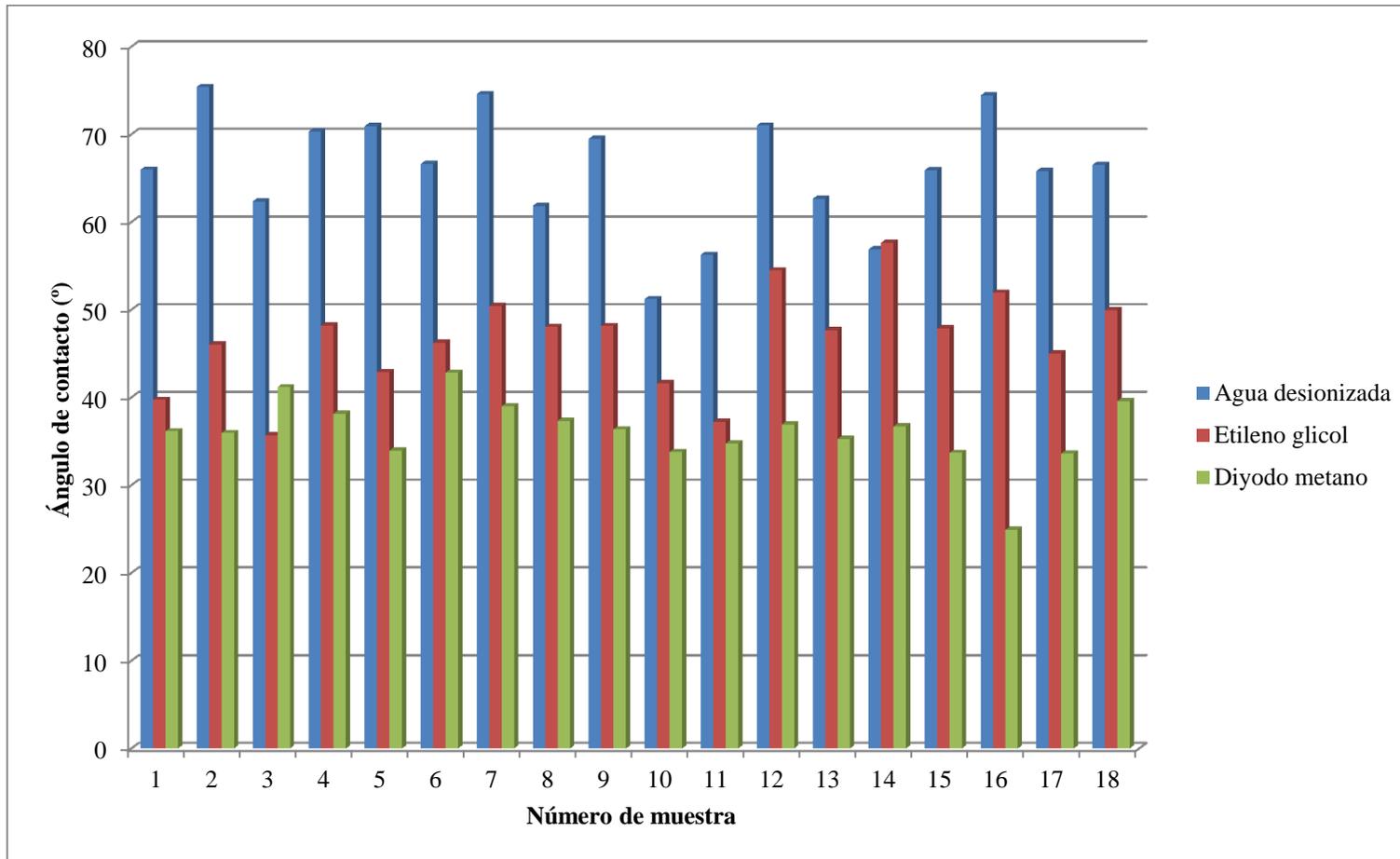
4.1.1.2.1 Antes de la limpieza con plasma de oxígeno

Tabla 8. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de oxígeno

No.	Angulo de contacto (°)		
	Agua desionizada	Etileno glicol	Diyodo metano
1	65,98	39,74	36,15
2	75,41	46,05	35,95
3	62,35	35,68	41,18
4	70,33	48,19	38,15
5	70,95	42,90	33,96
6	66,63	46,24	42,83
7	74,59	50,43	39,00
8	61,85	48,06	37,34
9	69,50	48,15	36,37
10	51,23	41,64	33,79
11	56,26	37,23	34,75
12	71,01	54,49	36,91
13	62,66	47,68	35,27
14	56,90	57,65	36,70
15	65,91	47,88	33,69
16	74,43	51,95	24,92
17	65,83	45,02	33,61
18	66,52	49,96	39,59

Fuente: La Autora

Figura 29. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de oxígeno



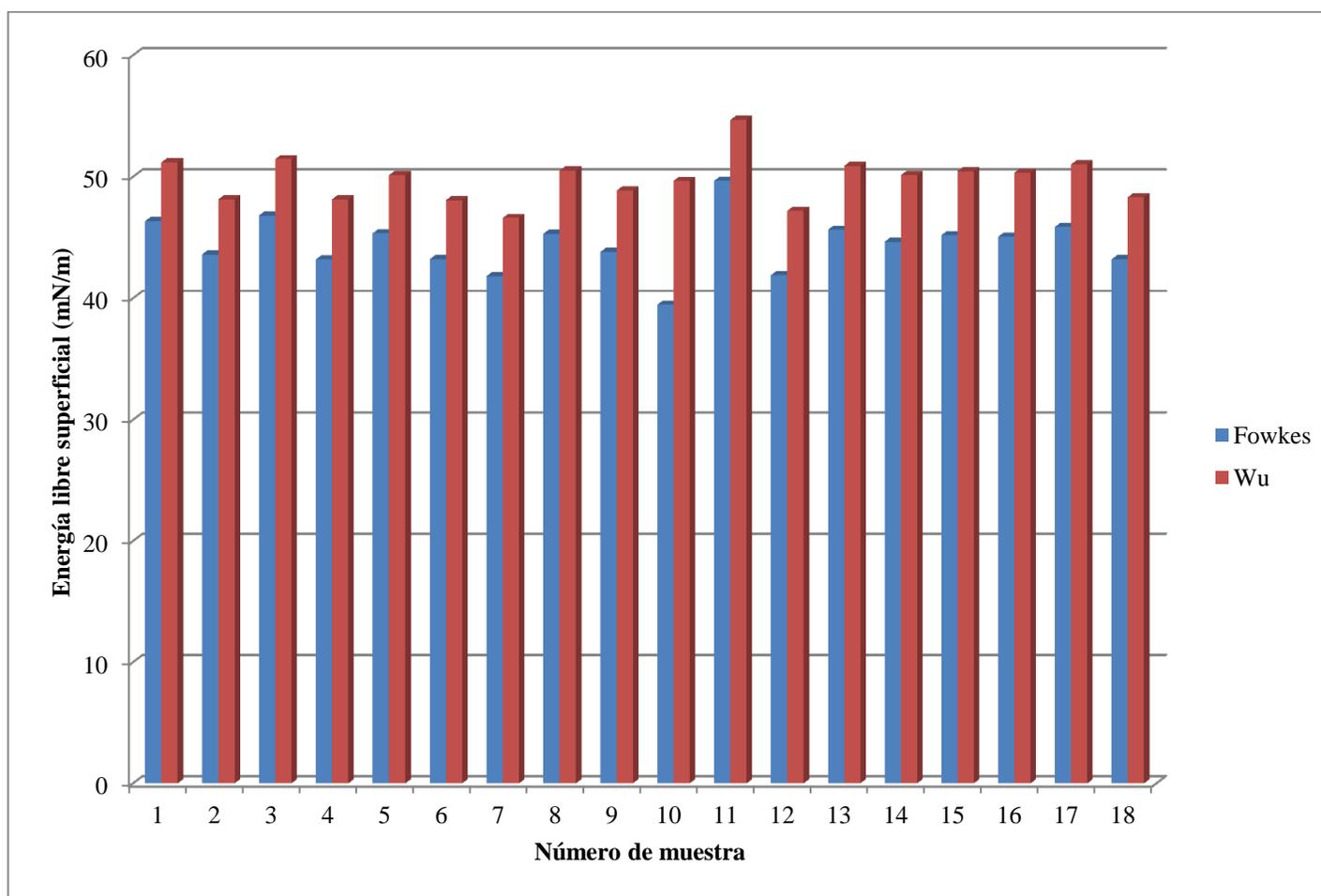
Fuente: La autora

Tabla 9. Medida de la energía superficial antes de la limpieza con plasma de oxígeno

No.	Energía de superficie (mN/m)	
	Fowkes	Wu
1	46,35	51,19
2	43,61	48,14
3	46,81	51,45
4	43,20	48,15
5	45,35	50,13
6	43,21	48,07
7	41,82	46,61
8	45,32	50,51
9	43,81	48,86
10	39,47	49,66
11	49,67	54,68
12	41,91	47,20
13	45,64	50,89
14	44,65	50,13
15	45,19	50,46
16	45,06	50,33
17	45,87	51,02
18	43,21	48,32

Fuente: La Autora

Figura 30. Medida de la energía libre superficial antes de la limpieza con plasma de oxígeno



Fuente: La autora

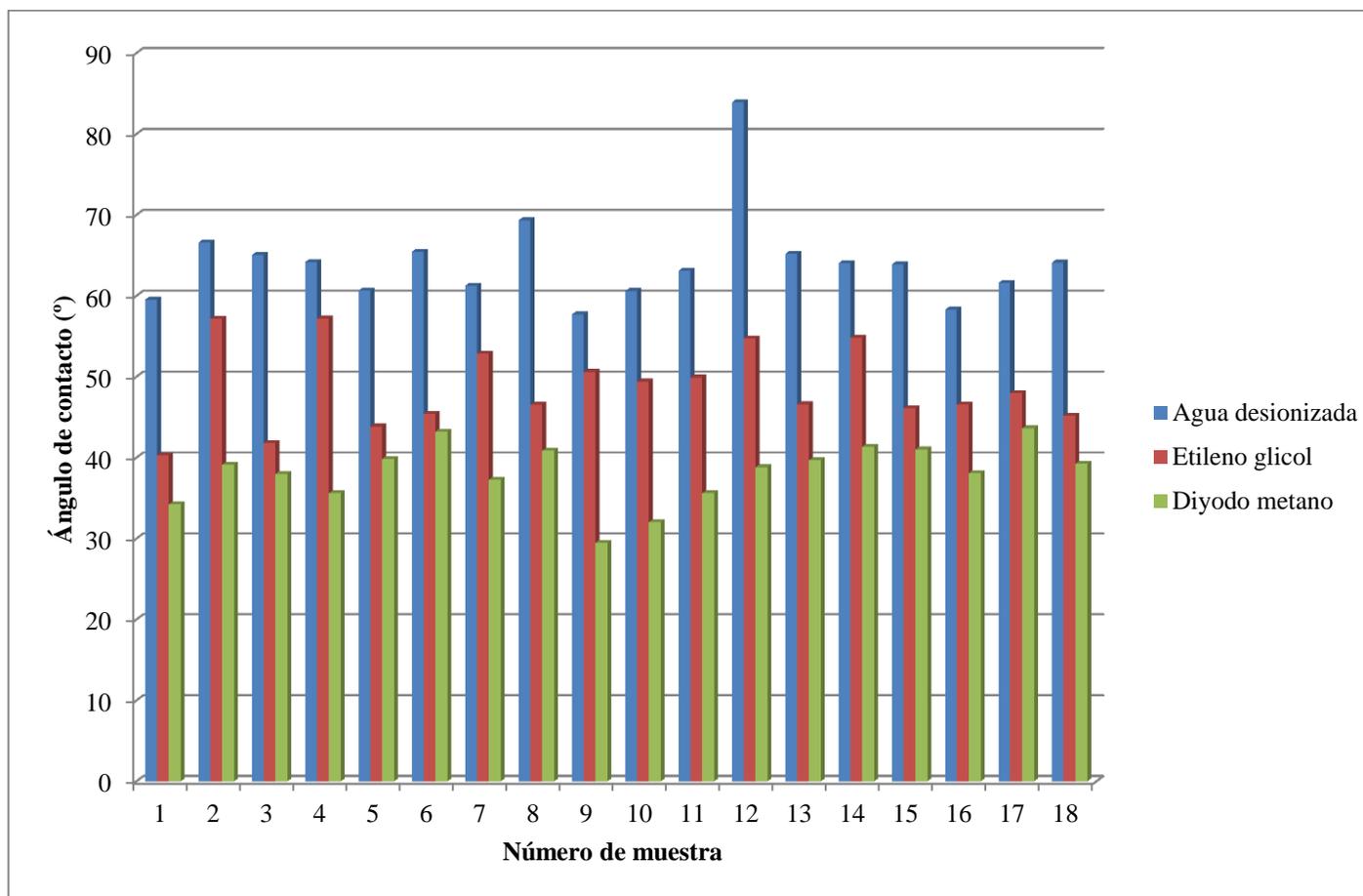
4.1.1.2.2 Después de la limpieza con plasma de oxígeno

Tabla 10. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de oxígeno

No.	Angulo de contacto (°)		
	Agua desionizada	Etileno glicol	Diyodo metano
1	59,54	40,31	34,23
2	66,59	57,19	39,13
3	65,05	41,81	38,01
4	64,19	57,21	35,61
5	60,64	43,86	39,85
6	65,46	45,42	43,23
7	61,27	52,87	37,29
8	69,35	46,55	40,87
9	57,71	50,60	29,49
10	60,61	49,43	32,04
11	63,11	49,91	35,61
12	83,93	54,74	38,84
13	65,20	46,63	39,69
14	64,05	54,81	41,36
15	63,89	46,12	41,04
16	58,30	46,59	38,10
17	61,61	48,00	43,63
18	64,11	45,20	39,24

Fuente: La Autora

Figura 31. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de oxígeno



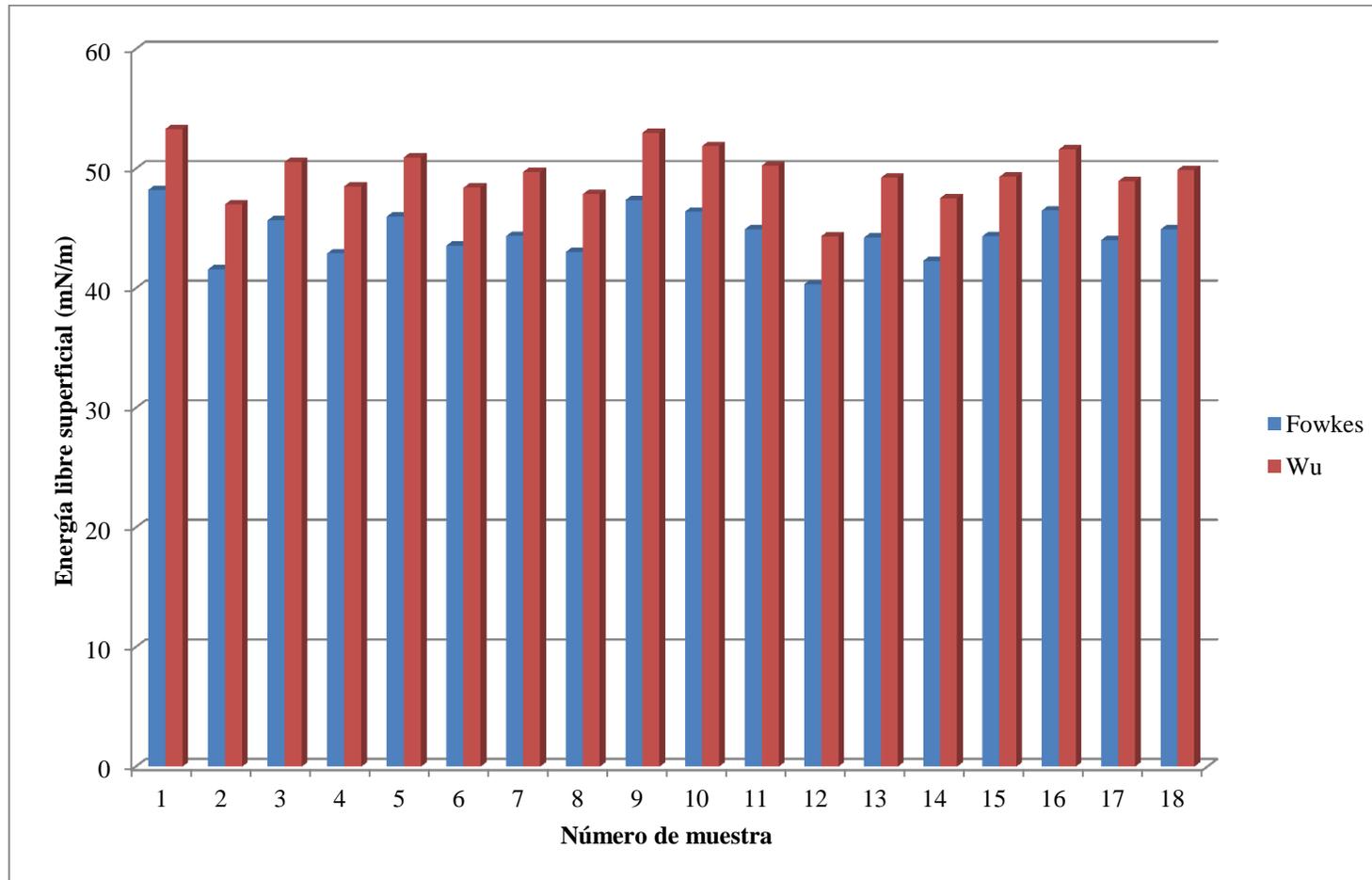
Fuente: La autora

Tabla 11. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de oxígeno

No.	Energía de superficie (mN/m)	
	Fowkes	Wu
1	48,24	53,33
2	41,59	47,03
3	45,69	50,58
4	42,93	48,54
5	46,02	50,97
6	43,59	48,42
7	44,38	49,74
8	43,04	47,88
9	47,38	53,02
10	46,42	51,90
11	44,94	50,26
12	40,34	44,36
13	44,24	49,25
14	42,30	47,55
15	44,37	49,33
16	46,51	51,61
17	44,04	48,96
18	44,93	49,91

Fuente: La Autora

Figura 32. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de oxígeno

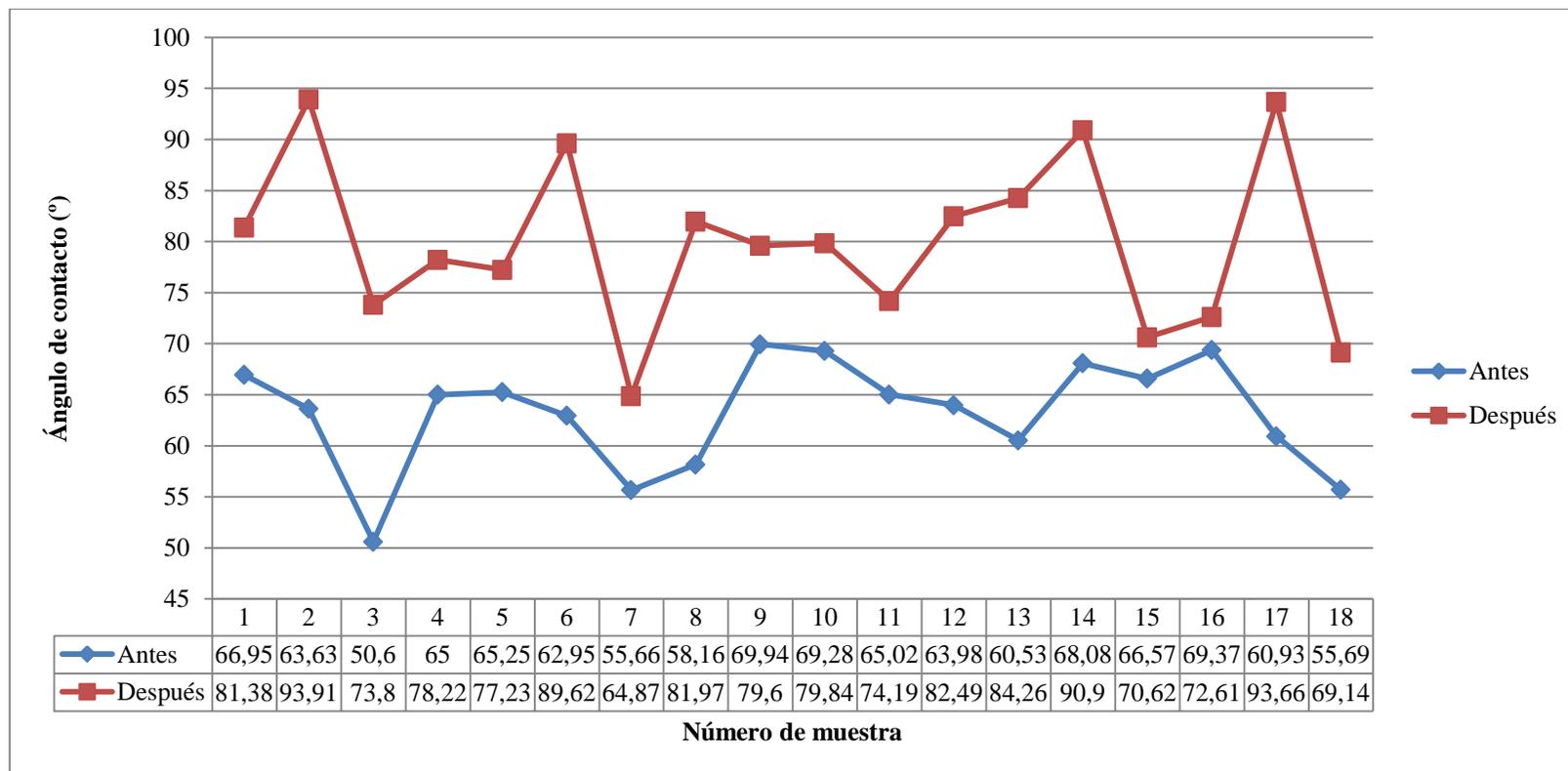


Fuente: La autora

4.1.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

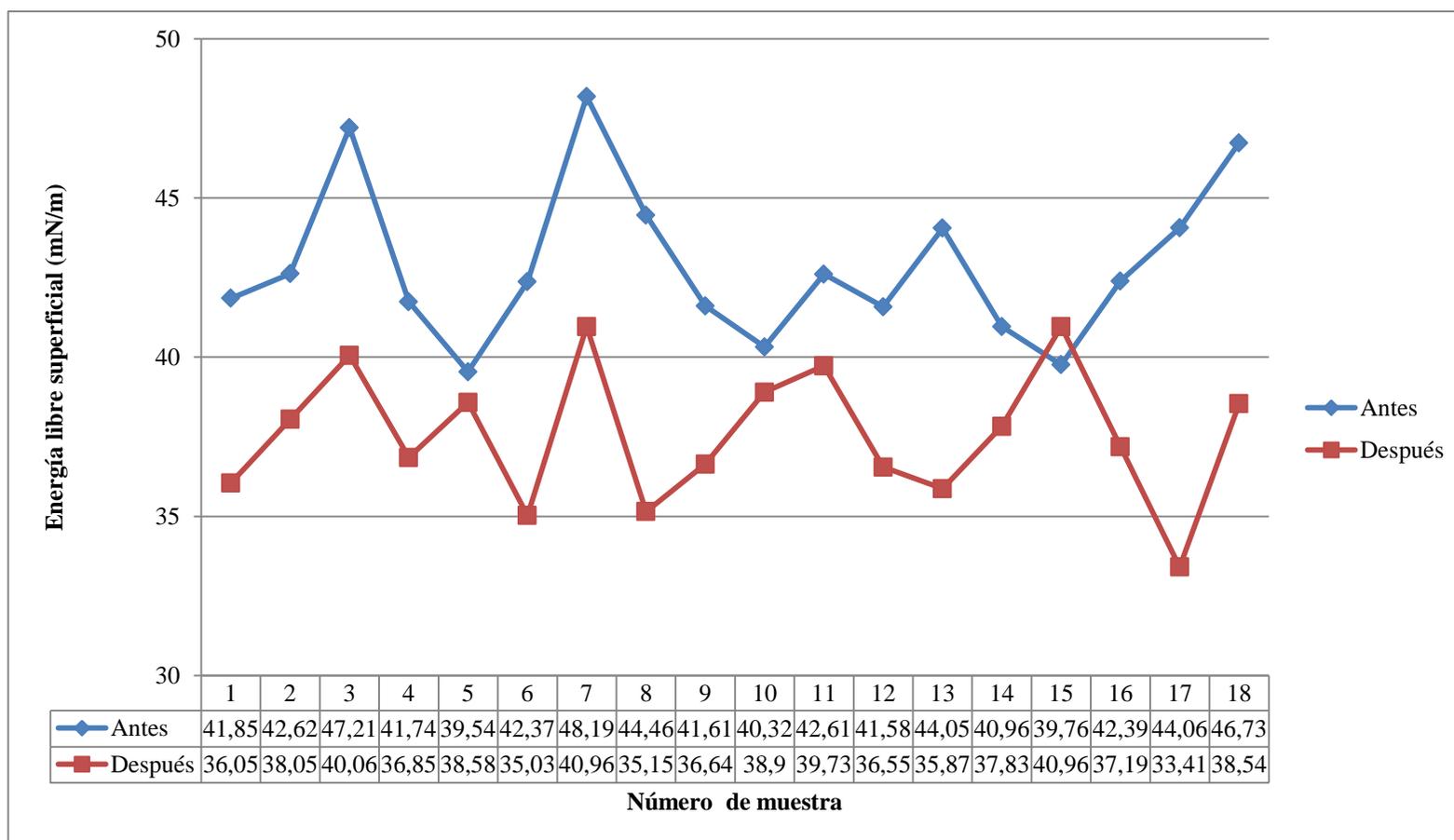
4.1.2.1 Limpieza con plasma de argón

Figura 33. Comparación de los ángulos de contacto con agua desionizada antes y después de la limpieza con plasma de argón



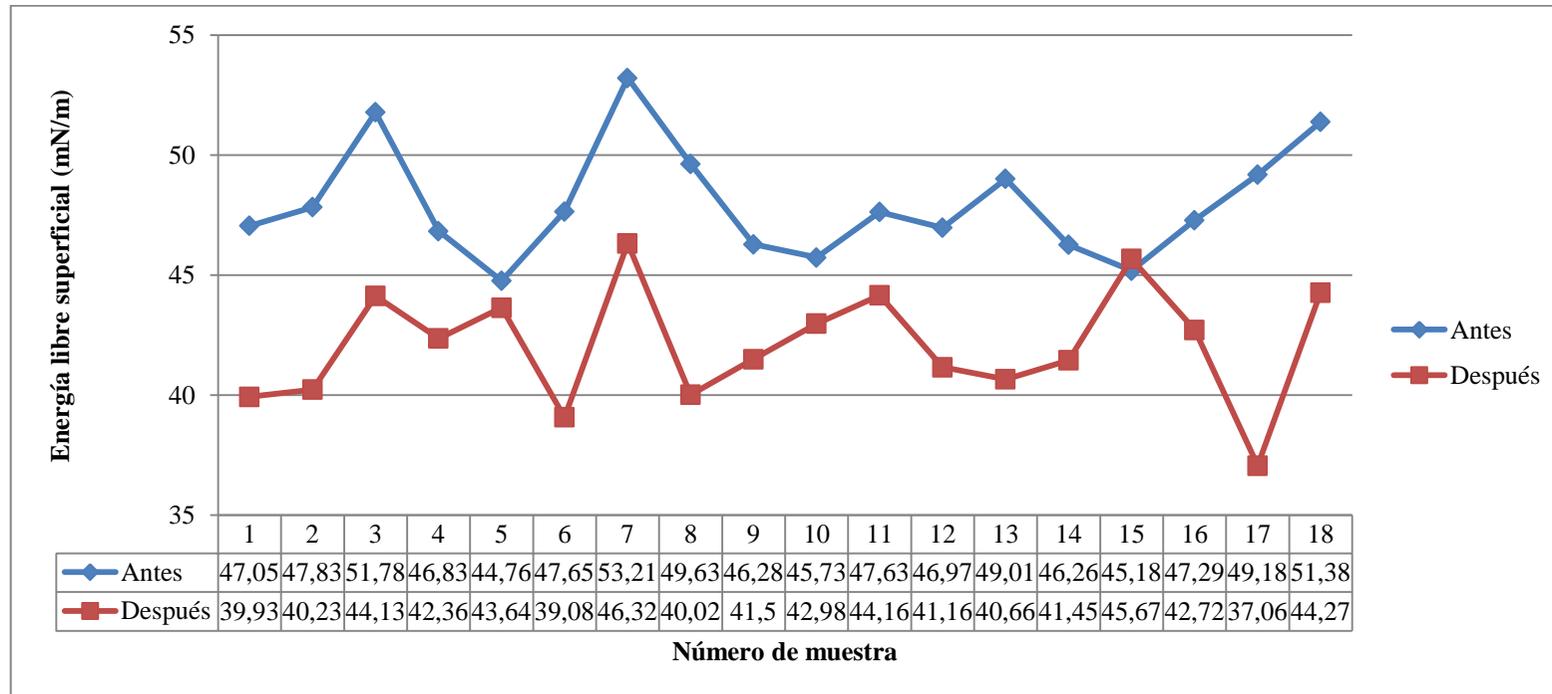
Fuente: La autora

Figura 34. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de argón mediante el enfoque de Fowkes



Fuente: La autora

Figura 35. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de argón mediante el enfoque de Wu

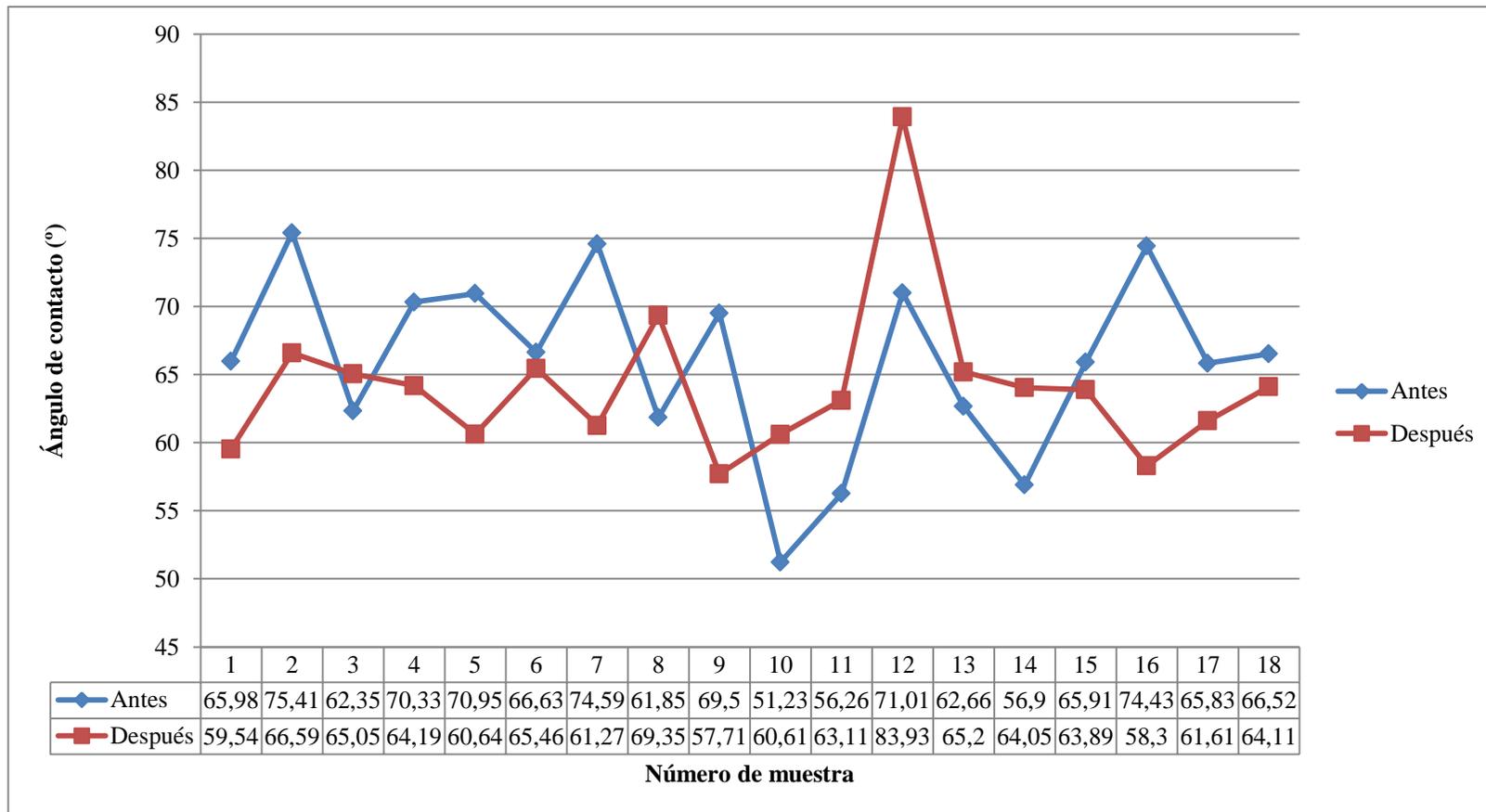


Fuente: La autora

Interpretación: El incremento en el valor del ángulo de contacto medido con agua desionizada después de que las muestras han sido limpiadas con un plasma de argón, nos indica que el argón genera una característica hidrófoba en la superficie, lo cual se confirma mediante los valores bajos de la energía libre superficial obtenidos después de realizar los cálculos tanto con el enfoque de Fowkes, como con el enfoque de Wu.

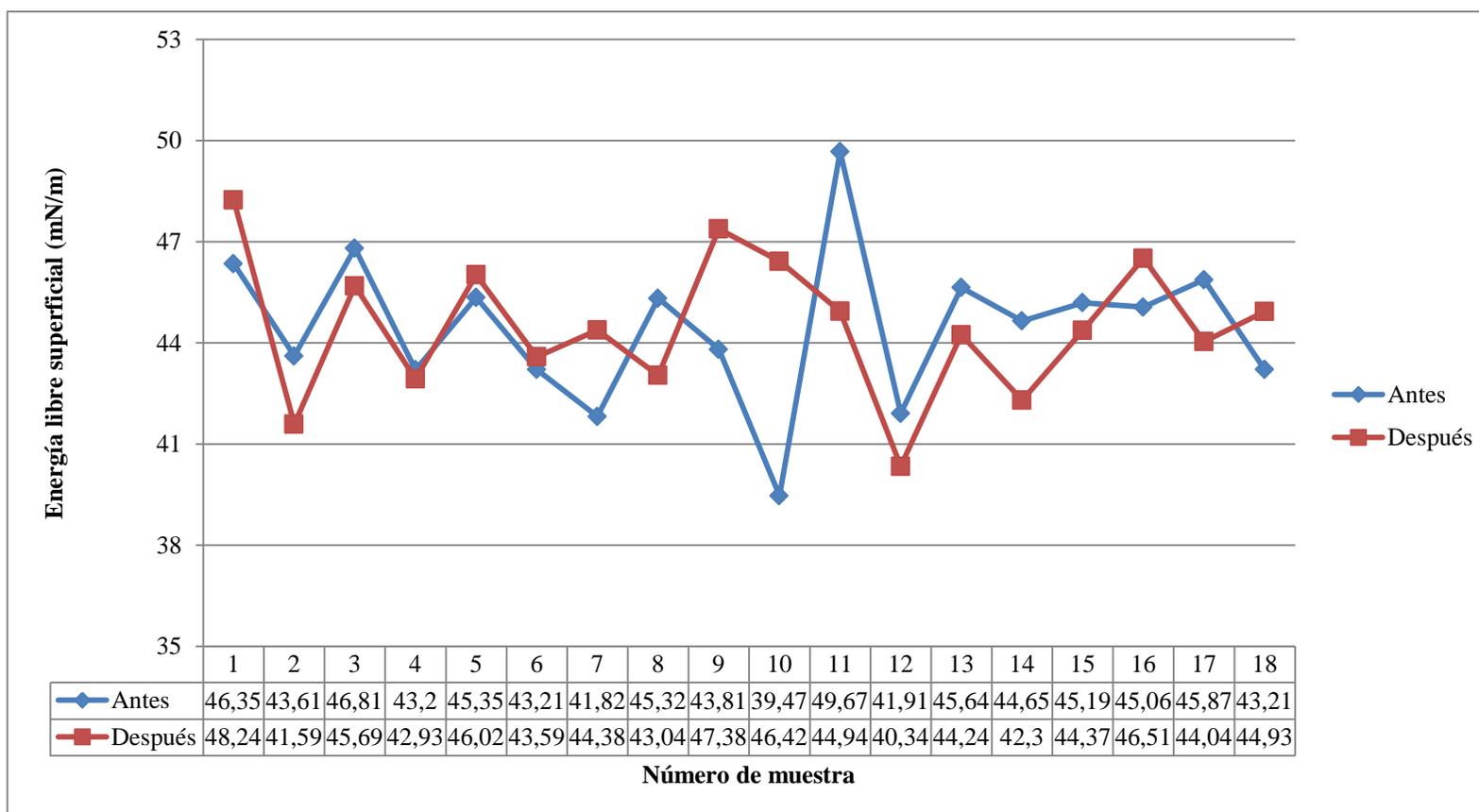
4.1.2.2 Limpieza con plasma de oxígeno

Figura 36. Comparación de los ángulos de contacto con agua desionizada antes y después de la limpieza con plasma de oxígeno



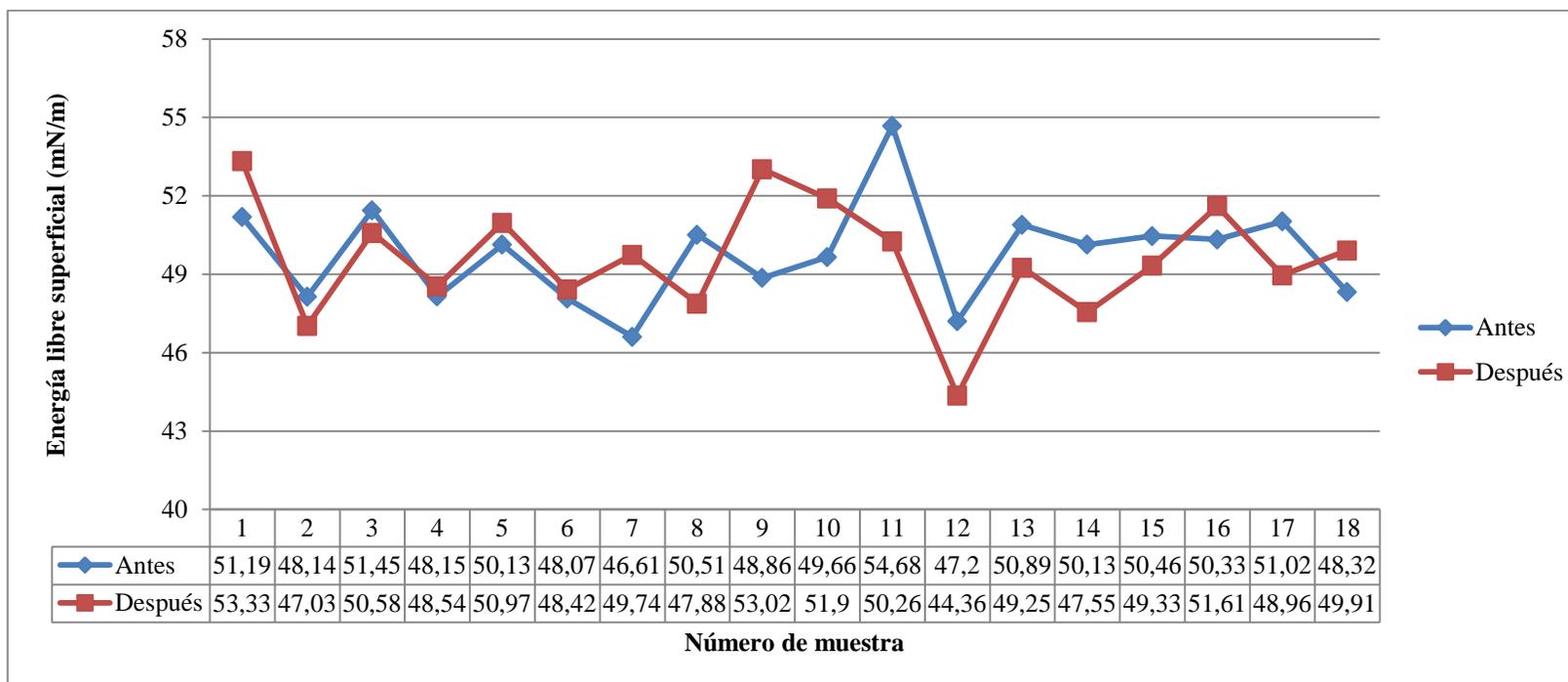
Fuente: La autora

Figura 37. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de oxígeno mediante el enfoque de Fowkes



Fuente: La autora

Figura 38. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de oxígeno mediante el enfoque de Wu



Fuente: La autora

Interpretación: A través de la medición del ángulo de contacto con agua desionizada y el cálculo de la energía libre superficial a través de las teorías de Wu y Fowkes, se puede apreciar una limpieza de la superficie de la chapa metálica, teniendo en el mejor de los casos (experimento 7) 13,32° de disminución del ángulo de contacto con agua desionizada y un aumento de 2,56mN/m en la energía de superficie según el enfoque de Fowkes y de 3,13mN/m en la energía de superficie según el enfoque de Wu.

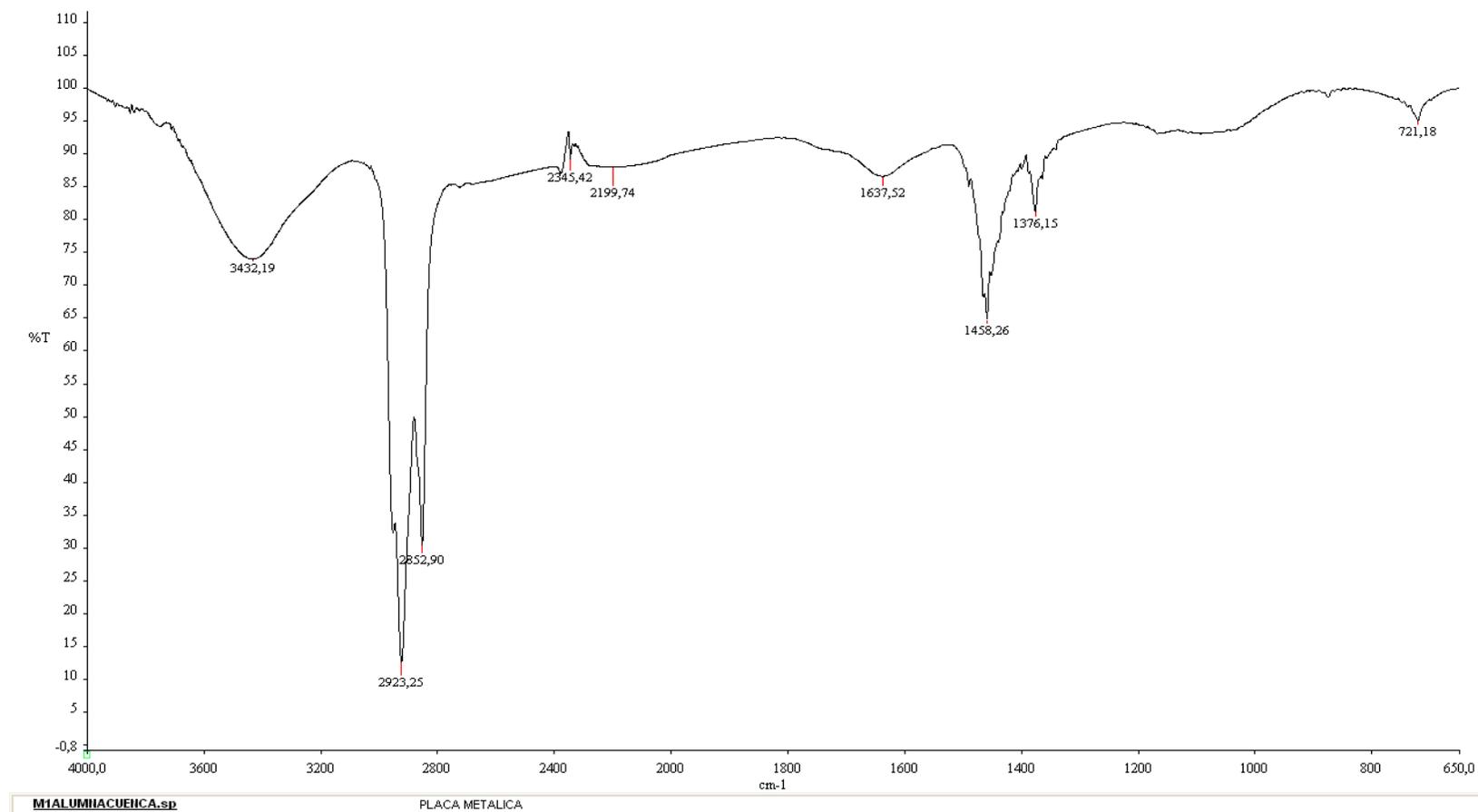
De los 36 experimentos realizados en esta primera parte (limpieza con plasmas de argón y de oxígeno), el menor ángulo de contacto medido con agua desionizada se obtuvo con el experimento 7 (0,3 mbar de presión, 10W de potencia y 0,5min de tiempo) de la limpieza con plasma de oxígeno; por lo tanto, este experimento fue replicado para realizar los análisis de FTIR y cromatografía de gases.

Los análisis de FTIR se realizaron en el laboratorio del Centro de Investigación y Valoración de la Biodiversidad (CIVABI) de la Universidad Politécnica Salesiana, Sede Quito; mientras que, las cromatografías fueron realizadas en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Cuenca.

Los resultados se reportan a continuación:

4.1.2.3 FTIR

Figura 39. Resultado del FTIR antes de la limpieza con plasma



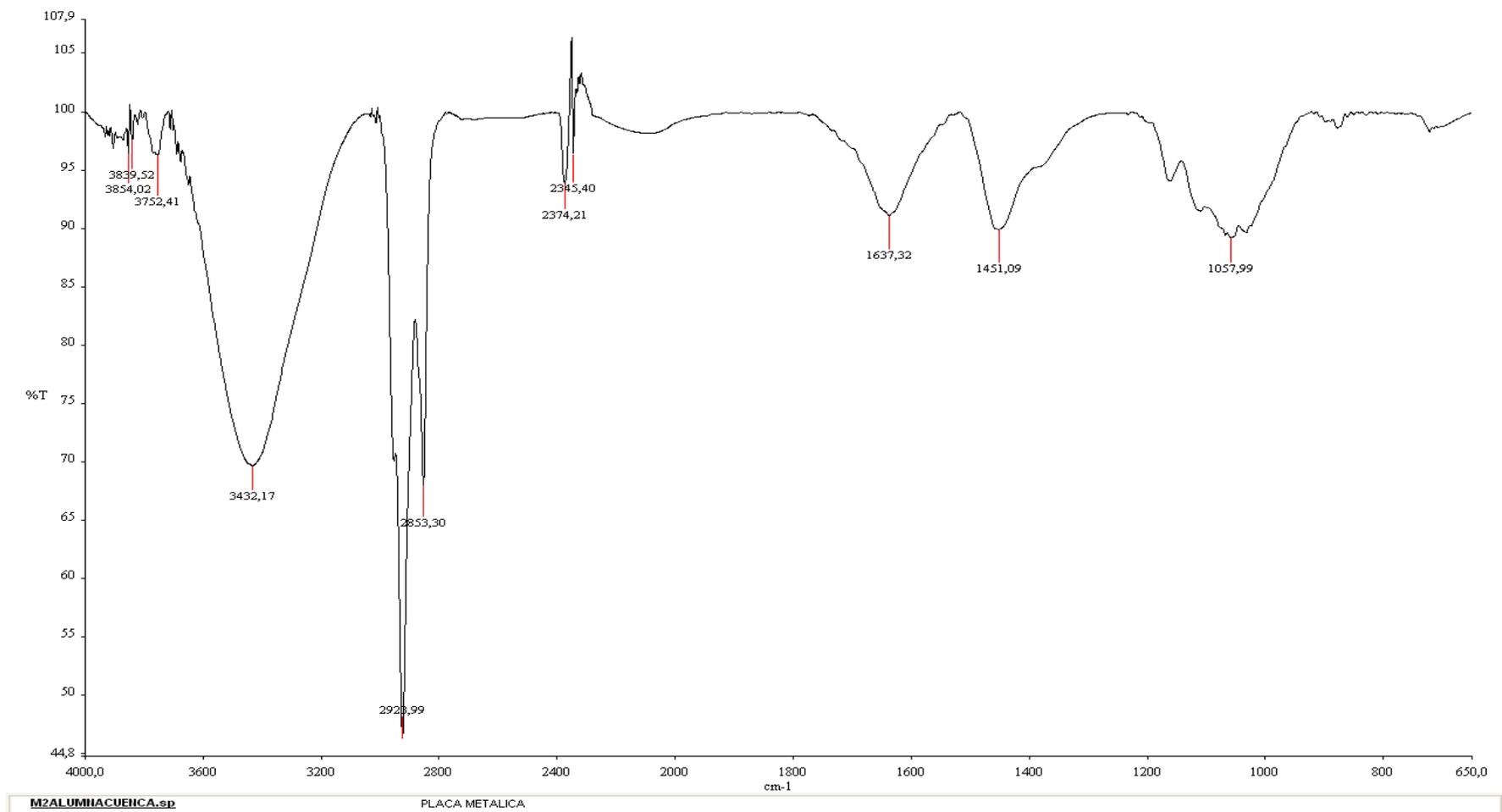
Fuente: La autora

Tabla 12. Relación entre la región del espectro infrarrojo y el grupo funcional

Picos de la muestra	Grupo funcional al que pertenece
3432,19	-OH (alcohol)
2923,25	-CH ₃ , -CH ₂ - (alcano)
2852,90	-CH ₃ , -CH ₂ - (alcano)
2345,42	C=C (alqueno)
2199,74	-C≡C- (alquino)
1637,52	C≡C (alquino)
1458,26	Estos dos picos son característicos del CH ₃ (alcano)
1376,15	
721,18	Aromático

Fuente: La autora

Figura 40. Resultado del FTIR después de la limpieza con plasma



Fuente: La autora

Tabla 13. Relación entre la región del espectro infrarrojo y el grupo funcional

Picos de la muestra	Grupo funcional al que pertenece
3432,17	-OH (alcohol)
2923,99	-CH ₃ , -CH ₂ - (alcano)
2853,30	-CH ₃ , -CH ₂ - (alcano)
2374,21	C=C (alqueno)
2345,40	C=C (alqueno)
1637,32	C = O (oxidación del alqueno)
1451,09	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ (alcano)
1057,99	-CH ₂ -OH (alcohol primario)

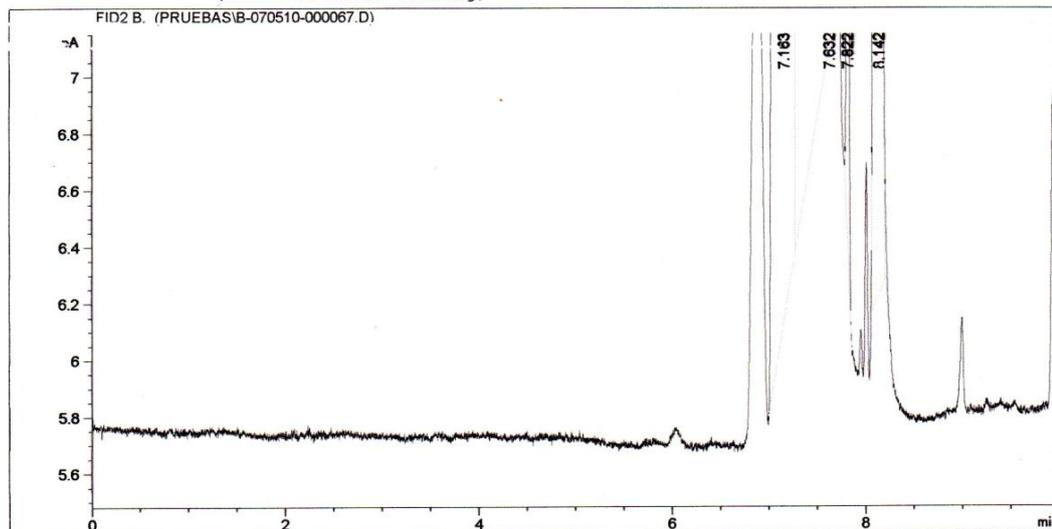
Fuente: La autora

Interpretación: La oxidación del alqueno (pico 1637,32) nos indica que se está produciendo la limpieza con el plasma de oxígeno. Puesto que el mecanismo químico de limpieza con este gas consiste en combinarse con los carbonos e hidrógenos de los hidrocarburos para formar monóxido de carbono, dióxido de carbono y vapor de agua; los mismos que luego son eliminados de la cámara a través de la bomba de vacío. También se puede observar que los grupos alquinos se han degradado en alquenos y que se han eliminado los compuestos aromáticos (pico 721,18) y uno de los alcanos (pico 1376,15).

4.1.2.4 Cromatografía de gases

Figura 41. Resultado de la cromatografía antes de la limpieza con plasma

Acq. Operator : MVC
Acq. Instrument : UC AGILENT6890
Injection Date : 1/26/2011 1:16:58 PM
Location : Vial 2
Inj : 1
Inj Volume : Manually
Acq. Method : C:\CHEM32\1\METHODS\MVC1.M
Last changed : 1/26/2011 12:34:34 PM by MVC
(modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\MVC1.M
Last changed : 1/26/2011 1:27:14 PM by MVC
(modified after loading)



Area Percent Report

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID2 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	7.163	BV	0.1339	1435.46570	152.42624	0.30864
2	7.632	VB S	0.1267	4.61132e5	4.49319e4	99.14908
3	7.822	BB	0.0231	5.36584	3.65235	0.00115
4	8.142	BB	0.0295	2516.72046	1306.50281	0.54113

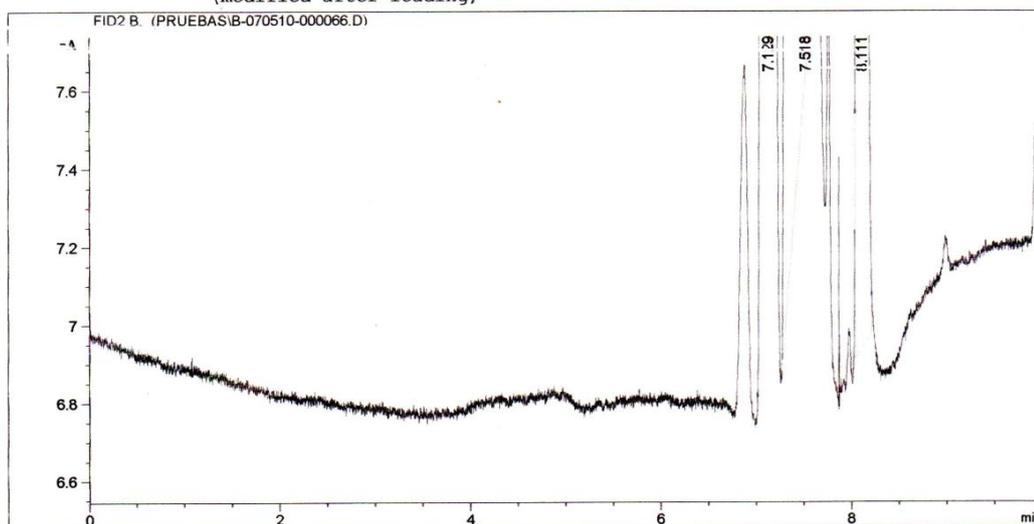
Fuente: La autora

Figura 42. Resultado de la cromatografía después de la limpieza con plasma

```

Acq. Operator   : MVC
Acq. Instrument : UC AGILENT6890
Injection Date  : 1/26/2011 12:24:14 PM
Location       : Vial 2
Inj            : 1
Inj Volume     : Manually

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\MVC1.M
Last changed   : 1/26/2011 12:17:35 PM by MVC
                (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\MVC1.M
Last changed   : 1/26/2011 12:34:30 PM by MVC
                (modified after loading)
    
```



=====
 Area Percent Report
 =====

```

Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID2 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	7.129	BV	0.0973	466.28842	80.77297	0.30381
2	7.518	VB S	0.0787	1.52167e5	2.47764e4	99.14471
3	8.111	BB	0.0434	846.41119	295.90854	0.55148

Fuente: La autora

Interpretación: Se puede observar una clara diferencia en los valores de las áreas totales entre los dos cromatogramas. Es así que en el cromatograma de la muestra antes de la limpieza, el área total es $4,6508 \times 10^5$; mientras que, en el cromatograma después de la limpieza el área total es de $1,5347 \times 10^5$. Esto nos indica que el plasma de oxígeno ha removido un 67% del contaminante. En los dos casos se inyectaron las mismas cantidades de la muestra; por lo que, estos resultados no se pueden atribuir a procesos de incremento de tamaño de las muestras inyectadas.

4.2 OPTIMIZACIÓN

La acción del plasma se ve limitada solo a unas cuantas micras de la superficie, además no es efectivo en la remoción de polvos y sales de naturaleza inorgánica, por lo que se hace necesaria una limpieza química previa para mejorar los resultados de la limpieza con plasma^{77,78}. Es por eso que para la optimización se limpió previamente la superficie utilizando disolvente según el procedimiento descrito en el punto 3.2.3 denominado procedimientos experimentales.

4.2.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las mediciones que se obtuvieron luego de realizar los procedimientos experimentales de la parte de optimización se encuentran resumidas en las tablas que se encuentran a continuación:

⁷⁷ BELKIND, A., *et al*, Art. Cit.,: 19

⁷⁸ KRÜGER, P., KNES, R., FRIEDRICH, J., “Surface cleaning by plasma-enhanced desorption of contaminants (PEDC)”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 12, (1999): 240-244

4.2.1.1 Limpieza con plasma de argón

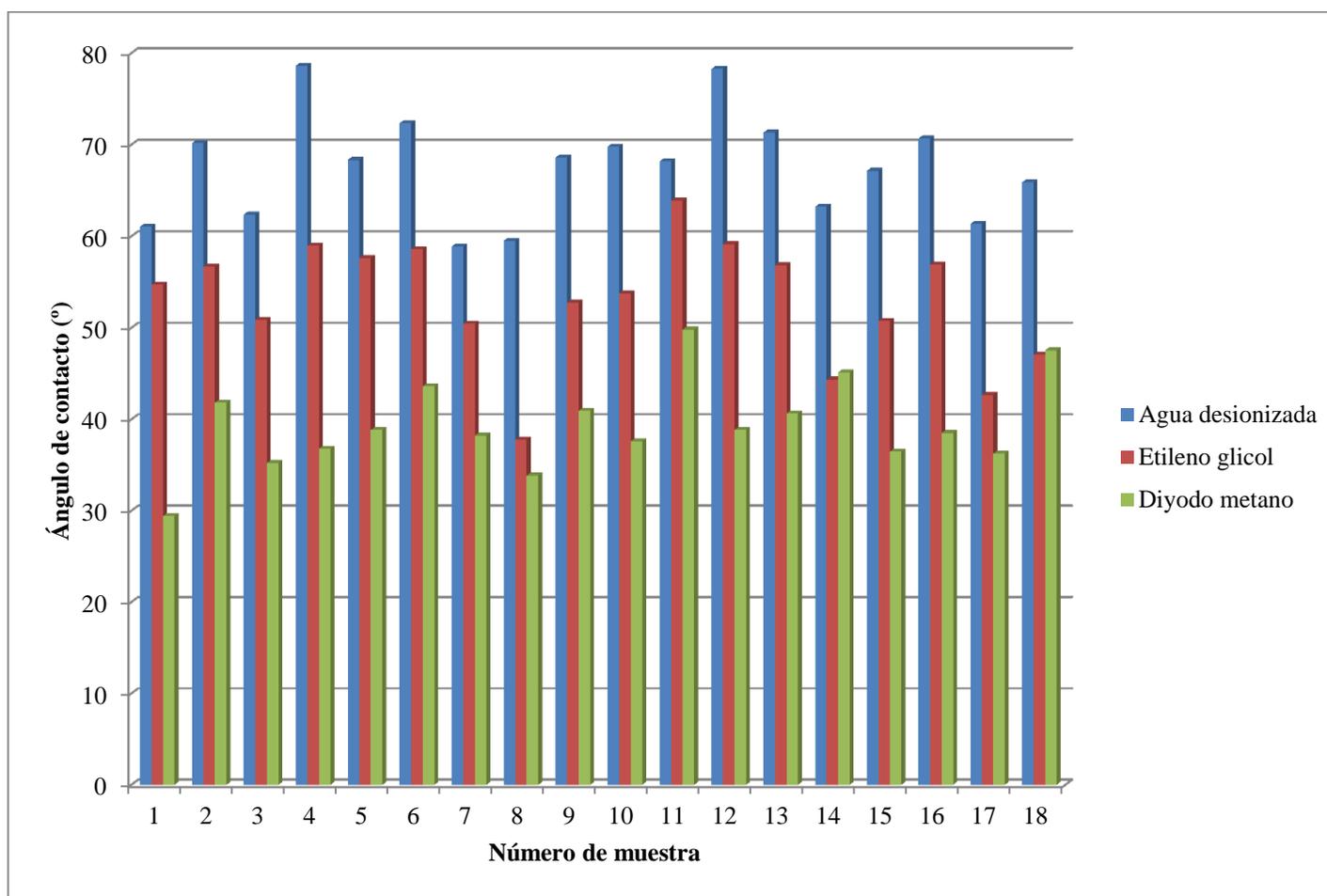
4.2.1.1.1 Antes de la limpieza con plasma de argón

Tabla 14. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de argón

No.	Angulo de contacto (°)		
	Agua desionizada	Etileno glicol	Diyodo metano
1	61,05	54,72	29,43
2	70,17	56,68	41,85
3	62,39	50,89	35,24
4	78,63	58,98	36,80
5	68,35	57,63	38,85
6	72,37	58,61	43,63
7	58,89	50,47	38,23
8	59,51	37,80	33,86
9	68,62	52,78	40,95
10	69,80	53,77	37,61
11	68,19	63,91	49,82
12	78,29	59,14	38,85
13	71,34	56,85	40,65
14	63,24	44,37	45,15
15	67,16	50,78	36,47
16	70,71	56,93	38,52
17	61,35	42,68	36,26
18	65,90	47,07	47,55

Fuente: La autora

Figura 43. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de argón



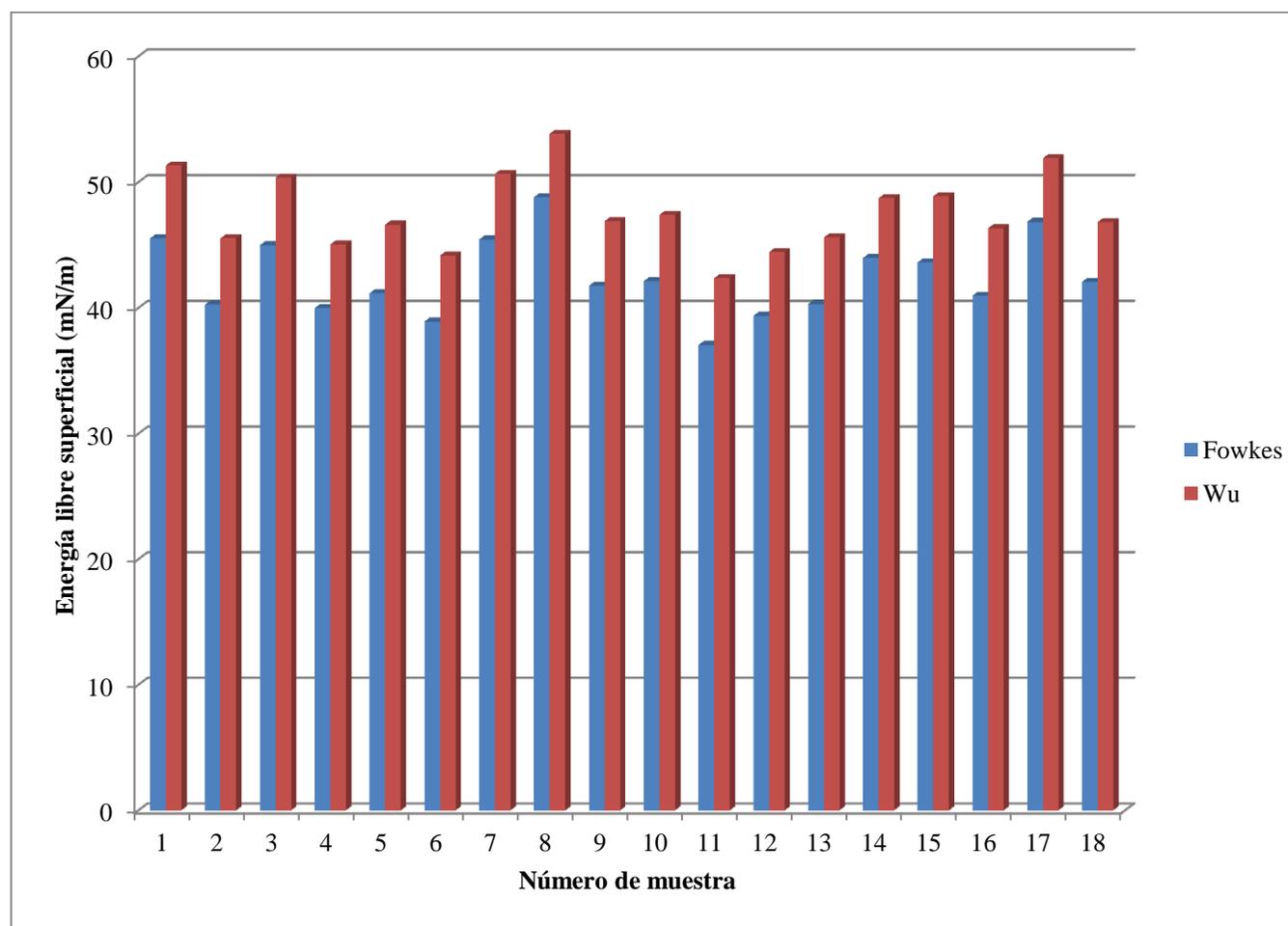
Fuente: La autora

Tabla 15. Medida de la energía libre superficial antes de la limpieza con plasma de argón

No.	Energía de superficie (mN/m)	
	Fowkes	Wu
1	45,53	51,33
2	40,27	45,54
3	44,98	50,36
4	39,99	45,05
5	41,16	46,62
6	38,91	44,16
7	45,44	50,66
8	48,81	53,85
9	41,75	46,90
10	42,12	47,40
11	37,06	42,36
12	39,37	44,43
13	40,32	45,60
14	43,97	48,72
15	43,62	48,88
16	40,96	46,33
17	46,84	51,90
18	42,07	46,82

Fuente: La autora

Figura 44. Medida de la energía libre superficial antes de la limpieza con plasma de argón



Fuente: La autora

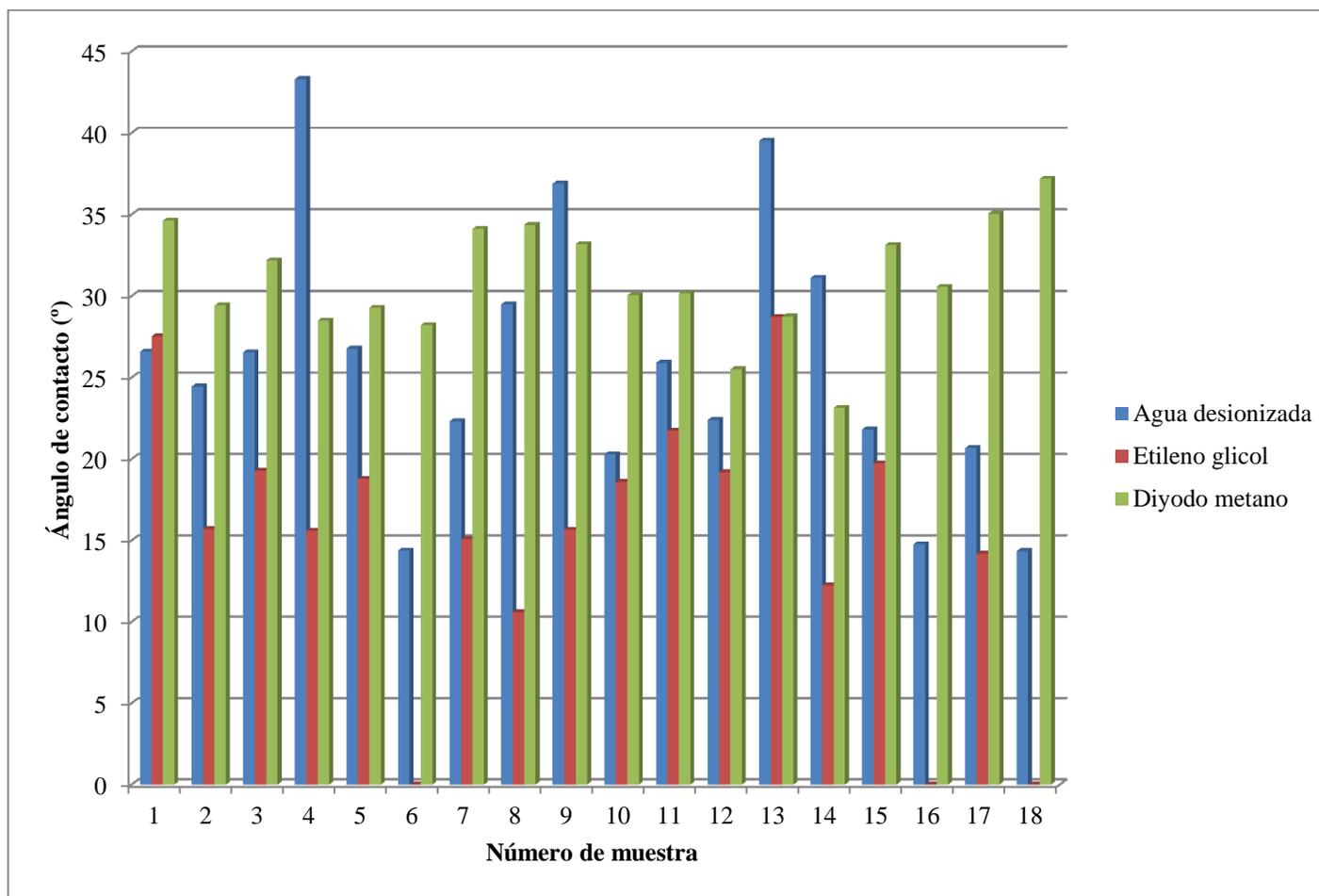
4.2.1.1.2 Después de la limpieza con plasma de argón

Tabla 16. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de argón

No.	Angulo de contacto (°)		
	Agua desionizada	Etileno glicol	Diyodo metano
1	26,59	27,53	34,63
2	24,46	15,70	29,43
3	26,56	19,28	32,19
4	43,30	15,59	28,50
5	26,79	18,78	29,29
6	14,39	La gota se esparció completamente	28,23
7	22,33	15,09	34,12
8	29,50	10,60	34,37
9	36,90	15,67	33,19
10	20,29	18,60	30,05
11	25,91	21,75	30,17
12	22,40	19,20	25,52
13	39,52	28,71	28,75
14	31,12	12,24	23,15
15	21,83	19,75	33,13
16	14,78	La gota se esparció completamente	30,57
17	20,68	14,19	35,05
18	14,35	La gota se esparció completamente	37,18

Fuente: La autora

Figura 45. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de argón



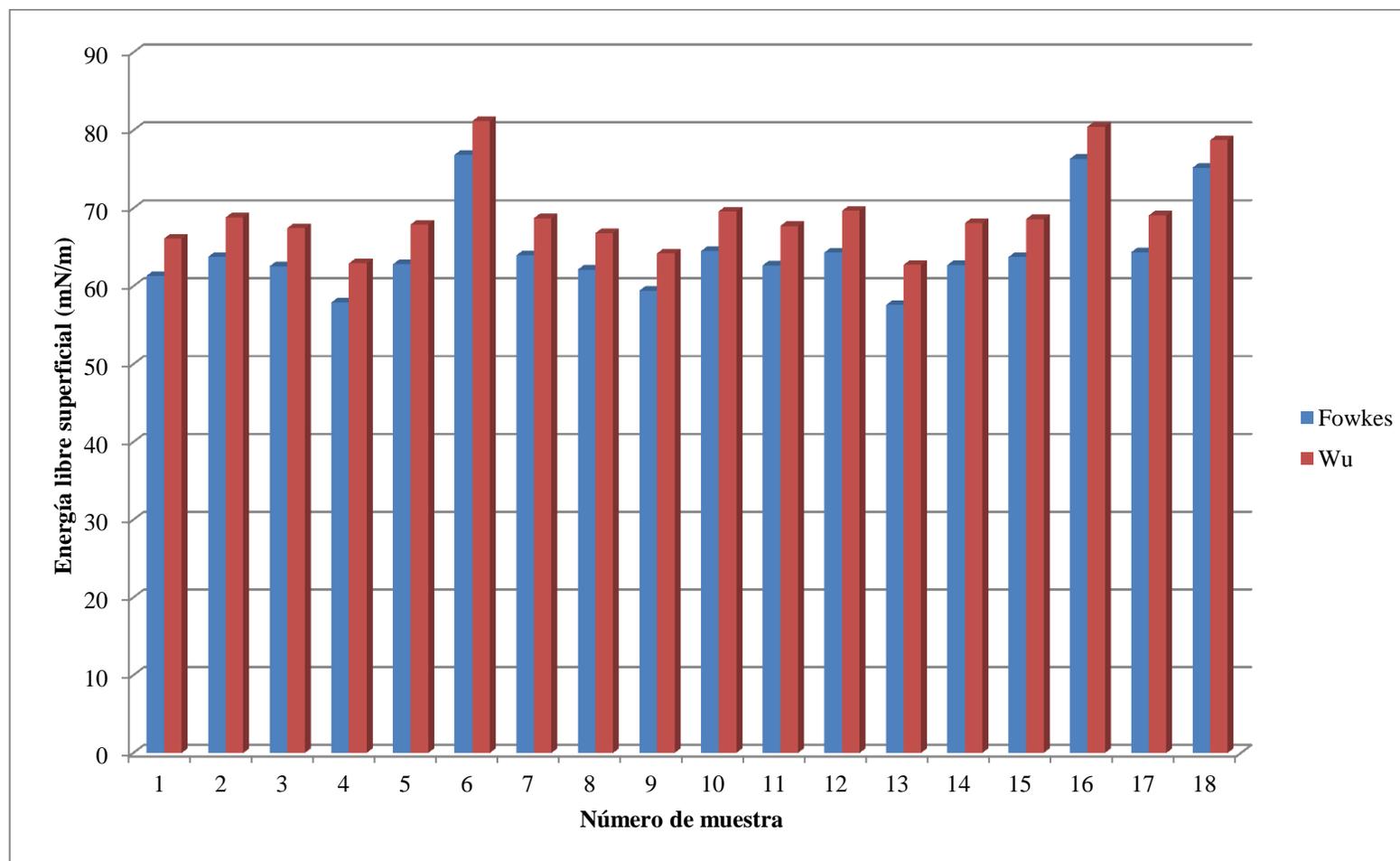
Fuente: La autora

Tabla 17. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de argón

No.	Energía de superficie (mN/m)	
	Fowkes	Wu
1	61,33	66,12
2	63,76	68,84
3	62,57	67,46
4	57,91	62,94
5	62,83	67,91
6	76,88	81,18
7	63,95	68,73
8	62,13	66,82
9	59,44	64,21
10	64,51	69,60
11	62,68	67,73
12	64,32	69,67
13	57,58	62,73
14	62,71	68,09
15	63,74	68,62
16	76,35	80,48
17	64,36	69,09
18	75,21	78,74

Fuente: La autora

Figura 46. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de argón



Fuente: La autora

4.2.1.2 Limpieza con plasma de oxígeno

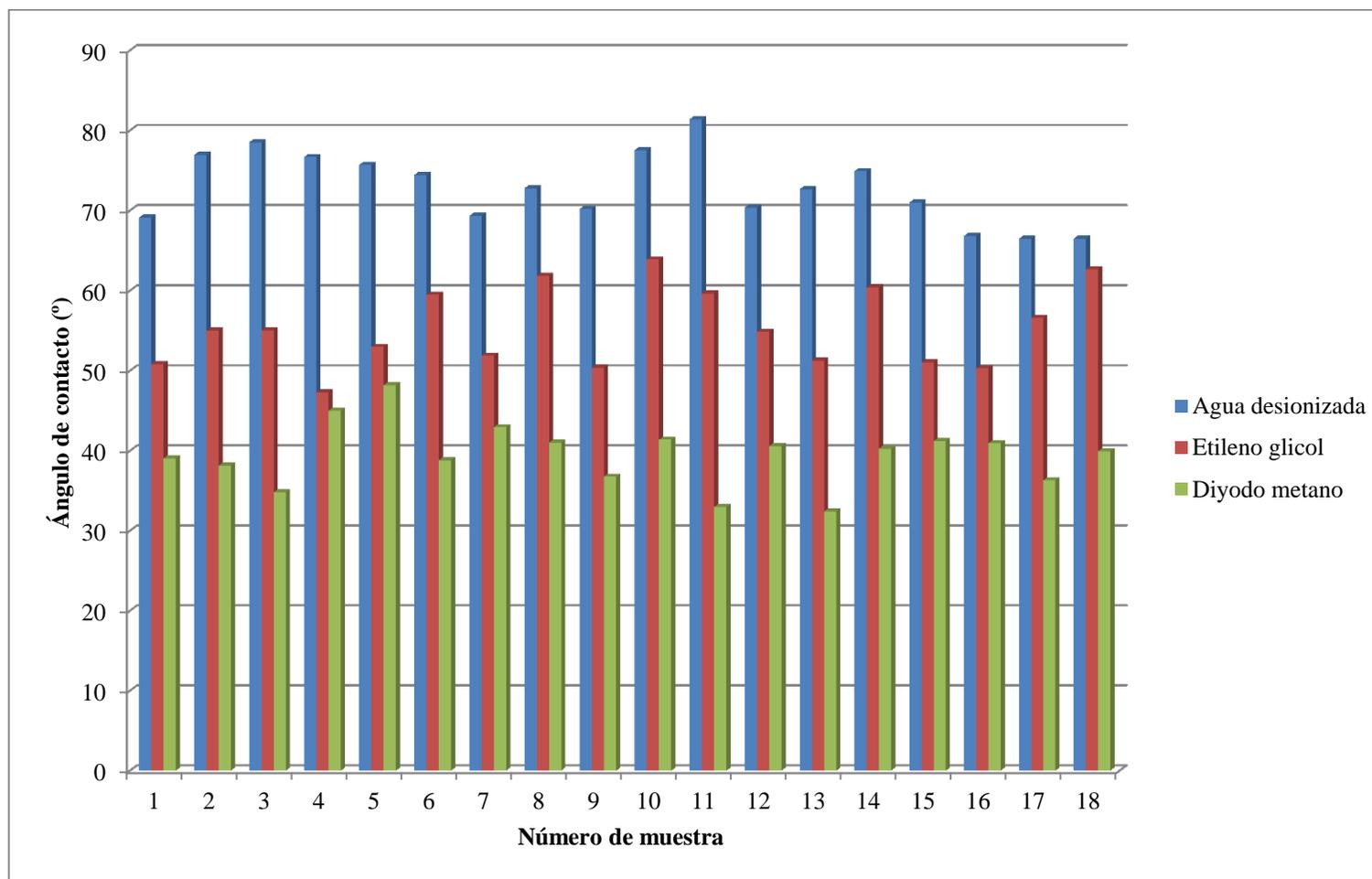
4.2.1.2.1 Antes de la limpieza con plasma de oxígeno

Tabla 18. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de oxígeno

No.	Angulo de contacto (°)		
	Agua desionizada	Etileno glicol	Diyodo metano
1	69,13	50,82	39,06
2	76,96	55,02	38,14
3	78,53	55,05	34,81
4	76,70	47,31	45,03
5	75,72	52,99	48,22
6	74,46	59,51	38,83
7	69,35	51,89	42,96
8	72,79	61,84	41,02
9	70,21	50,41	36,77
10	77,55	63,90	41,40
11	81,42	59,68	32,99
12	70,39	54,88	40,59
13	72,69	51,30	32,43
14	74,93	60,42	40,27
15	71,02	51,06	41,22
16	66,85	50,33	40,95
17	66,48	56,61	36,31
18	66,50	62,67	39,95

Fuente: La autora

Figura 47. Medida del ángulo de contacto antes de la limpieza con plasma de oxígeno



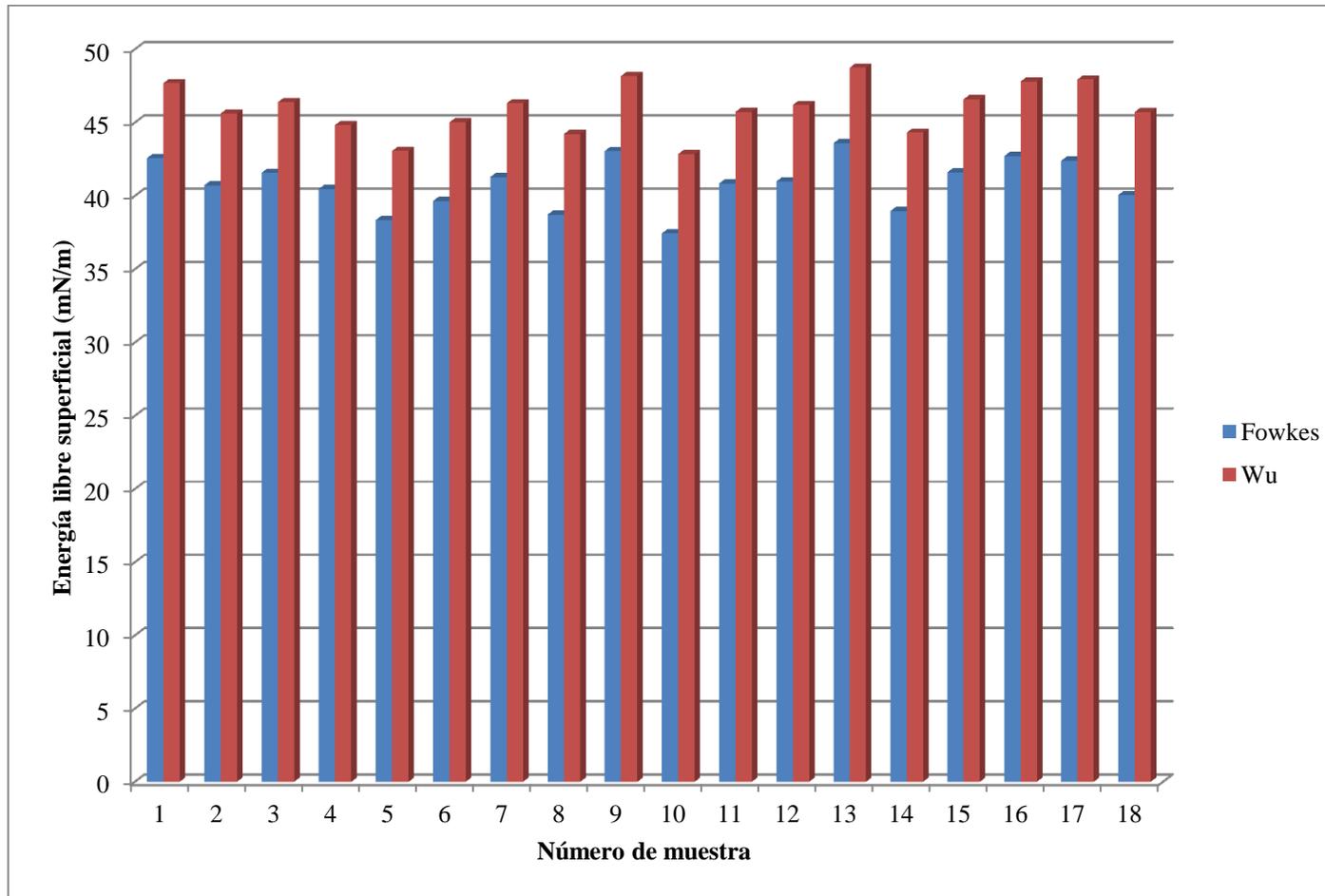
Fuente: La autora

Tabla 19. Medida de la energía libre superficial antes de la limpieza con plasma de oxígeno

No.	Energía de superficie (mN/m)	
	Fowkes	Wu
1	42,58	47,69
2	40,72	45,62
3	41,57	46,39
4	40,47	44,83
5	38,36	43,07
6	39,66	45,02
7	41,29	46,32
8	38,72	44,22
9	43,06	48,18
10	37,45	42,86
11	40,85	45,73
12	40,99	46,20
13	43,60	48,75
14	38,97	44,32
15	41,61	46,59
16	42,72	47,80
17	42,40	47,94
18	40,06	45,71

Fuente: La autora

Figura 48. Medida de la energía libre superficial antes de la limpieza con plasma de oxígeno



Fuente: La autora

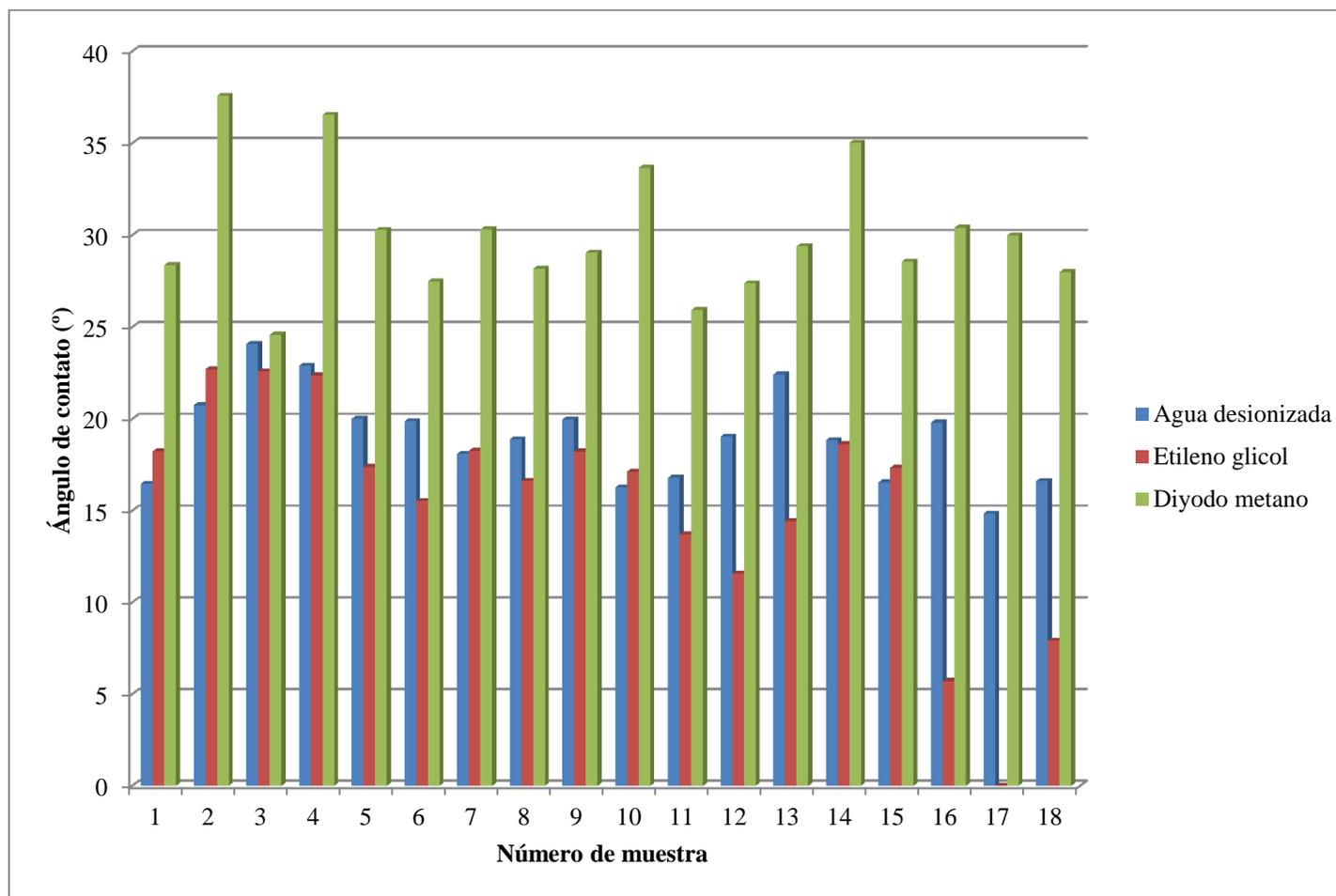
4.2.1.2.2 Después de la limpieza con plasma de oxígeno

Tabla 20. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de oxígeno

No.	Angulo de contacto (°)		
	Agua desionizada	Étileno glicol	Diyodo metano
1	16,48	18,24	28,38
2	20,75	22,71	37,58
3	24,09	22,60	24,59
4	22,90	22,37	36,54
5	20,02	17,39	30,29
6	19,88	15,54	27,49
7	18,11	18,27	30,32
8	18,90	16,63	28,18
9	19,99	18,23	29,06
10	16,27	17,13	33,67
11	16,80	13,72	25,93
12	19,05	11,57	27,38
13	22,43	14,43	29,40
14	18,85	18,63	35,03
15	16,55	17,34	28,57
16	19,81	5,72	30,41
17	14,85	La gota se esparció completamente	29,98
18	16,62	7,93	28,00

Fuente: La autora

Figura 49. Medida del ángulo de contacto después de la limpieza con plasma de oxígeno



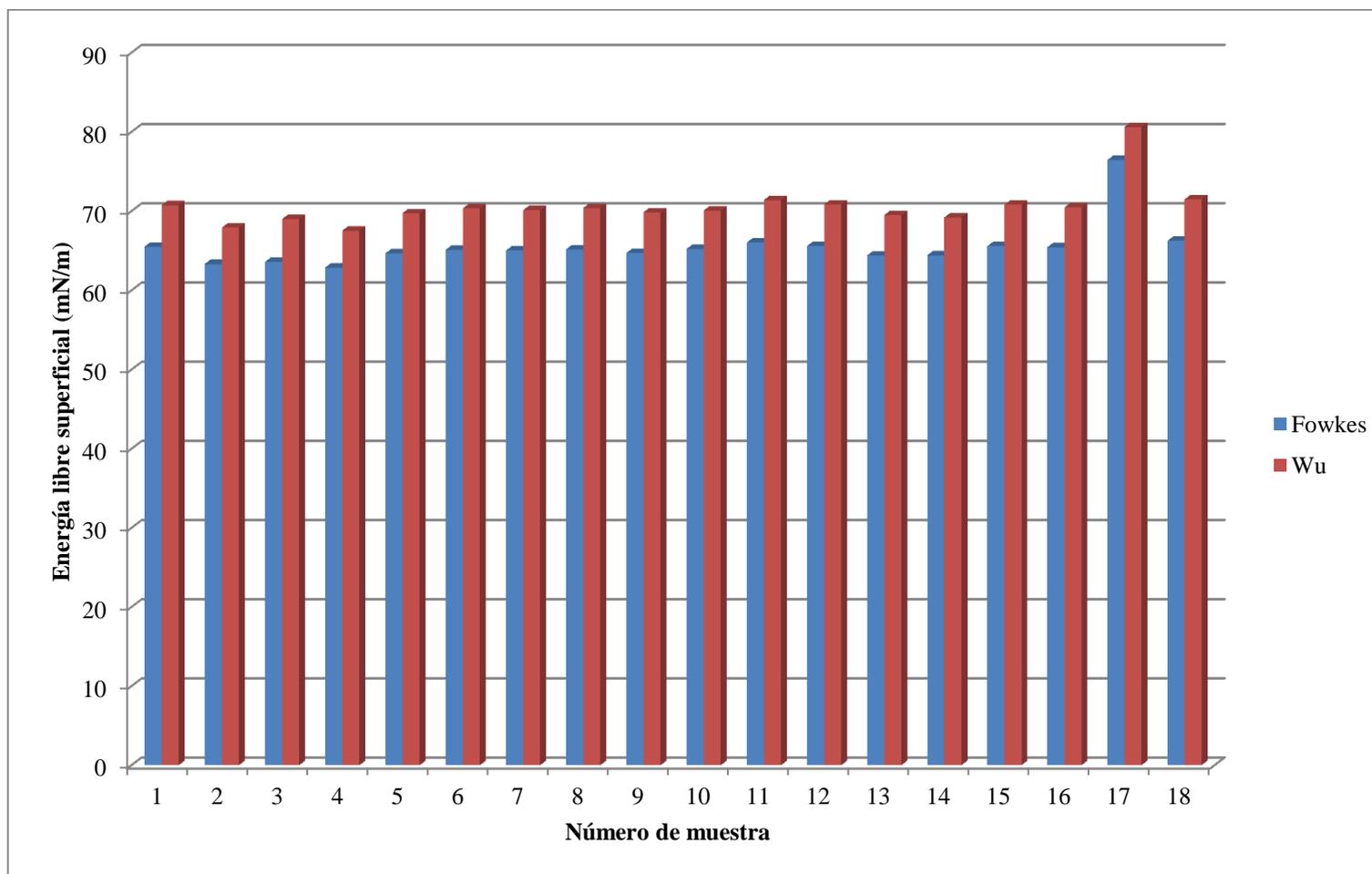
Fuente: La autora

Tabla 21. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de oxígeno

No.	Energía de superficie (mN/m)	
	Fowkes	Wu
1	65,51	70,75
2	63,32	67,92
3	63,58	68,99
4	62,87	67,53
5	64,66	69,74
6	65,10	70,34
7	65,01	70,11
8	65,17	70,39
9	64,70	69,85
10	65,21	70,08
11	66,03	71,40
12	65,59	70,84
13	64,40	69,50
14	64,42	69,20
15	65,57	70,79
16	65,43	70,46
17	76,44	80,62
18	66,24	71,47

Fuente: La autora

Figura 50. Medida de la energía libre superficial después de la limpieza con plasma de oxígeno

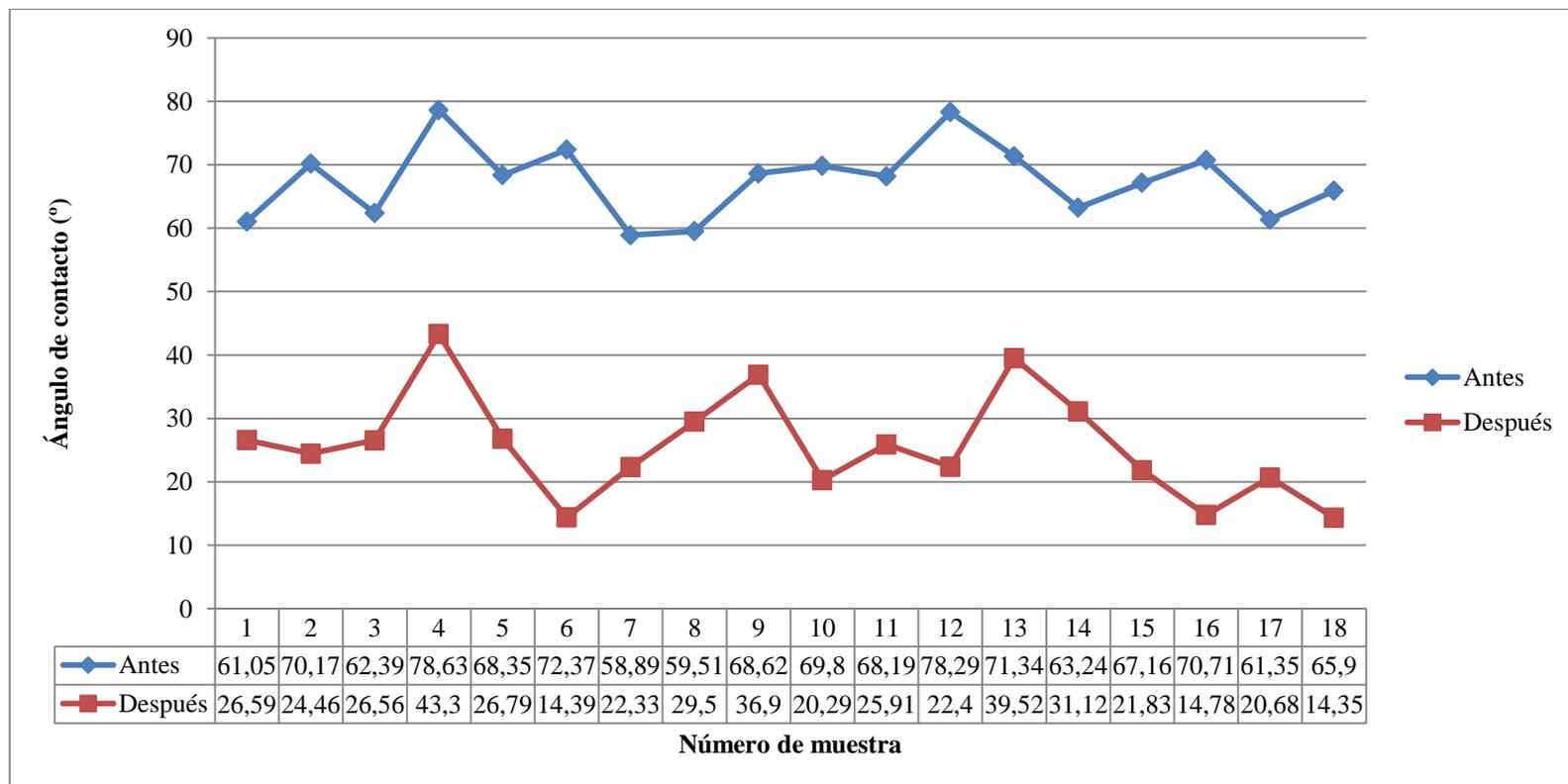


Fuente: La autora

4.2.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

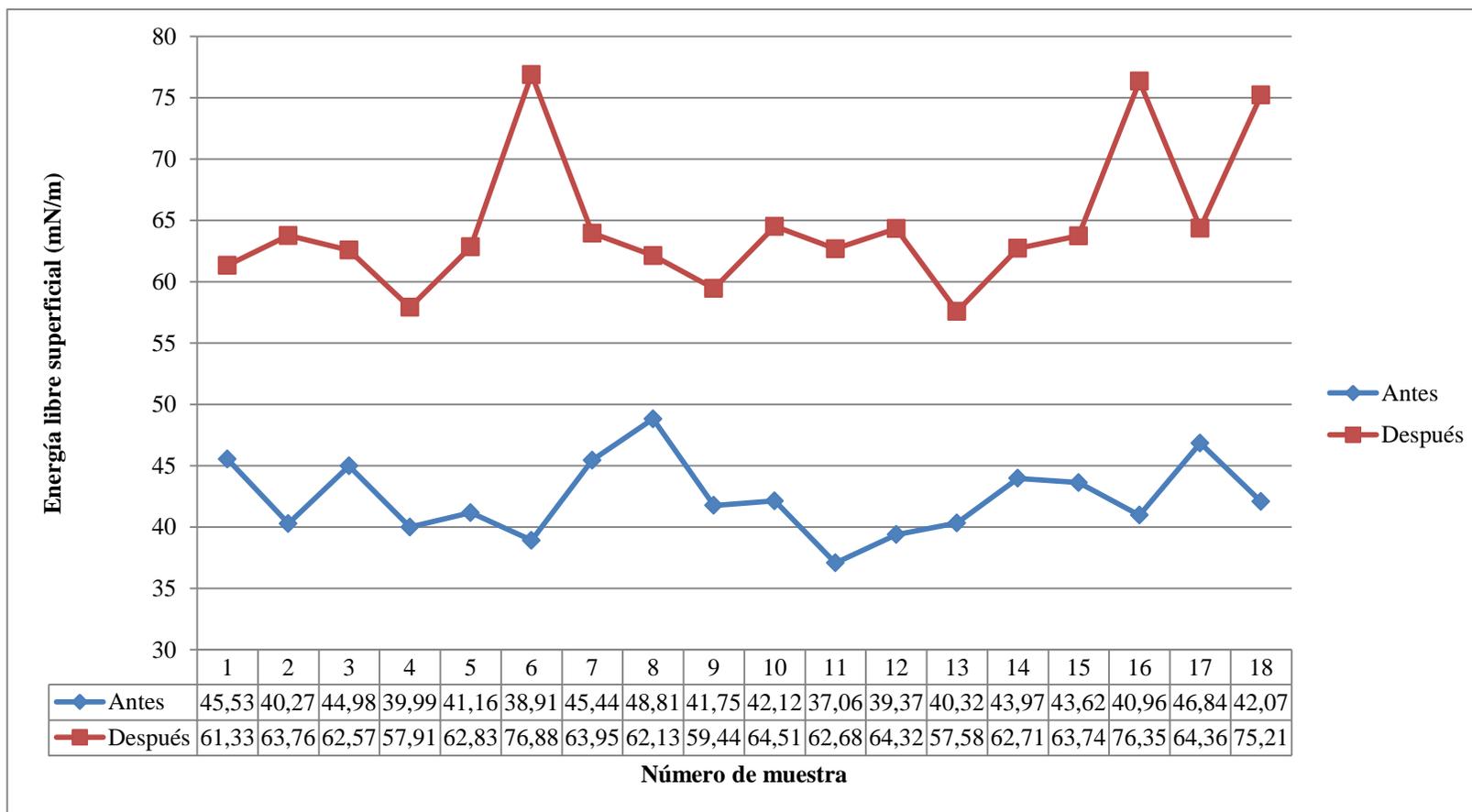
4.2.2.1 Limpieza con plasma de argón

Figura 51. Comparación de los ángulos de contacto con agua desionizada antes y después de la limpieza con plasma de argón



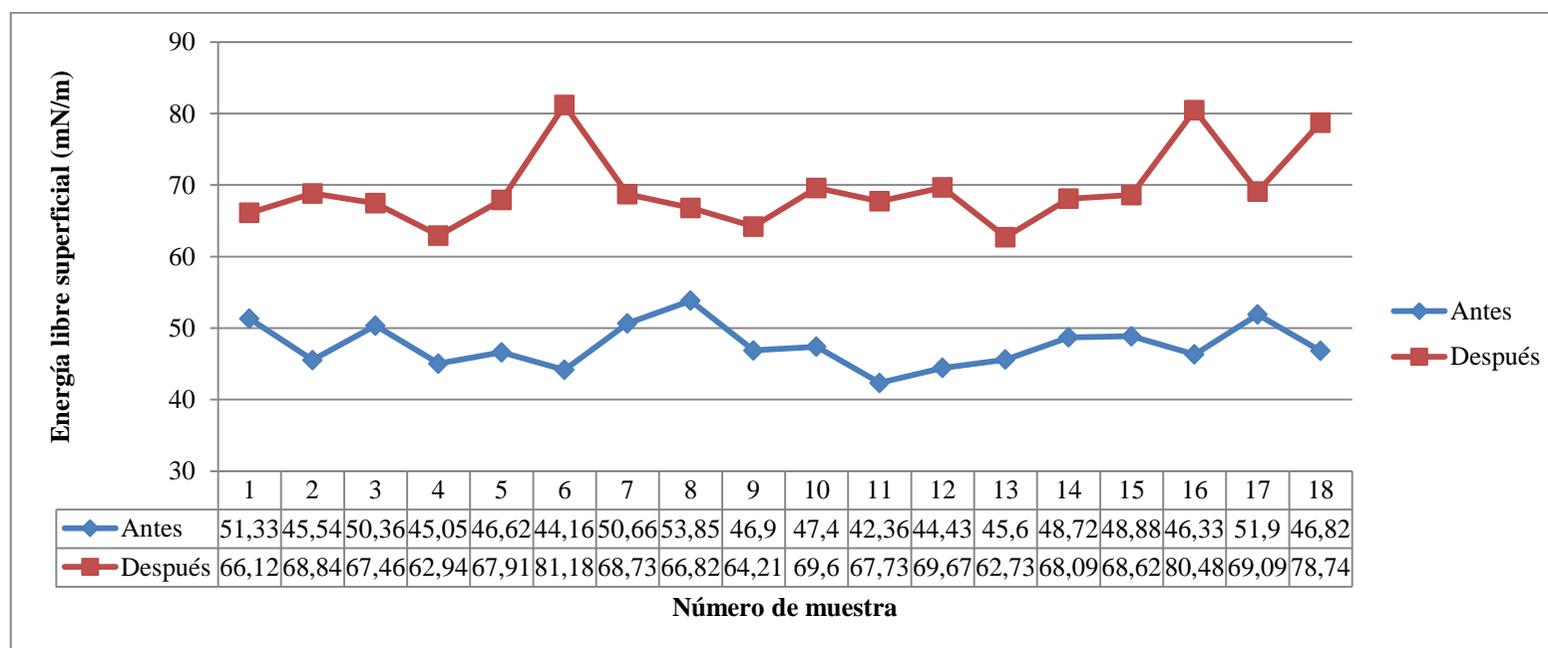
Fuente: La autora

Figura 52. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de argón mediante el enfoque de Fowkes



Fuente: La autora

Figura 53. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de argón mediante el enfoque de Wu

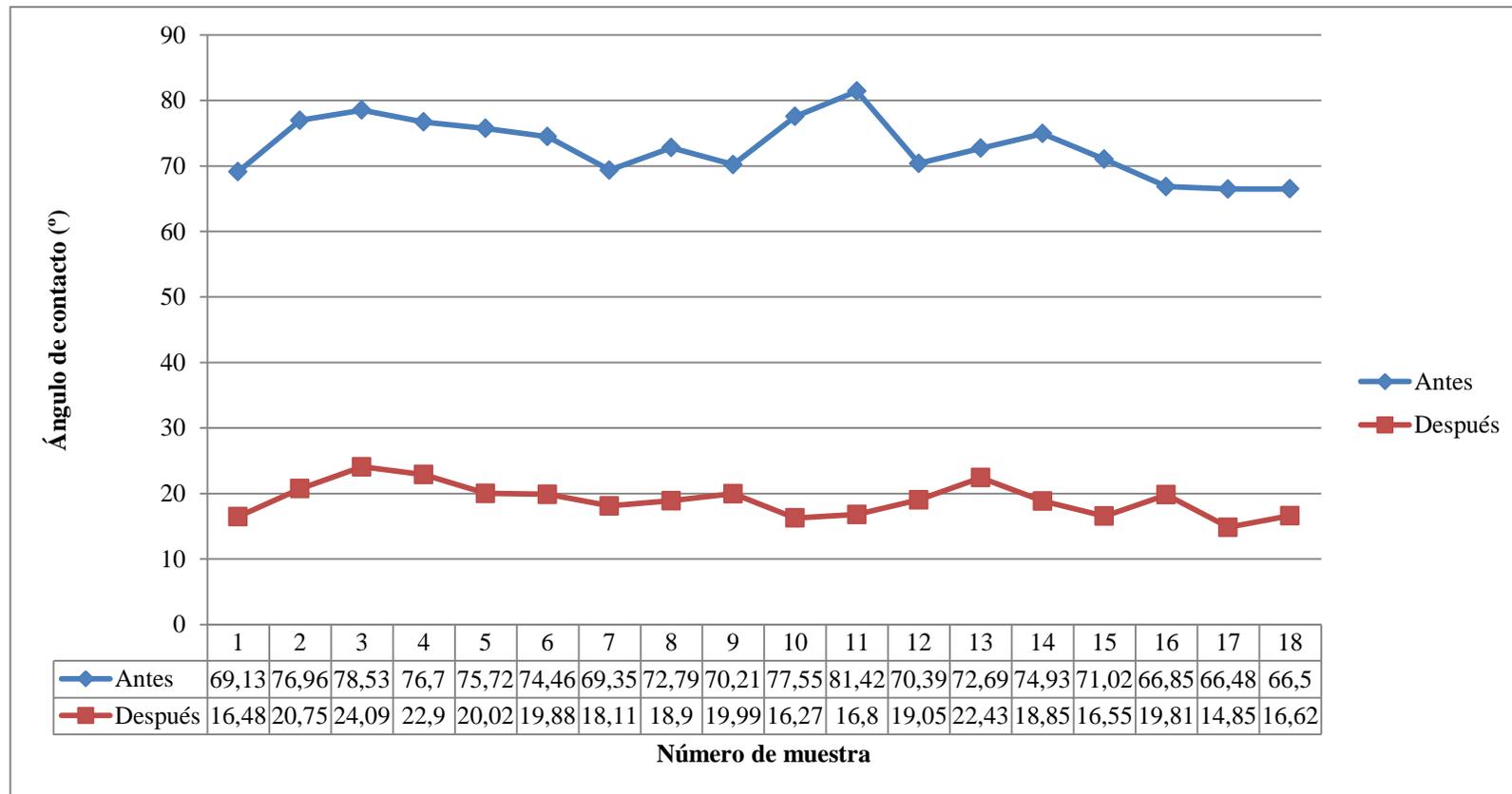


Fuente: La autora

Interpretación: La disminución del valor del ángulo de contacto medido con agua desionizada y el aumento de la energía libre superficial calculada con el método de Fowkes y Wu en las muestras que han sido limpiadas en el proceso de optimización con el plasma de argón, nos sugiere que la limpieza de la superficie de la placa metálica de todas las muestras ha sido efectuada, obteniéndose como promedio una disminución de $41,90^\circ$ en el valor del ángulo de contacto con agua desionizada y un aumento en la energía libre superficial de $22,17\text{mN/m}$ según el enfoque de Fowkes y de $21,78\text{mN/m}$ según el enfoque de Wu.

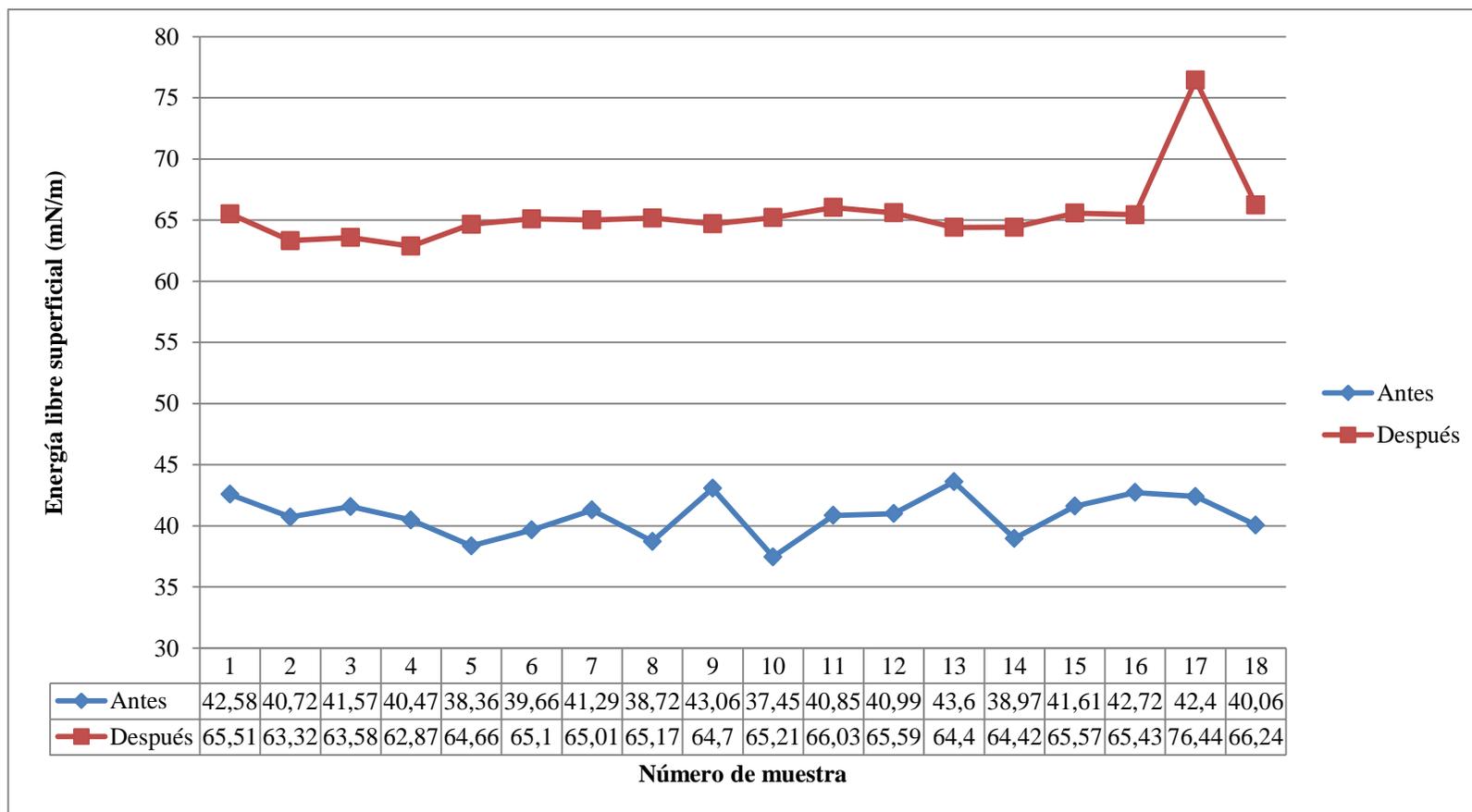
4.2.2.2 Limpieza con oxígeno

Figura 54. Comparación de los ángulos de contacto con agua desionizada antes y después de la limpieza con plasma de oxígeno



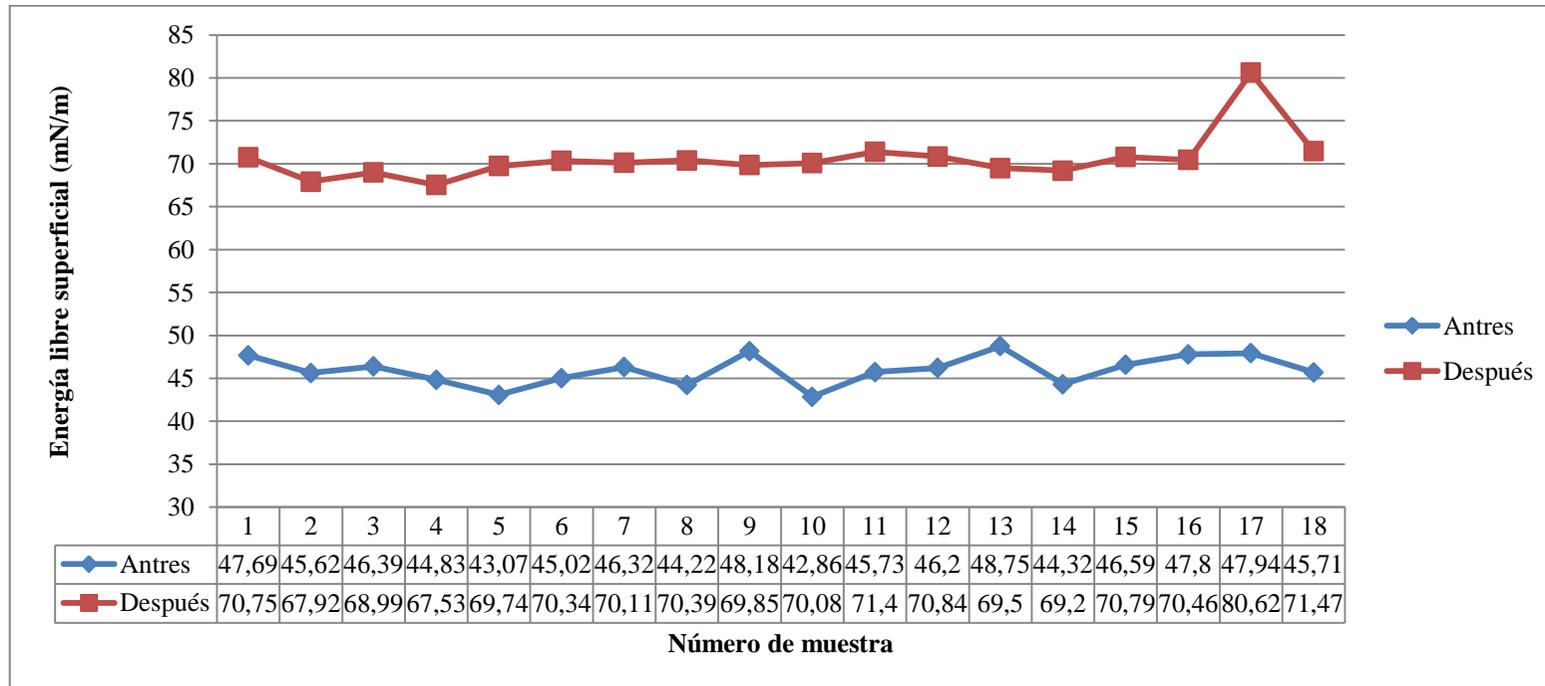
Fuente: La autora

Figura 55. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de oxígeno mediante el enfoque de Fowkes



Fuente: La autora

Figura 56. Comparación de la energía libre superficial antes y después de la limpieza con plasma de oxígeno mediante el enfoque de Wu



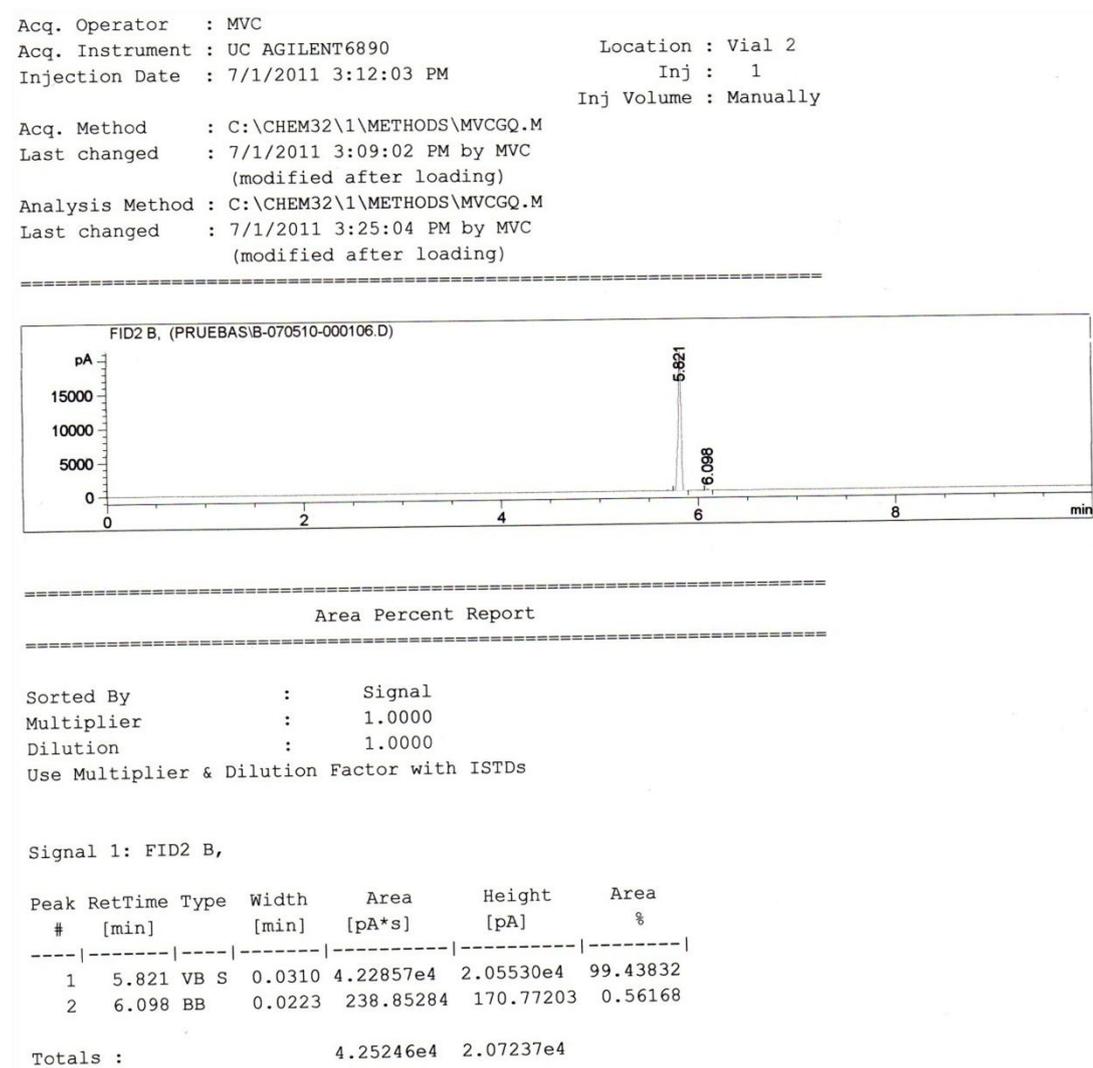
Fuente: La autora

Interpretación: Luego de realizar los experimentos concernientes a la parte de la optimización se pudo observar que en todos los experimentos de la limpieza con plasma de oxígeno existe una disminución del ángulo de contacto con agua desionizada obteniéndose como promedio una disminución de 53,85° y un aumento de la energía libre superficial a 24,67mN/m con el método de Fowkes y de 24,60mN/m con el método de Wu. Lo que nos sugiere que se ha logrado limpiar la superficie de la placa metálica.

En lo que respecta a los 36 experimentos de la parte de optimización, el menor valor del ángulo de contacto se obtuvo con el experimento 11 (0,8 mbar de presión, 50W de potencia y 2min de tiempo) de la limpieza con plasma de oxígeno; por lo que este experimento fue replicado para realizar los análisis cromatográficos. Los resultados se presentan a continuación:

4.2.2.3 Cromatografía de gases

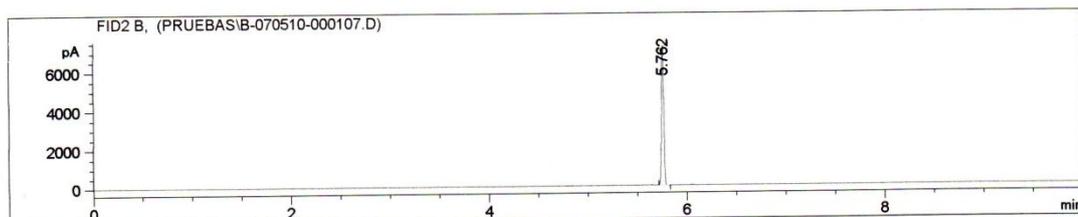
Figura 57. Resultado de la cromatografía antes de la limpieza con plasma



Fuente: La autora

Figura 58. Resultado de la cromatografía después de la limpieza con plasma

Acq. Operator : MVC
Acq. Instrument : UC AGILENT6890 Location : Vial 2
Injection Date : 7/1/2011 3:47:23 PM Inj : 1
Inj Volume : Manually
Acq. Method : C:\CHEM32\1\METHODS\MVCGQ.M
Last changed : 7/1/2011 3:27:04 PM by MVC
(modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\MVCGQ.M
Last changed : 7/1/2011 4:00:24 PM by MVC
(modified after loading)



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID2 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	5.762	BB S	0.0259	1.17206e4	7240.76709	1.000e2

Totals : 1.17206e4 7240.76709

Fuente: La autora

Interpretación: El tamaño del pico que aparece alrededor de los 5 minutos en la muestra sucia tiene un área mucho mayor que el pico que aparece en la muestra limpia en el mismo tiempo de retención. Además, el pico que aparece en la muestra sin tratamiento en el minuto 6,098 ya no aparece en la muestra que ha sido limpiada mediante plasma. Esto sumado a la evidente disminución en las áreas totales nos sugiere la remoción del aceite de la superficie de la placa metálica. El procedimiento que se siguió fue el mismo con las dos muestras, por lo que los resultados no se ven afectados por variaciones en los tamaños de las muestras.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

El plasma de argón aumenta el ángulo de contacto a un valor promedio de 80° medido con agua desionizada; es decir, le da una característica hidrófoba a la superficie de la chapa metálica. Por lo tanto, el plasma de argón no sirve para limpiar la chapa metálica del tipo II impregnada con una mezcla de aceite SAE 40 y diesel.

El plasma de oxígeno disminuye el ángulo de contacto medido con agua desionizada en 13,32° promedio, lo que según el cromatograma representa un 67%, degradando los grupos alquinos en alquenos y eliminando los compuestos aromáticos y algunos alcanos de acuerdo a los resultados del FTIR. Lo que se traduce en que el plasma de oxígeno puede ser utilizado para limpiar el aceite de la superficie metálica.

La inmersión de la muestra durante un minuto en disolvente como procedimiento previo de limpieza, mejoró la eficiencia del proceso de limpieza con plasma tanto con el argón como con el oxígeno.

Luego de sumergir las muestras en el disolvente, el plasma de oxígeno demostró ser más efectivo que el plasma de argón. Pues éste último disminuyó la medida del ángulo de contacto con agua desionizada en 41,90° promedio; mientras que el plasma de oxígeno lo hizo en 53,85° promedio.

El plasma de oxígeno, precedido de la inmersión en disolvente es el procedimiento que demostró tener mejores resultados para limpieza de la chapa metálica al limpiar el aceite de la superficie en un 72% según el cromatograma, y al aumentar la energía libre superficial en 24,67mN/m según la teoría de Fowkes y en 24,60mN/m según la teoría de Wu, ambos valores promedios.

A pesar de que se sigue necesitando de una limpieza previa con químicos (en este caso disolvente), la muestra solo se sumergió una vez y no se necesitó de enjuagues posteriores con agua, lo cual significa una reducción en los desechos generados en el proceso de limpieza.

RECOMENDACIONES

Aparentemente; cuando se manejan ciertos valores de las variables (potencia, presión y tiempo), el plasma de argón crea en el metal una superficie hidrófoba. Por lo que se recomienda investigar con más detenimiento este proceso debido a las futuras implicaciones que puede acarrear esta aplicación; tales como, la deposición de capas protectoras contra la corrosión sobre superficies metálicas.

BIBLIOGRAFÍA

ABBASIAN, A., GHAFFARIAN, S., MOHAMMADI, N., FALLAHI, D., “Sensitivity of surface free energy analysis methods to the contact angle changes attributed to the thickness effect in thin films”, *Journal of applied polymer science*, Vol. 93, 2004, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.20672/pdf> (fecha de consulta: 23 de marzo de 2011)

BELKIND, A., PLAINFIELD, N., ZARRABIAN, S., MURRAY HILL, N., ENGLE, F., “Plasma cleaning of metals: lubricant oil removal”, *Metal finishing*, (1996)

BOGAERTS, Annemie, NEYTS, Erik, GIJBELS, Renaat y VAN DER MULLEN, Joost, “Gas discharge plasmas and their applications”, *Acta de Espectroquímica, parte B*, (2002)

BRAVO, Silvia, “El plasma visto de cerca”, *Plasmas en todas partes*, http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/126/htm/sec_7.htm, (Fecha de consulta: 26 de agosto de 2010)

BRAVO, Silvia, “Prólogo”, *Plasmas en todas partes*, http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/126/htm/sec_5.htm, (Fecha de consulta: 26 de agosto de 2010)

BRAVO, Silvia, “Un acaparador poco conocido”, *Plasmas en todas partes*, http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/126/htm/sec_6.htm, (Fecha de consulta: 26 de agosto de 2010)

CONROY, Suzanne, NICKERSON, Ron y SHEU, Min-Shyan, “Plasma cleaning of Medical devices understanding the most environmentally friendly industrial”, *Controlled Environments Magazine*, Junio, 2000, <http://www.astp.com/PDFs/PSMedicalCleaning.pdf> (Fecha de consulta: 20 junio de 2009)

CYM Materiales, “Granalladoras de rollos de alambres y barras”, *Ventaja en la utilización de sistemas de granallado*, <http://www.cym.com.ar/castellano/prodcast0111.html>, (Fecha de consulta: 16 de diciembre de 2010)

DIENER ELECTRONIC, "Introduction into low-pressure plasma technology", *Plasma technology*, 2da edición, Diener electronic GmbH + CO. KG, Alemania, 2008

DIENER ELECTRONIC, "Mordentado de superficies", *Tecnología del plasma*, http://www.plasma.de/es/tecnologia_plasma/mordentado.html, (Fecha de consulta: 25 de octubre de 2010)

DIENER ELECTRONIC, "¿Qué es plasma-activación?", *Preguntas frecuentes*, <http://www.plasma.de/es/faq/faq.html#64>, (Fecha de consulta: 25 de octubre de 2010)

EPA, "Cleaning and Degreasing Process Changes", *Guide to Cleaner Technologies*, United States of America, Febrero, 1994

ESTRUCTPLAN, Riesgos Específicos, "Riesgos higiénicos en el tratamiento superficial de metales - Parte 02 - Preparado químico", <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=527> (Fecha de consulta: 25 de marzo de 2009).

EuroInox, "Decapado y pasivado del acero inoxidable", *Serie materiales y sus aplicaciones*, Luxemburgo, 2004, vol 4.

FERRER, Lázaro, *Alternativa de Solución para los Residuales Líquidos del Taller de Decapado Químico (H2SO4) de la Fábrica de Alambre y Electrodo de Nuevitas*, Tesis de postgrado de la Universidad José Antonio Echeverría, 2006

4th STATE, What is plasma?, "The Fourth State of Matter", <http://www.4thstate.com/theprocess.htm>, (Fecha de consulta: 25 de abril de 2009)

FUNDACIÓN MAPFRE, *Manual de higiene industrial*, Cuarta edición, Editorial Mapfre S.A. , España, 1996

GUTIERREZ, Humberto y DE LA VARA, Román. *Análisis y diseño de experimentos*. Segunda edición. Editorial McGraw Hill. México. 2008

HOZBOR, M., y GREENE, A., "Plasma cleaning and drying: alternatives to conventional technologies", *Precision Cleaning Proceedings*, 1994

KAPLAN, Stephen, "PLASMA: The Chemistry Tool for the 21st Century", *4th State Inc.* <http://www.4thstate.com/publications/21stCentury.htm> (Fecha de consulta: 25 de abril de 2009)

KORZEC, D., RAPP, J., THEIRICH, D. y ENGEMANN, J., "Cleaning of metal parts in oxygen radio frequency plasma: Process study", *Journal of Vacuum Science Technology*, Vol. 12, No. 2, Marzo/Abril, 1994

KRÜGER, P., KNES, R., FRIEDRICH, J., "Surface cleaning by plasma-enhanced desorption of contaminants (PEDC)", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 12, (1999)

KUIXIANG, M., TAI-SHUNG, C., GOOD, R., "Surface energy of thermotropic liquid crystalline polyesters and polyesteramide", *Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 36, 1998,
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/%28SICI%291097-4628%2819991213%2974:12%3C2848::AID-APP8%3E3.0.CO;2-4/pdf>, (Fecha de consulta: 23 de marzo de 2011)

KWOK, D. Y. y NEUMANN, A. W., "Contact angle measurement and contact angle interpretation", *Advances in Colloid and Interface Science*, No. 81, 1999

LARNER, Mikki y KAPLAN, Stephen, "The Challenge of Plasma Processing – Its Diversity", *4th State Inc.*, ASM Materials and Processes for Medical Devices Conference, (25 - 27 de agosto de 2004)
<http://www.4thstate.com/publications/Challenge%20of%20Plasma%20Proc%202004.pdf>

MOMBER, Andreas, *Hydroblasting & coating of steel structures*, Editorial Elsevier advanced technology, Estados Unidos, 2003

MORTAZAVI, S., GHORANNEVISS, M., SARI, A., "Effect of low pressure Nitrogen-Oxygen (N₂/O₂) plasma treatment on surface properties of polypropylene films", *Journal of Fusion Energy*, 2011.
<http://www.springerlink.com/content/a4t212082064227x/fulltext.pdf> (Fecha de consulta: 3 de mayo de 2011)

NASCIMENTO NETO, Eneas Ramos, SALLES LAMBERT, Carlos, BITTENCOURT, Edison *et al.*, “Combinación de análisis de XPS y análisis goniométrico para el estudio de la remoción del aceite superficial en aluminio utilizando plasma frío” *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, num. 41 (septiembre 2007)

NICKERSON, Ron, “Plasma Surface Modification for Cleaning and Adhesion”, *AST Product Inc.*, Proceedings of the TAPPI Conference (1998) <http://www.astp.com/PDFs/PSCleaningAdhesion.pdf> (Fecha de consulta: 12 de mayo de 2009)

NJOBWENWU, Derrick O, OBOHO, Esio O., y GUMUS Rhoda H., “Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate”, http://lejpt.academicdirect.org/A10/029_038.htm, (Fecha de consulta: 15 de noviembre de 2010)

O’KANE, D. F. y MITTAL, K. L., “Plasma cleaning of metal surfaces”, *Journal of Vacuum Science Technology*, Vol. 11, No. 3, Mayo/Junio, 1974

RAMÉ – HART, “Surface free energy”, *Glossary of surface science terms*, <http://www.ramehart.com/glossary.htm>, (Fecha de consulta: 23 de marzo de 2011)

RUBINSON, Kenneth y RUBINSON, Judith. *Análisis instrumental*. Editorial Pearson Education. Madrid. 2001.

SILMAN, H., *Acabado químico y galvanoplástico de los metales*, Segunda edición, José Monteso Editor, España, 1961

SZYMANSKI, S., “Using argon plasma to remove fluorine, organic and metal oxide contamination for improved wire bonding performance”, Junio, 2008.

s/a, “*Cromatografía de gases*”, Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante,

<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8247/4/T3gascromat.pdf>, (Fecha de consulta: 25 de febrero de 2011)

s/a, “Cromatografía”, ENCICLOPEDIA WIKIPEDIA,
<http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa>. (Fecha de consulta: 25 de febrero de 2011)

s/a, “Espectrometría infrarroja”,
http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja (Fecha de consulta: 14 de marzo de 2011)

s/a, “Lasting surface magic”, *Plasma technology: Process diversity +sustainability*,
Publicado por el Ministerio Federal Alemán de Educación e Investigación,
Alemania, 2001

Thermo Nicolet Corporation. “Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry” <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> (Fecha de consulta: 3 de enero de 2011)

U.S. ARMY CORPS OF ENGINEERS, “Protective coatings and paints”, *Unified Facilities Criteria (UFC)*, <http://www.scribd.com/doc/27270817/Ufc-3-190-06-protective-Coatings-and-Paints-16-January-2004>, (Fecha de consulta: 9 de diciembre de 2010)

ANEXO 1

INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS

ESPECTROS DE VIBRACIÓN

209

TABLA 11-6 Bandas de absorción características en el infrarrojo *

(Símbolos de la intensidad de absorción: f = fuerte, m = media, d = débil, v = variable, a = ancha, b = aguda)

Región del espectro	Clasificación de la vibración	Grupo y su vecindad	Margen de la banda de absorción		Intensidad de la banda de absorción	
			μ (cm ⁻¹)	λ (μ) (cm ⁻¹)		
2.7-3.0 (3704-3333)	O—H longitudinal	<i>Alcoholes y fenoles</i>				
		a) O—H libre	2.74-2.79	(3650-3590)	(v, b)	
		b) OH con puente de hidrógeno intermolecular (varía por dilución)				
		1) compuestos con un puente	2.82-2.90	(3550-3450)	(v, b)	
		2) asociación polímera	2.94-3.13	(3400-3200)	(f, a)	
		c) OH con puente de hidrógeno intramolecular, compuestos con un puente	2.80-2.90	(3570-3450)	(v, b)	
		N—H longitudinal	<i>Aminas</i>			
			a) primaria, libre (2 bandas)	~ 2.86 y 2.94	(~ 3500) (~ 3400)	(m) (m)
			b) secundaria, libre (1 banda)	2.86-3.02	(3500-3310)	(m)
			<i>Iminas (=N—H)</i> (1 banda)	2.94-3.03	(3400-3300)	(m)
<i>Amidas</i>						
a) primaria, libre (2 bandas)	~ 2.86 y 2.94		(~ 3500) (~ 3400)	(m) (m)		
b) secundaria, libre (1 banda)	~ 2.92		(~ 3430)	(m)		
c) primaria asociada (2 bandas)	~ 2.99 y 3.15		(~ 3350) (~ 3180)	(m) (m)		
3.0-3.5 (3333-2857)			<i>Amides</i>			
a) secundaria, asociada (1 banda)	3.0-3.2		(3320-3140)	(m)		

(Continúa)

* Tomada de Dyer, *Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice-Hall, 1965, pp. 33-38.

TABLA 11-6 (Continuación)

Región del espectro	Clasificación de la vibración	Grupo y su vecindad	Margen de la banda de absorción		Intensidad de la banda de absorción
			μ (cm^{-1})	λ (μ) (cm^{-1})	
3.0-3.5 (3333-2857)	C—H longitudinal	<i>Alquinos</i>	~ 3.03	(~ 3300)	(f)
		<i>Alquenos</i>			
		a) monosustituidos (vinil) (2 bandas)	3.23-3.25 y 3.29-3.32	(3095-3075) (3040-3010)	(m) (m)
		b) disustituidos gem	3.23-3.25	(3095-3075)	(m)
		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ -\text{CH}_2=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$			
		c) disustituidos, cis y trans	3.29-3.32	(3040-3010)	(m)
		<i>Aromáticos</i>	~ 3.30	(~ 3030)	(v)
		<i>Alcanos</i> ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-$)	3.38-3.51	(2962-2853)	(m-f)
		<i>Aminas</i>			
		a) sales de aminas	3.2-3.3	(3130-3030)	(m)
3.5-4.0 (2857-2500)	O—H longitudinal	<i>Alcoholes y fenoles</i>			
		a) Compuestos quelatados con puente de hidrógeno intramolecular	3.1-4.0	(3200-2500)	(d, a)
		<i>Aldehidos</i> (característica) (2 bandas)	3.45-3.55 y 3.60-3.70	(2900-2820) (2775-2700)	(d) (d)
3.5-4.0 (2857-2500)	O—H longitudinal	<i>Ácidos carboxílicos</i> asociado, bandas múltiples	3.70-4.00	(2700-2500)	(d)
	S—H longitudinal	<i>Compuestos con azufre</i>	3.85-3.92	(2600-2550)	(d)
4.0-4.5 (2500-2222)	C=C longitudinal	<i>Alquinos</i> disustituidos	4.42-4.57	(2260-2190)	(v, d)
	C=N longitudinal	<i>Isocianatos</i>	4.40-4.46	(2275-2240)	(m)

(Continúa)

TABLA 11-6 (Continuación)

Región del espectro μ (cm^{-1})	Clasificación de la vibración	Grupo y su vecindad	Margen de la banda de absorción		Intensidad de la banda de absorción
			$\lambda(\mu)$	(cm^{-1})	
		<i>Alquilonitrilos</i>	4.42-4.46	(2260-2240)	(m)
		<i>Arilonitrilos</i>	4.46-4.50	(2240-2220)	(m)
		Alquilonitrilos α, β -insaturados	4.47-4.51	(2235-2215)	(m)
4.5-5.0 (222-2000)	$\text{C}\equiv\text{N}$ longitudinal	<i>Isocianuros</i>	4.50-4.83	(2220-2070)	(m)
4.5-5.0 (222-2000)	$-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ longitudinal	<i>Diimidias</i>	4.64-4.70	(2155-2130)	(f)
		$-\text{N}_3$ longitudinal	<i>Azidas</i>	4.63-4.72	(2160-2120)
y 7.46-8.48	(1340-1180)			(d)	
5.0-5.5 (2000-1818)	$\text{C}=\text{O}$ longitudinal	<i>Anhidridos</i>			
		a) saturados, anillo de 5 miembros	5.35-5.49 y 5.56-5.71	(1870-1820) (1800-1750)	(f) (f)
		b) α, β -insaturados, anillo de 5 miembros	5.41-5.56 y 5.47-5.62	(1850-1800) (1830-1780)	(f) (f)
		c) saturados, acíclicos	5.41-5.56 y 5.59-5.75	(1850-1800) (1790-1740)	(f) (f)
		d) α, β -insaturados y arilo, acíclicos	5.47-5.62 y 5.65-5.81	(1830-1780) (1770-1720)	(f) (f)
5.5-6.0 (1818-1667)	$\text{C}=\text{O}$ longitudinal	<i>Halogenuros de acilo</i>			
		a) bromuros de acilo	~ 5.53	(~ 1810)	(d)
		b) cloruros de acilo	~ 5.57	(~ 1795)	(d)
		c) fluoruros de acilo	~ 5.41	(~ 1850)	(d)
		d) α, β -insaturados y arilo	5.61-5.72 y 5.72-5.82	(1780-1750) (1750-1720)	(f) (m)
	$\text{C}=\text{O}$ longitudinal	<i>Ésteres</i>			
		a) saturados, cíclicos			
		1) β -lactonas	~ 5.5	(~ 1820)	(f)
		2) γ -lactonas	5.62-5.68	(1780-1760)	(f)
		3) δ -lactonas (y			

(Continúa)

TABLA 11-6 (Continuación)

Región del espectro μ (cm^{-1})	Clasificación de la vibración	Grupo y su vecindad	Margen de la banda de absorción		Intensidad de la banda de absorción
			$\lambda(\mu)$	(cm^{-1})	
5.5-6.0 (1818-1667)	C=O longitudinal	anillos mayores)	5.71-5.76	(1750-1735)	(f)
		b) saturados, acíclicos	5.71-5.76	(1750-1735)	(f)
		c) insaturados			
		1) tipo éster vinílico	5.56-5.65	(1800-1770)	(f)
		2) α , β -insaturados y arilo	5.78-5.82	(1730-1717)	(f)
		d) carbonatos	5.62-5.75	(1780-1740)	(f)
		a) saturados, alifáticos	5.75-5.81	(1740-1720)	(f)
		b) arilo	5.83-5.90	(1715-1695)	(f)
		c) α , β -insaturados, alifáticos	5.87-5.95	(1705-1680)	(f)
		Nota: todos los aldehídos tienen vibraciones long. características de C—H (2 bandas) a	3.45-3.55 y 3.60-3.70	(2900-2820) (2775-2700)	(d) (d)
	C=O longitudinal	Cetonas			
		a) saturadas, acíclicas	5.80-5.87	(1725-1705)	(f)
		b) saturadas, cíclicas			
		1) anillo de 6 miembros (o más)	5.80-5.87	(1725-1705)	(f)
		2) anillo de 5 miembros	5.71-5.75	(1750-1740)	(f)
		c) α , β -insaturadas, acíclicas	5.94-6.01	(1685-1665)	(f)
		d) α , β -insaturadas, cíclicas			
		1) anillo de 6 miembros	5.94-6.01	(1685-1665)	(f)
		2) anillo de 5 miembros	5.80-5.85	(1724-1708)	(f)
		e) arilo	5.88-5.95	(1700-1680)	(f)
f) diarilo	5.99-6.02	(1670-1660)	(f)		
C=O longitudinal	Acidos carboxílicos				
a) saturados, alifáticos	5.80-5.88	(1725-1700)	(f)		

(Continúa)

TABLA 11-6 (Continuación)

Región del espectro	Clasificación de la vibración	Grupo y su vecindad	Margen de la banda de absorción		Intensidad de la banda de absorción
			$\lambda(\mu)$	(cm^{-1})	
6.0-6.5 (1667-1538)		b) α , β -insaturados, alifáticos	5.83-5.92	(1715-1690)	(f)
		c) arilo	5.88-5.95	(1700-1680)	(f)
	C=O longitudinal	Amidas			
		a) primarias, solución diluida	\sim 5.92	(\sim 1690)	(f)
		b) secundarias, solución diluida	5.88-5.99	(1700-1670)	(f)
	C=N longitudinal	Iminas, oximas			
		a) alquiloderivados	5.92-6.10	(1690-1640)	(f)
	C=O longitudinal	Cetonas			
		β -dicetonas	6.10-6.50	(1640-1540)	(f)
	C=O longitudinal	Ésteres			
		a) β -cetoésteres (enólicos)	\sim 6.06	(\sim 1650)	(f)
		b) anión carboxilato	6.21-6.45 y 7.15-7.69	(1610-1550) (1400-1300)	(f) (f)
	C=O longitudinal	Amidas			
		a) primarias, sólidas y solución concentrada	\sim 6.06	(\sim 1650)	(f)
		b) secundarias, sólidas y solución concentrada	5.95-6.14	(1680-1630)	(f)
	c) terciarias, sólidas y cualquier solución	5.99-6.14	(1670-1630)	(f)	
C \equiv C longitudinal	Alquenos				
	a) no conjugados	5.95-6.17	(1680-1620)	(v)	
	b) monosustituidos (vinil)	\sim 6.08	(\sim 1645)	(m)	
	c) disustituidos, <i>cis</i>	\sim 5.97	(\sim 1675)	(m)	
	d) disustituidos, <i>trans</i>	\sim 6.03	(\sim 1658)	(m)	
	e) disustituidos, gem	\sim 6.05	(\sim 1653)	(m)	
	f) trisustituidos	\sim 5.99	(\sim 1669)	(m)	
	g) tetrasustituidos	\sim 5.99	(\sim 1669)	(d)	
6.0-6.5 (1667-1538)	N-H de deformación	Amidas			
		a) primarias	6.06-6.29	(1650-1590)	(f-m)
	b) secundarias	6.06-6.45	(1650-1550)	(d)	

(Continúa)

TABLA 11-6 (Continuación)

Región del espectro	Clasificación de la vibración	Grupo y su vecindad	Margen de la banda de absorción		Intensidad de la banda de absorción
			$\lambda(\mu)$	(cm^{-1})	
		c) sales de aminas	6.25-6.35 y ~ 6.67	(1600-1575) (~ 1500)	(f) (f)
	N-H de deformación	Amidas a) primarias, soluciones diluidas	6.17-6.29	(1620-1590)	(f)
	C π -C longitudinal	Aromáticos (4 bandas características debidas a las vibraciones long. del esqueleto carbonado)	~ 6.25 ~ 6.33 ~ 6.67 ~ 6.90	(~ 1600) (~ 1580) (~ 1500) (~ 1450)	(v) (v) (m) (m)
	-N=N- longitudinal	Compuestos azo	6.14-6.35	(1630-1575)	(v)
	C-NO ₂ longitudinal	Compuestos nitro a) alifáticos b) aromáticos	6.37-6.45 y 7.25-7.30 6.37-6.67 y 7.30-7.70	(1570-1550) (1380-1370) (1570-1500) (1370-1300)	(f) (f) (f) (f)
	O-NO ₂ longitudinal	Nitratos	6.06-6.25 y 7.70-8.00	(1650-1600) (1300-1250)	(f) (f)
	C-NO longitudinal	Compuestos nitrosos	6.25-6.67	(1600-1500)	(f)
	O-NO longitudinal	Nitritos	5.95-6.06 y 6.15-6.21	(1680-1650) (1625-1610)	(f) (f)
6.5-7.5 (1538-1333)	N-H de deformación	Amidas a) secundarias (solución diluida)	6.45-6.62	(1550-1510)	(f)
	C-H	Alcanos a) -CH ₂ - (de tija) b) C-CH ₃ c) dimetilos gem (isopropilo) d) butilo terciario e) C-H	6.74-6.92 6.80-7.00 y 7.25-7.30 7.22-7.25 y 7.30-7.33 7.17-7.22 y ~ 7.33 7.46	(1485-1445) (1470-1430) (1380-1510) (1385-1380) (1370-1365) (1395-1385) (~ 1365) (~ 1340)	(m) (m) (f) (f) (f) (m) (f) (d)

(Continúa)

TABLA 11-6 (Continuación)

Región del espectro	Clasificación de la vibración	Grupo y su vecindad	Margen de la banda de absorción		Intensidad de la banda de absorción	
			$\lambda(\mu)$	(cm^{-1})		
7.5-9.5 (1333-1053)	O—H <i>de deformación</i> y C—O <i>longitudinal</i>	<i>Alcoholes y fenoles</i> Dos bandas, de longitud de onda menor debida a la vibración de deformación de O—H y de longitud de onda mayor originada por la vibración longitudinal característica de C—OH				
		a) alcoholes primarios	7.4 -7.9 y 9.30-9.90	(1350-1260) (1075-1010)	(f) (f)	
		b) alcoholes secundarios	7.4 -7.9 y 8.93-9.05	(1350-1260) (1120-1105)	(f) (f)	
		c) alcoholes terciarios	7.1 -7.6 y 8.55-9.09	(1410-1310) (1170-1100)	(f) (f)	
		d) fenoles	7.1 -7.6 y 8.13-8.77	(1410-1310) (1230-1140)	(f) (f)	
	C—O—C <i>longitudinal</i>	<i>Éteres</i>				
		a) insaturados, arilo b) alifáticos	7.87-8.13 8.70-9.43	(1270-1230) (1150-1060)	(f) (f)	
	C—O <i>longitudinal</i> y OH— <i>de deformación</i>	<i>Ácidos carboxílicos</i>				
		a) C—OH longitudinal (en general, doblete característico aproximadamente a 8.00 μ , 1250 cm^{-1} b) OH de deformación	7.58-8.28 6.95-7.17	(1320-1210) (1440-1395)	(f) (d)	
	11.0-15.0 (909-666)	<i>Aromática de deformación fuera del plano</i>	<i>Aromáticos</i> <i>Tipo de sustitución</i> a) 5 hidrógenos adyacentes (monosustituidos)	~ 13.3 (no siempre presente) y ~ 14.3 (siempre presente)	(~ 750) (~ 700)	(v, f) (v, f)

(Continúa)