

## Los Plasmas fríos y sus aplicaciones en la química de superficies

Tradicionalmente, el estudio de los plasmas ha constituido un tema más bien encajado en el campo de la física, aunque fuese precisamente un ilustre químico, Irwing Langmuir (nacido en Brooklin, New York, en 1881) y galardonado con el Premio Nobel de Química en 1932, quien definió el plasma, de forma fácil y certera, como “un gas compuesto de un número igual de cargas positivas (iones positivos o cationes) y negativas (electrones)”. La carga neta de un sistema en estado de plasma es siempre, por tanto, igual a cero.

Debido precisamente a que los plasmas están constituidos por partículas cargadas eléctricamente, éstos presentan algunas interesantes propiedades y producen especiales fenómenos que son muy diferentes a los que tienen lugar en los gases ordinarios, y que pueden tener gran importancia en los nuevos campos de la ciencia aplicada como más adelante veremos.

Los fenómenos y propiedades de los plasmas se han observado en los gases ionizados enrarecidos, es decir, a muy bajas presiones, en la

alta atmósfera terrestre. Además, puede decirse que la mayor parte de la materia constitutiva del universo, tanto en las atmósferas estelares enrarecidas como en los espacios interestelares e intergalácticos, se encuentra también en estado de plasma.

Estos plasmas han sido originados por la propia naturaleza, de tal forma que el hombre no ha intervenido ni en su creación ni en su auto-mantenimiento. Para que un plasma se mantenga estable por sí mismo, tal como ocurre en las atmósferas estelares y en los espacios intergalácticos, es necesario o que esté sumido en una zona a muy elevada temperatura, que sea suficiente como para que las colisiones mutuas de las partículas del gas produzcan una ionización en cascada de las mismas, o bien que esté sometido a la acción continua de radiaciones de alta energía (por ejemplo, la radiación cósmica), que ha de ser también suficiente para ionizar al menos una gran proporción de las partículas gaseosas que lo forman. Ambos tipos de circunstancias se producen en las anterior-

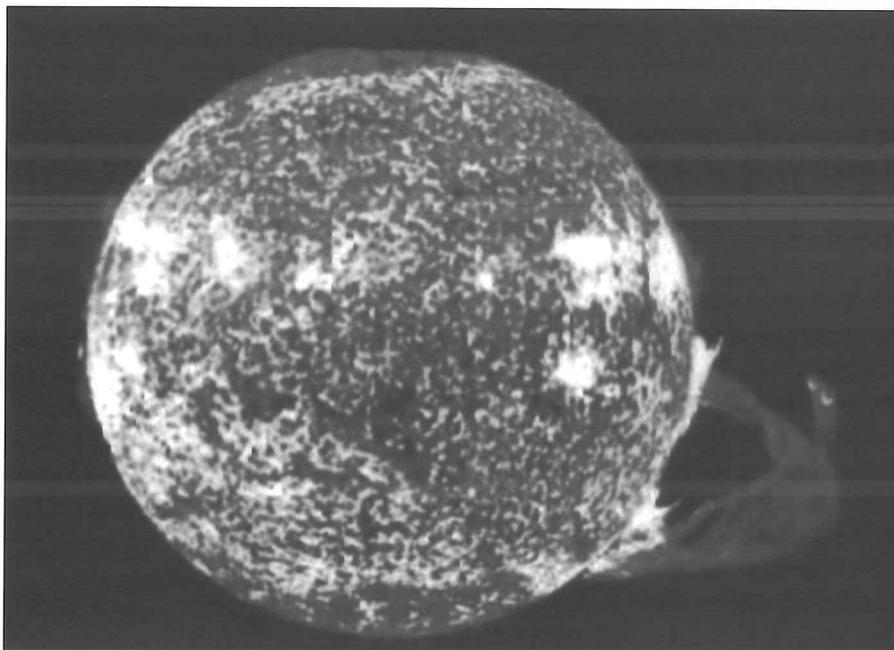
mente citadas zonas del universo, bien en el seno de las estrellas o en los espacios interestelares, respectivamente.

Sin embargo, para crear un plasma en el laboratorio es necesario, en general, partir de un gas ordinario, a muy baja presión, y suministrarle energía externa, calentándolo hasta que la energía cinética media de sus partículas ( $E_c = (3/2) kT$ ; en donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$ , la temperatura absoluta) sea, al menos, equiparable al potencial de ionización del gas utilizado. En estas condiciones, las mutuas colisiones de las partículas del gas provocarán una ionización en cascada de las mismas, con la consiguiente formación de un plasma. Teniendo en cuenta que los potenciales de ionización de los elementos químicos son siempre del orden de varios electronvoltios, las temperaturas umbrales para que se puedan formar plasmas se sitúan, en la mayoría de los casos, entre 10.000 y 50.000 K, aunque en algunos casos se necesita alcanzar temperaturas del orden de decenas o centenas de millones de grados para poder conseguir un estado de plasma que sea efectivo, por ejemplo, en los procesos de fusión nuclear.

En nuestro caso no nos interesa entrar en el campo de los plasmas calientes, aunque realmente éstos presentan un gran interés, especialmente en lo que concierne a la consecución de sistemas con confinamientos magnéticos (estricción) a muy elevadas temperaturas (decenas o centenas de millones de grados) para poder lograr la fusión controlada de la materia, como acabamos de indicar. Nos interesa, por el contrario, la consecución de plasmas en el laboratorio a temperatura ambiente o a temperaturas fácilmente alcanzables mediante dispositivos o sistemas convencionales.

### PLASMAS FRÍOS

El interés práctico en la física de los gases enrarecidos se centró fundamentalmente, en principio, en las múltiples aplicaciones de las descargas eléctricas en dichos gases, en



Protuberancia solar: expulsión de plasma de la superficie solar controlada por un campo magnético ([www.oept.org](http://www.oept.org)).

el estudio de los haces de electrones en tubos electrónicos y en los tubos o lámparas fluorescentes. Langmuir contribuyó muy eficazmente a los avances científicos en este campo, ideó la bomba difusora de mercurio para la obtención de vacío y estableció nuevos sistemas para la construcción de tubos de vacío. Estudió, además, el comportamiento general de los gases a bajas presiones, ideó el radiotrón y el tiratrón y fue el primero en utilizar el revestimiento de los filamentos emisores con torio metálico, lo cual mejoró notablemente la radiodifusión de onda corta. También estableció Langmuir una ecuación, que lleva su nombre, mediante la cual se puede cuantificar la capacidad de adsorción de gases en monocapa sobre la superficie de los sólidos, en función de la presión de equilibrio, lo que viene contribuyendo muy positivamente al conocimiento del comportamiento y propiedades físico-químicas de la superficie de los sólidos adsorbentes y de los catalizadores.

Sobre la base de los conocimientos anteriores se ha podido llegar a la formación y mantenimiento de plasmas en los laboratorios a la temperatura ambiente, por lo que estos plasmas son llamados *PLASMAS FRÍOS*.

El estado de plasma tiene hoy tal importancia que se ha dado en llamarle el "cuarto estado de la materia".

Estos plasmas fríos pueden obtenerse mediante la aplicación de un campo eléctrico adecuado, bien sea de corriente continua o alterna, a través de un gas a bajas presiones, lo que produce una ionización de las partículas del gas y una liberación simultánea de electrones. Un caso de interés, bien conocido, lo constituyen las lámparas fluorescentes, en las que, mediante descargas eléctricas ordinarias en gases a baja presión (neón, por ejemplo, al que se le añade una pequeña cantidad de vapor de mercurio), se produce una ionización de los átomos gaseosos y una liberación de electrones, los cuales se recombinan de manera continua y rápida por contacto con las paredes del tubo de vidrio, que está revestido en su interior por una

capa de una sustancia fluorescente. Esta recombinación en la pared interna del tubo, cede continuamente energía a la sustancia fluorescente, que es la que produce la iluminación adecuada en intensidad y color, de acuerdo con la naturaleza de la sustancia fluorescente, en cada caso. La ionización del gas es siempre parcial y únicamente puede mantenerse mediante la continua aportación de energía externa que, en este caso, es la producida por la descarga eléctrica.

Si bien es extraordinaria la importancia de las aplicaciones tecnológicas de los plasmas físicos fríos citados, para lo que bastaría considerar el ejemplo de los tubos fluorescentes, lo que realmente deseamos destacar aquí son las grandes posibilidades que recientemente viene ofreciendo la utilización de los *plasmas químicos fríos*, adecuadamente controlados, en la tecnología moderna en general y, especialmente, en el tratamiento de la superficie de multitud de sólidos, para adaptarla a numerosas aplicaciones de carácter muy específico. Se ha podido demostrar recientemente que estos plasmas químicos fríos son de gran utilidad para la *funcionalización* de las superficies de los sólidos, ya que con ellos se puede conseguir la deposición y formación de películas muy delgadas en dichas superficies con grupos funcionales que poseen propiedades extremadamente específicas. De la naturaleza de estos grupos funcionales superficiales puede depender desde la facilidad de la limpieza de las lentes ópticas, la resistencia de muchos aparatos o dispositivos médicos a las bacterias, la velocidad de los discos duros de los ordenadores, la resistencia de los discos de los frenos de los automóviles, por citar sólo algunos casos de interés. Todo esto representa solamente una pequeña fracción de la multitud de aplicaciones que son la base de que muchos miles de toneladas de sólidos sean actualmente tratados en la industria relacionada con el recubrimiento de superficies.

Las tecnologías convencionales utilizadas comúnmente para producir recubrimientos en las superficies

de los sólidos producen siempre unas películas más gruesas y sus propiedades son menos específicas que en el caso de los plasmas químicos fríos, los cuales, además actúan con mucha mayor rapidez en los procesos de deposición de fibra, consumen menos energía y su impacto medioambiental es mínimo. Este nuevo procedimiento tiene además la ventaja de poder utilizarse en sólidos de muy diversa naturaleza, independientemente de su composición y de la geometría de la superficie.

Es bien cierto que desde finales del siglo XIX se sabía que al pasar un vapor orgánico a través de una descarga eléctrica se puede producir una deposición de un film de un polímero derivado del vapor utilizado. La polimerización se producía, tal como hoy sabemos, a través de la formación de un plasma químico, es decir, una mezcla de electrones, cationes, partículas neutras y fotones, en el que la carga neta es neutra.

Existe una diferencia fundamental entre los plasmas físicos fríos y los químicos, y es que en estos últimos cambia la naturaleza química de sus componentes, se producen nuevas sustancias (los filmes depositados) y el proceso es irreversible.

Desde 1990 se comenzó a utilizar los plasmas químicos fríos para, mediante la deposición de filmes muy delgados en la superficie de diversos sólidos, adecuar las propiedades de estos últimos a diferentes usos tecnológicos. Las primeras dificultades surgieron por el hecho de que era siempre difícil conseguir una reproducibilidad estructural satisfactoria en los filmes obtenidos, ya que son muchos los factores que intervienen en el seno de un plasma químico, tales como son el grado de excitación y fragmentación del monómero utilizado, las reacciones entre los iones existentes en la fase gaseosa, los radicales libres, las porciones de monómero fragmentado, los centros de los radicales libres atrapados en la superficie del sustrato, etc.

Para obtener sustratos bien definidos, lo primero a conseguir es un control adecuado de la química del plasma, en cada caso. En este senti-

do, se realizaron investigaciones de las que se dedujo que si en lugar de utilizar una descarga continua para iniciar la excitación y fragmentación del monómero se usa un campo electromagnético en pulsos menores de un milisegundo, la polimerización en el sustrato se produce mucho más limpiamente.

Existen tres posibles mecanismos para poder conseguir un sustrato relativamente "limpio". El primero de ellos consiste en disminuir la energía media de la descarga eléctrica, con lo que se llega a la producción de especies de menor contenido energético y, por tanto, con menor disrupción estructural<sup>1</sup>. El segundo método consiste en utilizar el sistema de pulsos para romper selectivamente los precursores no polimerizables hasta formar sustancias intermedias específicas que sean polimerizables<sup>2</sup>. Un tercer camino se basa en separar las reacciones del plasma en dos fases; la primera consiste en generar los sitios activos para la polimerización y la segunda se realiza de forma que el monómero se polimerice mediante un proceso convencional. Mediante el uso de técnicas tales como la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF) y la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), entre otras, se ha demostrado que estos métodos de descarga en pulsos producen polímeros con estructuras mucho más íntimamente relacionadas con los monómeros originales.

Para finalizar este breve estudio, solamente nos queda comentar algunos casos prácticos de gran interés tecnológico, relacionados con el uso de plasmas químicos fríos pulsantes.

En la fabricación convencional de adhesivos se han venido utilizando siempre disolventes orgánicos, que contaminan el ambiente, durante el llamado proceso de "curado". Una forma elegante de evitar ese problema es la utilización de un proceso de polimerización mediante

plasma pulsante, aplicando directamente los componentes de un adhesivo, por ejemplo, grupos eposei y amina, a las superficies opuestas de una unión interfacial<sup>3</sup>. El adhesivo "cura" cuando las dos superficies se ponen en contacto, sin necesidad de usar disolvente.

Otra aplicación de los plasmas químicos se refiere al campo de la catálisis heterogénea. Es bien sabido que un catalizador heterogéneo se obtiene mediante la dispersión de un llamado precursor sobre la superficie de un sólido que posea una elevada área superficial, seguida, de una posterior activación del compuesto así formado, mediante un tratamiento térmico en atmósfera adecuada a cada caso; con mucha frecuencia, las altas temperaturas durante tiempos prolongados conducen a una parcial degradación del catalizador y a un gran consumo de energía. El grupo dirigido por Badyal<sup>4</sup> en la Universidad de Durham ha utilizado el sistema de plasmas químicos a la temperatura ambiente para la activación de catalizadores y para la incorporación de centros activos o grupos catalíticos a la superficie de los sólidos que actúan como soporte de los mismos. Un ejemplo de gran interés es el catalizador  $\text{CrO}_x - \text{SiO}_2$  de Phillips, utilizado en la polimerización del eteno, el cual se emplea para la fabricación de más de 4 millones de toneladas anuales de polieteno de alta densidad. Desde que se comenzó a utilizar este catalizador en 1950, la activación del mismo se viene realizando mediante calcinación a alta temperatura de un compuesto de cromo impregnado en un soporte de sílice, lo que conduce a la formación de centros activos que contienen cromo (VI). Recientemente, el grupo de Badyal ha demostrado que los complejos de cromo (III) soportados en la sílice pueden ser activados mediante plasmas de oxígeno en 10 minutos, aproximadamente, a la temperatura ambiente.

Esto constituye una extraordinaria ventaja si se compara con los métodos convencionales de activación, en los que se requieren temperaturas de 780 °C durante, al menos, 12 horas. El mismo grupo de investigadores ha demostrado que los plasmas son muy eficaces en los procesos de reducción de precursores metálicos soportados cuando se desea obtener partículas metálicas con gran actividad catalítica<sup>5-6</sup>. Como la reacción tiene lugar a la temperatura ambiente, el metal no se sinteriza durante el proceso de activación, fenómeno que sí se produce, en mayor o menor grado, en los procesos convencionales de reducción a alta temperatura, lo que suele ir en detrimento de la actividad del catalizador resultante.

Finalmente, es interesante señalar las grandes posibilidades que ofrecen los plasmas químicos fríos para la obtención de las llamadas superficies de comportamiento múltiple, en el sentido de que sus grupos funcionales superficiales se comportan de forma diferente ante distintas situaciones. Recientemente se han desarrollado superficies que se comportan como oleofóbicas cuando están en ambiente seco y se convierten en hidrofílicas al exponerlas al agua<sup>7</sup>. Este tipo de superficies "inteligentes" presenta un gran interés, por ejemplo, en los procesos de filtración y de lavado.

Como hemos podido ver, este nuevo campo está abriendo una serie de nuevas posibilidades que irán avanzando a medida que progrese el conocimiento y el posible control de las descargas eléctricas y de sus efectos en los componentes de los plasmas químicos fríos, con vistas a la deposición de filmes adecuados, en cada caso, a tecnologías de muy elevada especificidad.

Juan de Dios López González  
Dpto. de Química Inorgánica  
y Química Técnica

<sup>1</sup> Yasuda, H.C. y Hsu, T.; J. Polym. Sci. Chem., 15, 2411 (1977).

<sup>2</sup> Savage, C.R., Timmons, R.B. y Liu, J.W.; Chem. Mat., 3, 575 (1991).

<sup>3</sup> Tarducci, C. *et al*; Chem. Mater., 12, 1884 (2000).

<sup>4</sup> Ruddick, V.J. y Badyal, J.P.S.; J. Phys. Chem., B, 01, 92 40 (1997).

<sup>5</sup> Crowther, J.M. y Badyal, J.P.S.; Adv. Mater, 10, 407 (1998).

<sup>6</sup> Thomas, T.R. y Badyal, J.P.S.; U.S. Patent No. 5773098, 30 de junio de 1998.

<sup>7</sup> Hutton, S.J., Crowther, J.M. y Badyal, J.P.S.; Chem. Mater, 12, 2282 (2000).