

Universidad Nacional de Rosario
Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura



Tesis Doctoral

**Estudio experimental de descargas eléctricas no-térmicas
de alta presión: descargas tipo Glow y plasma-jet**

Ing. Ezequiel Cejas

Director: Dr. Leandro Prevosto (CONICET / UTN-FRVT)

Co-director: Dr. Gerardo Fischfeld (UNR-FCEIA)

Tesis presentada en la Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, en
cumplimiento parcial de los requisitos para optar al título de

Doctor en Ingeniería

Jurados de Tesis



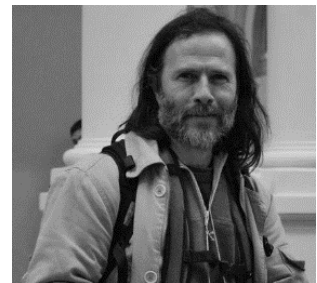
Sonia P. Brühl

Licenciada en Física (Universidad Nacional de Rosario)
Doctora en Física (Universidad Nacional de Rosario)
Inv. Cat. A UTN (UTN – FRCU)



Diana E. Grondona

Licenciada en Ciencias Físicas (Universidad Nacional de Buenos Aires)
Doctora en Ciencias Físicas (Universidad Nacional de Buenos Aires)
Inv. Independiente, CONICET (INFIP)



Bernardo J. A. Gómez

Licenciado en Física (Universidad Nacional de Rosario)
Doctor en Física (Universidad Nacional de Rosario)
Inv. Independiente, CONICET (IFIR)

A Beatriz R. Mancinelli
A mis hnos, Rebeca y Máximo

Agradecimientos

A Leandro Prevosto, quien llevo adelante la dirección de mi Tesis doctoral, por haber sido una guía invaluable a lo largo de estos años, por su constante apoyo, colaboración y confianza en cada una de las actividades desarrolladas. Indudablemente ha sido una fuente de infinita de conocimientos, que ha alimentado y enriquecido enormemente mi formación profesional. Agradezco las valiosas gestiones realizadas a fin de contar con los medios necesarios para llevar adelante cada una de las tareas académicas y/o experimentales.

A Gerardo Fischfeld por aceptar la co-dirección de esta Tesis y por cada uno de los consejos recibidos, lo cuales han sido enriquecedores. Quiero agradecer especialmente a Beatriz Mancinelli, quien dejo esta vida tempranamente; por su personalidad, amabilidad, profesionalismo, enseñanza académica y guía invaluable en el modelado de descargas eléctricas. Sin lugar a dudas, ha sido muy importante y fundamental para la concreción de esta Tesis. ¡Gracias infinitas Beti!

A mis colegas y compañeros de Grupo; Matías Ferreyra y Juan Camilo Chamorro por la asistencia, acompañamiento y colaboración en cada una de las actividades realizadas, como así también, por los enriquecedores debates que se desarrollaron a largo de todos estos años. A Natalio Milardovich, por haber compartido la agradable experiencia de ser compañeros de estudio, dándome la posibilidad de conocerlo desde otra perspectiva. Quiero agradecer también a Brenda Fina y Brenda Santamaría, que, si bien se han incorporado recientemente al Grupo, han contribuido a crear un clima de trabajo estupendo. Además, quiero realizar un sincero agradecimiento a Ma. Cecilia Perez Pizá (FAUBA-UBA) por su compañerismo y amabilidad, con quien establecí un bello vínculo de amistad.

A Pablo Raineri y Verónica Torres, por cada instante, abrazo, encuentro, infinito cariño y amistad recibido día a día. Se han convertido en una parte indivisible de mi vida; sostén en

los momentos difíciles y compañeros de aventuras en los días más felices. Son como ese hermano y hermana que la vida nos regala para no caminar solos, para enfrentar adversidades y construir felicidad en el andar juntos. Los quiero mucho e inmensamente.

A mis padres, Analía y Sergio, por el cariño inmenso y el constante apoyo, y a mis hermanos, Rebeca y Máximo, a quienes la distancia nos separa, pero a los cuales el corazón une; por haber comprendido cada ausencia y por la satisfacción inmensa que ha generado cada reencuentro, retornando a casa con su infinito amor y cariño, de ese que ellos siempre supieron darme; extrañándolos a cada momento y deseando compartir más de mi vida con ustedes. Por ello les dedico esta Tesis.

Quiero agradecer con inmenso cariño y aprecio, deseándole una vida feliz y plena, a quien fuera mi compañera de vida, Eugenia Romero; por su apoyo y acompañamiento constante e incondicional durante la primera mitad de mi doctorado, regalándome enriquecedores aprendizajes de vida y convirtiéndose en ejemplo de docencia.

A Emiliano Bonifazi, con quien compartimos tantísimos años de estudio y convivencia, por su gran amistad, personalidad y compañerismo.

A quienes han formado parte del Laboratorio de Física, en su carácter de becarios/os: Noel Altuna, Santiago Meneses, Federico Cabrera, Joan Favatier, Ezequiel Irusta y Juan Revello. Gracias por haber sido parte importante de mi formación docente y por cada momento, charla y reunión compartida.

A Nanci Causi, por ayudarme a dar los pasos necesarios para reivindicar hallazgos, a encontrarme con preguntas y a sorprenderme con lo hallado, transitando la vida con serenidad y confianza.

Un agradecimiento especial a Fernando Minotti por su colaboración y guía en el área del modelado numérico de descargas eléctricas. Gracias por brindarme su tiempo y por compartir sus conocimientos tan generosa y desinteresadamente.

A Jacinto Diab, por las gestiones realizadas ante FADGUT, quien desinteresadamente nos ayudó a sostener y llevar adelante los múltiples viajes para el cursado de la cátedra “Física de Plasmas”, dictada en la Facultad de Ciencias Exactas (UBA).

A las instituciones que a lo largo de estos años financiaron distintos proyectos en el área de las descargas no-térmicas: CONICET (PIP 11220120100453 y PIP 2021–2023 GI), Universidad Tecnológica Nacional (PID 2264, 4626, 5418 y 5447) y ANPCyT (PICT 2015–1553 y PICT 2018–00702). Además, agradezco particular y especialmente al CONICET, por mi beca doctoral.

A la Facultad de Ciencia Exactas, Ingeniería y Agrimensura (UNR) y, en particular, a la Escuela de Posgrado (EPEC), por aceptarme como estudiante y por brindarme la posibilidad de obtener este título de doctor. Quiero agradecer especialmente al personal y autoridades de la UTN–FVRT por darme la posibilidad de continuar mi formación profesional en el desarrollo de las distintas actividades de investigación y académicas a lo largo de todo este trayecto, y por darme la posibilidad de formar parte de su plantel docente. Gracias por el apoyo, la amabilidad y el acompañamiento, propio de la universidad pública y gratuita.

Declaración

Declaro que el material incluido en esta Tesis es, a mi mejor saber y entender, original producto de mi propio trabajo, y que este material no ha sido presentado, en forma parcial o total, como una Tesis en esta u otra institución.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'E' followed by a series of loops and a final flourish.

Ing. Ezequiel Cejas

Índice General

Índice de Figuras	XII
Resumen	XVII
Abstract	XIX
CAPÍTULO 1. Introducción	
1.1. ¿Qué es un plasma?	1
1.2. Criterios para definir un plasma	2
1.3. Clasificación de los plasmas.....	3
1.4. Generación de plasmas no-térmicos a escala de laboratorio.....	6
1.4.1. Descargas glow.....	6
1.4.2. Plasma-jet	9
1.4.3. Descarga corona	10
1.4.2. Descarga de barrera dieléctrica (DBD)	12
1.5. Inestabilidades en descargas eléctricas.....	15
1.6. Aplicaciones tecnológicas de los plasmas no-térmicos a presión atmosférica.....	18
1.7. Motivación y objetivos de la tesis	18
1.7.1. Motivación de la tesis.....	19
1.7.2. Objetivo general	19
1.7.3. Objetivos específicos.....	19
1.8. Organización de la tesis.....	20
CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE.	
2.1. Caracterización de descargas no-térmicas a presión atmosférica: diagnosticas ópticas.....	22
2.2. Caracterización de descargas no-térmicas a presión atmosférica: modelado numérico.....	26

2.3. Inestabilidades en la lámina catódica en descargas de alta presión.....	29
2.4. Contribuciones de esta Tesis	30
CAPÍTULO 3. MODELADO DE LA CINÉTICA QUÍMICA DE DESCARGAS EN AIRE A PRESIÓN ATMOSFÉRICA	
3.1. Descargas tipo glow a presión atmosférica: métodos de estabilización y características fundamentales.....	32
3.2. Esquema cinético.....	35
3.3. Ecuaciones del modelo.....	42
3.4. Contribución de los estados vibracionalmente excitados $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ en la cinética química de la descarga	46
3.5. Condiciones particulares del modelo	48
3.5.1. Descarga glow en aire a presión atmosférica.....	48
3.5.2. Descarga glow con flujo forzado de aire precalentado	49
3.6. Aspectos numéricos.....	50
CAPÍTULO 4. RESULTADOS NUMÉRICOS DEL MODELO GLOBAL	
4.1. Datos experimentales publicados sobre descargas no-térmicas en aire a presión atmosférica	51
4.2. Descarga glow estabilizada por un flujo axial de aire precalentado	52
4.3. Descarga glow estacionaria en aire ambiente.....	61
CAPÍTULO 5. DIAGNÓSTICAS EXPERIMENTALES	
5.1. Diagnósticas eléctricas	70
5.2. Diagnóstica schlieren: teoría y consideraciones generales.....	73
5.3. Arreglos ópticos empleados	80
5.3.1. Configuración semi-Z.....	80
5.3.2. Configuración Z.....	81

5.4. Configuración de las diagnósticas refractivas.....	83
5.4.1. Calibración del sistema óptico en configuración semi-Z.....	83
5.4.2. Calibración del sistema óptico en configuración Z.....	85
5.5. Diagnóstica espectroscópica de absorción	87
5.6. Arreglos experimentales empleados en el tratamiento de soja y hongos in vitro .	90
CAPÍTULO 6. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN: PLASMA-JET Y	
DESCARGA HÍBRIDA PULSADA	
6.1. Caracterización eléctrica	95
6.1.1. Descarga plasma-jet a presión atmosférica.....	95
6.1.2. Descarga híbrida a presión atmosférica.....	97
6.2. Diagnóstica schlieren	99
6.2.1. Técnica de inversión de Abel	99
6.3. Diagnóstica schlieren: estudio de una descarga plasma-jet a presión atmosférica	
.....	102
6.3.1. Composición del gas	102
6.3.2. Procesamiento de datos	106
6.3.3. Análisis de los resultados experimentales	110
6.4. Diagnóstica schlieren: estudio de una descarga híbrida a presión atmosférica...	113
6.4.1. Composición del gas	113
6.4.2. Efecto de las fluctuaciones de temperatura en mediciones refractivas	118
6.4.3. Análisis de los resultados experimentales	120
CAPÍTULO 7. MODELO DE FLUIDO EXTENDIDO DE UNA LÁMINA CATÓDICA EN	
ALTA PRESION	
7.1. Inestabilidades en la lámina catódica	128
7.2. Consideraciones generales del modelo.....	129

7.3. Ecuaciones del modelo.....	130
7.4. Resultados numéricos y discusión.....	136
CAPÍTULO 8. PLASMAS EN LA AGRICULTURA: TRATAMIENTO DE SEMILLAS DE SOJA	
8.1. Caracterizaciones eléctricas de la DBD	145
8.2. Caracterizaciones ópticas por técnica de absorción	148
8.3. Principales hallazgos sobre uso de plasmas no-térmicos en sustratos biológicos....	
.....	150
CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES	
9.1. Conclusiones generales	154
9.2. Trabajos futuros.....	160
Publicaciones.....	161
Referencias.....	163

Índice de Figuras

Figura 1.1. Descripción general de diferentes descargas eléctricas a presión atmosférica, abarcando un rango de más de 10 órdenes de magnitud en densidad de electrones	5
Figura 1.2. Imagen de una descarga glow normal en aire a presión atmosférica. Cátodo en la parte inferior de la descarga.	8
Figura 1.3. Configuraciones típicas de plasma-jet. (a) Con electrodos tipo anular, (b) con electrodo central tipo aguja, (c) con doble entrada de gas y (d) con dos electrodos de disco huecos separados por un disco dieléctrico	9
Figura 1.4. Descarga corona en aire en configuración multi-punta.....	12
Figura 1.5. Descargas de barrera dieléctrica en aire ambiente. (a) Volumétrica y (b) superficial	14
Figura 1.6. Resumen de diferentes transiciones que ocurren en las descargas eléctricas a presión atmosférica.....	16
Figura 2.1. Descripción esquemática de las diagnósticas de plasma.....	23
Figura 3.1. Estructura de emisión de una descarga glow de alta presión con un gap de 1 mm ..	34
Figura 4.1. Temperatura vibracional y del gas versus la densidad de corriente en la descarga para diferentes valores de T_0	53
Figura 4.2. Ritmos de disociación versus la densidad de corriente en la descarga para $T_0 = 1800$ K.....	54

Figura 4.3. Densidad numérica de especies neutras versus la densidad de corriente en la descarga para $T_0 = 1800$ K	55
Figura 4.4. Mecanismos de producción y destrucción de electrones versus la densidad de corriente en la descarga para $T_0 = 1800$ K.....	56
Figura 4.5. Densidad numérica de partículas versus la densidad de corriente de la descarga para $T_0 = 1800$ K	58
Figura 4.6. Campo eléctrico reducido versus la densidad de corriente de la descarga para $T_0 = 1800$ K. En línea sólida se consideran reacciones de ionización asociativa (R14) – (R16) y (R18), En línea discontinua, estas reacciones no son consideradas en los cálculos.....	59
Figura 4.7. Campo eléctrico y campo eléctrico reducido en función de la temperatura inicial del gas para $j = 1$ A/cm ² . En línea sólida el campo eléctrico y en línea discontinua el campo eléctrico reducido	60
Figura 4.8. Temperatura electrónica (T_e), temperatura vibracional (T_v) y del gas (T_g) para diferentes valores de densidad de corriente.....	61
Figura 4.9. Ritmos de disociación versus la densidad de corriente para $R = 1,0$ mm.....	62
Figura 4.10. Densidades numéricas de especies neutras versus la densidad de corriente en la descarga para $R = 1$ mm	63
Figura 4.11. Ritmos de producción y destrucción de electrones por diferentes mecanismos versus la densidad de corriente para $R = 1,0$ mm.....	65
Figura 4.12. Densidad numérica de electrones vs la densidad de corriente para $R = 1,0$ mm	66
Figura 4.13. Curvas características $E/N - j$ calculadas para $R = 1,0$ mm considerando (línea sólida) y omitiendo (línea discontinua) reacciones de ionización asociativa (R16) y (R18) ...	67
Figura 4.14. Curvas características $E/N-j$ calculada para $R = 1,0$ mm.....	68
Figura 5.1. Esquema eléctrico empleado en la caracterización del jet de plasma.....	71

Figura 5.2. Esquema eléctrico empleado en la descarga híbrida a presión a presión atmosférica	72
Figura 5.3. Esquema de una diagnóstica schlieren con lentes y fuente puntual de luz.....	77
Figura 5.4. Esquema de una diagnóstica schlieren con espejo en configuración Z.....	78
Figura 5.5. Esquema del arreglo óptico schlieren semi-Z empleado en el jet de plasma.....	81
Figura 5.6. Esquema del arreglo schlieren tipo Z con espejos empleado en la descarga híbrida	82
Figura 5.7. Intensidades relativas respecto de la posición de la cuchilla.....	83
Figura 5.8. Curva de calibración empleando una lente convergente débil.....	87
Figura 5.9. Esquema de absorción de radiación por una muestra homogénea.....	88
Figura 5.10. Secciones eficaces de absorción para distintas especies de interés en el rango UV-Vis para $T_g = 298$ K	90
Figura 5.11. Esquema experimental empleado en el tratamiento de semillas y hongos	91
Figura 5.12. Esquema de la técnica de absorción UV empleada para determinación de ozono	93
Figura 6.1. Señales eléctricas de la descarga tipo plasma-jet. (a) Señales de voltaje y corriente y (b) potencia depositada en la descarga.....	96
Figura 6.2. Señales típicas de (a) corriente y (b) voltaje de la descarga híbrida pulsada.....	98
Figura 6.3. Representación del índice de refracción de un objeto con simetría cilíndrica....	100
Figura 6.4. Contraste de las imágenes schlieren obtenido para un flujo de 10 NI/min de gas O ₂ . (a) Solo flujo de gas y (b) con la descarga encendida.....	108
Figura 6.5. Perfiles radiales de contraste. (a) Solo flujo de gas y (b) con la descarga encendida.....	109
Figura 6.6. Perfiles radiales de la fracción molar de oxígeno en el jet de plasma	111

Figura 6.7. Perfiles radiales de la temperatura del gas en el jet de plasma.....	112
Figura 6.8. Perfiles axiales de la temperatura del gas y de la fracción molar de oxígeno en el jet de plasma.....	113
Figura 6.9. Composición de equilibrio del gas.....	115
Figura 6.10. Índice de refracción del gas para la química congelada y para la composición de equilibrio	116
Figura 6.11. Imagen schlieren (a) y en el visible (b), de la descarga híbrida pulsada	117
Figura 6.12. Perfiles de contraste de varias mediciones consecutivas para tiempos de exposición de (a) 1/2000 s y, (b) 1/10 s.	118
Figura 6.13. Perfiles seleccionados de la temperatura del gas en la descarga obtenidos de datos instantáneos y datos experimentales disponibles.....	121
Figura 6.14. “Verdadero” valor de la temperatura media del gas y su correspondiente desvío estándar obtenidos del análisis de datos instantáneos	124
Figura 6.15. Índice de refracción medio del gas y el correspondiente a la temperatura media del gas.....	125
Figura 6.16. Perfiles de la temperatura media del gas obtenido del índice de refracción medio del gas $\langle \tilde{n} \rangle$, y el correspondiente a la temperatura media del gas $\tilde{n}(\langle T_g \rangle)$. Por propósitos comparativos se muestra también la “verdadera” temperatura media del gas $\langle T_g \rangle$	126
Figura 7.1. Perfiles axiales de voltaje y campo eléctrico calculados para $j = 6 \text{ A/cm}^2$. Para propósitos comparativos, se muestran los mismos parámetros para $T_g = 300 \text{ K}$	137
Figura 7.2. Perfiles axiales de energía media electrónica y coeficiente de ionización de Townsend calculados para $j = 6 \text{ A/cm}^2$	138
Figura 7.3. Perfiles axiales de energía media electrónica y coeficiente de ionización de Townsend calculados para $j = 100 \text{ A/cm}^2$	139

Figura 7.4. Dependencia de la densidad de corriente con el espesor de la lámina y la carga espacial positiva	140
Figura 7.5. Dependencia de la densidad de corriente con el campo eléctrico y la fracción de corriente electrónica en el cátodo	141
Figura 7.8. Curva característica voltaje–densidad de corriente. (I) Descarga glow normal, (II) descarga glow anormal, y (III) primera etapa de transición al arco	143
Figura 8.1. Señales de corriente y voltaje de la descarga DBD en semillas	146
Figura 8.2. Características de carga–voltaje de la descarga. a) Hongos y b) semillas (metilación ADN)	147
Figura 8.3. Evoluciones temporales de ozono en los arreglos usados para tratar: a) Hongos y b) semillas (metilación del ADN)	149

Resumen

Se reportan actividades de índole experimental y numérico en el área de los plasmas no-térmicos a presión atmosférica, y sus aplicaciones tecnológicas. En particular, dentro de las diferentes fuentes de plasma, se estudiaron descargas tipo glow en regímenes intermedios de corriente (descargas híbridas), descargas tipo plasma-jet; y descargas estabilizadas por barrera dieléctrica (DBD). En la faz numérica se realizó un modelo global de la cinética química del aire a alta temperatura del gas (hasta ~ 6000 K), considerando la ionización asociativa con la participación de átomos en diferentes niveles de excitación, como característica distintiva. El modelo fue aplicado a dos configuraciones experimentales distintas: una descarga tipo glow en aire ambiente y con un flujo de gas precalentado de alta velocidad. Los resultados numéricos indican que las reacciones de ionización asociativas entre átomos excitados $N(^2P, ^2D)$ y el estado fundamental $O(^3P)$, juegan un rol importante en la generación de carga en el aire a altas temperaturas. Además, se estudió la transición glow-arco empleando un modelo de fluido extendido que tuvo en cuenta el carácter no-local de la ionización en la lámina catódica de una descarga en aire con cátodo frío. El modelo permitió describir los diferentes regímenes de una descarga estacionaria: desde el régimen glow normal, pasando por el glow anormal, hasta las primeras fases de la transición glow-arco. Los resultados indicaron que existe una densidad de corriente crítica (que depende fuertemente de las características superficiales del cátodo) por sobre la cual se produce la inestabilidad glow-arco, que es disparada por un cambio en el mecanismo de emisión catódica de electrones: desde la emisión secundaria estimulada por impacto iónico hasta la emisión por campo. En la faz experimental, se aplicó la técnica refractiva schlieren en la caracterización de una descarga tipo plasma-jet de oxígeno y una descarga híbrida pulsada en aire ambiente. En el primer caso el foco estuvo puesto en la evaluación de los errores en la determinación de la temperatura del gas asociados con el ingreso de aire ambiente en el jet de oxígeno por difusión turbulenta; mientras que, en el segundo caso,

XVIII

se estudió por primera vez la influencia de las fluctuaciones de la corriente de la descarga sobre el índice de refracción medido del plasma. Además, se empleó la técnica de espectroscopía de absorción en el UV-Vis para estudiar la concentración en fase gaseosa de ozono generada por una DBD, con vistas a su aplicación en el área de “plasmas en la agricultura”. Finalmente, dentro de este marco, se reportan los resultados del tratamiento de semillas del gran cultivo argentino a través de descargas DBD. Los resultados en este sentido mostraron que el plasma es una tecnología novedosa y amigable con el ambiente, capaz de controlar efectivamente patógenos de interés agropecuario y mejorar significativamente atributos de calidad de las semillas; aumentando a su vez la velocidad de crecimiento de las plántulas y la imbibición de las semillas. Como conclusión de este trabajo de Tesis, entendemos haber realizado una contribución en el área de las descargas no-térmicas a presión atmosférica, en particular en el entendimiento de la cinética química del aire a alta temperatura, de las inestabilidades en la lámina catódica que inducen la transición glow-arco, de la aplicación cuantitativa e interpretación de datos de técnicas refractivas en escenarios fluctuantes; y en el área emergente a nivel global de “plasmas en la agricultura”.

Palabras claves: descargas no-térmicas; presión atmosférica; descarga híbrida; plasma-jet; diagnóstica schlieren; modelos cinéticos; lámina catódica; transición glow-arco; plasmas en la agricultura

Abstract

Activities of an experimental and numerical nature are reported in the area of non-thermal plasmas at atmospheric pressure, and their technological applications. In particular, within the different plasma sources, glow-type discharges in intermediate current regimes (hybrid discharges), plasma-jet discharges; and discharges stabilized by dielectric barrier (DBD), were studied. On the numerical phase, a global model of the chemical kinetics of air at high-gas temperatures (up to ~ 6000 K) was developed. As a distinctive feature, the model considers associative ionization reactions with the participation of atomic species at different excitation levels. The model was applied to two different experimental configurations: a glow-type discharge in ambient air and in a high-velocity preheated gas flow. Numerical results indicate that associative ionization reactions between excited atoms $N(^2P, ^2D)$ and the ground state $O(^3P)$, play an important role in the generation of charge in air at high-gas temperatures. In addition, the glow-to-arc transition was studied by using an extended fluid model that took into account the non-local nature of the ionization in the cathode layer of a discharge in air with a cold cathode. The model allowed describing the different regimes of a stationary discharge: from the normal glow regime, through the abnormal glow, to the early stages of the arcing transition. The results indicated that there is a critical current density value (which strongly depends on the surface characteristics of the cathode) above which the arcing transition occurs, which is triggered by a change in the cathodic electron emission mechanism: from the secondary emission stimulated by ion-impact to field emission. In the experimental phase, the schlieren technique was applied to the characterization of an oxygen plasma-jet and a DC pulsed hybrid discharge in ambient air. In the first case, the focus was on the evaluation of the errors in the determination of the gas temperature associated with the entry of ambient air into the oxygen jet by turbulent diffusion; while, in the second case, the influence of the discharge current fluctuations on the measured refractive index of the plasma was studied for the first

time. In addition, the UV–VIS absorption spectroscopy technique was used to study the gas–phase concentration of ozone generated by a DBD, with a view to its application in the area of “plasmas in agriculture”. Finally, within this last area, the results of the treatment of seeds through DBD discharges are reported. The results showed that plasma is a novel and environmentally friendly technology, capable of effectively controlling pathogens of agricultural interest and significantly improve seed quality attributes; increasing in turn the speed of growth of the seedlings and the imbibition of the seeds. As a conclusion of this Thesis, we understand that we have made a contribution in the area of non–thermal discharges at atmospheric pressure, in particular in the understanding of the chemical kinetics of the high–gas temperature air, of the instabilities in the cathode layer that induce the glow–to–arc transition, of the quantitative application and interpretation of data from refractive techniques in fluctuating scenarios; and in the emerging global area of “plasmas in agriculture”.

Keywords: non–thermal discharges; atmospheric pressure; hybrid discharge; plasma jet; schlieren diagnostics; kinetic models; cathode layer; glow–to–arc transition; plasmas in agriculture

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. ¿Qué es un plasma?

Las estructuras materiales (sólidos, líquidos y gases) pueden diferenciarse de acuerdo al nivel de energía de sus enlaces necesario para mantener unidas las partículas que la constituyen. De este modo, la permanencia en uno u otro estado, dependerá del equilibrio entre la energía térmica de sus átomos o moléculas (temperatura), y las fuerzas de enlace entre partículas. En el caso de un gas molecular, al entregarle suficiente energía se producirá la disociación de las moléculas debido a colisiones con partículas (usualmente electrones, fotones UV y metaestables) cuya energía excede la energía del propio enlace. Si continuamos entregando energía, los subsecuentes procesos pueden a su vez producir la ionización de los átomos y moléculas, generando electrones libres y iones de carga positiva (en gases electronegativos también iones negativos debido al proceso de attachment); obteniéndose un *gas ionizado* o *plasma*; donde la concentración de partículas cargadas en el gas dependerá del grado de ionización alcanzado. El plasma es más abundante de lo que parece a simple vista: más del 99 % del universo conocido está en estado plasma. Debido a la interacción entre partículas cargadas (fuerzas Coulombianas de largo alcance), el plasma exhibirá un comportamiento de carácter colectivo. En general, los plasmas producidos de la ionización de gases neutros (en ausencia de perturbaciones externas y volúmenes de plasma tal que contengan un alto número de partículas, pero lo suficientemente pequeño en comparación con las escalas características de variaciones de propiedades macroscópicas) poseen aproximadamente igual

densidad de partículas positivas y negativas ($n_e \approx n_i$), propiedad que se denomina cuasi-neutralidad del plasma (Bittencourt, 2014; Chen, 2015).

1.2. Criterios para definir un plasma

No todos los medios que contienen partículas cargadas pueden clasificarse como un plasma, por lo cual deben de cumplir ciertas condiciones o criterios para ser clasificados como tal. El primer criterio es la neutralidad de carga a nivel macroscópico, que está relacionada con la *longitud de Debye* (Chen, 2015),

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_{e0} e^2}}, \quad (1.1)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del espacio libre; k_B , la constante de Boltzmann ($= 1,38 \times 10^{-23}$ J/K); T_e , la temperatura de los electrones (en este caso \gg que la correspondiente a las partículas pesadas o gas); n_{e0} , la densidad numérica de electrones en la región imperturbada y, e (el módulo) de la carga del electrón. Asumiendo que L sea la escala característica de variación de la densidad de carga de la región bajo estudio, debe cumplirse que $\lambda_D \ll L$ a los fines de distinguir un plasma como un medio ionizado neutro de la presencia de carga eléctrica en un gas. Además, el número de electrones (N_D) dentro de la esfera de Debye debe ser necesariamente muy grande. Por lo tanto, un segundo criterio para la definición de un plasma requiere que $N_D = 4 \pi \lambda_D^3 n_{e0}/3 \gg 1$ (Chen, 2015).

Si los electrones en un plasma se desplazan de un fondo uniforme de iones fijos, los campos eléctricos crecerán en una dirección tal que restauren la neutralidad del plasma al hacer que los electrones regresen a sus posiciones originales, produciéndose oscilaciones colectivas alrededor de su posición de equilibrio (los iones masivos no tienen tiempo de responder al campo oscilante). Si las perturbaciones son pequeñas, su velocidad será próxima a su velocidad térmica $v_{Te} \approx (k_B T_e/m_e)^{1/2}$, dando como resultado una frecuencia angular del movimiento

colectivo, $\omega_{pe} = v_{Te}/\lambda_D$, que se conoce como frecuencia del plasma (Bittencourt, 2014; Piel, 2015),

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (1.2)$$

De aquí, podemos mencionar que un tercer criterio se relaciona con las colisiones. Las colisiones entre electrones y neutros tienden a amortiguar estas oscilaciones colectivas y disminuir gradualmente su amplitud. Si las oscilaciones se amortiguan rápidamente resulta necesario que, $\nu_{pe} = \omega_{pe}/2\pi < \nu_{en}$ (donde ν_{en} es la frecuencia de colisión electrón-neutro, que a presión atmosférica resulta, $\sim 10^{11-12} \text{ s}^{-1}$). En este caso, los electrones no podrán comportarse de forma independiente, sino que debido a las colisiones estarán en completo equilibrio con los neutros, y el medio podrá ser tratado como un plasma. (Bittencourt, 2014).

1.3. Clasificación de las descargas eléctricas

Las descargas eléctricas en medios gaseosos son el medio más usado a escala de laboratorio para producir plasmas. El término descarga gaseosa aplica a cualquier flujo de corriente a través de un gas ionizado y a cualquier proceso de ionización del gas por el campo eléctrico aplicado. Si bien el flujo de corriente en un gas se asocia naturalmente con un circuito cerrado y la presencia de electrodos, esto no es necesario con campos rápidamente variables o radiación electromagnética. En los últimos años, sin embargo, el estudio de descargas eléctricas en (y en contacto con) líquidos se ha transformado en un área emergente dentro de la física de plasmas (Bruggeman y col., 2016). Las descargas eléctricas pueden clasificarse en su forma más general como descargas no-autosostenidas y descargas autosostenidas. En las descargas no-autosostenidas la generación de carga y la corriente eléctrica solo pueden sostenerse por un agente externo ionizante (rayos cósmicos o fuentes radioactivas) o por la emisión de electrones desde el cátodo (p. ej., por calentamiento). En un gas, el rompimiento dieléctrico (breakdown) inicia con unos pocos electrones (espurios o inyectados intencionalmente) que aumentan su

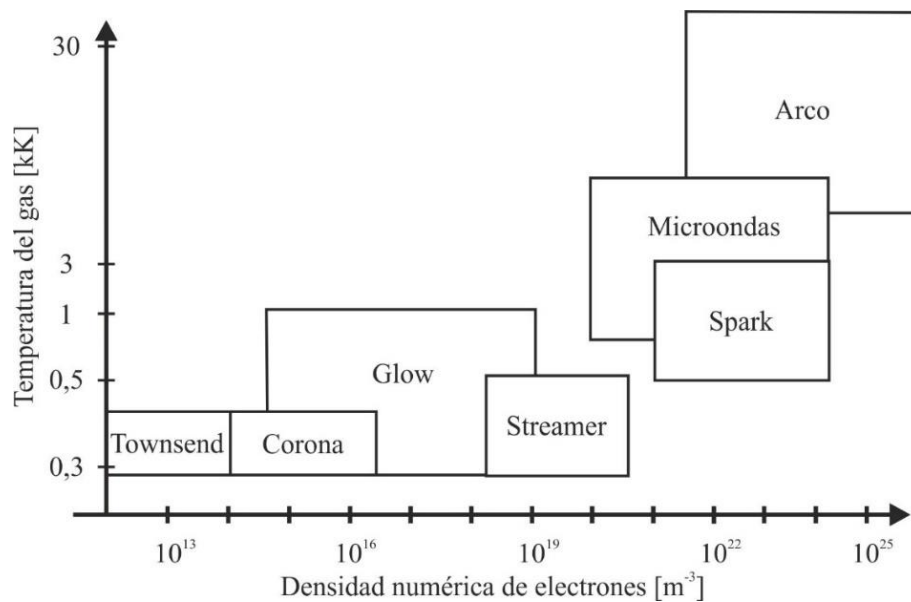
energía producto del campo eléctrico existente. Si colisionan con moléculas (o átomos) del gas con la suficiente energía (algo mayor que la energía de ionización de las partículas), pueden producir la ionización de las moléculas; perdiendo en consecuencia su energía. El resultado es la producción de dos electrones lentos, que son nuevamente acelerados por el campo, produciendo a su vez nuevas ionizaciones y la multiplicación de la corriente debido a fuentes externas. El campo aplicado remueve los electrones hacia el ánodo. Si los procesos en el gap aseguran la reproducción de los electrones removidos por el campo sin ayuda externa, se produce la transición de descarga no-autosostenida a descarga autosostenida; que puede ser considerado el comienzo del breakdown (Raizer, 1991).

Las descargas eléctricas gaseosas se dividen tradicionalmente además en dos grandes categorías: descargas térmicas y descargas no-térmicas. Las descargas térmicas (usualmente arcos y descargas de radiofrecuencia en gases a presión atmosférica o superior) se caracterizan porque las temperaturas de las partículas pesadas asociadas al grado de traslación (T_g), al grado de rotación (T_r) y al grado de vibración (T_v); son aproximadamente iguales (> 6000 K) y un poco menores (pero del orden) que la temperatura de los electrones T_e . La densidad de electrones varía entre 10^{20} m^{-3} y la de un plasma completamente ionizado. Las corrientes eléctricas varían entre ~ 10 y 10^5 A. Las descargas térmicas se usan típicamente en aplicaciones metalúrgicas y campos relacionados (corte por plasma, spray térmico, hornos eléctricos; etc. (Boulos y col., 1994)). Por el contrario, las descargas no-térmicas a presión atmosférica se caracterizan por marcados desequilibrios entre las energías distribuidas en los diferentes grados de libertad de las diferentes partículas del plasma ($T_g \sim T_r < T_v < T_e$), la presencia de electrones energéticos ($T_e \sim 10000\text{--}50000$ K), y un gas neutro relativamente frío ($T_g \sim 300\text{--}4000$ K). El grado de ionización resulta muy pobre y las corrientes empleadas < 1 A (Fridman y col., 2005). La temperatura del gas en una descarga con bajo grado de ionización depende esencialmente de la tasa de transferencia de energía desde los electrones a las partículas neutras. Existe una

diferencia significativa entre las tasas de entrega de energía desde los electrones al modo de traslación del gas en gases atómicos y moleculares. En gases atómicos el incremento de la temperatura del gas resulta de la transferencia de energía de traslación desde los electrones a los átomos a través de colisiones e-T (electrón-traslación). Este mecanismo es muy ineficiente debido a la gran diferencia de masas. En gases moleculares, existen una serie de grados de libertad adicionales a través de los cuales los electrones pueden transferir energía más eficientemente (modos de rotación y vibración de las moléculas).

Figura 1.1

Descripción general de diferentes descargas eléctricas a presión atmosférica, abarcando un rango de más de 10 órdenes de magnitud en densidad de electrones.



Nota. Adaptada de Fig. 1 en (Bruggeman y col., 2017)

Dado que las energías que caracterizan los modos de vibración de las moléculas (0.2–0.5 eV) son comparables a las energías medias de los electrones (~ 1 eV), la mayoría de la energía de los electrones es transferida inicialmente al grado de vibración a través de colisiones e-V (electrón-vibración); y posteriormente al grado traslación a través de mecanismos de relajación V-T (vibración-traslación). Como la tasa de transferencia combinada de los

mecanismos e-V y V-T es significativamente más grande que la del mecanismo e-T; los gases moleculares son más susceptibles a la termalización que los gases atómicos (Raizer, 1991; Fridman y col., 2005). La Figura 1.1 proporciona una descripción general del rango de densidades de electrones y temperaturas de gas que se encuentran típicamente en descargas eléctricas típicas a presión atmosférica.

1.4. Generación de plasmas no-térmicos a escala de laboratorio

Los plasmas no-térmicos pueden ser generados a través de una amplia variedad de descargas eléctricas, entre ellas, descargas DC y cuasi-estacionarias, de media frecuencia ($f \sim 10\text{--}100$ kHz), de radiofrecuencia ($f \sim 100\text{--}1000$ kHz) y microondas ($f \sim 1\text{--}10$ GHz). Debido a que en estas descargas la mayor parte de la energía eléctrica se emplea en la generación de electrones energéticos, los cuales a su vez producen una gran variedad de especies excitadas (metaestables, radicales libres e iones) además de electrones libres; producto de la disociación, excitación e ionización de las moléculas del gas, el gas donde se produce la descarga no se calienta excesivamente (Fridman y col., 2005). En particular, las descargas no-térmicas presentan una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas en áreas como el control de contaminantes, remoción de compuestos orgánicos volátiles, potabilización de agua, tratamientos superficiales, procesamiento de alimentos y agricultura (Adamovich y col., 2017). Por otro lado, resultan ser tecnologías amigables con el medio ambiente que no requieren de altos niveles de mantenimiento, lo que resulta en costos de energía relativamente bajos (Fridman y col., 2005). Dentro de los modos usuales de generación de este tipo de descargas a presión atmosférica, pueden mencionarse las descargas tipo glow, corona, plasma-jet y de barrera dieléctrica.

1.4.1. Descargas glow

La descarga DC glow normal de baja presión es una de las descargas no-térmicas más estudiadas (Raizer, 1991). La descarga tipo glow normal es una descarga autosostenida de baja

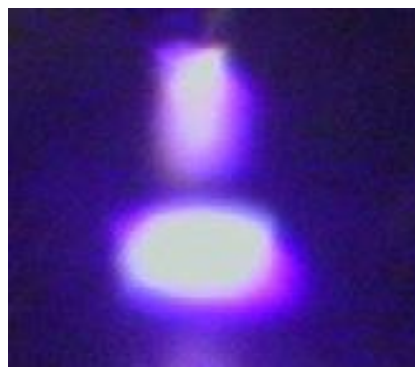
presión ($p \sim 10^{-2}$ – 10^2 Torr) con un cátodo frío emitiendo electrones por impacto iónico como mecanismo dominante de emisión. Las corrientes son más grandes que las correspondientes a la descarga oscura de Townsend, típicamente en el rango de 10^{-4} – 10^{-1} A. Una característica distintiva de este tipo de descargas es la presencia de una capa con carga espacial positiva contigua a la superficie del cátodo, la denominada lámina catódica, con fuertes campos eléctricos y una caída de voltaje $V_C = 100$ – 400 V (o más). El espesor de la lámina catódica (d_C) es inversamente proporcional a la densidad (presión) del gas en el que se establece la descarga. La mayor parte de la caída de potencial en el tubo de descarga se produce en la lámina catódica. Datos experimentales y estimaciones numéricas muestran que la descarga glow normal opera bajo condiciones similares a la óptima: la caída V_C iguala el valor mínimo de breakdown V_{\min} y se concentra además sobre la longitud correspondiente $(p d_C)_{\min}$ de acuerdo a las curvas de Paschen. La densidad de corriente en el cátodo permanece aproximadamente constante en su valor normal a medida que la corriente total aumenta, debido a que el área catódica cubierta por la descarga crece con la corriente total. Cuando el área del cátodo se vio agotada, el régimen de la descarga cambia al modo glow anormal, con un incremento en el voltaje de la descarga.

Si el gap entre electrodos es suficientemente largo se establece entre la lámina catódica y el ánodo una región de plasma cuasi–neutro con un débil campo eléctrico. Esta región de plasma relativamente uniforme se denominada columna positiva, y está separada del ánodo a través de la lámina anódica. La columna positiva de la descarga glow es un típico ejemplo de una descarga no–térmica débilmente ionizada sostenida por un campo eléctrico. En contraste con la lámina catódica, cuya existencia es esencial para la descarga, la columna positiva puede no existir (esto puede ocurrir en gaps cortos). A corrientes moderadas la descarga es del tipo difusa y ocupa homogéneamente todo el volumen de la descarga (Boulos y col., 1994). Con el incremento de la presión la frecuencia de todos los procesos elementales (ionización, excitación, etc.) se intensifica y simultáneamente decrecen los procesos difusivos que tienden

a disminuir las inestabilidades locales; como consecuencia, el tamaño característico de la región homogénea de la descarga decrece con el aumento de la presión. Además, la densidad de corriente en el cátodo crece cuadráticamente con la presión, creando inestabilidades en la descarga que provocan finalmente su constricción. Esta densidad de corriente aumentada en la región catódica es (presuntamente) aún provista por impacto iónico como mecanismo dominante de emisión catódica, como en una descarga glow difusa. Por otro lado, la temperatura del gas en descargas glow de alta presión es marcadamente mayor (pero aun manteniendo un grado de desequilibrio térmico ($T_e/T_g > 1$) bastante elevado –Prevosto y col., 2015–) que en las descargas glow difusas de baja presión. Esto produce una transición en el modo de generación de carga eléctrica en el plasma: desde el impacto electrónico para bajas corrientes, hasta la ionización térmica para corrientes moderadas (típicamente > 10 mA); similar a lo sucede en una descarga tipo arco.

Figura 1.2

Imagen de una descarga glow normal en aire a presión atmosférica. Cátodo en la parte inferior de la descarga.



Nota. Reproducido de Fig. 3 en (Staack y col., 2008).

Las descargas glow a presión atmosférica y corrientes moderadas poseen desde este punto de vista un comportamiento híbrido, compartiendo propiedades de una descarga glow difusa y una descarga térmica tipo arco. La versión escalada a presión atmosférica de la

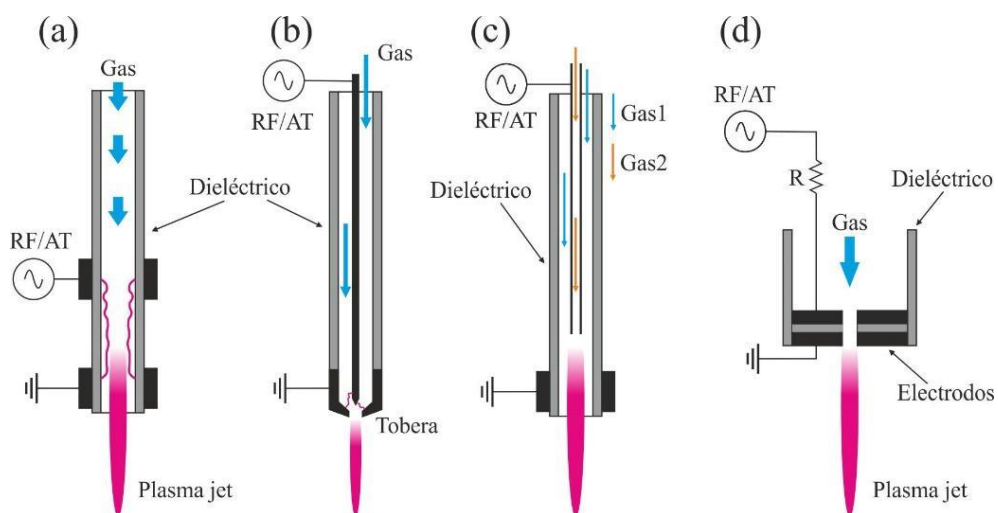
descarga glow normal resulta muy empleada como descarga no-térmica, habiéndose creado un número de técnicas para estabilizarla (Akishev y col., 2010). La Figura 1.2 presenta una imagen de una descarga glow normal en aire ambiente para una corriente de 3 mA y un gap de 400 μm . Se observa el típico patrón luminoso asociado con la distribución de energía de los electrones a lo largo del gap (Raizer, 1991).

1.4.2. Plasma-jet

Entre los diferentes tipos de descargas no-térmicas, la descarga tipo plasma-jet de baja corriente está jugando un rol de creciente importancia en varias aplicaciones tecnológicas debido a que proveen plasmas sin confinamientos espaciales que pueden entregar especies reactivas mucho más allá de los volúmenes limitados por los electrodos o tubos de descarga donde el plasma es generado (Yan y col., 2013). La Figura 1.3 presenta distintas configuraciones típicas empleadas en la generación de plasma-jet.

Figura 1.3

Configuraciones típicas de plasma-jet. (a) Con electrodos tipo anular, (b) con electrodo central tipo aguja, (c) con doble entrada de gas y (d) con dos electrodos de disco huecos separados por un disco dieléctrico



Configuraciones de descargas tipo plasma-jets desarrolladas durante la última década generaron plasmas biológicamente tolerables, con temperatura del gas no excediendo 40°C. La mayoría de estos dispositivos utilizan gases nobles (tales como He o Ar) con o sin mezclas de oxígeno o aire. Usando tales gases o mezclas de gases, el jet de plasma de baja temperatura puede alcanzar varios centímetros de longitud. Es interesante indicar que los jets de plasma no son continuos, como parecen a simple vista, sino que están formados por una sucesión de ondas de ionización (plasma bullets) que se propagan en el canal de plasma a velocidades muy altas, hasta 10^5 m/s (Lu y col., 2016).

La geometría básica de este tipo de descargas de baja corriente es similar a las empleadas en antorchas de plasma de alta corriente: una descarga eléctrica (cuasi-estacionaria de radiofrecuencia) es generada entre dos electrodos coaxiales o en arreglo colineal (en una variedad de configuraciones y con una distancia entre ellos de algunos milímetros) en una región confinada del espacio; mientras que un gas es inyectado en la región de la descarga para arrastrar el plasma (conteniendo electrones, iones y partículas reactivas de vida media relativamente larga, en el rango μs - ms) hacia afuera del dispositivo, generando un jet de plasma. La mayor diferencia entre las descargas tipo plasma-jet y las antorchas de plasma es la corriente de la descarga, que raramente excede 0,1 A en los jets no-térmicos, operando con diversas fuentes (RF, AC, DC pulsadas, o incluso microondas). También pueden establecerse configuraciones de electrodo único con un electrodo virtual conectado a tierra (Ehlbeck y col., 2010; Lu y col., 2019).

1.4.3. Descarga corona

Es un tipo de descarga autosostenida y débilmente luminosa que usualmente se forma a presión atmosférica en las cercanías de puntas afiladas, bordes o alambres delgados, donde el campo eléctrico es suficientemente intenso. Por ejemplo, en aire, la descarga corona entre un alambre de radio r separado una distancia d de un plano, se forma únicamente si $d/r > 5,85$; de

lo contrario se produce una chispa (spark), pero no una corona (Raizer, 1991). Las descargas corona son en consecuencia descargas altamente no-uniformes debido a que tanto el campo eléctrico, como la caída de voltaje, y los procesos de ionización y de emisión de luz, se localizan esencialmente en las proximidades de estos electrodos (denominados electrodos activos). En estas descargas el breakdown no alcanza todo el volumen del gap, limitándose a los electrodos activos. El circuito eléctrico se cierra entre los electrodos debido al movimiento de deriva de las partículas cargadas en presencia del débil campo eléctrico entre electrodos. Las potencias de operación de las descargas corona continuas son típicamente muy bajas, limitando el rango de sus aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, un incremento de voltaje de la corona puede eventualmente producir el rompimiento dieléctrico de todo el gap, y en consecuencia la descarga corona degenera a una chispa. Un modo de evitar esta transición, pero aun manteniendo niveles de potencia suficientemente elevados, es emplear fuentes pulsadas suficientemente rápidas (típicamente pulsos de voltaje con duraciones ~ 100 ns) de forma de aumentar considerablemente la densidad de electrones (y consecuentemente la generación de especies reactivas), pero sin calentar esencialmente el gas; evitando así la transición a la chispa (Fridman y col., 2005). Pulsos cortos de corriente en el rango de los nanosegundos y amplitudes de 10–100 A pueden ser fácilmente alcanzados con esta forma de operación, dependiendo de la impedancia de los electrodos.

En la Figura 1.4 se muestra una descarga corona en aire con una configuración de electrodos de puntas múltiples (Yousfi y col., 2011). El mecanismo de ionización (multiplicación de electrones) de la descarga dependerá de la polaridad del electrodo recubierto por la corona. Si este electrodo es el cátodo (a esta corona se la denomina entonces negativa) la multiplicación de electrones en la descarga se produce vía emisión secundaria de electrones desde el cátodo: la ignición de una corona negativa no difiere de un breakdown tipo Townsend. Las moléculas son además excitadas por electrones en la región de multiplicación. En aire (y

otros gases electronegativos) no existen prácticamente electrones libres fuera de esta región: estos forman rápidamente iones negativos luego de atravesar una muy pequeña distancia; en gases electropositivos el campo es igualmente débil y los electrones son lentos y no existe emisión de luz más allá de la corona. Si el electrodo activo es el positivo (corona positiva), el cátodo remoto (de grandes dimensiones) no puede participar en el proceso de multiplicación de cargas debido a la pequeñez del campo en sus inmediaciones. La multiplicación de carga es asegurada por procesos secundarios de fotoionización en el gas alrededor del electrodo activo. Al contrario de la luminosidad homogénea en la corona negativa, la corona positiva muestra numerosos filamentos luminosos que salen del electrodo activo. Estos filamentos se denominan streamers y son avalanchas degeneradas que viajan en su campo. La condición de formación de los streamers (el conocido criterio de Meek) que puede tomarse entonces como criterio de ignición de una corona positiva; pero generalizada para contemplar la no-uniformidad del campo y el attachment en gases electronegativos (Raizer, 1991).

Figura 1.4

Descarga corona en aire en configuración multi-punta.



Nota. Reproducido de Fig. 3 en (Yousfi y col., 2011).

1.4.4. Descarga de barrera dieléctrica (DBD)

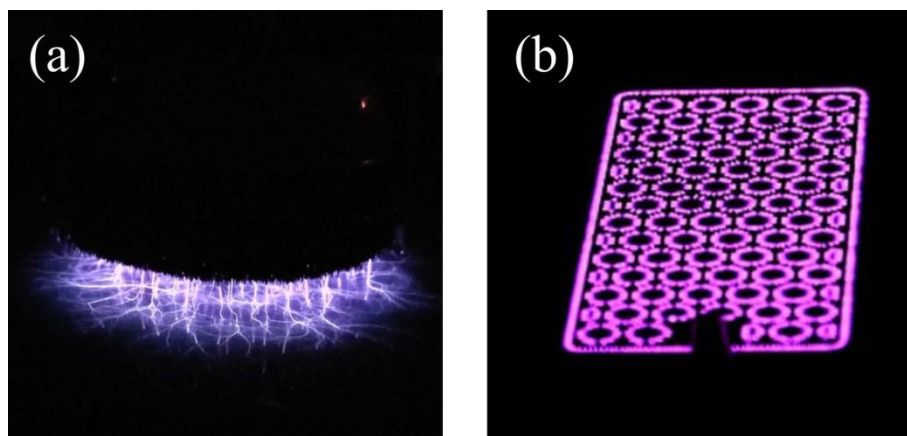
Las DBD son descargas autosostenidas a presión atmosférica que se caracterizan por utilizar un material dieléctrico (vidrio, cuarzo, cerámica y polímeros, o una combinación de ellos) en el camino de la descarga. A presión atmosférica (o similar) la operación con voltajes moderadamente altos requiere gaps típicamente en el rango 0,1–10 mm. La barrera causa un comportamiento autopulsado de la descarga, y por lo tanto la generación de un plasma no-térmico a presión atmosférica. Debido al carácter capacitivo de la descarga se requieren voltajes CA o pulsados. Los voltajes varían en el rango 1–100 kV, y las frecuencias aplicadas de 50 Hz hasta 500 kHz. En las DBD volumétricas al menos uno de los electrodos está recubierto por una barrera dieléctrica. Aquí el plasma se genera en el gap entre electrodos que puede tener múltiples configuraciones. En las DBD superficiales ambos electrodos se encuentran en contacto directo con la barrera dieléctrica. El plasma se forma en el gas sobre el electrodo expuesto y se propaga a lo largo de la superficie del dieléctrico hacia el contraelectrodo que usualmente está embebido en la barrera dieléctrica o incrustado en una capa dieléctrica adicional (no mostrada en las figuras). Configuraciones típicas incluyen electrodos en forma de malla (generados por impresión de metal estructurado o deposición de película gruesa) sobre una placa aislante con el segundo electrodo plano debajo de la placa (Brandenburg, 2017).

Las DBD son generalmente descargas no-uniformes consistentes de numerosas micro-descargas distribuidas en el volumen del gap, aunque es posible producir plasmas relativamente homogéneos, como por ejemplo la descarga glow atmosférica estabilizada por barrera dieléctrica (Fridman y col., 2005). La dinámica de las micro-descargas está gobernada por la formación y propagación de los streamers, y la subsecuente extinción del canal de plasma formado. Los electrones en el canal de plasma establecido por los streamers se disipan en el gap en escalas temporales de unos 40 ns, mientras que los iones pesados (y que se desplazan lentamente) permanecen en el gap de la descarga durante varios microsegundos. La deposición de estos electrones sobre la barrera dieléctrica del ánodo da como resultado la acumulación de

carga y consecuente colapso del campo; evitando así la generación local de nuevas avalanchas y streamers, hasta que el voltaje de los electrodos se invierta. Después de que la polaridad del voltaje se invierte, la carga negativa depositada facilita nuevamente la formación de nuevas avalanchas y streamers en el mismo spot, dando como resultado una familia de streamers de muchas generaciones que macroscópicamente se observa como un filamento brillante (micro-descarga) que parece estar espacialmente localizado. Si las micro-descargas se forman en un nuevo spot en cada instante en que la polaridad del voltaje cambia, el plasma será macroscópicamente visto como uniforme. Parámetros típicos de las micro-descargas a presión atmosférica incluyen tiempos de vida medio del orden de 10 ns; corrientes picos de 0.1 A; densidad de electrones 10^{20} – 10^{21} m⁻³; densidades de corriente en el rango 0.1–1 kA/cm², energía de los electrones de 1–10 eV y temperaturas del gas próximas al ambiente. Las DBD superficiales se generan en superficies dieléctricas con electrodos metálicos embebidos, con lo que la descarga está limitada a sus superficies (Figura 1.5). En las últimas décadas las DBD han tenido un gran número de aplicaciones tecnológicas; tales como modificación de superficies (hidrofobicidad de los materiales), actuadores de control de flujo, generación de ozono, aplicaciones médicas y descontaminación de superficies, generación de luz; entre otros (Kogelschatz, 2003; Fridman y col., 2005).

Figura 1.5

Descargas de barrera dieléctrica en aire ambiente. (a) Volumétrica y (b) superficial



1.5. Inestabilidades en descargas eléctricas

Existe un gran cuerpo de literatura –ver por ejemplo el reciente trabajo de revisión (Cernak y col., 2020) y referencias citadas–, sobre los orígenes y escalas de tiempo de las diversas inestabilidades que pueden conducir a la transición glow–chispa. Las primeras investigaciones se centraron en las condiciones en los electrodos, en particular en el cátodo, donde el campo eléctrico alcanza el valor máximo. Más tarde, se hizo evidente que los procesos en el plasma también podrían efectuar esa transición (Kunhardt, 2000; Staack y col., 2009).

La condición de transición de una avalancha electrónica hacia un streamer viene dada por el criterio de Meek (Fridman, 2008),

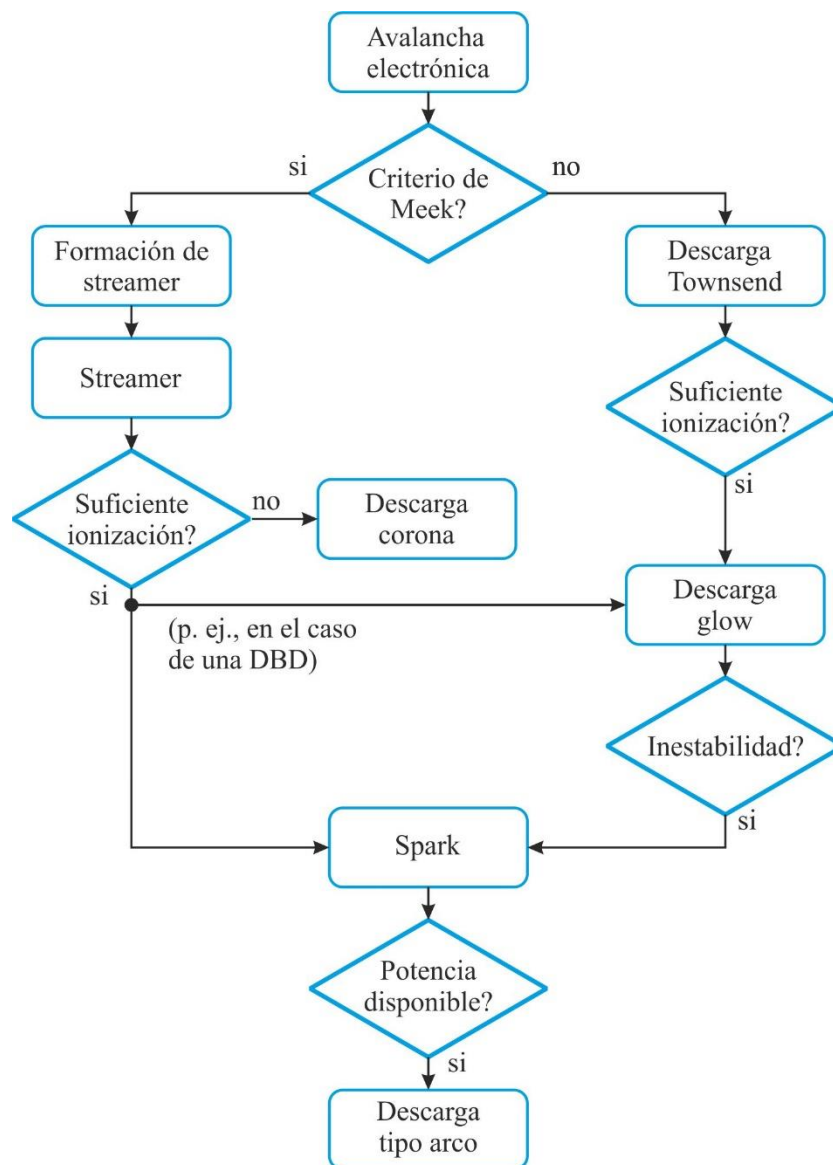
$$\alpha_{\text{ef}} d \geq 20, \quad (1.3)$$

donde α_{ef} es el primer coeficiente (efectivo) de ionización de Townsend (considerando el attachment en gases electronegativos) y d la longitud del gap. La condición (1.3) determina la cantidad de generaciones de electrones requerida para perturbar significativamente el campo Laplaciano en el gap: $N_e = \exp(\alpha_{\text{ef}} d) \approx 10^8$. En aire, este criterio normalmente se cumple para valores $pd > 1000$ Torr cm. Existen otras transiciones, y estas son frecuentemente el resultado de una inestabilidad del plasma. En la Figura 1.6 se presenta una descripción general de las transiciones típicas en descargas eléctricas a presión atmosférica. Las descargas de tipo difusas se obtienen cuando las condiciones de ignición no satisfacen el criterio de Meek, Sin embargo, a presión atmosférica estas descargas son propensas a inestabilidades que pueden desencadenar la transición glow–chispa, o, si las condiciones del circuito lo permiten, la transición glow–arco. Las inestabilidades pueden ser inducidas por varios mecanismos, pero siempre se relacionan con un desequilibrio entre la ionización y la tasa de recombinación de los electrones, lo que conlleva a un rápido crecimiento del grado de ionización del gas (Bruggeman y col., 2017). Las inestabilidades en el plasma requieren una dependencia no–lineal del coeficiente de ionización con los parámetros del plasma. En la mayoría de los casos, las

fluctuaciones en la temperatura del gas y la temperatura de los electrones conducen a un desequilibrio en la producción de electrones y la recombinación, provocando así el inicio de la inestabilidad. Debido a que la tasa de ionización escala con la densidad del gas neutro (presión), el desarrollo de una inestabilidad es mucho más rápido en plasmas de presión atmosférica que en baja presión.

Figura 1.6

Resumen de diferentes transiciones que ocurren en las descargas eléctricas a presión atmosférica.



Nota. Adaptado de Fig.6 en (Bruggeman y col., 2017)

El calentamiento del gas es un factor de desestabilización de la descarga. La inestabilidad más común es la denominada inestabilidad térmica, que perturba descargas homogéneas a elevadas presiones y corrientes suficientemente elevadas, tanto en gases atómicos como moleculares (Raizer, 1991; Fridman & Kennedy, 2011). Esta inestabilidad es disparada por una pequeña fluctuación en la densidad de electrones, llevando a la siguiente cadena de eventos:

$$\uparrow \delta n_e \Rightarrow \uparrow \delta T_g \Rightarrow \downarrow \delta n_0 \Rightarrow \uparrow \delta \left(\frac{E}{n} \right) \Rightarrow \uparrow \delta T_e \Rightarrow \uparrow \delta k_i \Rightarrow \uparrow \delta n_e, \quad (1.4)$$

aunque puede iniciarse en cualquiera de los pasos intermedios. Un incremento en la densidad de electrones produce un aumento del efecto Joule y por consiguiente un aumento local de la temperatura del gas; llevando a un decremento en la densidad del gas (típicamente las escalas temporales de estas inestabilidades son pequeñas comparadas con los tiempos de relajación de la presión). Asumiendo que $E = \text{cte}$, la disminución de la densidad conlleva a su vez un aumento del campo eléctrico reducido (E/n), causando entonces un incremento de T_e . El incremento de T_e causa un drástico (exponencial) aumento adicional de la densidad de electrones (vía ionización por impacto directo de electrones) llevando a una realimentación positiva y un comportamiento inestable; causando la filamentación de la descarga (Raizer, 1991). En gases moleculares tales como el nitrógeno, la fluctuación δn_e puede no conducir directamente a un calentamiento δT_g , sino almacenarse primeramente en los grados de energía vibracional de las moléculas (vía excitación e-V). Esta energía puede entonces transformarse rápidamente en energía traslacional del gas debido al aumento exponencial de la tasa de relajación de energía V-T para temperaturas de gas crecientes. La tasa de ionización se intensifica, no solamente por el aumento del campo eléctrico reducido, sino también por la modificación de la cola de alta energía de la función de distribución de energía los electrones debido a las colisiones de segunda especie con moléculas vibracionalmente excitadas (Capitelli y col., 2000). Otros mecanismos de calentamiento ‘rápido’ del gas (sobre escalas temporales mucho menores que

la relajación $V-T$, $\gg 1 \mu s$ en aire a presión atmosférica) en aire, nitrógeno molecular y otros gases; son además posibles (Popov, 2011).

Otra causa de inestabilidad se relaciona con el attachment, que perturba descargas en alta presión y corrientes suficientemente reducidas. La inestabilidad por attachment puede apreciarse únicamente si el attachment es compensado mayormente por detachment. El attachment por sí solo no conduce a una inestabilidad. Sin embargo, como la tasa de detachment es en buena aproximación independiente de T_e , (o al menos su dependencia no es tan fuerte como la del attachment) una reducción en T_e conduce a una disminución significativa en la tasa de attachment, pero no en la tasa de detachment; produciendo entonces un aumento descontrolado en la densidad de electrones y una reducción aún mayor de T_e .

1.6. Aplicaciones tecnológicas de los plasmas no-térmicos a presión atmosférica

Los plasmas no-térmicos a presión atmosférica tienen una larga historia que se remonta al siglo XIX (Bruggeman y col., 2017). Descargas de barrera dieléctrica y descargas de corona, por ejemplo, se han utilizado en aplicaciones como la generación de ozono –en algunos casos con potencias instaladas del orden de los MW y rangos de producción de ozono de 100 kg/h (Kogelschatz, 2003)–; combustión –encendido/combustión asistido por plasma en reemplazo del tradicional encendido por chispa (Li y col., 2021)–; purificación de gases de combustión –eliminación de material particulado y óxidos de nitrógeno causados por la combustión incompleta (Guo y col., 2020)–; potabilización de agua –degradación de contaminantes orgánicos y eliminación de patógenos (Foster, 2017)–; medicina –destrucción de bacterias y virus, eliminación de bacterias resistentes a antibióticos en hospitales, tratamientos anti fúngicos (Fridman y col., 2008)–; y agricultura –estimulación de la germinación y crecimiento de plantas, reducción de la carga patogénica, mejora de los atributos de las semillas, y de la imbibición de las semillas (Randeniya & de Groot, 2015; Ranieri y col., 2020)–.

1.7. Motivación y Objetivos de la Tesis

1.7.1. Motivación de la Tesis

Las descargas no-térmicas a presión atmosférica constituyen actualmente un campo muy activo en la investigación científica, no solo por la riqueza de la Física y Química básica involucrada, sino también por el gran número de aplicaciones tecnológicas. Si bien los plasmas a presión atmosférica presentan oportunidades únicas, también enfrentan desafíos importantes debido a las inestabilidades de plasma. Sin embargo, no ha habido muchos esfuerzos enfocados en caracterizar los procesos dentro de la lámina catódica que conducen a la inestabilidad en descargas híbridas. En la parte numérica, además, si bien varios esquemas cinéticos de la química fuera del equilibrio han sido propuestos para condiciones de descarga a altas temperaturas del gas (hasta 6000 K); no se han considerado rutinariamente las reacciones asociativas de ionización con la participación de átomos excitados de nitrógeno $N(^2P, ^2D)$. Por otro lado, en la faz experimental, el estado térmico del gas en la columna de descargas híbridas aún no está bien caracterizado. La información disponible está basada mayormente en espectroscopia de emisión, y por lo tanto restringida por la distribución de las especies excitadas. En este sentido, la diagnóstica schlieren puede ofrecer una poderosa herramienta cuantitativa para ser empleada en descargas no-térmicas a presión atmosférica. Finalmente, la aplicación ‘plasmas en la agricultura’ constituye actualmente una de las aplicaciones emergentes de mayor crecimiento con un importante potencial de uso en nuestro país.

1.7.2. Objetivo general

El Plan de Trabajo propone esencialmente actividades de índole experimental en el área de las descargas eléctricas no-térmicas a presión atmosférica, complementadas con el desarrollo de modelos numéricos para estudiar la química de las descargas e interpretar las diagnósticas; así como también para caracterizar procesos que conducen a inestabilidades. Contribuir al estudio de la aplicación de los plasmas en la agricultura.

1.7.3. Objetivos específicos

- *Generación de plasmas no-térmicos a presión atmosférica:* Diseñar y construir arreglos experimentales para generar descargas tipo glow a presión atmosférica operadas a corrientes intermedias (descargas híbridas) con configuración de electrodos tipo punta-plano y regulación del gap interelectródico (con o sin flujo forzado de gas); descargas tipo plasma-jet en geometrías coaxiales operando a frecuencia de red (50 Hz), y descargas de barrera dieléctrica con electrodos multi-punta operadas a 50 Hz. En todos los casos empleando diferentes gases (tales como aire, oxígeno y nitrógeno).
- *Caracterización experimental del plasma:* Implementar diagnosticas refractivas tipo schlieren para el estudio de la columna de una descarga glow y del efluente de una descarga tipo plasma-jet a presión atmosférica. Implementar diagnósticas de espectroscopia de absorción UV para el estudio de la concentración de ozono en fase gaseosa en las descargas de barrera dieléctrica.
- *Modelado numérico del plasma:* Desarrollar modelos numéricos sobre la compleja cinética química de alta temperatura que gobierna las concentraciones de las diferentes especies (electrones, iones, partículas excitadas, meta-estables) de las descargas, tanto desde el punto de vista de la química básica como para la interpretación de diagnosticas refractivas.
- *Estudio de inestabilidades:* Desarrollar un modelo numérico para la caracterización de los procesos físicos que ocurren en una lámina catódica contigua a un cátodo frío plano, y las condiciones que determinan la transición glow-arco.
- *Plasmas en la agricultura:* Aplicación de descargas de barrera dieléctrica operadas a baja frecuencia (50 Hz) con diferentes configuraciones y tipos de gas de arrastre, en el tratamiento de semillas de soja.

1.8. Organización de la tesis

Este trabajo de Tesis ha sido ordenado en 9 capítulos. Para una mejor lectura, se procedió a estructurar la Tesis de forma tal que las distintas actividades experimentales o numéricas realizadas sean acompañadas de sus correspondientes resultados, ya sea en un único capítulo (modelado numérico de una lámina catódica) o en capítulos consecutivos (diagnósticas experimentales y modelado de la cinética química de alta presión).

El Capítulo 2, “Estado del arte”, se presenta una revisión del estado actual del conocimiento sobre descargas eléctricas no-térmicas a presión atmosférica y sus aplicaciones. En el Capítulo 3, “Modelado de la cinética química de descargas en aire a presión atmosférica”, y Capítulo 4, “Resultados numéricos del modelo global”, se presentan un modelo de la cinética química en regímenes no-térmicos y se discuten los resultados para distintas condiciones de operación (estabilización por difusión y por convección forzada). Una característica distintiva del modelo es que considera reacciones de ionización asociativa involucrando los átomos excitados $N(^2D, ^2P)$. El Capítulo 5, “Diagnósticas experimentales” y Capítulo 6, “Resultados experimentales y discusión”, se presentan los arreglos ópticos, sus métodos de calibración y los arreglos eléctricos empleados para la caracterización del plasma, conjuntamente con un análisis teórico de la influencia de las fluctuaciones en la corriente de la descarga sobre el índice de refracción del plasma. En el Capítulo 7, “Modelo de fluido extendido de una lámina catódica en alta presión”, se presenta un modelo de la región catódica en una descarga híbrida en aire a presión atmosférica con cátodo frío. El modelo tiene como objetivo estudiar los procesos elementales responsables de la transición glow-arco. En el Capítulo 8, “Plasmas en la agricultura: Tratamiento de semillas del gran cultivo argentino” se presenta una revisión de los trabajos realizados en el estudio de la aplicación de plasmas no-térmicos sobre semillas del gran cultivo argentino. Por último, en el Capítulo 9, “Conclusiones” se resumen las conclusiones obtenidas en el marco de este Plan de Trabajo y se proponen una serie de líneas de trabajo futuras.

CAPÍTULO 2

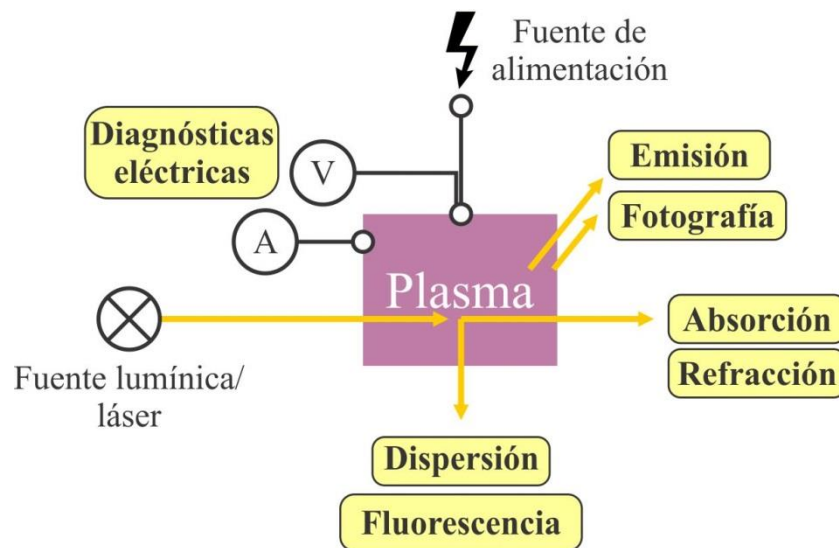
ESTADO DEL ARTE

2.1. Caracterización de descargas no-térmicas a presión atmosférica: diagnósticas ópticas

En muchas aplicaciones de plasmas y descargas de un gas, las condiciones de presión atmosférica son beneficiosas o incluso ineludibles (Samukawa y col., 2012). No solamente se evitan las costosas técnicas de vacío, sino que los plasmas a presión atmosférica pueden ser más fácilmente escalables que sus contrapartes en baja presión. En particular, aplicaciones emergentes (tales como medicina, agricultura, o degradación de contaminantes), requieren condiciones de presión atmosférica. Sin embargo, con el aumento de la presión (y de la densidad del gas neutro), el grado de desequilibrio de las descargas no-térmicas decrece, tienden a volverse no-uniformes, inestables y constreñidas. La interpretación de los datos de las diagnósticas en este contexto es usualmente complicada, y los resultados no siempre inequívocos (Bruggeman & Brandenburg, 2013). Dentro de los parámetros experimentalmente disponibles, la temperatura del gas de las descargas no-térmicas ocupa un rol primario, no solamente porque gobierna la cinética química y por tanto la producción de partículas reactivas; sino porque también delimita el campo de aplicaciones tecnológicas. En principio, las diagnósticas de plasma se puede dividir en: mediciones eléctricas (formas de onda de tensión y corriente de la descarga), mediciones ópticas (fotografía de alta velocidad con resolución temporal, técnicas refractivas, fluorescencia inducida por láser y dispersión de la luz) y mediciones espectroscópicas (emisión y absorción). Una descripción esquemática de las diagnósticas de plasma se muestra en la Figura 2.1.

Figura 2.1

Descripción esquemática de las diagnósticas de plasma.



Nota. Adaptado de (Bruggeman & Brandenburg, 2013).

Se realiza una descripción general del estado del arte de las diagnósticas ópticas en plasmas no-térmicos. La revisión proporciona una descripción general de resultados más que una descripción detallada de las diagnósticas. Tal descripción puede encontrarse en un reciente trabajo de revisión sobre diagnósticas ópticas en plasmas no-térmicos (Engeln y col., 2020).

En descargas no-térmicas en aire húmedo (o mezclas similares) pueden observarse (en mayor o menor medida) y dependiendo de las condiciones de operación, emisiones en el rango de 200–900 nm: $N_2(C^3\Pi_u-B^3\Pi_g)$, $N_2^+(B^2\Sigma_u-X^2\Sigma_g)$, $N_2(B^3\Pi_g-A^3\Pi_u)$, N, O, $NO\gamma(A^2\Sigma^+-X^2\Pi_r)$ y $OH(A^2\Sigma^+-X^3\Pi)$. Estas transiciones han sido ampliamente usadas en espectroscopía óptica de emisión para inferir concentraciones y temperaturas de los diferentes grados de libertad de las distintas especies excitadas (Lu y col., 2016; Ono & Kamakura, 2016; Yu y col., 2015). En particular, la temperatura del gas usualmente se obtiene infiriendo la temperatura rotacional de una molécula diatómica en su estado excitado (Bruggeman y col., 2014). Sin embargo, el fuerte desequilibrio que caracteriza a los plasmas no-térmicos a presión atmosférica, hace dificultoso relacionar la densidad de población de la especie

excitada sondeada con los correspondientes estados inferiores (a diferencia de los plasmas de bajas presiones o en equilibrio térmico, donde la interpretación de los espectros puede hacerse vía la ecuación de Saha y la distribución de Boltzmann). Además, la información disponible está naturalmente restringida por la distribución de las especies excitadas. Una revisión actual sobre la aplicación de espectroscopia de emisión en jets atmosféricos de plasma no-térmico puede verse en (Zaplotnik y col., 2021). Fotografías con elevada resolución temporal (~ 50 ns) han sido además empleados en estos plasmas para estudiar la dinámica de las ondas de ionización ('plasma bullets'), que se propagan en los jets de plasma con velocidades de hasta 10^5 m/s (Teschke y col., 2005; Lu y col., 2006; Mericam-Bourdet y col., 2009).

Otro método óptico utilizado para medir la temperatura del gas en plasmas no-térmico atmosféricos es la técnica de dispersión de Rayleigh (Lu y col., 2016), que ha sido recientemente aplicada en la caracterización de micro-descargas glow de baja corriente (Xiong y col., 2018) y en descargas híbridas (Kong et al, 2019). Este método tiene como ventaja sobre los métodos ópticos de emisión que permite la observación de todo el campo de temperatura del gas dentro de la descarga (no solo el correspondiente a un estado excitado), pero solamente es preciso hasta temperaturas de gas de aproximadamente 2000 K (Adams y col., 2015). Por otro lado, la técnica de emisión de fluorescencia inducida por láser puede proporcionar información con alta resolución temporal y espacial sobre las densidades de diferentes especies, tales como O, OH y NO(X^2, Π) (Ono y col., 2010; Nikiforov y col., 2014; Verreycken y col., 2013); pero requiere calibración para proveer valores absolutos de concentración (Engeln y col., 2020).

La espectroscopia de absorción en el rango UV-Vis se utiliza también ampliamente para el estudio de plasmas no-térmicos a presión atmosférica. Especies con una gran sección eficaz de absorción en el UV (en el aire el ozono suele ser una de las especies más abundantes y con mayor sección eficaz de absorción alrededor de los 250 nm) han sido estudiadas con

mayor frecuencia debido a la simplicidad experimental (Zhang y col., 2013). Sin embargo, debido a la fuerte superposición de secciones eficaces de absorción de diferentes moléculas en el rango espectral UV (tales como los óxidos de nitrógeno NO_2 , NO_3 y N_2O_4) y debido a la posibilidad de reacciones fotoquímicas, debe verificarse si la señal adquirida realmente se origina a partir de moléculas de O_3 (Reuter y col., 2015; Moiseev y col., 2014; Lu & Laroussi y col., 2016).

La diagnóstica refractiva schlieren ha sido empleada en las últimas décadas para obtener conocimiento fundamental (mayormente cualitativo) en plasmas a presión atmosférica (Traldi y col., 2018). Se usaron Imágenes schlieren para estudiar patrones de flujo e interacción con el medio (características fluidodinámicas cualitativas) en una variedad de jets de plasmas no-térmicos (Jiang y col., 2011; Boselli y col., 2014; Kelly y col., 2015; Zheng y col., 2016; Hasnain Qaisrani y col., 2019; Simoncelli y col., 2019). También se han reportado investigaciones cuantitativas usando imágenes schlieren en plasmas no-térmicos a presión atmosférica. La técnica de deflectometría láser schlieren fue empleada para el estudio de un jet RF de plasma no-térmico en argón. Los resultados de las mediciones de temperatura del gas fueron consistentes con las obtenidas empleando espectroscopia de emisión para la temperatura rotacional de las moléculas OH (Schäfer y col., 2012). Más recientemente se estudió otro jet RF de plasma no-térmico en argón. Aquí el foco estuvo puesto sobre los efectos de la difusión del aire en el jet. Se encontró que el cambio en el índice de refracción del gas debido a la difusión del aire en el jet de argón es del mismo orden de magnitud que el cambio debido a las variaciones de temperatura del gas (Schmidt-Bleker y col., 2015). Fotografías schlieren con alta resolución temporal fueron usadas para investigar los efectos hidrodinámicos del calentamiento rápido del gas (en escalas de nanosegundos) en una descarga pulsada en aire. Los resultados experimentales obtenidos de la diagnóstica schlieren fueron contrastados con resultados numéricos de los perfiles de densidad del gas simulados

numéricamente. Las imágenes schlieren mostraron la propagación de ondas de choque y la rápida expansión del canal de gas para tiempos ~ 10 ns (Xu y col., 2014). Recientemente se estudió la aplicación de la diagnóstica schlieren cuantitativa en una descarga glow en aire para un régimen DC de baja corriente (6–16 mA). Las mediciones schlieren fueron contrastadas con caracterizaciones espectroscópicas y de dispersión Rayleigh. La comparación entre los distintos métodos no mostró diferencias significativas (fuera de las barras de error) en los valores inferidos sobre el eje de la distribución espacial de la temperatura de gas (Xiong y col., 2018). Puede concluirse que la fotografía schlieren no es una diagnóstica óptica ampliamente usada en la comunidad de plasmas (aunque su uso tampoco es insignificante); con un muy escaso número reportado de investigaciones cuantitativas. Otras técnicas refractivas, tales como la fotografía shadow e interferometría han sido además reportadas. Se reportó la evolución temporal de la densidad del gas en un streamer positivo en aire húmedo empleando fotografía shadow (Ono y col., 2010). La técnica shadow cuantitativa fue además empleada en la caracterización de un jet laminar en argón. Las mediciones shadow fueron a su vez contrastadas con mediciones espectroscópicas de la temperatura rotacional de la molécula OH (presente en el jet por difusión) y con mediciones interferométricas. No se encontraron diferencias significativas entre los tres métodos (de Izarra y col., 2011). Más recientemente la técnica interferométrica fue también empleada para inferir la densidad de electrones en una descarga spark en argón a presión atmosférica. Densidades de electrones del orden de 10^{22} m^{-3} fueron obtenidas para un pico de corriente de 3 A y una duración de 100 ns (Lim y col., 2021).

2.2. Caracterización de descargas no-térmicas a presión atmosférica: modelado numérico

Existen diferentes aproximaciones dentro del modelado numérico de descargas no-térmicas en fase gaseosa: modelos de fluidos, modelos cinéticos (basados en un enfoque

estadístico); y modelos híbridos (las partículas pesadas son tratadas en el marco de la aproximación tipo fluidos, mientras que los electrones son tratados como partículas). En particular, los modelos de fluido están basados en la solución de las ecuaciones hidrodinámicas para un sistema multi-fluido de electrones, iones y partículas neutras del plasma. Se distinguen dos variantes: el modelo simple y el extendido. El modelo simple está basado en la aproximación del campo eléctrico local: los coeficientes de las reacciones por impacto electrónico (excitación, disociación y ionización) y de transporte de electrones (movilidad y difusión) son definidos en función del valor local del campo eléctrico. Sin embargo, dado que la relajación de energía de los electrones es mucho más lenta que la relajación de la cantidad de movimiento y ocurre sobre una longitud muy larga, en campos espacialmente no-homogéneos (p. ej., en las regiones próximas a los electrodos en descargas) esta aproximación no resulta adecuada. Esto puede resolverse (hasta cierto punto) incorporando el transporte no-local de electrones en el modelo tipo fluido, empleando para ello la aproximación de la energía media local (en lugar del campo eléctrico local). En este caso los coeficientes cinéticos y de transporte son determinados en función de la temperatura de los electrones (o de su energía media) a través de la solución local de la ecuación de Boltzmann para los electrones. La distribución espacial de la temperatura de los electrones se obtiene dentro de este modelo a partir de la solución de la ecuación del balance de energía para electrones. Esta aproximación se denomina modelo de fluido extendido (Rafatov & Kudryavtev, 2020; Alves y col., 2018).

Se realiza una descripción general del estado del arte del modelado numérico en descargas no-térmicas a presión atmosférica. La revisión proporciona una descripción general de resultados con foco en la cinética química del aire, más que una descripción detallada de las diferentes aproximaciones numéricas empleadas en los modelos. Tal descripción puede

encontrarse en un reciente trabajo de revisión sobre modelos numéricos en plasmas no-térmicos (Alves y col., 2018).

En la literatura se reportan varios modelos numéricos sobre descargas no-térmicas en aire a presión atmosférica: streamers y la transición streamer-spark (Naidis 1999; Naidis, 2005; Marskar 2020); formación, desarrollo y transición de leaders (Aleksandrov y col., 1997; Aleksandrov y col., 1998; Popov, 2003; da Silva & Pasco, 2013; Liu & Becerra, 2017; Zhao y col., 2021); descargas sparks (Aleksandrov y col., 1999; Pincik y col., 2013; Kim y col., 2022); descargas glow estacionarias o con pequeños flujos forzados de gas (Benilov & Naidis, 2003; Naidis, 2007; Prevosto y col., 2015; Xaubet y col., 2017) y descargas glow con flujo de aire precalentado (1500–3000 K) a alta velocidad (Laux y col., 1999; Benilov & Naidis, 2005; Popov, 2006). En todos estos modelos la temperatura del gas se encontraba en el rango 1000–6000 K. Aunque existen algunas diferencias en los bloques de reacciones químicas considerados en los trabajos mencionados, todos coinciden en el hecho que la ionización por impacto electrónico de las moléculas O_2 y N_2 (en diferentes estados de excitación) domina la producción de carga para temperaturas del del gas < 1000 – 2000 K; mientras que la ionización por impacto electrónico de las moléculas NO vía la reacción, $e + NO \rightarrow NO^+ + e + e$, domina a temperaturas mayores. Para temperaturas > 4000 – 4500 K, la ionización por impacto electrónico es reemplazada por la asociativa en colisiones atómicas en el estado fundamental, $N(^4S) + O(^3P) \rightarrow NO^+ + e$, cuyo coeficiente de reacción es independiente del campo; produciendo entonces una disminución considerable del campo eléctrico requerido para sostener la descarga. De esta revisión se puede concluir que las reacciones de ionización asociativas involucrando átomos excitados $N(^2D, ^2P)$ no han sido rutinariamente consideradas en la cinética química del aire, aun cuando la importancia de la reacción $N(^2P) + O(^3P) \rightarrow NO^+ + e$, había sido previamente sugerida en una descarga glow a presión atmosférica en nitrógeno con una fracción de oxígeno (Mankelevich y col., 2001).

2.3. Inestabilidades en la lámina catódica en descargas de alta presión

Como fuera discutido en el Capítulo 1, las inestabilidades del plasma que pueden resultar en la transición glow–chispa/arco han sido extensamente estudiadas (Cernak y col., 2020). Existe un gran cuerpo de literatura sobre el tema, aunque es sorprendentemente contradictoria: por ejemplo, según el reciente trabajo de revisión (Bruggeman y col., 2017) ‘La inestabilidad más común es la llamada inestabilidad térmica. Esta inestabilidad es desencadenada por pequeñas fluctuaciones en la densidad electrónica que conducen a la siguiente cadena de eventos: un aumento en la densidad de electrones conduce a un aumento del calentamiento Joule y, por lo tanto, a un aumento localizado de la temperatura del gas y una disminución de la densidad del gas neutro. La descripción anterior de las inestabilidades sugiere que las inestabilidades ocurren en el plasma y, de hecho, han sido observadas contracciones de la columna positiva en descargas glow a presión atmosférica’. Por otro lado, según el trabajo de revisión (Kunhardt, 2000) “Dado que el campo eléctrico más grande de una descarga autosostenida generalmente ocurre en la lámina catódica, es probable que la transición glow–chispa/arco sea iniciada por fluctuaciones del campo en esta región”. Esta suposición es apoyada por otros autores, por ejemplo (Akishev y col., 2014).

Mediciones de la caída de voltaje catódica en descargas glow a presión atmosférica (Staack y col., 2005; Staack y col., 2008; Prevosto y col., 2015) sugieren que (presumiblemente) la emisión de electrones por impacto iónico puede aún sostener el incremento de la densidad de corriente en el cátodo debido al aumento de la presión. Sin embargo, este estado resulta ser inestable dado que un incremento en la densidad de corriente más allá de un cierto valor crítico, produce como resultado la transición glow–chispa/arco (Raizer, 1991); caracterizada por una abrupta disminución en la caída de voltaje catódica. Esta disminución se asocia con un cambio en el mecanismo de emisión de electrones, desde la emisión secundaria, a la emisión por campo en cátodos fríos (Raizer, 1991).

Sorprendentemente, la cantidad de trabajos dedicados a caracterizar los procesos dentro de la lámina catódica que conducen a la inestabilidad glow–chispa/arco son escasos (Boyle & Haworth, 1956). Notar que, en la última década, el área de las micro–descargas (típicamente con gaps $< 10 \mu\text{m}$) ha recibido atención generalizada, habiéndose publicado una variedad de modelos de la caída catódica (Go & Pohlman, 2010; Venkatraman & Alexeenko, 2012; Venkatraman, 2013; Fu y col., 2018; Sun y col., 2020). Sin embargo, el régimen glow está típicamente ausente en micro–descargas, incluso a presión atmosférica, debido a que el espesor de la lámina catódica de la descarga glow suele ser mayor que la longitud del gap: la emisión por campo conduce en tal caso a una transición directa entre la descarga oscura de Townsend y el arco (Tholeti y col., 2015).

2.4. Contribuciones de esta Tesis

En base a la revisión actualizada del estado del arte en el área de los plasmas no–térmicos a presión atmosférica, las siguientes son las contribuciones originales de esta Tesis:

- Estudio experimental de un jet de plasma no–térmico a presión atmosférica operando con oxígeno puro, empleando la diagnóstica schlieren cuantitativa. La atención se enfocó en los efectos de las diferentes especies del jet sobre el índice de refracción del plasma; como así también, en el efecto de la difusión del aire ambiente en el jet.
- Estudio experimental de una descarga híbrida pulsada operando con pulsos de corriente de hasta 75 mA y una frecuencia de 100 Hz, empleando la diagnóstica schlieren cuantitativa. La atención se enfocó en los efectos de las fluctuaciones de la corriente de la descarga sobre el índice de refracción medio del plasma.
- Estudio numérico de la cinética química de una descarga glow a presión atmosférica operando en diferentes regímenes: aire ambiente y flujo de gas precalentado a alta velocidad. La atención se enfocó en la influencia de las reacciones de ionización asociativa entre átomos de nitrógeno en estado excitado $\text{N}(^2\text{D}, ^2\text{P})$ y átomos de

oxígeno en estado fundamental $O(^3P)$; que no son rutinariamente consideradas en este tipo de modelos.

- Estudio numérico de la lámina catódica de una descarga tipo glow en aire ambiente con cátodo frío, empleando un modelo de fluido extendido. Se considerando los efectos de la ionización no-local y los procesos elementales dentro de la lámina catódica que son responsables de la transición glow-arco. El modelo abarca desde la descarga glow normal, pasando por la descarga glow anormal, hasta las primeras etapas de la transición glow-arco.
- Beneficios biológicos de la aplicación de la tecnología de plasmas no-térmicos en semillas de soja. Estudio del mejoramiento de las cualidades agronómicas de las semillas y control de patologías fúngicas.

CAPÍTULO 3

MODELADO DE LA CINÉTICA QUÍMICA DE DESCARGAS EN AIRE A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Se desarrolla un modelo global (promediado espacialmente) para el estudio de una descarga tipo glow en aire a presión atmosférica bajo dos condiciones de operación: estacionaria y con flujo precalentado de gas a alta velocidad. Se detallan las formulaciones matemáticas, el esquema cinético empleado y las hipótesis del modelo; abordando las distintas particularidades según las condiciones de operación de la descarga. Finalmente, se discuten los aspectos numéricos del modelo.

3.1. Descargas tipo glow a presión atmosférica: métodos de estabilización y características fundamentales

La descarga glow normalmente se obtiene a bajas presiones de gas, pero se puede mantener de forma similar si la presión se incrementa hasta el valor atmosférico (o por encima de este) (Gambling & Edels, 1954; Kunhardt, 2000; Machala y col., 2004; Staack y col., 2008; Akishev y col., 2010; Prevosto y col., 2015). Los datos experimentales muestran que las descargas glow de baja y alta presión se caracterizan por una distribución de energía no equilibrada entre los diferentes grados de libertad de las especies del plasma. Por lo general, cada distribución de energía se puede describir mediante una temperatura característica; tales como la temperatura de los electrones (T_e), la temperatura de vibración (T_v), la temperatura de rotación (T_r) y la temperatura de traslación (o del gas) (T_g). En plasmas que no están en equilibrio, creados por campos eléctricos, típicamente $T_e > T_v > T_r \approx T_g$ (Staack y col., 2008;

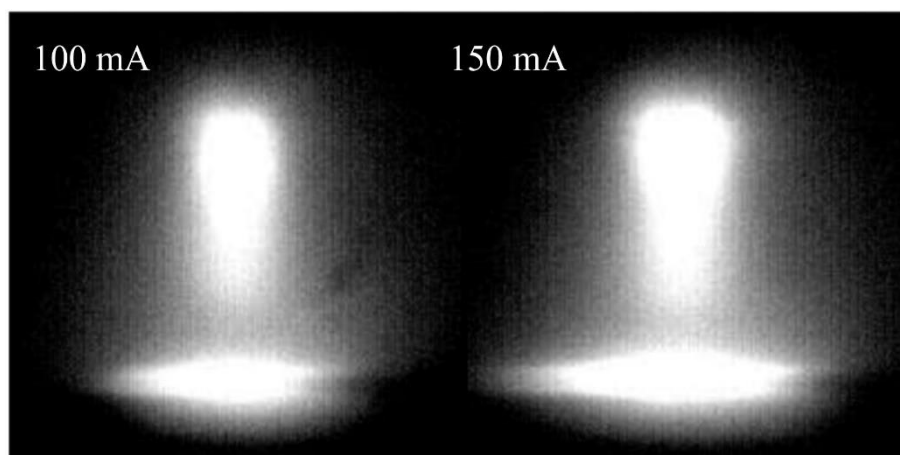
Akishev y col., 2010; Prevosto y col., 2015). El estado fuera del equilibrio permite la creación de especies activas sin generar calor excesivo. Sin embargo, a niveles de presión del orden del valor atmosférico, es difícil mantener un estado de plasma fuertemente fuera del equilibrio debido a la termalización de la descarga, lo que conduce a la transición glow–chispa/arco (Kunhardt, 2000; Raizer 1991); siendo la etapa final más cercana al equilibrio termodinámico. La transición se caracteriza por un aumento en la densidad de corriente y una caída considerable en el voltaje de descarga (debido al cambio de emisión de electrones por impacto iónico a emisión por campo en cátodos fríos). La termalización de la descarga surge típicamente debido a la llamada inestabilidad térmica (Bruggeman y col., 2017; Raizer 1991), que resulta en un rápido aumento de la temperatura del gas. En general, la inestabilidad térmica se puede prevenir si el tiempo de residencia del gas en la descarga es pequeño en comparación con el tiempo de calentamiento (que está determinado por la tasa de transferencia de energía de los electrones al grado de libertad de traslación de las partículas pesadas). En las descargas glow de corriente constante a presión atmosférica, se han utilizado flujos de gas de alta velocidad para proporcionar un enfriamiento suficiente de las descargas a altas presiones (Velikhov y col., 1982; Eletsii & Smirnov, 1996; Kruger y col., 2002; Yu y col., 2002)). Si el tiempo de residencia del gas en la descarga es pequeño en comparación con el tiempo de relajación $V-T$, el calentamiento del gas casi se suprime y el gas molecular se encuentra en un estado fuertemente fuera de equilibrio. Este estado se caracteriza por un nivel de energía vibratoria que supera considerablemente su valor de equilibrio. Por otro lado, para condiciones de descarga tales que el tiempo de residencia del gas en la descarga es mayor que el tiempo de relajación $V-T$ (por ejemplo, en descargas en gas quieto estabilizadas por difusión de calor), el gas molecular cambia a un estado constreñido cercano al equilibrio termodinámico, con una mayor temperatura del gas, como en una descarga tipo arco. Aunque el estado constreñido de las descargas glow de alta presión se suele denominar como arco, puede existir una descarga

'híbrida' estable (limitada por corriente) que se encuentra entre el plasma con fuerte desequilibrio térmico típico de una descarga glow difusa, y el plasma en equilibrio térmico de un arco constreñido de alta corriente. Las temperaturas T_e y T_g en una descarga híbrida difieren apreciablemente, $T_e \approx 10000\text{--}20000$ K y $T_g \approx 1000\text{--}5000$ K; pero no tan marcadamente como en una glow de baja presión. La densidad de electrones puede alcanzar $\sim 10^{20}$ m⁻³ y la densidad de corriente es mayor que la que se encuentra en una glow de baja presión, pero menor que la correspondiente a un arco. Además, la intensidad del campo eléctrico alcanza un valor intermedio entre los valores característicos que se encuentran en las descargas glow y arco (Raizer, 1991). Debido a que a presión atmosférica el desequilibrio térmico de las descargas tipo glow no es tan marcado como en baja presión, las leyes de escalado deben relacionarse con la densidad del gas y no ya con la presión (como en baja presión) (Raizer 1991; Chu & Lu, 2014).

En la Figura 3.2 se muestra una descarga glow en aire a presión atmosférica empleando electrodos planos, estabilizada por convección natural.

Figura 3.1

Estructura de emisión de una descarga glow de alta presión con un gap de 1 mm



Nota. De Fig. 7 en (Prevosto y col., 2015).

Con el aumento de la presión la región catódica se contrae hacia el cátodo (electrodo inferior). El espacio oscuro catódico es muy delgado y las únicas regiones visibles del cátodo

son el glow negativo y el espacio oscuro de Faraday. El diámetro de la columna positiva es mucho menor que la del glow negativo. Rodeando la columna y el espacio oscuro hay una región difusa con una luminosidad tenue (las regiones brillantes en la parte superior e inferior de las fotografías son reflejo de la luz de descarga en los electrodos). Este patrón visible se asemeja a la estructura emisiva típica de una descarga glow de baja presión (Raizer, 1991); lo que sugiere una distribución de campo eléctrico similar.

3.2. Esquema cinético

Los modelos globales suponen que el plasma es homogéneo (derivadas espaciales nulas) y por lo tanto se emplean en la predicción de parámetros promediados espacialmente. Esta aproximación es ampliamente utilizada para analizar la química del plasma e identificar las principales reacciones de excitación y producción de carga, ya que permiten manejar esquemas de reacciones químicas complejas, con un gran número de especies y reacciones a estudiar; pero generalmente sin extensos tiempos de cálculo (Lee y col., 1994; Hurlbatt, y col., 2016). En plasmas a alta presión esta aproximación es usualmente justificada debido a que la escala temporal de las pérdidas difusivas (inversamente proporcional al ritmo de colisiones) es marcadamente mayor que la escala temporal para alcanzar el equilibrio local (proporcional al ritmo de colisiones). La razón entre estas escalas temporales es p^2 , siendo p la presión del gas, resultando varios órdenes de magnitud mayor a presión atmosférica que a presiones normalmente asociadas con procesamientos de plasma en vacío (Raizer, 1991).

Se realizó un modelo global con la incorporación de un set de 98 reacciones (Tabla 3.1) con la participación de 21 especies, incluyendo: partículas neutras en estado fundamental, $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$, O_2 , NO , $N(^4S)$ y $O(^3P)$; partículas neutras excitadas electrónicamente, $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$, $N_2(B^3 \Pi_g)$, $N_2(a'^1 \Sigma_u^-)$, $N_2(C^3 \Pi_u)$, $N(^2D)$, $N(^2P)$, $O(^1D)$ y $O(^1S)$; iones, NO^+ , N_2^+ , O_2^+ , O^+ , O^- , O_2^- , O_3^- ; y electrones (e). En la Tabla 3.2 se indican las energías de excitación y vida media de las distintas especies consideradas en el modelo.

Tabla 3.1*Detalle del set de reacciones empleadas en el modelo*

<i>l</i>	Reacción	Coefficiente de reacción [m ³ /s o m ⁶ /s]	Ref.
<i>Impacto electrónico</i>			
R1	$e + N_2(X) \rightarrow e + e + N_2^+$	$k_1 = f(E/N)$	a, b
R2	$e + O_2 \rightarrow e + e + O_2^+$	$k_2 = f(E/N)$	a, b
R3	$e + NO \rightarrow e + e + NO^+$	$k_3 = f(E/N)$	a, b
R4	$e + O(^3P) \rightarrow e + e + O(^3P)$	$k_4 = f(E/N)$	a, b
R5	$e + N_2(X) \rightarrow e + N_2^* (\Delta E = 13 \text{ eV})$ $\rightarrow e + N(^4S) + N(^2D)$	$k_5 = f(E/N)$	a, b
R6	$e + O_2 \rightarrow e + O_2^* (\Delta E = 6 \text{ eV}) \rightarrow$ $e + O(^3P) + O(^3P) + 0,8 \text{ eV}$	$k_6 = f(E/N)$	a, b
R7	$e + O_2 \rightarrow e + O_2^* (\Delta E = 8,4 \text{ eV}) \rightarrow$ $e + O(^3P) + O(^1D) + 1,26 \text{ eV}$	$k_7 = f(E/N)$	a, b
R8	$e + O_2 \rightarrow e + O_2^* (\Delta E = 9,97 \text{ eV})$ $\rightarrow e + O(^3P) + O(^1S) + 0,6 \text{ eV}$	$k_8 = f(E/N)$	a, b
R9	$e + N_2(X) \rightarrow e + N_2(A)$	$k_9 = f(E/N)$	a, b
R10	$e + N_2(X) \rightarrow e + N_2(B)$	$k_{10} = f(E/N)$	a, b
R11	$e + N_2(X) \rightarrow e + N_2(a')$	$k_{11} = f(E/N)$	a, b
R12	$e + N_2(X) \rightarrow e + N_2(C)$	$k_{12} = f(E/N)$	a, b
<i>Ionización asociativa</i>			
R13	$N(^4S) + O(^3P) \rightarrow e + NO^+$	$k_{13} = 5 \times 10^{-17} T_g^{-0,5} \exp(-33500/T_g)$	c
R14	$N(^4S) + O(^1S) \rightarrow e + NO^+$	$k_{14} = (1-3) \times 10^{-17} (T_g/300)^{1/6}$	d
R15	$N(^4S) + O(^1D) \rightarrow e + NO^+$	$k_{15} = 3,1 \times 10^{-25} T_g^{0,5} (9287 + 2 T_g)$ $\exp(-9287/T_g)$	e
R16	$N(^2D) + O(^3P) \rightarrow e + NO^+$	$k_{16} = 1,3 \times 10^{-24} T_g^{0,5} (4411 + 2 T_g)$ $\exp(-4411/T_g)$	f, g
R17	$N(^2D) + N(^2P) \rightarrow e + NO^+$	$k_{17} = 1,9 \times 10^{-21} T_g^{0,98}$ $[1 - \exp(-3129/T_g)]^{-1}$	h
R18	$N(^2P) + O(^3P) \rightarrow e + NO^+$	$k_{18} = (1-3) \times 10^{-17} (T_g/300)^{1/6}$	d
R19	$N(^2P) + N(^2P) \rightarrow e + N_2^+$	$k_{19} = 1,9 \times 10^{-21} T_g^{0,98}$ $[1 - \exp(-3129/T_g)]^{-1}$	h
<i>Ionización Penning</i>			
R20	$N_2(A) + N_2(a') \rightarrow N_2^+ + N_2(X) + e$	$k_{20} = 5 \times 10^{-17}$	i
R21	$N_2(a') + N_2(a') \rightarrow N_2^+ + N_2(X) + e$	$k_{21} = 2 \times 10^{-16}$	i
<i>Recombinación disociativa electrón-ion</i>			
R22	$e + NO^+ \rightarrow N(^4S) + O(^3P)$	$k_{22} = 0,05 \times 1,5 \times 10^{-11} T_e^{-0,65}$ $k_{22} = 0,05 \times 1,1 \times 10^{-8} T_e^{-1,5}$	j, k k, l
R23	$e + NO^+ \rightarrow N(^2D) + O(^3P)$	$k_{23} = 0,95 \times 1,5 \times 10^{-11} T_e^{-0,65}$	j, k

		$k_{23} = 0,95 \times 1,1 \times 10^{-8} T_e^{-1,5}$	k, l
R24	$e + N_2^+ \rightarrow N(^4S) + N(^2D)$	$k_{24} = 0,46 \times 2,0 \times 10^{-13} (300/T_e)^{0,5}$	m, n
R25	$e + N_2^+ \rightarrow N(^4S) + N(^2P)$	$k_{25} = 0,08 \times 2,0 \times 10^{-13} (300/T_e)^{0,5}$	m, n
R26	$e + N_2^+ \rightarrow N(^2D) + N(^2D)$	$k_{26} = 0,46 \times 2,0 \times 10^{-13} (300/T_e)^{0,5}$	m, n
R27	$e + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$k_{27} = 0,32 \times 2,0 \times 10^{-13} (300/T_e)^{0,5}$	m, n
R28	$e + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	$k_{28} = 0,43 \times 2,0 \times 10^{-13} (300/T_e)^{0,5}$	m, n
R29	$e + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	$k_{29} = 0,2 \times 2,0 \times 10^{-13} (300/T_e)^{0,5}$	m, n
R30	$e + O_2^+ \rightarrow O(^1D) + O(^1S)$	$k_{30} = 0,05 \times 2,0 \times 10^{-13} (300/T_e)^{0,5}$	m, n
<i>Recombinación electrón-ion a tres cuerpos</i>			
R31	$e + e + O^+ \rightarrow e + O(^3P)$	$k_{31} = 1,0 \times 10^{-31} (300/T_e)^{4,5}$	m
<i>Disociación térmica/recombinación a tres cuerpos</i>			
R32	$N_2(X) + M \rightarrow N(^4S) + N(^4S) + M$ M = N ₂ (X), O ₂ , NO	$k_{32} = 5 \times 10^{-14} \exp(-113200/T_g)$ [1 - exp(-3354/T _g)]	o
R33	$N_2(X) + M \rightarrow N(^4S) + N(^4S) + M$ M = N ^(4S) , O ^(3P)	$k_{33} = 1,1 \times 10^{-13} \exp(-113200/T_g)$ [1 - exp(-3354/T _g)]	o
R34	$N(^4S) + N(^4S) + M \rightarrow N_2(X) + M$ M = N ₂ (X), O ₂ , NO, N ^(4S) , O ^(3P)	$k_{34} = 8,27 \times 10^{-46} \exp(-500/T_g)$	o
R35	$O_2(X) + M \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + M$ M = O ₂	$k_{35} = 3,7 \times 10^{-14} \exp(-59380/T_g)$ [1 - exp(-2240/T _g)]	o
R36	$O_2(X) + M \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + M$ M = O ^(3P)	$k_{36} = 1,3 \times 10^{-13} \exp(-59380/T_g)$ [1 - exp(-2240/T _g)]	o
R37	$O_2(X) + M \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + M$ M = N ₂ (X), N ^(4S) , NO	$k_{37} = 9,3 \times 10^{-15} \exp(-59380/T_g)$ [1 - exp(-2240/T _g)]	o
R38	$O(^3P) + O(^3P) + M \rightarrow O_2(X) + M$ M = N ₂ (X)	$k_{38} = 2,76 \times 10^{-43} \exp(720/T_g)$	o
R39	$O(^3P) + O(^3P) + M \rightarrow O_2(X) + M$ M = O ₂	$k_{39} = 2,45 \times 10^{-43} T_g^{-0,63}$	o
R40	$O(^3P) + O(^3P) + M \rightarrow O_2(X) + M$ M = O ^(3P)	$k_{40} = 8,8 \times 10^{-43} T_g^{-0,63}$	o
R41	$NO + M \rightarrow N(^4S) + O(^3P) + M$ M = N ₂ (X), O ₂	$k_{41} = 8,7 \times 10^{-15} \exp(-76000/T_g)$	o
R42	$NO + M \rightarrow N(^4S) + O(^3P) + M$ M = O ^(3P) , NO	$k_{42} = 8,7 \times 10^{-15} \exp(-76000/T_g)$	o
R43	$N(^4S) + O(^3P) + M \rightarrow NO(X) + M$ M = N ₂ (X), O ₂ , O ^(3P) , NO	$k_{43} = 1,76 \times 10^{-43} T_g^{-0,5}$	o
<i>Reacciones químicas</i>			
R44	$N_2(A) + O_2 \rightarrow N_2(X) + 2 O(^3P) + 1,1 \text{ eV}$	$k_{44} = 1,7 \times 10^{-18}$	p
R45	$N_2(A) + O_2 \rightarrow N_2(X) + O_2(b)$	$k_{45} = 7,5 \times 10^{-19}$	p
R46	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(X) + N_2(B)$	$k_{46} = 7,7 \times 10^{-17}$	q
R47	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(X) + N_2(C)$	$k_{47} = 1,6 \times 10^{-16}$	q
R48	$N_2(A) + O(^3P) \rightarrow N_2(X) + O(^1S)$	$k_{48} = 2,1 \times 10^{-17}$	m

R49	$N_2(A) + O(^3P) \rightarrow NO + N(^2D)$	$k_{49} = 7,0 \times 10^{-18}$	m
R50	$N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N_2(X) + N(^2P)$	$k_{50} = 5,0 \times 10^{-17}$	r
R51	$N_2(A) + NO \rightarrow N_2(X) + NO$	$k_{51} = 6,4 \times 10^{-17}$	p
R52	$N_2(B) + O_2(X) \rightarrow N_2(X) + 2 O(^3P)$	$k_{52} = 3,0 \times 10^{-16}$	m
R53	$N_2(B) + N_2(X) \rightarrow N_2(X) + N_2(A)$	$k_{53} = 1,0 \times 10^{-17}$	r
R54	$N_2(a') + O_2 \rightarrow N_2(X) + O(^3P) + O(^1D) + 1,4 \text{ eV}$	$k_{54} = 2,8 \times 10^{-17}$	m
R55	$N_2(a') + N_2(X) \rightarrow N_2(X) + N_2(B)$	$k_{55} = 2,0 \times 10^{-19}$	m
R56	$N_2(a') + O(^3P) \rightarrow NO + N(^2D)$	$k_{56} = 3,0 \times 10^{-16}$	s
R57	$N_2(a') + NO \rightarrow N(^4S) + O(^3P) + N_2(X)$	$k_{57} = 3,6 \times 10^{-16}$	t
R58	$N_2(C) + O_2 \rightarrow N_2(X) + 2 O(^3P)$	$k_{58} = 2,5 \times 10^{-16}$	u
R59	$N_2(C) + N_2(X) \rightarrow N_2(X) + N_2(B)$	$k_{59} = 1,0 \times 10^{-17}$	u
R60	$N_2(C) \rightarrow N_2(B) + h\nu$	$k_{60} = 2,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	m
R61	$N(^4S) + NO \rightarrow O(^3P) + N_2(X)$	$k_{61} = 1,0 \times 10^{-18} T_g^{0,5}$	m
R62	$N(^4S) + O_2 \rightarrow O(^3P) + NO$	$k_{62} = 1,1 \times 10^{-20} T_g \exp(-3150/T_g)$	m
R63	$N(^2D) + N_2(X) \rightarrow N(^4S) + N_2(X)$	$k_{63} = 1,7 \times 10^{-20}$	p
R64	$N(^2D) + O(^3P) \rightarrow N(^4S) + O(^3P)$	$k_{64} = 1,4 \times 10^{-18}$	p
R65	$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O(^3P)$	$k_{65} = 2,4 \times 10^{-18} \exp(-185/T_g)$	p
R66	$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O(^1D)$	$k_{66} = 7,3 \times 10^{-18} \exp(-185/T_g)$	p
R67	$N(^2D) + NO \rightarrow N_2(X) + O(^1S)$	$k_{67} = 6,0 \times 10^{-17}$	p
R68	$N(^2P) + N(^4S) \rightarrow N(^2D) + N(^4S)$	$k_{68} = 1,8 \times 10^{-18}$	m
R69	$N(^2P) + O(^3P) \rightarrow N(^2D) + O(^3P)$	$k_{69} = 1,0 \times 10^{-18}$	r
R70	$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O(^1D)$	$k_{70} = 2,5 \times 10^{-18}$	p
R71	$N(^2P) + NO \rightarrow N_2(X) + O(^3P)$	$k_{71} = 2,9 \times 10^{-18}$	p
R72	$O(^3P) + N_2(X) \rightarrow N(^4S) + NO$	$k_{72} = 1,3 \times 10^{-16} \exp(-38000/T_g)$	o
R73	$O(^3P) + NO \rightarrow N(^4S) + O_2$	$k_{73} = 2,5 \times 10^{-21} T_g \exp(-19500/T_g)$	o
R74	$O(^1D) + O(^3P) \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$k_{74} = 8,0 \times 10^{-18}$	m
R75	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2(b)$	$k_{75} = 3,2 \times 10^{-17} \exp(67/T_g)$	m
R76	$O(^1D) + N_2(X) \rightarrow O(^3P) + N_2(X) + 1,4 \text{ eV}$	$k_{76} = 1,8 \times 10^{-17} \exp(107/T_g)$	m
R77	$O(^1S) + O(^3P) \rightarrow O(^1D) + O(^3P)$	$k_{77} = 5,0 \times 10^{-17} \exp(-301/T_g)$	m
R78	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O_2 + O(^3P)$	$k_{78} = 3,0 \times 10^{-18} \exp(-850/T_g)$	m
R79	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O_2 + O(^1D)$	$k_{79} = 1,3 \times 10^{-18} \exp(-850/T_g)$	m
R80	$O(^1S) + N(^4S) \rightarrow O(^3P) + N(^2P)$	$k_{80} = 1,0 \times 10^{-18}$	r
R81	$O(^1S) + NO \rightarrow O(^3P) + NO$	$k_{81} = 1,8 \times 10^{-16}$	m
R82	$O(^1S) + NO \rightarrow O(^1D) + NO$	$k_{82} = 3,2 \times 10^{-16}$	m
<i>Attachment y detachment electrónico</i>			
R83	$e + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$	$k_{83} = 1,4 \times 10^{-41} (300/T_e) \exp(-660/T_g) \exp[700 (T_e - T_g)/(T_e T_g)]$	m
R84	$e + O_2 \rightarrow O^- + O(^3P)$	$k_{84} = f(E/N)$	a, b

R85	$O_2^- + O_2 \rightarrow e + O_2 + O_2$	$k_{85} = 2,7 \times 10^{-16} (T_g/300)^{0,5} \exp(-5590/T_g)$	m
R86	$O_2^- + O(^3P) \rightarrow O_3 + e$	$k_{86} = 1,5 \times 10^{-16}$	m
R87	$O^- + N_2(X) \rightarrow N_2O + e$	$k_{87} = 9,0 \times 10^{-19}$	m
R88	$O^- + O(^3P) \rightarrow O_2 + e$	$k_{88} = 5,0 \times 10^{-16}$	m
R89	$O^- + NO \rightarrow NO_2 + e$	$k_{89} = 2,6 \times 10^{-16}$	m
R90	$O_3^- + O(^3P) \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$k_{90} = 3,0 \times 10^{-16}$	m
<i>Conversión iónica</i>			
R91	$O^- + O_2(X) + M \rightarrow O_3^- + M$ M = N ₂ (X), O ₂	$k_{91} = 1,1 \times 10^{-42} (300/T_g)$	m
R92	$O^+ + N_2(X) \rightarrow NO^+ + N(^4S)$	$k_{92} = (1,5-2,0 \times 10^{-3} T_g + 9,56 \times 10^{-7} T_g^2) \times 10^{-18}$	r
R93	$N_2^+ + O_2(X) \rightarrow N_2(X) + O_2^+$	$k_{93} = 6 \times 10^{-17} (300/T_g)^{0,5}$	m
R94	$N_2^+ + O(^3P) \rightarrow N_2(X) + O^+$	$k_{94} = 1,0 \times 10^{-17} (300/T_g)^{0,5}$	m
R95	$N_2^+ + O(^3P) \rightarrow NO^+ + N(^4S)$	$k_{95} = 0,95 \times 1,3 \times 10^{-16} (300/T_g)^{0,5}$	m, v
R96	$N_2^+ + O(^3P) \rightarrow NO^+ + N(^2D)$	$k_{96} = 0,05 \times 1,3 \times 10^{-16} (300/T_g)^{0,5}$	m, v
R97	$O_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + O_2$	$k_{96} = 6,3 \times 10^{-16}$	r
<i>Recombinación ion-ion</i>			
R98	$X^- + Y^+ \rightarrow X + Y$ X ⁻ = O ⁻ , O ₂ ⁻ , O ₃ ⁻ Y ⁺ = N ₂ ⁺ , O ₂ ⁺ , NO ⁺ , O ⁺	$k_{98} = 2,0 \times 10^{-13} (300/T_g)^{0,5}$	m

Nota. Referencias: a) (Hagelaar & Pitchford, 2005); b) (“SIGLO”, 2013); c) (Lin & Teare, 1963); d) (Macheret y col., 2002); e) (Pabellec, 2005); f) (Golubkov & Ozerov, 2014); g) (Ringer & Gentry, 1979); h) (Matveyev & Silakov, 1999); i) (Brunet & Rocca-Serra, 1985); j) (Park, 1989) ; k) (Hellberg y col., 2003); l) (Kang y col., 1973); m) (Kosyiy y col., 1992); n) (Florescu-Mitchell & Mitchell, 2006); o) (Aleksandrov y col., 1997); p) (Herron, 1999); q) (Piper, 1988); r) (Gordiets y col., 1995); s) (Shkurenkov y col., 2014); t) (Piper, 1987), u) (Pancheshnyi y col., 2000) y v) (Siskind y col., 1990)

Tabla 3.2

Energías de excitación y vida media de distintas especies

Especie	Energía de excitación [eV]	Vida media*
N ₂ (A ³ Σ _u ⁺)	6,2	1,3–2,6 s
N ₂ (B ³ Π _g)	7,35	~ 8 × 10 ⁻⁶ s
N ₂ (a ¹ Σ _u ⁻)	8,4	~ 0,01 s
N ₂ (C ³ Π _u)	11,03	~ 40 × 10 ⁻⁹ s
N(^2D) ^a	2,38	~ 10 h
N(^2P) ^a	3,57	~ 10 s

O(¹ D)	1,96	~ 100 s
O(¹ S)	4,19	~ 1 s
NO ⁺	9,26	estable
N ₂ ⁺	15,58	estable
O ₂ ⁺	12,2	estable
O ⁺	13,6	estable

Nota. *) vida media por decaimiento radiante. a) (NIST, 2021). Ver Tabla 5.1, Tabla 5.5, Tabla 9.1 y Tabla 9.2 en (Capitelli y col., 2000)

Los coeficientes de reacción y transporte de los electrones se determinaron asumiendo equilibrio local con el campo. Consistentemente, la función de distribución de energía de los electrones se halló en términos del campo eléctrico reducido local E/N (siendo E el campo eléctrico y N la densidad numérica de especies neutras) por medio de la solución de la ecuación de Boltzmann para los electrones bajo la aproximación de dos términos; empleando el código BOLSIG+ (Hagelaar & Pitchford, 2005). Las correspondientes secciones eficaces se consideraron de acuerdo con datos tabulados (“SIGLO”, 2013). Notar que la aproximación del campo local para el cálculo de los coeficientes de reacción y transporte de los electrones se justifica cuando el tiempo de relajación de la energía de los electrones es pequeño en comparación con la escala temporal característica de la descarga; y la longitud de relajación de la energía del electrón es mucho menor que la longitud característica de descarga. Ambas condiciones generalmente se cumplen bajo regímenes típicos de plasmas moleculares a presión atmosférica (Raizer, 1991; Capitelli y col., 2000). Los coeficientes de las reacciones de excitación por impacto electrónico de las moléculas N₂(X) y O₂ se estimaron para la mezcla N₂–20% O₂; mientras que para la ionización del NO y O(³P) se estimaron para una mezcla conteniendo 1 % de NO y O(³P), respectivamente. Los coeficientes de reacción de los electrones dependen solo ligeramente de la composición de la mezcla, es decir, del grado de disociación del oxígeno (Benilov & Naidis, 2003; Aleksandrov y col., 1997).

Dentro de los procesos de producción de partículas cargadas, el modelo incorpora como característica distintiva las reacciones de ionización asociativa con la participación de átomos

excitados sin umbral de activación (R18); y con bajo umbral de activación (0,38 eV) (R16). La eficiencia de estos procesos está determinada por la disminución del umbral de ionización, resultante de la energía química de enlace del ion molecular. La reacción (R18) fue estudiada experimentalmente como un canal alternativo de la reacción entre átomos de $N(^2P)$ y $O(^3P)$, estimándose un coeficiente de reacción de $(1,7 \pm 0,4) \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$ con la formación de NO^+ como producto significativo (Piper, 1993). Estos valores concuerdan muy bien con estimaciones posteriormente (Chernyi y col., 2002). El coeficiente de reacción del proceso (R13) entre átomos en estados fundamental $N(^4S)$ y $O(^3P)$ resulta pobremente conocido. Siguiendo a Aleksandrov y col., (1997) se adoptó el valor estimado por Lin & Teare (1963). Los coeficientes de las reacciones de recombinación disociativa (R22) y (R23) fueron adoptados según valores publicados por Kang y col. (1973). Es importante mencionar que las reacciones de ionización asociativas con la participación de átomos metaestables de $N(^2D, ^2P)$ fueron previamente consideradas para modelar descargas fuera del equilibrio en mezclas de oxígeno y nitrógeno en el rango de temperatura del gas $200 \text{ K} < T_g < 500 \text{ K}$ y moléculas vibratoriamente no excitadas (Kossyi y col., 1992). Sin embargo, las condiciones estudiadas en el presente modelo (temperaturas del gas hasta 6000 K y moléculas vibracionalmente excitadas) son marcadamente diferentes a esas condiciones. Dado que una cantidad no despreciable de energía electrónica perdida en la excitación vibratoria puede recuperarse en colisiones superelásticas, el presente modelo también incluyó los efectos de estas colisiones en la modificación de la cola de la función de distribución de energía de los electrones; que puede conducir a un aumento de varios órdenes de magnitud en algunos coeficientes de reacción por impacto electrónico (Raizer, 1991; Capitelli y col., 2000). Además, también se consideró la disociación térmica de las moléculas de nitrógeno vibratoriamente excitadas, así como la excitación electrónica de todos los niveles vibratorios de las moléculas de $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$. Cabe señalar, además, que el esquema cinético propuesto no incluye reacciones de tres cuerpos para

la generación de N_4^+ y O_4^+ . Estos clusters de iones juegan un papel dominante en descargas en aire a presión atmosférica con baja temperatura del gas ($T_g < 900$ K). El calentamiento del gas por encima de 900 K produce la descomposición de tales clusters a través de los procesos de destrucción, $N_4^+ + M \rightarrow N_2^+ + N_2 + M$ y $O_4^+ + M \rightarrow O_2^+ + O_2 + M$, debido a la baja energía de disociación de estos iones (Aleksandrov & Baselyan, 1999).

3.3. Ecuaciones del modelo

La variación temporal de la densidad de partículas para cada especie se determinó como la suma de los mecanismos de generación y destrucción de la especie considerada,

$$\frac{\partial}{\partial t}([Y_i]) = S_i = \sum_j (R_{G,il} - R_{L,il}) + C_i, \quad (3.1)$$

donde $[Y_i]$ es la densidad numérica de la especie i y S_i el correspondiente término fuente, dado por los ritmos de generación $R_{G,il}$ y destrucción $R_{L,il}$ de la especie i debido a la reacción l . C_i toma en cuenta el transporte de partículas de la especie i debido a inhomogeneidades del plasma. La ecuación (3.1) fue resuelta para las especies NO, $N(^4S)$, $O(^3P)$, $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$, $N_2(B^3 \Pi_g)$, $N_2(a^1 \Sigma_u^-)$, $N_2(C^3 \Pi_u)$, $N(^2D)$, $N(^2P)$, $O(^1D)$, $O(^1S)$, N_2^+ , O_2^+ , O^+ , O^- , O_2^- , O_3^- ; y electrones. Para cada reacción l , $a[Y_i] + b[Y_v] + \dots \rightarrow a'[Y_i] + c[Y_m] + \dots$, los ritmos de reacción pueden ser expresados usando los correspondientes coeficientes de reacción k_j (en $m^{-3} s^{-1}$ o $m^{-6} s^{-1}$, según se trate de reacciones a dos o tres cuerpos). Para la especie i se tiene,

$$R_{i,l} = (a - a')k_l[Y_i]^a[Y_v]^b \dots \quad (3.2)$$

La densidad numérica del ion dominante NO^+ (los iones primarios formados por impacto electrónico de componentes del aire distintos de NO se convierten rápidamente en NO^+ bajo las condiciones consideradas) se obtuvo de la condición de cuasi-neutralidad,

$$[NO^+] = [N_e] + \sum_i [Y_{i-}] - \sum_j [Y_{j+}], \quad (3.3)$$

mientras que la densidad numérica de la especie neutra dominante $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$ se obtuvo a partir de la conservación de la presión ($p = 10^5$ Pa),

$$p = [N_e] k_B T_e + k_B T_g \sum_i [Y_i], \quad (3.4)$$

suponiendo que los iones se encuentran a la temperatura del gas en las condiciones de bajo campo eléctrico consideradas (Mason & McDaniel, 1988).

La densidad numérica de moléculas O_2 se determinó mediante la condición de conservación de los núcleos de N y O, considerando una relación para el aire $N_2:O_2 = 4:1$.

La temperatura ‘efectiva’ de los electrones T_e , se estimó de acuerdo con el código BOLSIG+ como,

$$T_e = \frac{2 \langle \varepsilon \rangle}{3 k_B}, \quad (3.5)$$

donde $\langle \varepsilon \rangle$ es la energía media de los electrones (en función del campo eléctrico reducido) y k_B la constante de Boltzmann.

La energía vibracional media de las moléculas de nitrógeno y la energía cinética media del gas se computaron de acuerdo con,

$$\frac{\partial}{\partial t} ([N_2(X)] \varepsilon_V) = \eta_V \sigma E^2 - [N_2(X)] \frac{\varepsilon_V - \varepsilon_V(T_g)}{\tau_{VT}} + Q_V \quad (3.6)$$

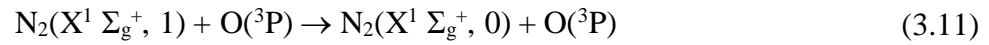
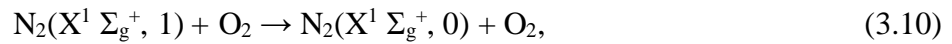
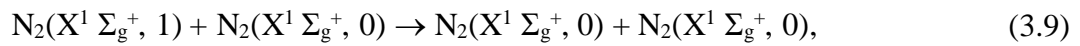
$$\frac{\partial}{\partial t} \left(T_g \sum_i [Y_i] c_{pi} \right) = \eta_T \sigma E^2 + [N_2(X)] \frac{\varepsilon_V - \varepsilon_V(T_g)}{\tau_{VT}} + Q_R + Q_T, \quad (3.7)$$

siendo η_V y η_T las fracciones de la energía electrónica transferida a excitación vibracional de la molécula $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$ y al modo traslacional del gas, respectivamente. η_V se determinó empleando el software BOLSIG+ considerando la transferencia de energía electrónica hacia los primeros ocho niveles de energía vibracional ($v = 0-8$) de la molécula $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$; mientras que η_T se determinó de igual forma, pero computando la energía electrónica de excitación invertida en los modos traslacional y rotacional de las moléculas de aire; junto con la excitación vibracional del O_2 acompañado de una rápida relajación V-T. Para valores típicos $E/N = 30-60$ Td, $\eta_T \approx 0.03-0.05$ con $\eta_V + \eta_T \approx 1$ (la fracción de energía transferida a otros grados de

libertad, como la excitación electrónica es despreciablemente pequeño en las condiciones consideradas); σ , la conductividad eléctrica. ε_V , es la energía media vibracional de la molécula de nitrógeno dada por,

$$\varepsilon_V = \frac{\hbar\omega}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_V}\right) - 1\right]}, \quad (3.8)$$

donde $\varepsilon_V(T_g)$ es el correspondiente valor de equilibrio y τ_{VT} , es el tiempo de relajación de energía V-T a través de colisiones con moléculas y átomos:



El coeficiente de reacción para la colisión con $N_2(X)$ fue obtenido de Capitelli y col. (2000),

$$k_{mol}^{10} = 7,8 \times 10^{-18} T_g \exp\left[-\frac{218}{T_g^{1/3}} + \frac{690}{T_g}\right] \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_g}\right)\right)^{-1}, \quad (3.12)$$

mientras que el coeficiente de reacción para las colisiones con átomos $O(^3P)$,

$$k_{atom}^{10} = 4,5 \times 10^{-21} \left(\frac{T_g}{300}\right)^{2,1}, \quad (3.13)$$

se describió utilizando datos experimentales (Breshears & Bird, 1968; Eckstrom, 1973; McNeal y col., 1974). El coeficiente de reacción para las colisiones con O_2 fue considerado igual al del $N_2(X)$ (Komuro y col., 2010). No se consideraron las colisiones con el átomo $N(^4S)$ debido a que la relajación desde el nivel $v = 1$ es muy pequeña. El tiempo de relajación τ_{VT} se determinó de acuerdo con (Capitelli y col., 2000),

$$\tau_{VT} = \left\{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_g}\right) \left[k_{mol}^{10} ([N_2(X^1 \Sigma_g^+, 0)] + [O_2]) + k_{atom}^{10} [O(^3P)] \right] \right\}^{-1}. \quad (3.14)$$

Q_V y Q_T toman en cuenta el transporte de energía vibracional y calor debido a inhomogeneidades del plasma, respectivamente. $c_{p,i}$ es el calor específico de la partícula pesada de la especie Y_i , calculado asumiendo que las energías traslacional y rotacional almacenadas

por partícula son iguales a sus valores clásicos ($= 7/2 k_B$ para una molécula diatómica, $= 5/2 k_B$ para átomos e $= 8/2 k_B$ para moléculas compuestas), dado que las temperaturas traslacional y rotacional se equilibran rápidamente en descargas de aire (Capitelli y col., 2000)).

El calentamiento “rápido” del gas Q_R , en gases moleculares, es aquel que ocurre en un tiempo mucho menor que el tiempo de relajación V-T ($\gg 1 \mu s$ en aire a presión atmosférica). En el caso de descargas gaseosas en mezcla de nitrógeno–oxígeno con $E/N < 100$ Td, los mecanismos usuales de calentamiento rápido del gas son la disociación por impacto electrónico del O_2 (R6)–(R8), la desactivación de los estados excitados $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$ y $N_2(a'^1 \Sigma_u^-)$ por colisiones con moléculas de O_2 (reacciones (R44) y (R54) respectivamente); y la desactivación del $O(^1D)$ con moléculas de $N_2(X)$ (R76). En este último caso, un $\sim 70\%$ de la energía de excitación del $O(^1D)$ va al calentamiento del gas. Las reacciones de recombinación electrón–ion (R24) y (R28) contribuyen significativamente al calentamiento del gas únicamente para campos más elevados (Popov, 2001).

El modelo supone que los estados $N_2(B^3 \Pi_g)$ y $N_2(C^3 \Pi_u)$ decaen instantáneamente por emisión de radiación. Por lo tanto, la tasa de producción de $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$ por cascada se supone que es igual a la suma de los ritmos de producción, por impacto electrónico, de los estados $N_2(B^3 \Pi_g)$ y $N_2(C^3 \Pi_u)$ (Boeuf & Kunhardt, 1986; Prevosto y col., 2015). Al hacer esta suposición, de acuerdo con estimaciones realizadas en (Boeuf & Kunhardt, 1986), no resulta necesario calcular directamente sus densidades numéricas, causando errores despreciables en el ritmo de producción del estado $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$.

La densidad de corriente j de la descarga se relacionó con la intensidad del campo eléctrico en la columna de la descarga mediante la ley de Ohm,

$$j = e [N_e] \mu_e E, \quad (3.16)$$

donde μ_e es la movilidad de los electrones.

3.4. Contribución de los estados vibracionalmente excitados $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$ en la cinética química de la descarga

La influencia de la deformación de la cola de alta energía de la función de distribución de energía de los electrones (debido a colisiones superelásticas) sobre los coeficientes de reacción por impacto electrónico de alto umbral (procesos de ionización (R1–R4), disociación (R5–R8), excitación electrónica (R9–R12) y attachment disociativo (R84)), determinados mediante el empleo del código BOLSIG+ para un gas en ausencia de excitación vibracional; deben ser corregidos para contabilizar el aumento de la energía de los electrones debido a colisiones con moléculas de nitrógeno excitadas vibracionalmente ($T_V \neq 0$) (Stark & Schoenbach, 1999; Benilov & Naidis, 2003; Capitelli y col., 2000). Tal corrección se realizó introduciendo en los procesos mencionados el factor:

$$F = \exp \left[\frac{6,5 \times 10^3}{(E/N)^2} \exp \left(-\frac{\hbar\omega \text{ [eV]}}{k_B T_V} \right) \right], \quad (3.17)$$

donde $\hbar\omega$ es el quantum vibracional de la molécula N_2 ($= 0,29 \text{ eV} \approx 3356 \text{ K}$).

La excitación vibracional de la molécula $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$ también contribuye a la disociación térmica del nitrógeno (ver reacciones R32 y R33 en Tabla I). La dependencia del ritmo de la disociación térmica de $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$ con la temperatura vibracional puede estimarse mediante el modelo de Macheret–Fridman (Macheret & Rich, 1993; Fridman & Kennedy, 2004), que resulta adecuado incluso bajo condiciones de marcado desequilibrio térmico (da Silva y col., 2007). El modelo reconoce dos regímenes de disociación, la disociación desde estados vibracionales superiores (dependencia con la temperatura vibracional) y la disociación desde los estados vibracionales inferiores (dependencia con la temperatura traslacional); a través del factor de desequilibrio $Z(T_V, T_g)$:

$$Z(T_g, T_V) = \frac{k^*(T_g, T_V)}{k^0(T_g)}, \quad (3.18)$$

$$Z(T_g, T_V) = \frac{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T_g}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T_V}\right)} (1 - L) \exp\left[-D_{N_2} \left(\frac{1}{T_V} - \frac{1}{T_g}\right)\right] + L \exp\left[-D_{N_2} \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_g}\right)\right],$$

donde $k^*(T_g, T_V)$ representa el coeficiente de reacción corregido por desequilibrio y $k^0(T_g)$ el coeficiente de reacción en equilibrio térmico ($T_V = T_g$). D_{N_2} es la energía de disociación de la molécula $N_2(X)$ ($= 9,76 \text{ eV} \approx 113260 \text{ K}$) y $T_a = \alpha T_V + (1 - \alpha) T_g$, una temperatura efectiva de la molécula. Por otro lado, el coeficiente α se relaciona con el tipo de colisión (molécula–molécula o molécula–átomo) de acuerdo con,

$$\alpha = \left(\frac{m_A}{m_A + m_B}\right)^2, \quad (3.19)$$

siendo m_A la masa de un átomo en la molécula que se disocia y m_B la masa de un átomo en la molécula que colisiona. De acuerdo con (R32) y (R33), $\alpha = 0,25$ ($M = N_2$ y $M = N(^4S)$) y $\alpha = 0,217$ ($M = O_2$ y $M = O(^3P)$). L es el factor pre–exponencial de la forma de Arrhenius del coeficiente de reacción, que depende del tipo de colisión: átomo–molécula (3.20) o molécula–molécula (3.21); dado por (da Silva y col., 2007):

$$L = \frac{9\sqrt{\pi(1-\alpha)}}{64} \left(\frac{T_g}{D_{N_2}}\right)^{1-n} \left[1 + \frac{5(1-\alpha)T_g}{2D_{N_2}}\right], \quad (3.20)$$

$$L = \frac{2(1-\alpha)}{\pi^2 \alpha^{3/4}} \left(\frac{T_g}{D_{N_2}}\right)^{\frac{3}{2}-n} \left[1 + \frac{7(1-\alpha)(1+\sqrt{\alpha})T_g}{2D_{N_2}}\right]. \quad (3.21)$$

El parámetro n ($= -0,5$ en (3.20) y 0 en (3.21)) es el exponente de la temperatura T_g en el factor pre–exponencial de la forma de Arrhenius. Para el caso de los restantes compuestos del aire, como O_2 y NO , la temperatura vibracional de estas especies es próxima a la temperatura del gas debido a su rápida relajación V–T (Raizer, 1991).

El aumento de los ritmos de excitación electrónica (R1), (R5) y (R9–R12), debido a la inclusión de la excitación de todos los niveles vibracionales de la molécula $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$ (Capitelli y col., 2013; Capitelli y col., 2014) se consideró según (Pietanza y col., 2015; Park, 2008; Pietanza y col., 2016),

$$k_l(\text{todos}) = k_l(v = 0) \sum_{v=0}^{v_{\text{máx}}} \exp \left[\frac{v \hbar \omega}{k_B} \left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_v} \right) \right], \quad (3.22)$$

siendo $k_l(v = 0)$ es el coeficiente correspondiente a la reacción j de excitación para la molécula desde el estado fundamental $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v = 0)$, calculado empleando el código BOLSIG+ y $v_{\text{máx}}$ es el número de estados vibracionales soportados por el pozo de potencial del estado fundamental. La (3.22) resulta del supuesto de reducir el umbral de las secciones transversales para los procesos con $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v = 0)$ de acuerdo con la energía de excitación de los reactivos (Loureiro & Ferreyra, 1986; Thorsteinsson & Gudmundsson, 2009; Dyatko y col., 2002) y de suponer una distribución de Boltzmann para la población de la moléculas $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$ a la temperatura T_v . La expresión se reduce a $k_l(\text{todos}) = k_l(v = 0) v_{\text{máx}}$, para el caso en que $T_e = T_v$ (Park, 2008).

3.5. Condiciones particulares del modelo

3.5.1. Descarga glow en aire a presión atmosférica

El modelo propuesto se aplicó al estudio de una descarga glow en aire ambiente estabilizada por difusión radial de calor. El transporte de calor por inhomogeneidades radiales en (3.7) fue descrito considerando un perfil parabólico de temperatura del gas en la columna de la descarga, con la simplificación de despreciar la dependencia radial de la conductividad térmica del gas. En tales circunstancias, el transporte radial de calor viene dado por (Gordiets y col., 1995; Pintassilgo & Guerra, 2005),

$$Q_T = - \frac{8 \lambda (T_g - T_\infty)}{R^2}, \quad (3.23)$$

donde λ es la componente traslacional de la conductividad térmica del gas (D'Angola y col., 2012), T_∞ es la temperatura ambiente ($= 300$ K) y R un parámetro del modelo. Se consideró además $Q_v = C_i = 0$. El modelo resulta aplicable en aquellas situaciones experimentales en las cuales las inhomogeneidades radiales son mucho más grandes que las axiales, típicamente en descargas en tubos, o estabilizadas por convección natural y/o en flujos axiales con velocidades < 50 cm/s, y longitudes > 1 mm (Naidis, 2007).

3.5.2. Descarga glow con flujo forzado de aire precalentado

El modelo propuesto también se aplicó a descargas estabilizadas por flujos axiales de gas precalentado a elevada velocidad (Yu y col., 2002, Laux y col., 1999). En las condiciones experimentales mencionadas el flujo de aire precalentado ingresa en la región de la descarga a presión atmosférica y en condiciones próximas al equilibrio térmico, con temperaturas iniciales el rango $T_0 = 1800$ – 2900 K, y una velocidad media de $u_0 \approx 450$ m/s. La longitud de la descarga es $L = 3,5$ cm y su radio permanece aproximadamente constante ($\approx 1,6$ mm) a lo largo de la descarga. El calentamiento del gas es limitado por la competencia entre el tiempo de relajación V–T de la molécula $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$ y el tiempo de residencia del gas en la descarga. En tales condiciones, se puede mostrar que el transporte radial de partículas (y también de calor) debido a inhomogeneidades radiales es insignificamente pequeño en comparación con el transporte convectivo longitudinal (a lo largo del eje) causado por inhomogeneidades axiales. El transporte convectivo de calor, energía vibracional y partículas se modeló como (Raizer, 1999; Akishev y col., 2010):

$$C_i = -\frac{[Y_i] - [Y_i]_0}{\tau} \quad (3.24)$$

$$Q_v = -[N_2(X)_0] \frac{\varepsilon_v - \varepsilon_v(T_0)}{\tau} \quad (3.25)$$

$$Q_T = -\sum_i [Y_{i0}] c_{p i} \frac{T_g - T_0}{\tau} \quad (3.26)$$

donde el subíndice 0 indica que las densidades numéricas se consideraron en equilibrio termodinámico a la temperatura T_0 . τ es el tiempo medio de transporte convectivo del gas en la región de la descarga, definido como:

$$\tau \equiv \frac{L}{2u}, \quad (3.27)$$

donde u es la velocidad del gas. El factor 2 en el denominador de (3.27) indica que, en promedio, el gas se transporta a lo largo de la mitad de la longitud de la descarga. La conservación del flujo de masa del gas a lo largo del eje de la descarga implica que la velocidad del gas u varía proporcionalmente con la temperatura T_g ,

$$u = u_0 \frac{T_g}{T_0}. \quad (3.28)$$

3.6. Aspectos numéricos

El modelo global se resolvió numéricamente empleando un esquema de diferencias finitas de segundo orden en el tiempo (Ferziger & Perić, 2002); y fue ejecutado empleando el software Absoft® Pro Fortran. Debido a que el modelo se caracteriza por un amplio rango de escalas de tiempo relacionadas con los diferentes procesos de plasma, se utilizó un paso de integración corto ($= 1,0 \times 10^{-10}$ s) a los fines de poder resolver adecuadamente las escalas más pequeñas.

Las ecuaciones fueron integradas desde los valores iniciales propuestos hasta un tiempo de $\sim 1-100$ ms, lo que resultó suficiente para que la densidad de cada especie convergiera dentro de un error de alrededor de 10^{-3} a su valor de equilibrio. Para la ejecución de este modelo se empleó un computador con procesador Intel® Core™ i7-4790S CPU @ 3.20GHz y 8 Gb de memoria RAM, con arquitectura Intel® 64. El tiempo de cálculo fue de ~ 45 minutos y se realizaron en ejecución serie.

CAPÍTULO 4

**RESULTADOS NUMÉRICOS DEL MODELO
GLOBAL**

Se reportan los resultados del modelo global aplicados a dos condiciones experimentales diferentes: una descarga glow a presión atmosférica estabilizada por un flujo axial de aire precalentado ($T_0 = 1800\text{--}2900\text{ K}$) a alta velocidad ($\approx 450\text{ m/s}$); y en aire ambiente. El modelo incluye como característica distintiva las reacciones de ionización asociativa, $\text{N}(^2\text{P}, ^2\text{D}) + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{NO}^+ + \text{e}$, y considera la disociación térmica de las moléculas de nitrógeno vibratorriamente excitadas y la excitación electrónica desde todos los niveles vibratorios de las moléculas de nitrógeno. Se analizan los procesos de producción de metaestables $\text{N}(^2\text{P}, ^2\text{D})$ por medio de la desactivación del estado $\text{N}_2(\text{A}^3 \Sigma_u^+)$ con átomos en estado fundamental de oxígeno y nitrógeno. Además, se detallan los diferentes mecanismos de ionización del gas y su influencia sobre el campo eléctrico reducido para las distintas condiciones experimentales. Los parámetros calculados del plasma se encuentran en buen acuerdo con los datos experimentales disponibles.

4.1. Datos experimentales publicados sobre descargas no-térmicas en aire a presión atmosférica

Las descargas de baja corriente en aire a presión atmosférica se han estudiado en varios experimentos –ver por ejemplo el reciente trabajo de revisión (Bruggeman y col., 2017) y referencias citadas–. En la mayoría de los experimentos para los cuales valores de densidad de corriente j están disponibles (Laux y col., 1999; Yu y col., 2002; Prevosto y col., 2015; André y col., 2018; Stark & Schoenbach, 1999; Leipold y col., 2000; Machala y col.,

2004; Machala y col., 2007; Lu y col., 2003; André y col., 2001; Machala y col., 2004; Duten y col., 2002; Stepaniuk y col., 2007), el radio de la descarga fue inferido empleando espectroscopia de emisión del estado $N_2(C)$. Sin embargo, los radios que caracterizan la emisión y la región portadora de corriente pueden no ser iguales, y tanto sus radios como sus relaciones dependen de las condiciones experimentales (Naidis, 2007; Akishev y col., 2010). Como resultado, la variación de los materiales del cátodo (por ejemplo, descargas glow con cátodos líquidos (André y col., 2018; Lu y col., 2003; André y col., 2001), de plasma (Stark & Schoenbach, 1999; Leipold y col., 2000), o metálicos (por ejemplo, Prevosto y col., 2015; Machala y col., 2004; Machala y col., 2007), modos de estabilización –con o sin tubos y flujos, así como flujos vorticosos versus flujos axiales (Machala y col., 2004)–, en el gap entre electrodos o en la corriente de la descarga; causan una gran dispersión de los datos experimentales en términos de densidad de corriente. En cualquier caso, dado que la excitación del estado $N_2(C)$ es producido por impacto de electrones, los valores de densidad de corriente disponibles son representativos de aquellas regiones de la descarga con alta densidad de electrones. Como consecuencia, la salida del modelo provee estimaciones de parámetros del plasma característicos de la región central de la columna de la descarga.

4.2. Descarga glow estabilizada por un flujo axial de aire precalentado

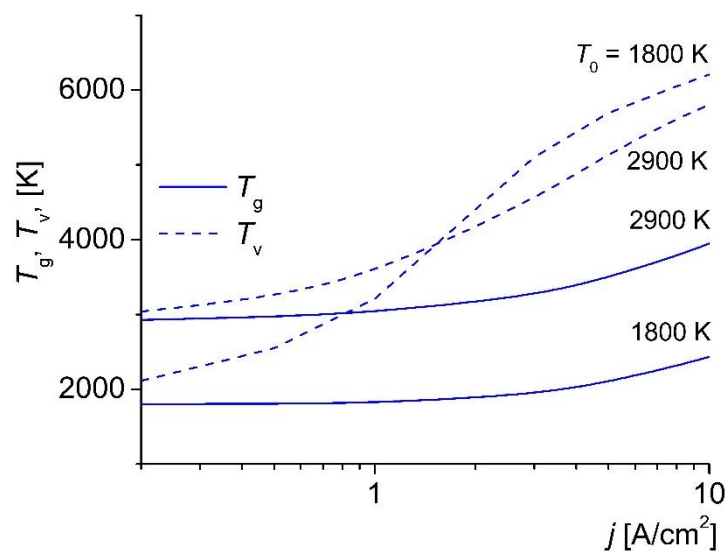
Se presentan los resultados del modelo global en el rango de densidades de corriente $j = 0,2\text{--}10 \text{ A/cm}^2$. Para un dado valor de j , la densidad de electrones en el instante de tiempo inicial ($t = 0$) se determinó por la ley de Ohm suponiendo un campo eléctrico reducido en el rango de $30\text{--}60 \text{ Td}$ ($1 \text{ Td} \equiv 10^{21} \text{ V m}^2$). Las densidades iniciales de los iones negativos se supusieron nulas, mientras que la densidad del NO^+ (el ion positivo dominante) se obtuvo de la condición de cuasi-neutralidad. Las densidades iniciales de las partículas neutras se consideraron cercanas a los valores de equilibrio termodinámico del aire a T_0 (la temperatura inicial del gas precalentado) y presión atmosférica (Laux y col., 1999; Yu y col., 2002). El

modelo fue corrido a partir de estos valores iniciales hasta tiempos del orden de 10^{-3} s, que fue suficiente para que la densidad de cada especie converja dentro de un error de alrededor de 10^{-3} de su valor de equilibrio.

En la Figura 4.1 se presenta la temperatura vibracional y del gas calculadas para varios valores de T_0 versus la densidad de corriente j de la descarga. La temperatura vibracional T_v y traslacional T_g del gas aumentan a medida que crece la densidad de corriente. Para $j > 1 \text{ A cm}^{-2}$, los valores de T_v resultan ser mayores para una menor temperatura inicial T_0 , aumentando así el estado de desequilibrio de la descarga. Esto es esperado ya que la tasa de relajación de la energía V–T aumenta fuertemente con la temperatura del gas.

Figura 4.1

Temperatura vibracional y del gas versus la densidad de corriente en la descarga para diferentes valores de T_0

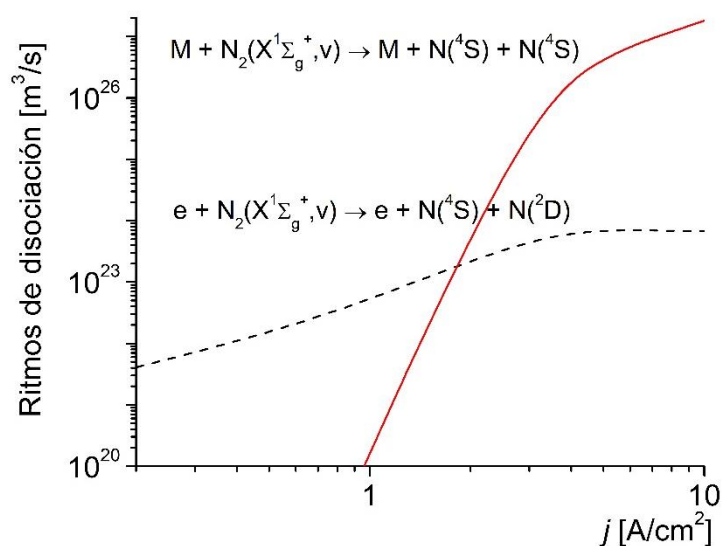


Este comportamiento es consistente con resultados previamente reportados bajo similares condiciones experimentales (Benilov & Naidis, 2005). Durante el tiempo medio de transporte convectivo ($\tau \approx 33 \mu\text{s}$), el gas precalentado a $T_0 = 1800 \text{ K}$ es sobrecalentado alrededor de 300 K durante el pasaje por la descarga para $j = 5 \text{ A cm}^{-2}$; debido a una relajación de energía V–T incompleta. Notar que, bajo estas condiciones específicas, la escala

de tiempo de la eficiente relajación de energía V–T de la molécula $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$ en colisiones con átomos $O(^3P)$ es de $\tau_{VT} \approx 86 \mu s$. Sin embargo, la principal fuente de calentamiento del gas es la relajación V–T con moléculas de nitrógeno. La relajación de la energía electrónica al modo traslacional (e–T) no juega un papel relevante en estas condiciones de bajo campo eléctrico ($\eta_v + \eta_T \approx 1$) (Raizer, 1991; Capitelli y col., 2000). Los valores de temperatura electrónica (no mostrados) disminuyen suavemente mientras que la densidad de corriente de descarga (y temperatura del gas) aumenta, con valores en torno a los 9000 K; propios de este tipo de descargas de baja corriente en gases moleculares (Benilov & Naidis, 2003; Benilov & Naidis, 2005; Popov, 2006; Naidis, 2007; Xaubet y col., 2017).

Figura 4.2

Ritmos de disociación versus la densidad de corriente en la descarga para $T_0 = 1800 K$

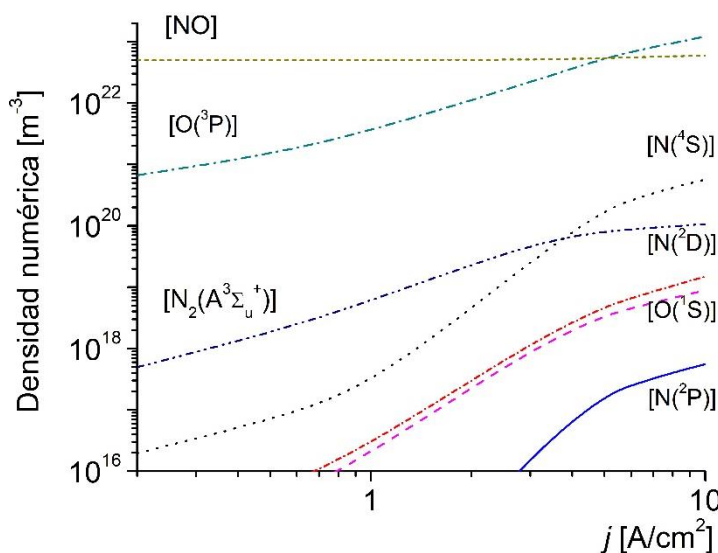


La Figura 4.2 presenta la comparación entre la disociación por impacto eléctrico de la molécula $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$, considerando todos sus niveles vibracionales ($v = 0-67$), y la disociación térmica de las moléculas excitadas vibracionalmente, para una temperatura $T_0 = 1800 K$. Como se observa, la disociación térmica, estimulada por la excitación vibracional, domina por sobre la disociación por impacto electrónico para $j > 2 A cm^{-2}$. Este mecanismo gobierna la producción de átomos $N(^4S)$ para las condiciones consideradas.

Las densidades numéricas de distintas especies neutras se presentan en la Figura 4.3 en función de la densidad de corriente de la descarga para $T_0 = 1800$ K.

Figura 4.3

Densidad numérica de especies neutras versus la densidad de corriente en la descarga para $T_0 = 1800$ K



La densidad numérica de moléculas NO resulta ser bastante alta bajo las condiciones consideradas, debido al alto valor inicial de la temperatura del gas. El marcado estado de desequilibrio vibracional de la descarga para valores altos de j promueve la producción de átomos de $N(⁴S)$ debido a la disociación térmica de las moléculas $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$ —la densidad numérica de átomos de $N(⁴S)$ es órdenes de magnitud mayor que el correspondiente al equilibrio térmico local para T_g (Gleizes y col., 2005)—, y además conlleva a un incremento en la velocidad de producción de moléculas $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$ por el mecanismo de excitación por impacto electrónico desde todos los niveles vibracionales de la molécula $N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)$.

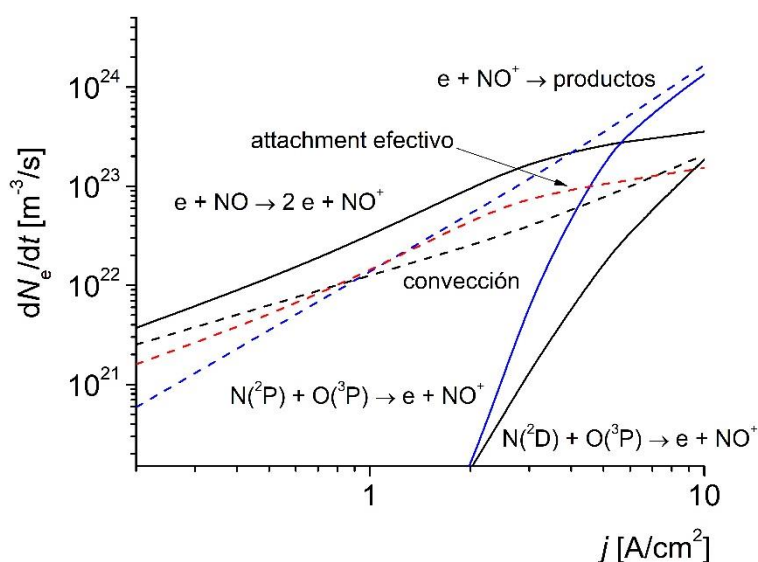
El incremento en la densidad numérica de moléculas de $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$, produce a su vez, un aumento en la concentración de átomos $O(³P)$ debido a que las moléculas oxígeno se disocian intensamente en la reacción de extinción (R44) con moléculas excitadas $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$. Consecuentemente, la extinción de moléculas excitadas $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$ con átomos $N(⁴S)$, conlleva

a la generación del metaestable $N(^2P)$ a través de (R50), mientras que la extinción por átomos de $O(^3P)$ produce tanto átomos metaestables de $O(^1S)$ (R48) como átomos metaestables de $N(^2D)$ (R49). Estos átomos excitados pueden participar en reacciones de ionización asociativa (R14), (R16) y (R18), como se muestra en la Figura 4.4.

La Figura 4.4 presenta varios mecanismos de producción y destrucción de electrones en función de la densidad de corriente en la descarga para $T_0 = 1800$ K. A baja temperatura del gas, los electrones son destruidos eficientemente por reacciones de attachment disociativo (R84) y attachment a tres cuerpos (R83).

Figura 4.4

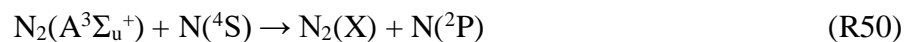
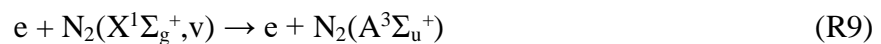
Mecanismos de producción y destrucción de electrones versus la densidad de corriente en la descarga para $T_0 = 1800$ K



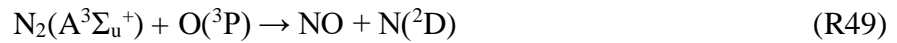
Estos procesos, sin embargo, son equilibrados en gran medida por la rápida destrucción de iones negativos que interactúan con la molécula NO vía detachment (R89) y con átomos $O(^3P)$ para densidades de corriente $> 3 A cm^{-2}$, debido a las reacciones de detachment (R86) y (R88). La curva etiquetada como attachment “efectivo” representa la diferencia entre los ritmos de reacción de attachment, (R83) y (R84), y, los ritmos de reacción de detachment (R85)–(R90). La convección debida al flujo de gas, así como el attachment de

electrones, son los principales mecanismos de pérdida de electrones cuando $j < 1 \text{ A cm}^{-2}$. Debe tenerse presente que el flujo de gas no produce ningún efecto directo sobre el movimiento de los electrones. No obstante, debido al acoplamiento entre los electrones y iones a través del campo ambipolar, las trayectorias de los electrones corresponden a una distribución de campo en la descarga que tiene en cuenta la eliminación de iones por el flujo de gas (tener en cuenta que la velocidad de flujo del gas de 450 m/s y la velocidad de deriva de los iones en el campo eléctrico resultan comparables (Raizer, 1991; Velikhov y col., 1982)). Para valores de j más altos, sin embargo, la pérdida de electrones está dominada por la rápida recombinación disociativa electrón–ion (R23). Por otro lado, para $j > 1 \text{ A cm}^{-2}$, se observa que el transporte convectivo de carga no perturba de manera significativa el balance local de carga, dado que el tiempo de recombinación electrón–ion (que resulta inversamente proporcional a la densidad numérica de electrones) es pequeño comparado con el tiempo de transporte convectivo del gas en la descarga. Respecto de los iones negativos, los procesos de los cuales forman parte resultan menos importantes para valores crecientes de T_0 , esencialmente debido a que la acumulación de moléculas NO y átomos O(^3P) que incrementa los ritmos de detachment.

Como se observa en la Figura 4.4, la contribución de moléculas NO en los procesos de ionización por impacto electrónico (R3) resulta significativo debido a su relativa baja energía de ionización (9,27 eV). Este resultado concuerda con estimaciones publicadas (Benilov & Naidis, 2005; Popov, 2006; Aleksandrov y col., 1997). Sin embargo, la acumulación de átomos metaestables N(^2P) para $j > 3 \text{ A cm}^{-2}$, acelera significativamente la cinética de ionización de la descarga; principalmente a través de las siguientes reacciones:



donde el coeficiente de reacción de (R18) depende débilmente con la temperatura del gas (no presenta barrera de activación) y es independiente del campo eléctrico reducido. Particularmente, la producción de carga es controlada por (R18) cuando $j > 5 \text{ A cm}^{-2}$. Cuando la temperatura inicial del gas es elevada, las siguientes reacciones comienzan a ser predominantes en la ionización del gas:

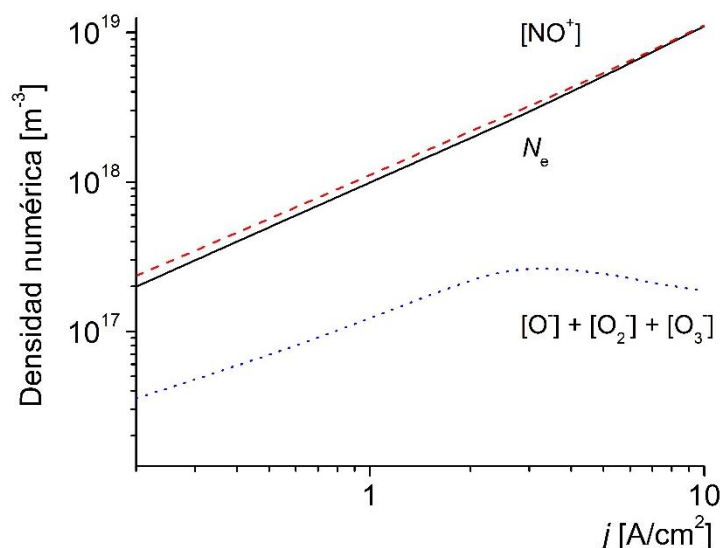


debido a que el ritmo de reacción de (R16) depende fuertemente de la temperatura del gas (posee una barrera de activación de 0,38 eV) y también es independiente del campo eléctrico reducido. La ionización asociativa (R13), con un umbral de activación de 2,76 eV, no juega un rol importante bajo las condiciones planteadas, debido a la baja temperatura del gas en la descarga.

En la Figura 4.5 se muestra la densidad numérica de partículas cargadas respecto de j para $T_0 = 1800 \text{ K}$.

Figura 4.5

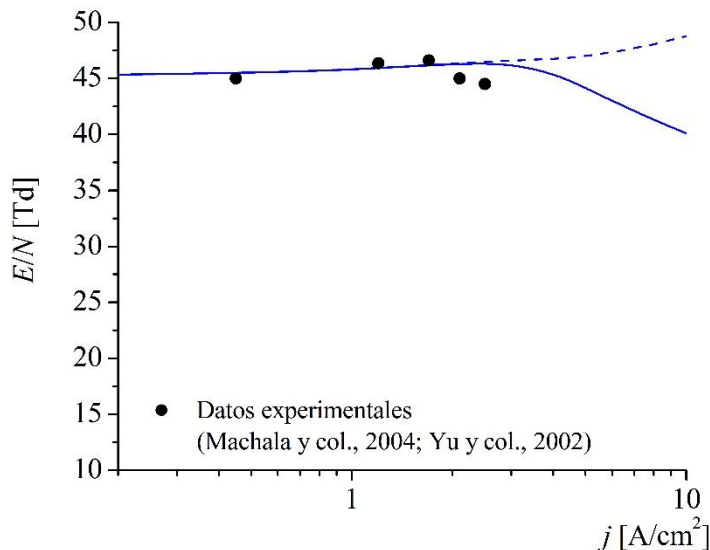
Densidad numérica de partículas versus la densidad de corriente de la descarga para $T_0 = 1800 \text{ K}$



Para $j = 2 \text{ A cm}^{-2}$, la densidad de electrones alcanza $[N_e] \approx 2 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$, en buen acuerdo con resultados numéricos publicados (Benilov & Naidis, 2005; Popov, 2006). También se observa que la densidad numérica de electrones se incrementa un orden de magnitud cuando j se incrementa en el mismo orden (Yu y col., 2002). La densidad numérica total de iones negativos decrece con j debido a la acumulación de átomos de $\text{O}(^3\text{P})$, resultando en un incremento del ritmo de detachment. El campo eléctrico reducido versus la densidad de corriente se muestra en Figura 4.6; ambos, el calculado y el medido (Machala y col., 2004; Yu y col., 2002) para $T_0 = 1800 \text{ K}$.

Figura 4.6

Campo eléctrico reducido versus la densidad de corriente de la descarga para $T_0 = 1800 \text{ K}$. En línea sólida se consideran reacciones de ionización asociativa (R14)–(R16) y (R18), En línea discontinua, estas reacciones no son consideradas en los cálculos.



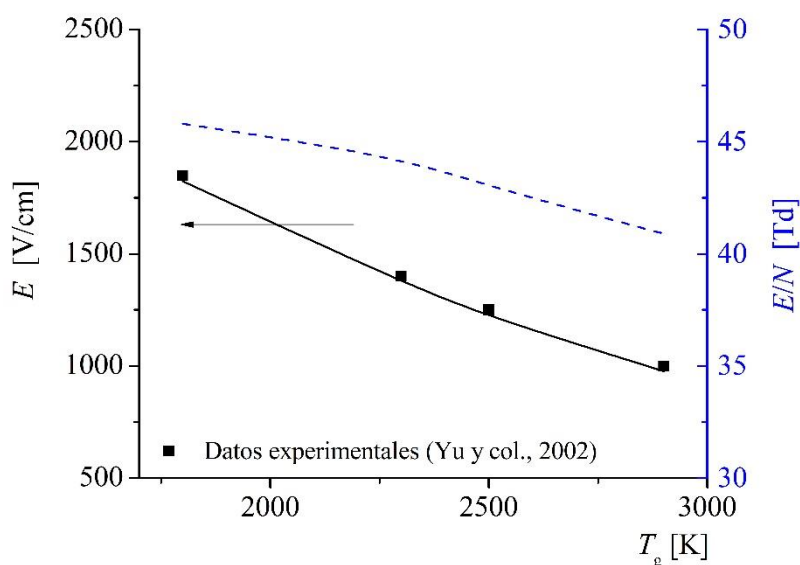
Las curvas representadas son el resultado de considerar (línea sólida) u omitir (línea de trazo) las reacciones de ionización asociativa (R14)–(R16) y (R18). El campo eléctrico reducido indicado por la línea sólida sigue el cambio en el mecanismo de ionización que se muestra en Figura 4.4. Este comienza a decrecer apreciablemente para valores de $j >$

3 A cm^{-2} (cuando la reacción (R18) comienza a contribuir significativamente a la cinética de ionización de la descarga) debido a que la energía electrónica (6,2 eV) para la excitación del estado $\text{N}_2(\text{A}^3 \Sigma_u^+)$ es considerablemente menor que la energía de ionización (9,27 eV) de las moléculas NO. Los valores de campo eléctrico reducido calculados considerando las reacciones de ionización en colisiones atómicas con metaestables parecen mostrar buen acuerdo con los datos experimentales sobre un orden de magnitud en la densidad de corriente.

La Figura 4.7 presenta el campo eléctrico promedio y el campo eléctrico reducido respecto de la temperatura inicial $T_0 = 1800\text{--}2900 \text{ K}$ del gas en la descarga para $j = 1 \text{ A cm}^{-2}$.

Figura 4.7

Campo eléctrico y campo eléctrico reducido en función de la temperatura inicial del gas para $j = 1 \text{ A cm}^{-2}$. En línea sólida el campo eléctrico y en línea discontinua el campo eléctrico reducido



Los resultados obtenidos presentan buen arreglo con los datos experimentales (Yu y col., 2002). Notar que el campo eléctrico reducido depende débilmente con la temperatura del gas, dado que un incremento de 1100 K en la temperatura se corresponde con un decremento

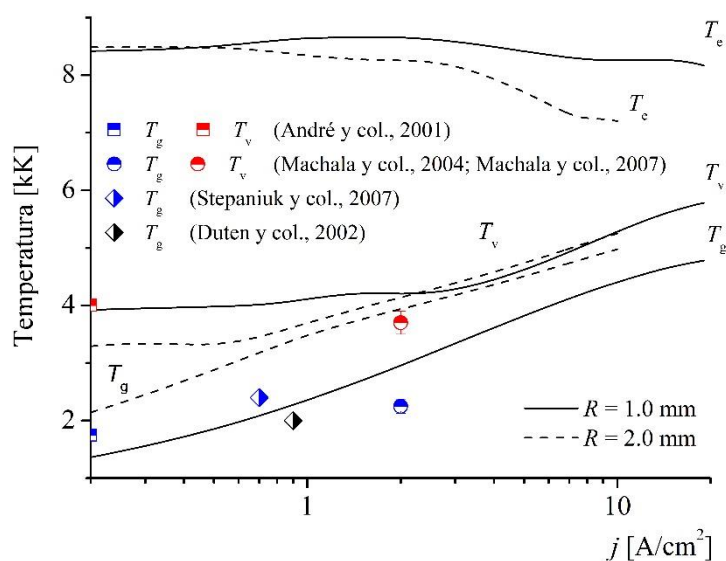
de 5 Td en el campo eléctrico reducido. Esta caída es causada por la formación de moléculas NO con baja energía de ionización. Como puede observarse en la Figura 4.4, el mecanismo de ionización dominante para $j = 1 \text{ A cm}^{-2}$ es la ionización por impacto electrónico del NO. Este comportamiento concuerda con resultados de cálculos publicados (Popov, 2006; Aleksandrov y col., 1997).

4.3. Descarga glow estacionaria en aire ambiente

Se presentan los resultados del modelo global en el rango de densidades de corriente $j = 0,2\text{--}20 \text{ A/cm}^2$. La Figura 4.8 presenta las distribuciones de la temperatura electrónica, temperatura del gas y temperatura vibracional de la molécula $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, versus la densidad de corriente j en la descarga, para diferentes valores del parámetro R ; conjuntamente con datos experimentales disponibles.

Figura 4.8

Temperatura electrónica (T_e), temperatura vibracional (T_v) y del gas (T_g) para diferentes valores de densidad de corriente



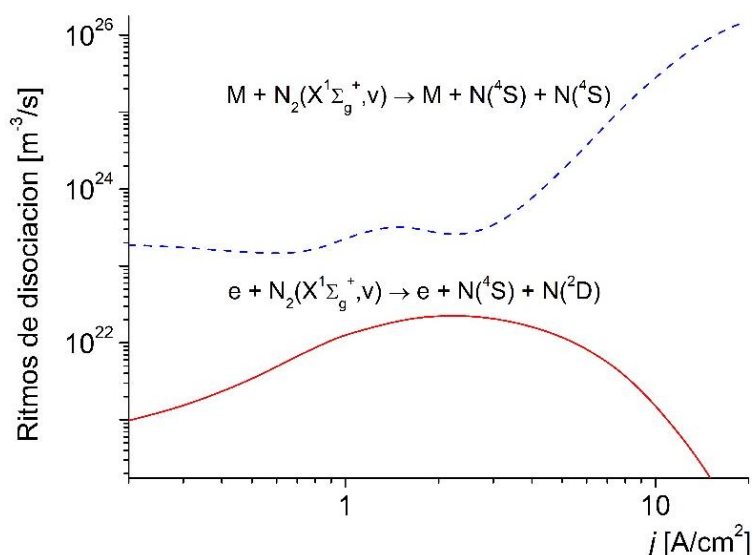
La diferencia entre la temperatura del gas y la temperatura vibracional crece sustancialmente a medida que decrece j o R , debido a la fuerte dependencia que posee el ritmo

de relajación V–T con la temperatura del gas. Considerando las incertezas en las densidades de corriente determinadas experimentalmente, los resultados obtenidos para $R = 1$ mm presentaron buen arreglo con los datos experimentales en (André y col., 2001; Duten y col., 2002; Machala y col., 2004; Machala y col., 2004; Stepaniuk y col., 2007). Por otro lado, las distribuciones calculas por el modelo y medidas experimentalmente, no muestran similar arreglo para valores mayores de R . La temperatura de los electrones disminuye suavemente a valores de 7000–9000 K cuando j aumenta, lo que resulta típico de descargas glow en gases moleculares (Prevosto y col., 2015; Benilov & Naidis, 2003).

La Figura 4.9 presenta la disociación térmica desde los estados vibracionalmente excitados de la molécula $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ como función de la densidad de corriente de la descarga para $R = 1$ mm.

Figura 4.9

Ritmos de disociación versus la densidad de corriente para $R = 1,0$ mm



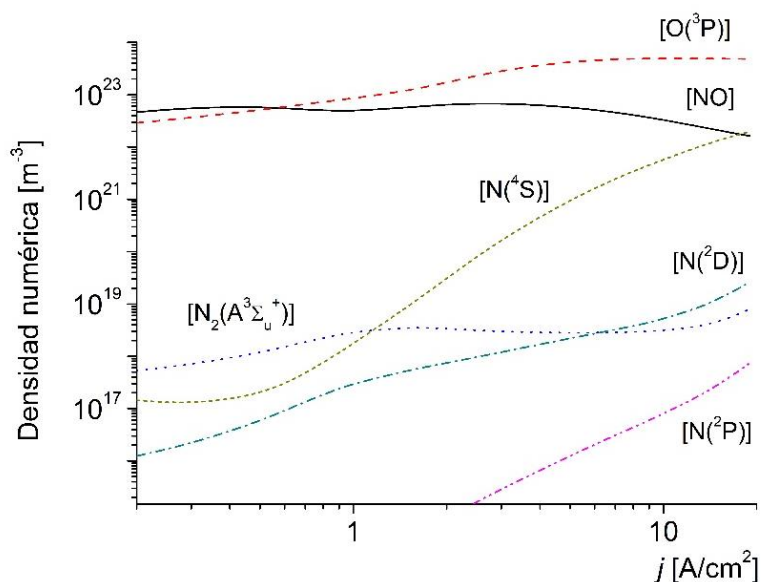
Por propósitos comparativos, también se muestra la disociación por impacto electrónico de la molécula $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ considerando todos sus niveles vibracionales. La diferencia entre estos procesos resulta sustancial para todo el rango de densidad de corriente considerado, sugiriendo que la disociación por impacto electrónico no juega un rol importante

bajo las condiciones de bajo campo eléctrico consideradas. Además, la disociación térmica de las moléculas excitadas vibracionalmente $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$ es el mecanismo predominante en la producción de átomos $N(^4S)$ para $j < 1 \text{ A cm}^{-2}$. Para $j > 1 \text{ A cm}^{-2}$, donde $T_g > 2000 \text{ K}$, la producción átomos $N(^4S)$ está gobernada principalmente por el mecanismo de Zeldovich (R72).

La densidad numérica de partículas neutras versus la densidad de corriente en la descarga se muestra en la Figura 4.10 para $R = 1,0 \text{ mm}$.

Figura 4.10

Densidades numéricas de especies neutras versus la densidad de corriente en la descarga para $R = 1 \text{ mm}$



A bajas densidades de corrientes ($j = 0,1 \text{ A cm}^{-2}$), la concentración de NO está gobernada principalmente por las reacciones (R49), (R61), (R62) y (R66). En particular, la producción de moléculas NO se encuentra fuertemente afectada por colisiones con moléculas $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ producidas mediante excitación por impacto electrónico de la molécula excitada vibracionalmente $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0-67)$. Por lo tanto, la densidad de moléculas NO resulta mayor que la correspondiente al equilibrio termodinámico a la temperatura T_g . Para densidades de corriente mayores ($j > 1 \text{ A cm}^{-2}$), la densidad de moléculas NO está

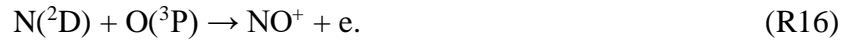
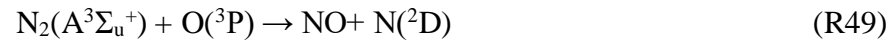
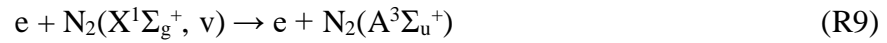
gobernada por las reacciones en las que participan átomos en estado fundamental (R62) y (R72) y balanceadas por sus procesos inversos (R73) y (R61), respectivamente.

Estos resultados presentan buen acuerdo con estimaciones publicadas (Aleksandrov y col., 1997). La densidad de moléculas $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ resultó moderadamente alta ($0,5-8 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$) bajo las condiciones consideradas (aunque estos resultados son un orden de magnitud menor que los hallados en descargas a presión atmosférica en nitrógeno (Prevosto y col., 2016), debido a que las moléculas $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ fueron eficientemente extinguidas por el oxígeno), favorecida por el estado de desequilibrio vibracional de la descarga. Notar que el ritmo de excitación de las moléculas $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ (y de otros estados) por impacto electrónico fue significativamente mayor a medida que aumentaba el grado de excitación vibracional de las moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$, lo que a su vez aumentó las densidades numéricas de átomos excitados $N(^2D)$ y $N(^2P)$ mediante reacciones de extinción (R49) y (R50), respectivamente.

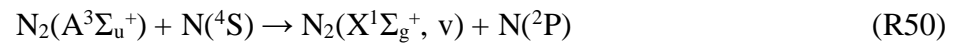
La presencia de moléculas $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ también produjo un incremento en la densidad de átomos $O(^3P)$, dado que las moléculas de oxígeno son disociadas eficientemente por la reacción de extinción (R44). Se observa también un considerable grado de disociación de las moléculas de nitrógeno y oxígeno en la descarga. Como se mencionó anteriormente, el primero principalmente por disociación térmica potenciada por el desequilibrio vibracional para $j < 1 \text{ A cm}^{-2}$ y por la reacción de intercambio (R72) para valores de j más altos, mientras que el segundo, principalmente por la reacción de intercambio (R62) para $j > 1 \text{ A cm}^{-2}$.

En la Figura 4.11 se presentan diferentes mecanismos de producción y destrucción de electrones para $R = 1,0 \text{ mm}$. Para bajas densidades de corrientes ($j < 1 \text{ A cm}^{-2}$), la producción de electrones está gobernada por el mecanismo de ionización por impacto electrónico (R3) de la molécula NO (Aleksandrov y col., 1997; Benilov & Naidis, 2003; Benilov & Naidis, 2005; Popov, 2006; Prevosto y col., 2015). Sin embargo, a medida que aumenta la densidad de corriente, y, por consiguiente, la temperatura del gas, el mecanismo

de ionización de la descarga cambia progresivamente para $j > 1 \text{ A cm}^{-2}$ ($T_g > 2500 \text{ K}$), principalmente debido a las siguientes reacciones:



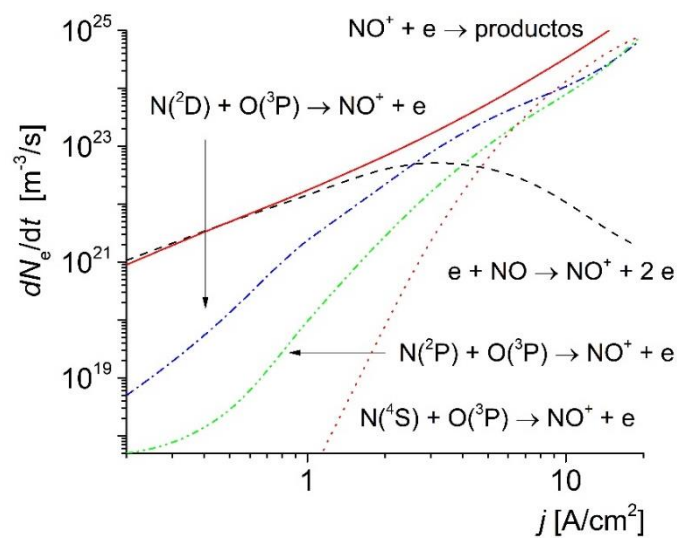
El coeficiente de reacción de (R16) depende fuertemente de la temperatura del gas y es independiente del campo eléctrico reducido. Para altos valores de j , el incremento de la densidad de átomos excitados $\text{N}(\text{^2P})$ también aceleró la ionización debido a la creciente importancia de las reacciones:



De acuerdo con los resultados obtenidos, la ionización asociativa con átomos excitados $\text{N}(\text{^2D})$ es el principal mecanismo de ionización en aire para $2500 \text{ K} < T_g < 4500 \text{ K}$.

Figura 4.11

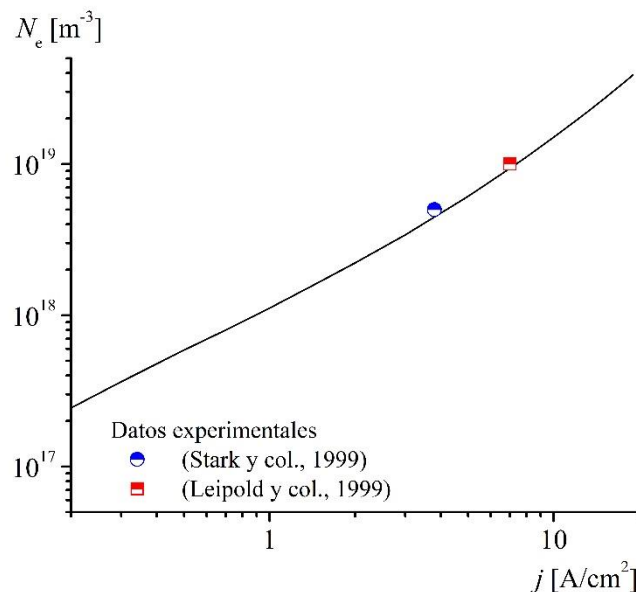
Ritmos de producción y destrucción de electrones por diferentes mecanismos versus la densidad de corriente para $R = 1,0 \text{ mm}$



Estos resultados son bastante diferentes a los encontrados en la literatura para una descarga en condiciones similares (Aleksandrov y col., 1997; Benilov & Naidis, 2003; Prevosto y col., 2015), los cuales indican que la ionización por impacto electrónico (R3) de las moléculas NO resultan ser el mecanismo de ionización más importante en aire para $1000 \text{ K} < T_g < 4500 \text{ K}$. Para $j > 10 \text{ A cm}^{-2}$ ($T_g > 4500 \text{ K}$), el mecanismo de ionización más importante resulta ser la reacción de ionización asociativa de alto umbral en colisiones entre átomos en estado fundamental (R13) (Aleksandrov y col., 1997). Sin embargo, el campo eléctrico reducido todavía gobierna la densidad de electrones vía la recombinación disociativa (R23); en lugar de la ionización (Aleksandrov y col., 1997). La recombinación disociativa electrón-ion (R23) dominó la pérdida de electrones en la descarga en todo el rango de densidad de corriente. Dado que la temperatura del gas era elevada, el attachment de electrones resultó despreciable.

Figura 4.12

Densidad numérica de electrones vs la densidad de corriente para $R = 1,0 \text{ mm}$



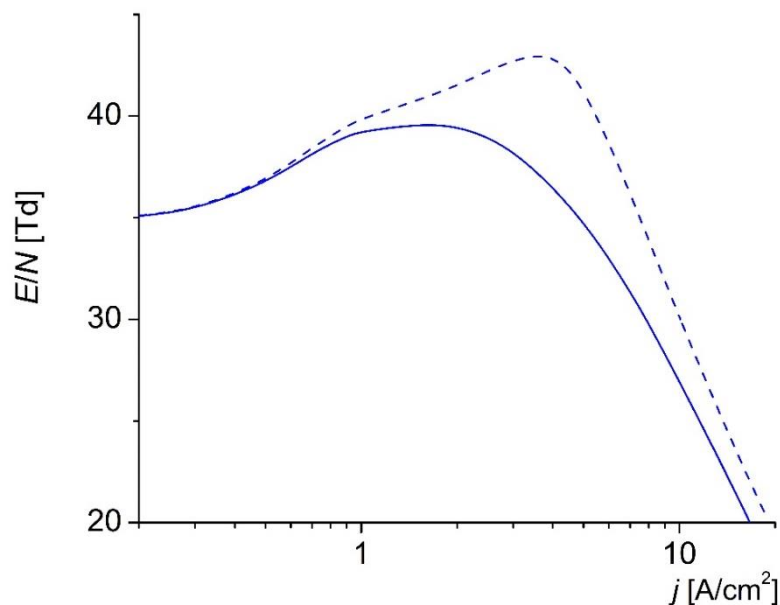
La Figura 4.12 muestra la densidad de electrones calculada por el modelo y la determinada por distintos experimentos, para $R = 1,0 \text{ mm}$ (Stark & Schoenbach, 1999;

Leipold y col., 2000). Los cálculos presentan una buena correspondencia con los resultados experimentales. También hubo un aumento de un orden de magnitud en los valores calculados de la densidad numérica de electrones cuando la densidad de corriente de la descarga aumentó en la misma cantidad (Laux y col., 1999).

La Figura 4.13 se presenta la curva característica $E/N-j$ calculada para $R = 1,0$ mm. La línea de trazo continuo indica los resultados de los cálculos realizados considerando las reacciones de ionización asociativa (R16) y (R18) y la línea de trazo indica los cálculos realizados omitiendo estas reacciones.

Figura 4.13

Curvas características $E/N - j$ calculadas para $R = 1,0$ mm considerando (línea sólida) y omitiendo (línea discontinua) reacciones de ionización asociativa (R16) y (R18)

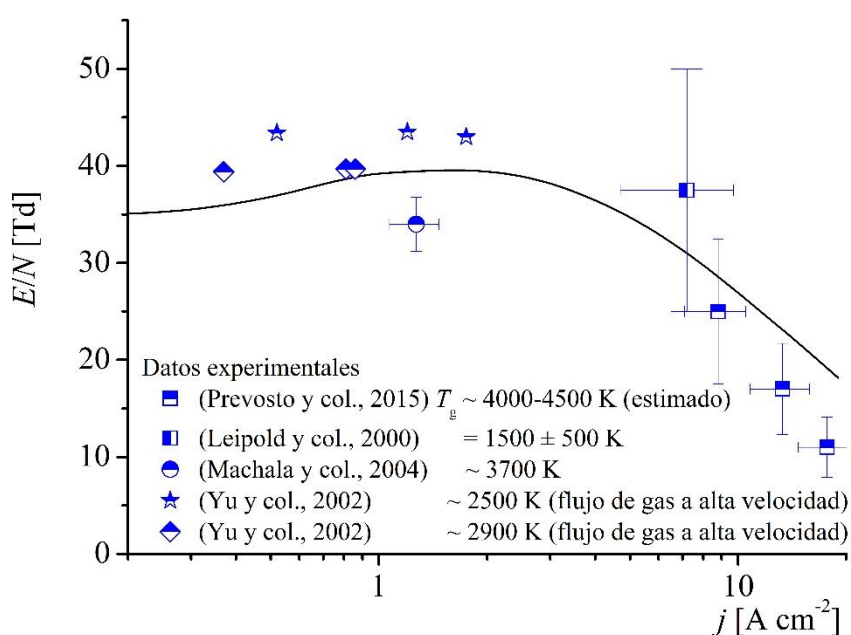


La curva característica indicada en línea sólida sigue los cambios en los mecanismos de ionización que fueron mostrados en la Figura 4.11. Se observa una notable diferencia entre ambas curvas para valores de $j = 1-10$ $A\ cm^{-2}$ o para $2500\ K < T_g < 4500\ K$ (como se muestra en la Figura 4.8), es decir, cuando la reacción de ionización asociativa (R16) resulta ser el mecanismo de ionización dominante en la descarga. Cabe señalar además que las moléculas

vibracionalmente excitadas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ no se encuentran involucradas directamente en las reacciones de ionización asociativa, aunque estas si aceleran la producción de moléculas excitadas $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ mediante (R9), y consecuentemente, incrementan las densidades de átomos excitados $N(^2D)$ y $N(^2P)$ por medio de las reacciones (R49) y (R50), respectivamente; participando luego en las reacciones de ionización asociativa (R16) y (R18). Dado que la energía electrónica requerida para la excitación electrónica de la molécula $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ al estado $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ es considerablemente menor (6,2 eV para $v = 0$) que la energía de ionización de la molécula NO (9,27 eV), el campo eléctrico reducido comienza a disminuir apreciablemente para $T_g > 2500$ K, cuando se produce el cambio del mecanismo de ionización (ver Figura 4.11), es decir, mucho antes de que la ionización asociativa de alto umbral (R13) comience a contribuir significativamente en el balance de las partículas cargadas para $T_g > 4000$ K, como fue reportado previamente en la literatura (Aleksandrov y col., 1997; Benilov & Naidis, 2003; Prevosto y col., 2015).

Figura 4.14

Curvas características $E/N - j$ calculada para $R = 1,0$ mm



La Figura 4.14 presenta los cálculos realizados y varios resultados experimentales del campo eléctrico reducido respecto de la densidad de corriente para $R = 1,0$ mm (Leipold y col., 2000; Machala y col., 2004; Yu y col., 2002; Prevosto y col., 2015). Como se observa, la curva característica $E/N-j$ calculada por el modelo presenta un buen arreglo con los datos experimentales, considerando la variación de la temperatura en varios de los experimentos.

El modelo global presentado dio origen a dos publicaciones: Cejas, E., Mancinelli, B. R., & Prevosto, L. (2019). Glow Discharge in a High-Velocity Air Flow: The Role of the Associative Ionization Reactions Involving Excited Atoms. *Materials*, 12(16), 2524 (DOI: 10.3390/ma12162524); y Cejas, E., Mancinelli, B., & Prevosto, L. (2020). Modelling of an Atmospheric-Pressure Air Glow Discharge Operating in High-Gas Temperature Regimes: The Role of the Associative Ionization Reactions Involving Excited Atoms. *Plasma*, 3(1), 12–26 (DOI: 10.3390/plasma3010003)

CAPÍTULO 5

DIAGNÓSTICAS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se desarrolla una descripción de las diagnósticas eléctricas y ópticas empleadas en la caracterización de los plasmas no-térmicos generados. Se abordan los fundamentos teóricos de la diagnóstica schlieren y, en particular, se describirán las configuraciones empleadas (configuración Z y semi- Z), considerando las aberraciones ópticas más comunes de la técnica, y se describen los distintos métodos de calibración utilizados. Se analiza la influencia de las fluctuaciones de la temperatura del gas en la determinación del índice de refracción del plasma en una descarga híbrida pulsada en aire ambiente. Por último, se presentan los arreglos experimentales usados en la caracterización eléctrica y óptica de una DBD volumétrica empleada en el tratamiento de semillas de soja con diferentes estados de sanidad, y en el estudio in vitro de hongos con incidencia agropecuaria.

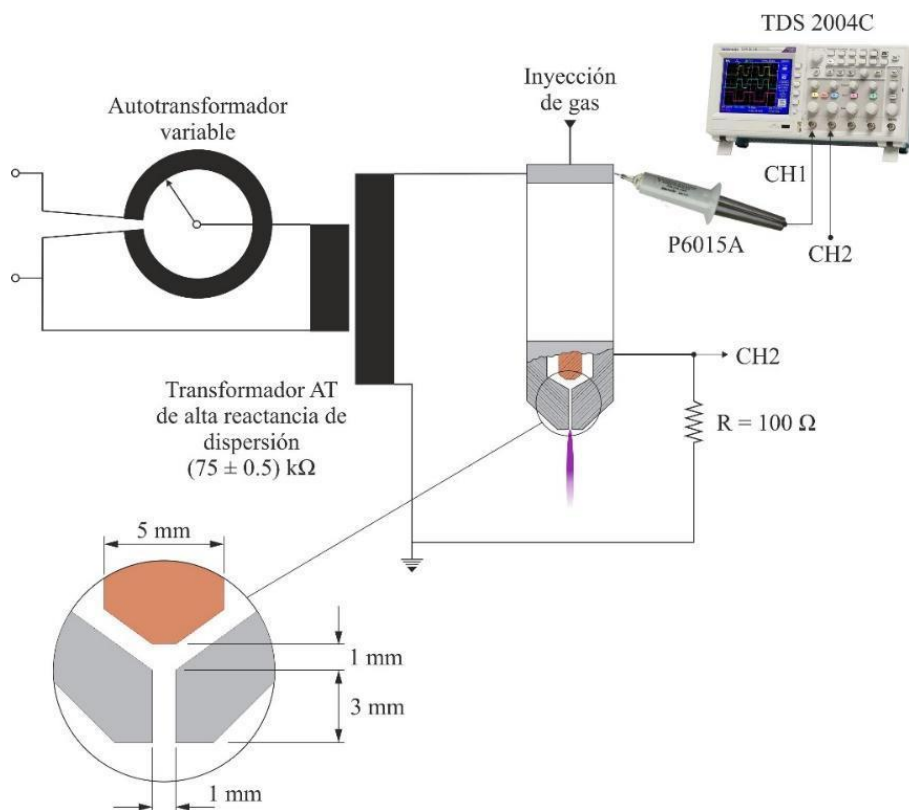
5.1. Diagnósticas eléctricas

Para la generación de las descargas plasma-jet y híbrida a presión atmosférica, se empleó como fuente de alimentación un transformador de alto voltaje y baja frecuencia (25 kV, 100 mA y 50 Hz) con una alta reactancia de dispersión (75 ± 0.5 k Ω), conectado a un autotransformador variable para controlar la corriente de descarga. Debido a la alta impedancia del transformador, este proporcionó una limitación intrínseca de la corriente, por lo cual, no resultó necesario el uso de balastos externos. Las distintas corrientes de descarga se determinaron utilizando una resistencia shunt ($R = 100 \Omega$, de bajo coeficiente de inductancia) conectada en serie con la descarga en la rama de bajo voltaje; mientras que los voltajes de descarga se midieron utilizando una sonda de alto voltaje (Tektronix P6015A, con

atenuación de 1000X, impedancia de entrada de 3pf/100 M Ω y un ancho de banda de 75 MHz). Ambas señales eléctricas fueron registradas simultáneamente utilizando un osciloscopio de 4 canales (Tektronix TDS 2004C con una frecuencia de muestreo de 1 GS/s y un ancho de banda analógico de 70 MHz). Esquemas de los circuitos de medición se muestran en las Figuras 5.1 y 5.2 para el jet de plasma y la descarga híbrida, respectivamente.

Figura 5.1

Esquema eléctrico empleado en la caracterización del jet de plasma

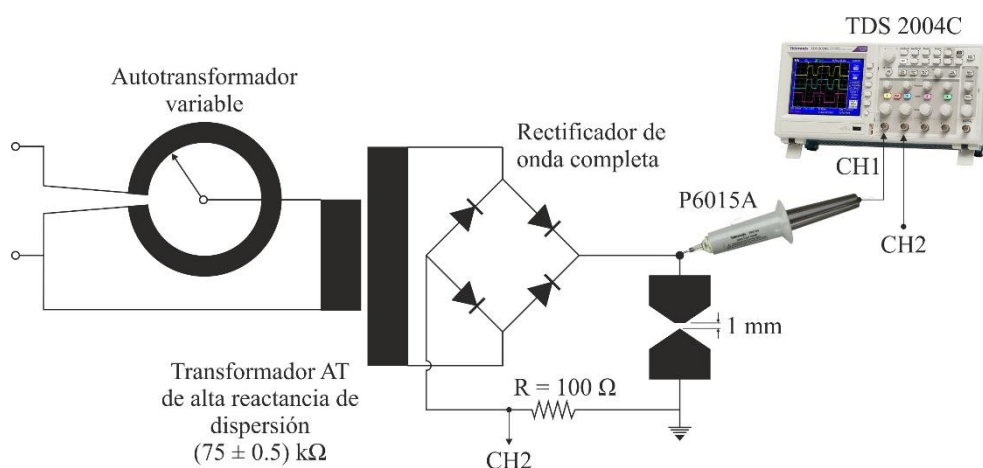


El jet de plasma consiste de un arreglo de dos electrodos coaxiales montados sobre un cuerpo aislante de Teflón®. El gas de arrastre fluye axialmente por el espacio creado entre el cuerpo aislante y el electrodo central. La boquilla–electrodo fue fabricada en aluminio y presenta un orificio de salida de 1 mm de diámetro y cumple la función de electrodo externo. La boquilla fue polarizada al potencial de tierra durante la realización del experimento. El electrodo interno (tipo barra) fue realizado en cobre. Como gas de arrastre se utilizó oxígeno

(pureza superior al 99,5%) con un caudal (medido con rotámetro) de 10 NI min^{-1} . En estas condiciones la longitud típica del jet de plasma fue $\sim 10 \text{ mm}$.

Figura 5.2

Esquema eléctrico empleado en la descarga híbrida a presión a presión atmosférica



La descarga híbrida fue estabilizada entre dos electrodos de cobre (20 mm de diámetro) con un cátodo afilado en forma de punta y un ánodo plano. Los electrodos fueron alineados en una configuración vertical tipo punta–plano, con el ánodo ubicado sobre el cátodo. El cátodo fue polarizado a tierra. La longitud del gap entre electrodos fue regulada empleando un tornillo micrométrico (Edmund Optics, con un recorrido de 3 mm por vuelta de la perilla). La longitud del gap se fijó en 1 mm durante los experimentos. Con esta configuración se obtuvo una descarga espacialmente estable, con desviaciones mínimas de la simetría cilíndrica. La descarga fue operada en forma pulsada (con una frecuencia de 100 Hz) a través del transformador de alto voltaje (que fuera descrito anteriormente) con la salida conectada a un puente rectificador semiconductor de onda completa sin filtrado (ripple $\approx 48\%$). Para eliminar cualquier capa de óxido sobre las superficies de los electrodos que pudiera causar transiciones temporales al arco, los electrodos se pulieron con un papel de lija fino y posteriormente se limpiaron cuidadosamente. Varias mediciones repetibles y consistentes pudieron ser obtenidas luego de pulir y limpiar las superficies de los electrodos (Prevosto y col., 2015; Gambling & Edels, 1954).

5.2. Diagnóstica schlieren: teoría y consideraciones generales

Las diagnósticas refractivas emplean la luz emitida por una fuente lumínica como sonda de medición (no generan perturbaciones en el medio bajo estudio, lo que resulta ventajoso respecto del uso de sondas materiales), siendo útiles en la determinación de variaciones en la densidad (o temperatura) de un objeto transparente cuando resulta posible relacionar estas variaciones con los cambios espaciales medidos en el índice de refracción del medio. En medios homogéneos, la luz se propagará uniformemente con velocidad de fase, $c = c_0/\tilde{n}$, siendo c_0 la velocidad de la luz en el vacío ($\approx 3 \times 10^8$ m/s) y \tilde{n} el índice de refracción del medio. Debido al carácter electromagnético de la luz, la velocidad de fase dependerá de la interacción entre esta y los electrones libres o ligados en el medio.

La refractividad ($\tilde{n} - 1$) de un medio puede determinarse por medio de la relación de Lorenz–Lorentz (Vasil’ev, 1971):

$$\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} = \frac{1}{3 \epsilon_0} n \alpha, \quad (5.1)$$

donde n es la densidad numérica de moléculas; α , la polarizabilidad molecular y ϵ_0 , la permitividad del vacío. En el caso de gases neutros (no-ionizados), $\tilde{n} \approx 1$, y considerando que $n = \rho N_A/M_g$; siendo ρ y M_g la densidad y masa molar del gas, respectivamente; y N_A el número de Avogadro, la (5.1) se reduce a la expresión de Gladstone-Dale,

$$\tilde{n} - 1 = \tilde{\kappa} \rho, \quad (5.2)$$

donde $\tilde{\kappa}$ es la constante de Gladstone-Dale ($\approx 2,3 \times 10^{-4}$ m³/kg para aire en condiciones estándar y luz visible) (Settles, 2001). Considerando otros gases, este coeficiente puede variar entre $0,1-1,5 \times 10^{-4}$ m³/kg, siendo las variaciones del índice de refracción del orden de $10^{-3}-10^{-4}$. Como se deduce de (5.2), el índice de refracción varía débilmente con la densidad: un cambio de dos órdenes de magnitud en ρ solo causa un cambio de ~3% en \tilde{n} . Por otro lado, la refractividad depende de la composición, temperatura, densidad y longitud de onda λ de la luz. Esto se debe a que la polarización de las partículas neutras, como respuesta al campo

electromagnético de la onda, es función de λ y que el grado de polarización determina la interacción entre el medio y la luz. Cuando resulta posible relacionar a la densidad, la presión y la temperatura del gas por medio de la aproximación del gas ideal $p = \rho R_g T_g$, siendo R_g la constante particular del gas, (5.2) puede reescribirse en términos de la presión y temperatura del gas, como:

$$\tilde{n} - 1 = \tilde{\kappa} \frac{p}{R_g T_g}. \quad (5.3)$$

En el caso de los plasmas, la refractividad dependerá de la suma de las refractividades de las distintas especies que lo componen (Baum y col., 1975),

$$\tilde{n} - 1 = (\tilde{n} - 1)_{n^*} + (\tilde{n} - 1)_+ + (\tilde{n} - 1)_- + (\tilde{n} - 1)_e, \quad (5.4)$$

donde los subíndices n^* , $+$, $-$ y e , indican especies neutras y excitadas, iones positivos, negativos y electrones libres, respectivamente. Las refractividades de las diferentes especies se escriben (Baum et al, 1975; Hinz, 1986)

$$(\tilde{n} - 1)_e = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2 \lambda^2}{2 \pi m_e c_0^2} n_e, \quad (5.5)$$

$$(\tilde{n} - 1)_{n^*,+,-} = -\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} 2 \alpha_{n^*,+,-}(\lambda) n_{n^*,+,-}, \quad (5.6)$$

siendo $n_{n^*,+,-,e}$, las densidades numéricas de las distintas especies. En jets de plasmas no-térmicos a presión atmosférica, la densidad electrónica (dependiendo de las condiciones experimentales y del punto en particular del jet) es del orden de 10^{15} – 10^{17} m^{-3} (Lu y col., 2016). Por otro lado, en descargas tipo glow a presión atmosférica en regímenes de corriente intermedia, la densidad electrónica puede estimarse en $\sim 10^{18}$ – 10^{20} m^{-3} (Prevosto y col., 2015; Benilov & Naidis, 2003). De acuerdo a esto, la refractividad de los electrones libres ($\sim 10^{-10}$ – 10^{-8} para $\lambda = 500$ – 650 nm) puede despreciarse respecto de la refractiva de los neutros ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-4} para $\lambda = 500$ – 650 nm y $T_g = 300$ – 5000 K en aire) (Vasil'ev, 1971). La refractividad de los iones resulta menor que la de los electrones, con lo cual también pueden despreciarse (Hinz, 1986). Respecto de la contribución de especies excitadas (en aire, nitrógeno, oxígeno,

y otros gases), las frecuencias ópticas empleadas son mucho mayores que las frecuencias resonantes de las líneas espectrales (que se hallan en la región del ultravioleta, $\lambda < 380$ nm), con lo que su contribución también puede despreciarse (Ovsyannikov & Zhukov, 2005). Las ecuaciones (5.5) y (5.6) son válidas solo para ondas electromagnéticas con frecuencias $\omega \gg \omega_{pe}$ (siendo ω_{pe} la frecuencia del plasma). Para las descargas no-térmicas estudiadas es $\omega_{pe} \approx 10^7\text{--}10^9$ s⁻¹ \ll las frecuencias ópticas $\omega \approx 10^{15}$ s⁻¹. Bajo estas condiciones, la refractividad del plasma (5.1) puede reescribirse considerando solo la contribución de las especies neutras (Vasil'ev, 1971) como:

$$\tilde{n} - 1 = \frac{n}{n_r} \sum_i x_i (\tilde{n} - 1)_{r,i} = \frac{T_r}{T_g} \sum_i x_i (\tilde{n} - 1)_{r,i}, \quad (5.7)$$

donde $(\tilde{n} - 1)_{r,i}$ es la refractividad de referencia de la especie neutra i con densidad numérica n_r , y x_i su fracción molar, y se consideró la presión de referencia igual a la presión atmosférica.

Las diagnósticas refractivas se basan en la desviación o refracción de los rayos de luz al atravesar medios no homogéneos. Consideremos una terna diestra x , y , z donde un rayo de luz se mueve a lo largo de la dirección z , pasando de una región homogénea a otra región que se encuentra perturbada, con simetría plano-paralela y variaciones espaciales en las direcciones x e y . Puede demostrarse que las inhomogeneidades en el plano (x, y) refractarán los rayos proporcionalmente a los gradientes del índice de refracción. La curvatura resultante está dada por (Settles, 2001),

$$\frac{\partial^2 x}{\partial z^2} = \frac{1}{\tilde{n}} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial x}, \quad \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} = \frac{1}{\tilde{n}} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial y}. \quad (5.8)$$

Integrando (5.8), la deflexión angular del haz en las direcciones x e y resultan,

$$\varepsilon_x = \int \frac{1}{\tilde{n}} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial x} dz, \quad \varepsilon_y = \int \frac{1}{\tilde{n}} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial y} dz. \quad (5.9)$$

Como se observa, las deflexiones angulares crecen hacia regiones donde el índice de refracción aumenta, que de acuerdo con (5.2) se trata de regiones con menor temperatura o de mayor densidad. Por otro lado, si el índice de refracción del medio perturbado no es muy distinto de la región imperturbada que la rodea, podemos decir que $\tilde{n} \approx \tilde{n}_\infty$, y, si, además, L es la longitud del objeto schlieren bajo estudio, la (5.9) puede reescribirse como

$$\varepsilon_x = \frac{L}{\tilde{n}_\infty} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial x}, \quad \varepsilon_y = \frac{L}{\tilde{n}_\infty} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial y}. \quad (5.10)$$

Estas expresiones proveen la base matemática de la diagnóstica schlieren.

Si el objeto bajo estudio posee simetría cilíndrica, una sola imagen será suficiente para obtener la distribución del índice de refracción instantáneo (y, por lo tanto, de densidad o temperatura), empleando para ello la transformada de Abel (Rubinstein & Greenberg, 1994). Por otro lado, si el objeto no posee simetría cilíndrica y el gradiente del campo de densidades cambia a lo largo de la línea de integración, se necesitarán múltiples proyecciones para obtener la distribución del índice de refracción. El número de proyecciones necesarias aumentará con la complejidad del objeto, siendo necesario emplear un método tomográfico para reconstruir el campo del índice de refracción. La adquisición de datos tomográficos se modela convencionalmente mediante la transformada de Radon (Radon, 1986), que recopila las diferentes integrales de línea a través del medio a diferentes ángulos de incidencia (Cabaleiro y col., 2013).

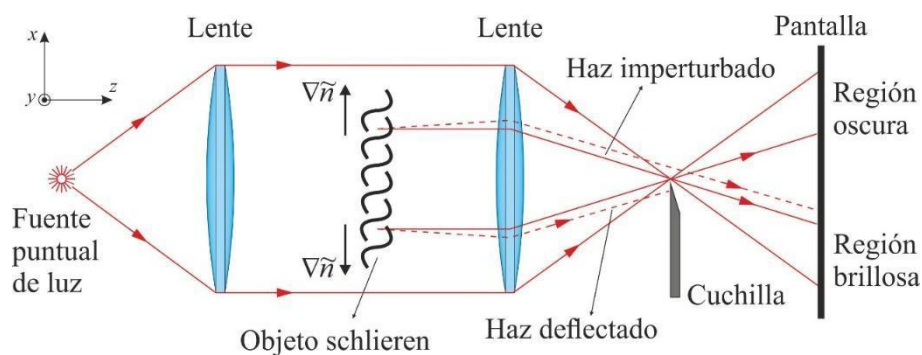
La posibilidad de usar imágenes schlieren para medir las variaciones del índice de refracción del medio bajo estudio, descansa en la posibilidad de obtener una relación cuantificable entre los cambios en el patrón de iluminación medidos en la imagen con las deflexiones angulares sufridas por los rayos al atravesar el medio. Esto en la práctica requiere que el rango de medición del sistema schlieren no se haya sobrepasado, y usualmente que el medio bajo estudio tenga simetría del tipo plano–paralela o cilíndrica. El rango de medición de un sistema schlieren refiere al rango de ángulos de refracción ε para los cuales ocurre un

cambio gradual definido en la iluminación de la imagen (Settles, 2001). Este rango de refracciones observables debe equilibrarse con la sensibilidad del sistema de schlieren (es decir, el ángulo de refracción mínimo que se puede detectar) para lograr la visualización completa del campo espacial del índice de refracción del medio bajo estudio.

La diagnóstica schlieren es una técnica de mediana complejidad respecto de otras técnicas refractivas como la fotografía shadow o interferometría. Constructivamente el arreglo experimental puede emplear lentes o espejos (principalmente parabólicos), y requiere del empleo de un borde afilado u hoja de afeitar que bloquee (parcialmente) los haces refractados. Un montaje simple de esta diagnóstica empleando lentes se muestra en la Figura 5.3.

Figura 5.3

Esquema de una diagnóstica schlieren con lentes y fuente puntual de luz



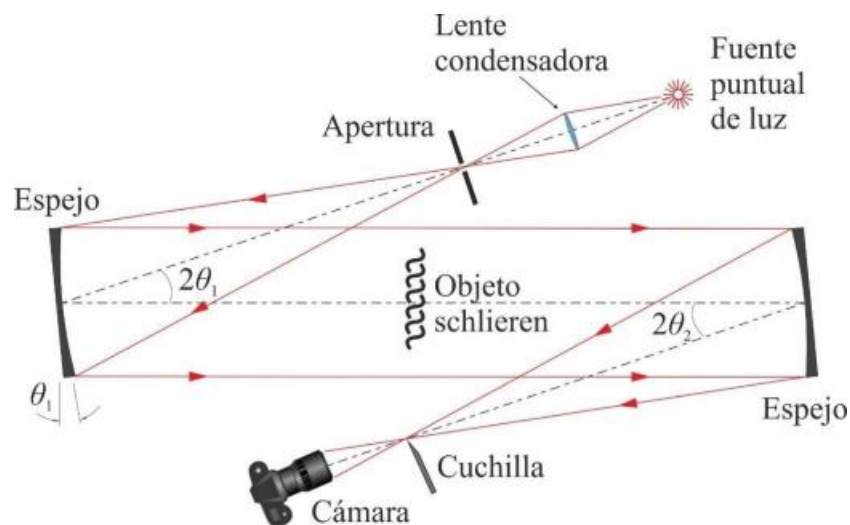
Los haces de luz emitidos por la fuente puntual son colimados por la primera lente y reenfocados por la segunda lente, observándose una imagen real invertida sobre la pantalla si un objeto opaco se encuentra en la región de prueba (entre lentes). En cambio, la visualización de un objeto transparente no resulta posible hasta tanto no se coloque el filo de una cuchilla sobre el punto focal del segundo lente, lo que causará una disminución (uniforme) de la iluminación en la pantalla en función del grado de bloqueo. Colocado el objeto schlieren, los haces sufrirán una desviación (en la figura estos haces están representados en línea discontinua) respecto de su trayectoria original, perdiendo el foco del sistema óptico. El haz que es desviado hacia arriba, aumenta la luminosidad respecto del nivel inicial del punto

donde incide, pero el haz desviado hacia abajo es bloqueado por el fijo de la cuchilla. Esto causa un punto oscuro donde antes había luz. Para este punto particular del objeto schlieren, la diferencia de fase causado por un gradiente vertical ($\partial\tilde{n}/\partial x$) en la región de prueba se convierte en una diferencia de intensidades lumínica en la imagen. Si bien, el objeto puede refractar haces en todas direcciones, solo podrán visualizarse componentes del gradiente de \tilde{n} según la dirección normal al filo de la cuchilla. En la figura puede observarse que no es posible detectar gradientes horizontales de \tilde{n} ($\partial\tilde{n}/\partial y$) con lo cual no habrá cambios en el patrón lumínico de la imagen en esa dirección.

Los arreglos ópticos como el mostrado en la Figura 5.3 requieren el empleo de lentes de alta calidad interna, con ambas superficies altamente pulidas (irregularidades $< \lambda/2$). Debido a que los costos de estas lentes escalan exponencialmente con el diámetro (se necesitan lentes de gran diámetro para tener mayor campo de visión), el uso de arreglos ópticos con espejos resulta atractivo.

Figura 5.4

Esquema de una diagnóstica schlieren con espejo en configuración Z



A diferencia de las lentes, los espejos requieren una única superficie pulida, y no requieren alta calidad interna. Usualmente este tipo de arreglo utilizan espejos parabólicos de igual distancia focal f (con precisión superficial mayor a $\lambda/8$ y $f/\text{nro.} = 6-12$) en configuración

tipo Z (Settles, 2001). Un esquema de este arreglo se muestra en la Figura 5.4. Normalmente los elementos ópticos se diseñan para operar sobre el eje geométrico (el eje geométrico y el eje óptico deben coincidir), cuando estos elementos se inclinan, existe un precio a pagar. En la configuración óptica tipo Z esto resulta en dos tipos de aberraciones ópticas: coma y astigmatismo.

Por definición, la coma ocurre cuando la dirección de la luz reflejada por el espejo depende de la posición del punto de reflexión, y el punto focal se distorsiona convirtiéndose en un óvalo, que recuerda por su forma a una coma. Esta aberración crece proporcionalmente con el ángulo de apertura θ y con inverso del cuadrado del $f/nro.$ del espejo, y por lo tanto puede minimizarse empleando ángulos de apertura pequeños y espejos con distancias focales largas. Sin embargo, debido a que la coma se genera en ambos espejos, inclinar ambos espejos el mismo ángulo ($\theta_1 = \theta_2$) pero en direcciones opuestas elimina la aberración tipo coma. Esta es la ventaja de la configuración Z: resulta libre de coma. A diferencia del coma, el astigmatismo no puede eliminarse. Esta es una aberración que surge como consecuencia de la diferencia de longitud de los caminos ópticos a lo largo de la línea central óptica y de la periferia del espejo. Debido a los ángulos de apertura finitos, una fuente de luz puntual se visualiza como dos focales elípticas cortas (sagital y tangencial) en ángulos rectos entre sí y separados una distancia $\Delta f (\approx f \sin^2 \theta \tan \theta)$ (Goldstein & Walters, 1976) a lo largo del eje óptico. Esta distancia puede servir como indicativo del nivel de aberración presente. La influencia del astigmatismo puede reducirse empleando lentes plano-cilíndricas a la salida de la fuente lumínica (Prescott & Gayhart, 1951). Debido a la deformación del spot focal, la orientación de la cuchilla resulta importante. Por ejemplo, si en la configuración de Figura 5.4 la cuchilla (vertical) se ubica en la posición del foco tangencial, los efectos del astigmatismo no generarán un patrón no uniforme de iluminación en la imagen, ya que el spot focal estará

extendido en dirección vertical. En general, en los arreglos ópticos tipo *Z* se recomiendan ángulos de apertura pequeños y espejos con elevado f/nro .

5.3. Arreglos ópticos empleados

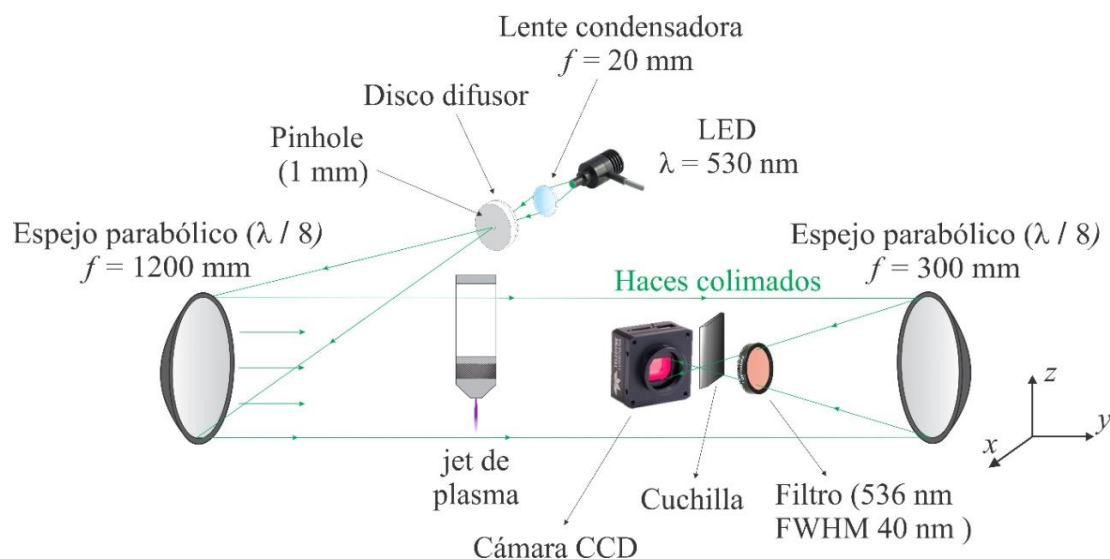
5.3.1. Configuración semi-*Z*

En la Figura 5.5 se presenta un esquema de la diagnóstica schlieren con espejos parabólicos en configuración semi-*Z* empleada para la caracterización del jet de plasma. Debido a que los espejos empleados no tenían igual longitud focal, no pudo emplearse la habitual configuración tipo *Z*. Para disminuir la aberración coma y astigmatismo en el sistema, el ángulo de apertura del primer espejo se redujo a un mínimo ($\sim 7^\circ$), mientras que el ángulo del segundo espejo se redujo a cero. Como fuente puntual de luz se empleó un arreglo de elementos compuestos por un LED verde ($\lambda = 530$ nm, alto brillo), una lente condensadora ($f = 20$ mm, con una precisión $\lambda/8$) y un pinhole (1 mm). Para uniformizar la iluminación en la región de prueba, entre la lente condensadora y el pinhole, se colocó un disco difusor semi-opaco (con un nivel de transparencia del $\sim 30\%$ para $\lambda = 500\text{--}650$ nm). A los fines de obtener un haz colimado en la región de prueba, el primer espejo ($f = 1200$ mm, $f/8$, con una precisión $\lambda/8$) fue ubicado de forma que su foco coincidiera con la ubicación del pinhole. Luego de atravesar la región de prueba en donde el jet de plasma fue colocado, el haz colimado era enfocado nuevamente por un segundo espejo ($f = 300$ mm, $f/2$, con una precisión $\lambda/8$), cuyo ángulo de apertura era nulo. Sobre el foco de este segundo espejo se ubicó el filo de una cuchilla en dirección perpendicular al eje x , de forma de poder visualizar los gradientes radiales (en dirección x) del índice de refracción del jet. La posición de la cuchilla podía ser regulada empleando un sistema posicionador 3-D a través del ajuste de tornillos micrométricos. En este caso, el grado de corte se configuró de forma tal que la razón de intensidades en ausencia y en presencia de esta fuera de $\sim 52\%$. Luego de la cuchilla se colocó una cámara CCD (Lumenera Lu135) para el registro de las fotografías schlieren. Para

disminuir la incidencia de la luz emitida por el propio plasma, un filtro pasa-banda, centrado en 530 nm y con un ancho de banda de 40 nm, fue ubicado entre el segundo espejo parabólico y la cuchilla. Si bien por la posición del segundo espejo tanto el sistema posicionador como la cámara bloqueaban una parte del haz paralelo, el campo visual útil resultó ser lo suficientemente grande (comparado con la región perturbada por el plasma) como para realizar la caracterización experimental. Las imágenes schlieren se obtuvieron empleando un tiempo de exposición de 80 ms y se almacenaron en formato BMP en escala de grises de 8-bits. De acuerdo a la magnificación del sistema óptico, la resolución espacial fue de $\sim 0,036$ mm (36 px = 1 mm).

Figura 5.5

Esquema del arreglo óptico schlieren semi-Z empleado en el jet de plasma



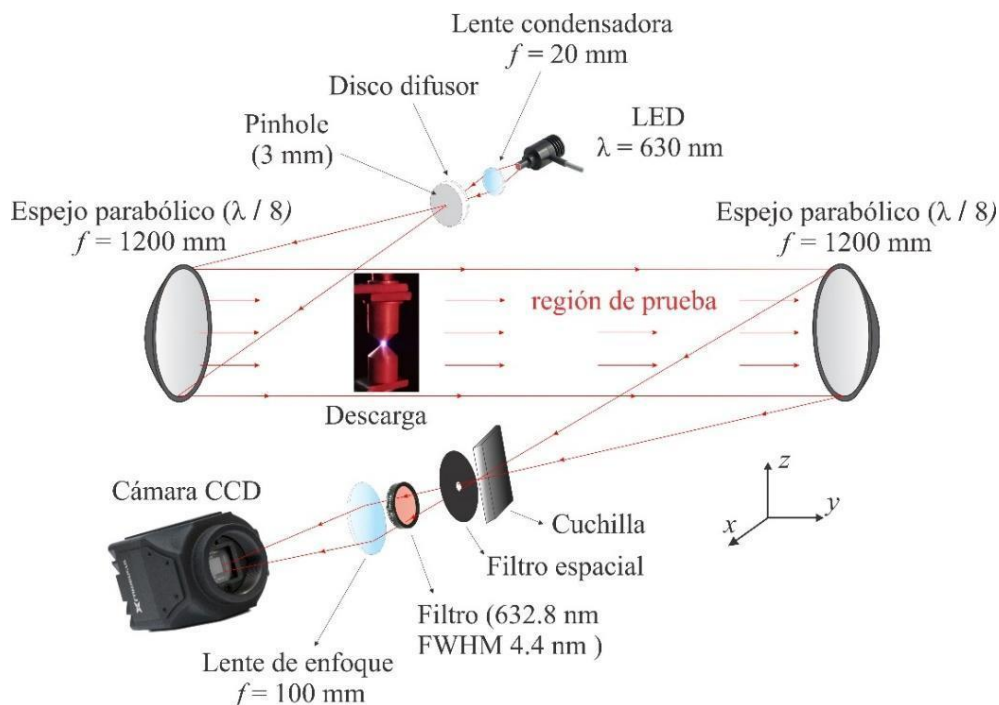
5.3.2. Configuración Z

En la Figura 5.6 se presenta un esquema de la diagnóstica schlieren tipo Z con dos espejos parabólicos ($f = 1200$ mm, $f/8$, con una precisión $\lambda/8$), empleada para la caracterización de la descarga híbrida pulsada a presión atmosférica. En este caso, la fuente puntual de luz estuvo constituida por un LED rojo ($\lambda = 630$ nm, alto brillo), una lente de enfoque ($f = 20$ mm con una precisión $\lambda/8$) y un pinhole de 3 mm. Este último se encontraba ubicado en el foco del primer espejo a fin de obtener un haz colimado en la región de prueba.

Los ángulos de apertura de ambos espejos se redujeron a valores de $\sim 5^\circ$. Nuevamente, para uniformizar la iluminación en la región de prueba, se utilizó un disco difusor. La cuchilla se colocó en el foco del segundo espejo parabólico para proporcionar la mejor sensibilidad perpendicular al eje de descarga (en este caso en dirección x). La posición se ajustó de forma tal que la señal de intensidad detectada fuera $\sim 48\%$ de la intensidad de la señal sin la presencia de la cuchilla. Para reducir la influencia del brillo del plasma en las imágenes schlieren se empleó un filtro espacial (Zhu y col., 2016) y un filtro interferencial pasa-banda, centrado en 632.8 nm y con un ancho de banda de ± 4.4 nm. El tamaño final de la imagen schlieren se controló de forma independiente con una lente de enfoque ($f = 100$ mm, con una precisión $\lambda/8$).

Figura 5.6

Esquema del arreglo schlieren tipo Z con espejos empleado en la descarga híbrida



La configuración óptica fue cuidadosamente alineada para minimizar los errores fuera del eje. Las imágenes schlieren (con una resolución de 2048×1088 px) se capturaron con una cámara CCD (Lumenera Lt225M) con tiempos de exposición variables (1/2000 y 1/10 s), y se

almacenaron en formato BMP. Según el aumento de la óptica sistema empleado, la resolución espacial de la imagen schlieren es $\sim 0,03$ mm. El disparo del sistema de adquisición de imágenes y la evolución temporal de la descarga no se encontraban sincronizados.

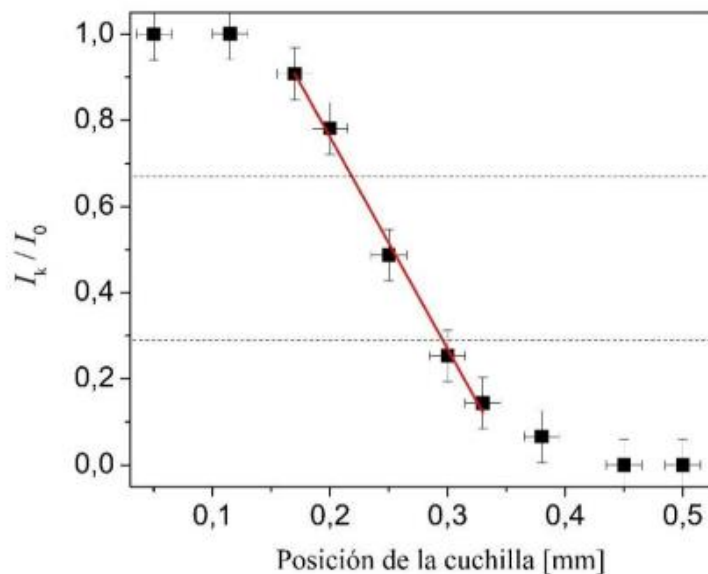
5.4. Calibración de las diagnósticas refractivas

5.4.1. Calibración del sistema óptico en configuración semi-Z

Para calibrar el sistema semi-Z (sin la presencia del jet de plasma la zona de pruebas) se determinó primeramente el promedio de las intensidades I_0 de los píxeles correspondientes a la imagen del fondo (pequeñas variaciones de intensidad en el fondo son usualmente inevitables) obtenida sin corte. Posteriormente, se hallaron los promedios de las intensidades de los píxeles $I_k(x)$ correspondientes a distintos grados de corte de la cuchilla; y se normalizaron respecto a I_0 . Los resultados de ese procedimiento se muestran en la Figura 5.7.

Figura 5.7

Intensidades relativas respecto de la posición de la cuchilla.



Debido al empleo de una apertura circular, la curva de calibración presentó un comportamiento no-lineal, pero únicamente en las proximidades de $I_k/I_0 \approx 0$ e $I_k/I_0 \approx 1$. Considerando que al momento de realizar los experimentos con el jet de plasma se fijó $I_k/I_0 \approx$

0,48 y que el rango I_k/I_0 usado de la curva es el indicado por líneas de puntos en la Figura 5.7, puede verse que el sistema óptico operó en la región lineal durante los experimentos.

En la zona lineal de la curva de calibración (Figura 5.7) el cambio en la posición Δx de la cuchilla puede vincularse con las variaciones relativas locales de intensidad a través de la aproximación lineal $\Delta I/I_0 \equiv (I - I_k)/I_0 \approx \partial(I_k/I_0)/\partial x \Delta x$; y entonces el contraste $C \equiv \Delta I/I_k$, puede escribirse como:

$$C \approx \frac{d\left(\frac{I_k}{I_0}\right)}{\left(\frac{I_k}{I_0}\right)} \Delta x, \quad (5.11)$$

donde para ángulos pequeños, $\Delta x = f_2 \varepsilon_x$, siendo f_2 la distancia focal del lente o espejo de enfoque del arreglo óptico. Finalmente, la sensibilidad del sistema schlieren S , se define como la razón de cambio del contraste de la imagen schlieren respecto del ángulo de refracción (Settles, 2001):

$$S = \frac{\partial C}{\partial \varepsilon}, \quad (5.12)$$

con lo cual, de (5.11),

$$S = f_2 \frac{d\left(\frac{I_k}{I_0}\right)}{\left(\frac{I_k}{I_0}\right)}. \quad (5.13)$$

Es decir, que la sensibilidad puede determinarse por medio de la pendiente de la curva I_k/I_0 vs la posición de la cuchilla. Se observa que S (que resulta proporcional a la distancia focal del segundo espejo) brinda una relación cuantitativa entre el contraste medido sobre la imagen schlieren y el correspondiente ángulo de refracción (Settles, 2001).

La sensibilidad del sistema semi-Z empleado en la caracterización del jet de plasma fue determinada en base a este método, obteniéndose un valor de $S = 3000 \pm 300$. El error relativo del 10% deriva de incertezas asociadas a las mediciones de intensidad, y

especialmente de la posición x del filo de la cuchilla. Sin embargo, debido al empleo de oxígeno molecular como gas de arrastre, la fracción molar de oxígeno a la salida de la tobera resulta conocida ($x_{O_2} = 1$), por lo tanto, la sensibilidad del sistema schlieren se ajustó de forma tal que a la salida de la tobera resulte $x_{O_2} = 1$. Este método de ajuste de la calibración demostró ser más preciso que la determinación de la sensibilidad según (5.13). Este método de calibración fue empleado previamente en la caracterización de un jet de plasma no-térmico de argón empleando la técnica schlieren (Schmidt-Bleker y col., 2015).

5.4.2. Calibración del sistema óptico en configuración Z

El método de calibración de la técnica schlieren empleada para el estudio de la descarga híbrida, fue previamente utilizado por Hargather & Settles (2012), Chamorro y col. (2018) y Xiong y col. (2018). El método emplea una lente convergente “débil” ($f/nro. \gg 1$) de forma tal que los ángulos de refracción producidos se encuentren dentro del rango de interés de las perturbaciones schlieren a visualizar. De acuerdo a la óptica geométrica, si sobre una lente convergente incide un haz paralelo, los haces se refractarán y convergerán en el punto focal de la lente. Cada rayo que atraviesa la lente lo hace a una determinada distancia radial r respecto del centro de la lente, refractándose un cierto ángulo, $0 \leq \varepsilon_r \leq R_L/f_L$ (R_L y f_L son el radio y distancia focal de la lente de calibración, respectivamente). Debido a la refracción causada por la lente de calibración, una cierta porción del haz refractado será bloqueado por la cuchilla, obteniendo un gradiente de intensidades en la imagen schlieren en dirección puramente horizontal (ver Figura 5.6).

El proceso de calibración comienza identificando la intensidad de fondo promedio de los píxeles que forman la imagen schlieren. Luego, este valor de intensidad se identifica en el perfil de intensidades de los píxeles de la lente de calibración. La distancia diametral r_0 , entre este punto y el centro de la lente (positiva en la dirección de bloqueo de la cuchilla y normal respecto del filo de la cuchilla), se define como la distancia en la cual no hay refracción en la

fotografía schlieren, y será la distancia de referencia para la determinar las restantes dimensiones. Este punto r_0 de la lente refracta la luz incidente un cierto ángulo $\varepsilon_0 (= r_0/f_L)$. Observar que en este punto debe cumplirse que el contraste de la imagen schlieren es nulo. El ángulo de refracción en cualquier punto de la imagen schlieren se cuantifica identificando primero la ubicación del píxel, dentro de la imagen de la lente de calibración, que posea la misma intensidad que el punto de interés. Este punto en la imagen de la lente se encontrará a una distancia r_L del centro de la lente y refractará la luz incidente en un cierto ángulo $\varepsilon_L (= r_L/f_L)$. La refracción en el punto correspondiente en la fotografía de schlieren ε_x , será igual al ángulo de refracción relativo entre las posiciones r_L y r_0 ,

$$\varepsilon_x = \varepsilon_r - \varepsilon_0 = \frac{r_L - r_0}{f_L}. \quad (5.14)$$

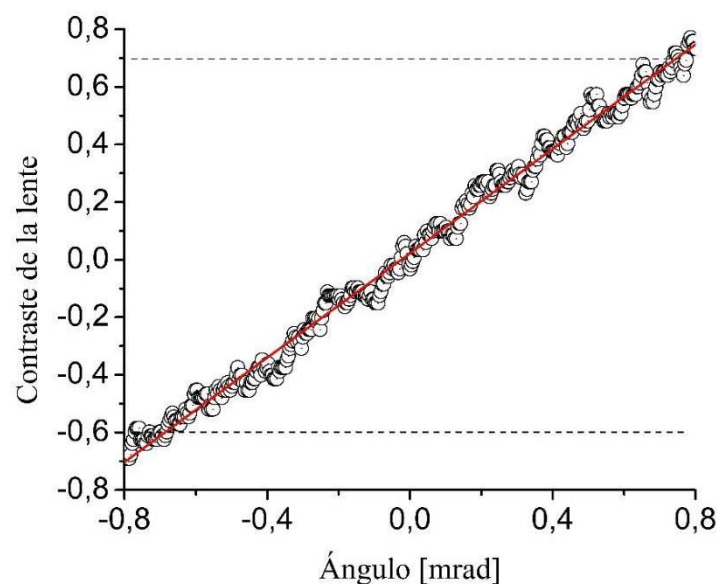
Obtenidos los ángulos de refracción relativos ε_x para cada punto de interés en la fotografía schlieren, la curva de calibración del sistema se determina de acuerdo a la correspondencia de los valores de refracción relativa y de contraste en cada punto. Posteriormente, de acuerdo con (5.12), la sensibilidad del sistema se determina mediante la pendiente de la curva de calibración.

La diagnostica schlieren empleada en la descarga híbrida en aire ambiente fue calibrada de acuerdo a este método, utilizando una lente con distancia focal $f_L = 10$ m, obteniendo una sensibilidad media del sistema de $S = 933$. El resultado de este procedimiento se muestra en la Figura 5.8 (el rango de contraste de medición se indica mediante líneas discontinuas). Se observa que el sistema schlieren opera en la región lineal, indicándose con la línea de trazo rojo la pendiente de la curva de calibración. En este arreglo, el gradiente de contraste dentro de la fotografía de la lente se observará como un gradiente puramente horizontal debido a la orientación vertical del filo de la cuchilla, de acuerdo a lo indicado en la Figura 5.6. Por otro lado, durante el experimento, la lente de calibración y la descarga se fotografiaron separadamente, colocándolas cuidadosamente en un mismo plano, haciendo

coincidir el centro de la lente con el centro del gap entre electrodos. El rango de contraste observable en la lente de calibración representa el rango de medición del sistema schlieren (es decir, el rango de ángulos de refracción de la luz que son observables). El seteo elegido del sistema óptico permitió la visualización completa del campo espacial de la temperatura del gas en la descarga.

Figura 5.8

Curva de calibración empleando una lente convergente débil.



Es importante resaltar que, independientemente del método de calibración utilizado, resulta necesario contar con una iluminación de fondo relativamente uniforme, a los fines de reducir errores experimentales (Alvarez–Herrera y col., 2008).

5.5. Diagnóstica espectroscópica de absorción

La espectroscopía de absorción representa un método confiable para la caracterización de descargas no–térmicas a presión atmosférica (Moissev y col., 2004; Kühn y col., 2009; Winter y col., 2012; Zhang y col., 2013; Reuter y col., 2015; Wijaikhum y col., 2017). La sencillez del método destaca en comparación con otras técnicas diagnósticas ópticas. La espectroscopía de absorción (AS) es una técnica no invasiva, que proporciona valores absolutos de densidades, sin procedimientos de calibración; en contraste con otras

diagnósticas, como fluorescencia inducida por láser y espectroscopía de emisión óptica. Estas técnicas pueden ofrecer conocimiento in-situ con resolución temporal y espacial sobre densidades de especies. En particular, esto resulta importante en mediciones de radicales atómicos o moleculares, que requieren detección solo dentro del plasma debido a la vida media extremadamente corta de estas especies, en comparación con las especies estables (Reuter y col., 2015).

Si las propiedades espectrales (como la sección eficaz de absorción) de la especie estudiada son conocidos, la densidad absoluta es trivialmente determinada por la ley de Beer–Lambert. Esta ley vincula la atenuación de la intensidad de la radiación a través de una muestra homogénea, con la densidad n de las especies presentes en esta:

$$I_L(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-n \sigma(\lambda) L], \quad (5.15)$$

donde $I(\lambda)$ es la radiación transmitida con longitud de onda λ , I_0 es la radiación incidente, $\sigma(\lambda)$ es la sección eficaz de absorción de la especie a la longitud de onda considerada; y L la longitud total de absorción (ver Figura 5.9).

Figura 5.9

Esquema de absorción de radiación por una muestra homogénea



Dentro los límites de aplicabilidad de la Ley de Lambert–Beer, la absorbancia (A) cuantifica el grado de absorción de radiación, que depende linealmente con la concentración n de la especie,

$$A = \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I_L(\lambda)} \right) = n \sigma(\lambda) L, \quad (5.16)$$

donde debe considerarse que la Ley de Lambert–Beer típicamente resulta válida para $A < 4,6$ (una transmisión del 1 %). A los fines de evitar errores en (5.16), la contribución de la intensidad de fondo (luz espuria/ambiente) y de la emisión del propio plasma debe ser descontada de la intensidad incidente y transmitida (Winter y col., 2012).

En el caso de una muestra multi–especies (como un plasma), la (5.15) y (5.16) deben reescribirse de modo de considerar las distintas especies absorbentes que la componen (Moiseev y col., 2014),

$$I_L(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left(-\sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) n_i L\right),$$

$$A = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_L(\lambda)}\right) = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) n_i L,$$
(5.17)

siendo n_i y $\sigma_i(\lambda)$ la concentración y la sección eficaz de absorción para la especie i , respectivamente.

En el rango UV–Vis (Winter y col., 2012; Moiseev y col., 2014; Wijaikhum y col., 2017), la espectroscopía de absorción es empleada en la determinación de densidades de ozono u óxidos de nitrógeno (O_3 , NO_2 , NO_3 , N_2O_4), presentando estas especies grandes secciones eficaces de absorción (mucho mayores que en el rango infrarrojo). El cálculo directo de la concentración de una dada especie solo es válido si durante el intervalo de longitudes de onda considerado, la contribución a la absorción de otras especies es insignificante (debido a secciones transversales de absorción mucho más bajas o concentraciones muy bajas) (Moiseev y col., 2014). Sin embargo, en el rango UV–Vis, el solapamiento espectral entre las especies es apreciable, siendo conveniente tomar ciertos recaudos para evitar malas interpretaciones o subestimación en la densidad medida.

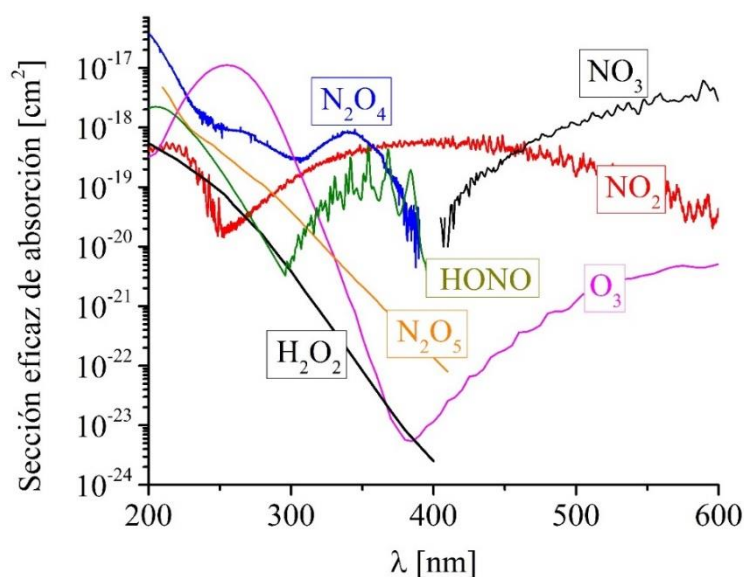
La Figura 5.10 presenta las secciones eficaces de absorción para 7 especies relevantes en la aplicación de descargas no–térmicas en aire (Moiseev et al, 2014; Reuter y col., 2015). Como se observa, para ciertas longitudes de onda la sección eficaz de absorción de una

determinada especie es máxima, siendo menores para otras especies. En el caso del ozono, por ejemplo, el máximo de absorción se ubica en ≈ 254 nm (banda de Hartley), siendo un orden de magnitud mayor que para el resto de las especies.

Figura 5.10

Secciones eficaces de absorción para distintas especies de interés en el rango UV–Vis para

$T_g = 298$ K



Nota. Datos obtenidos de (Keller–Rudek y col., 2013).

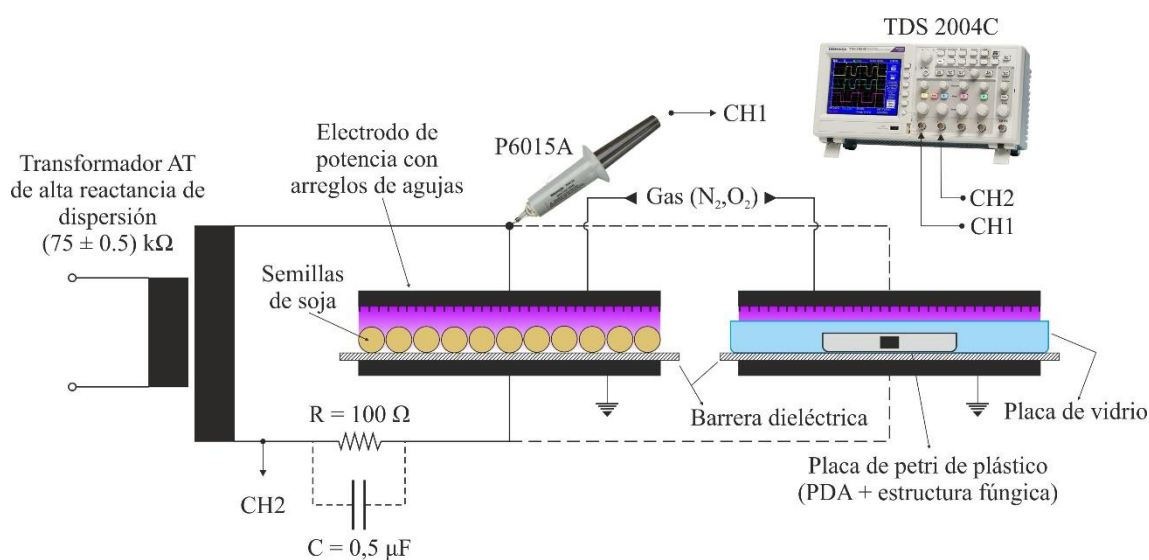
Es importante mencionar que para esta especie la sección eficaz de absorción decae un 20 % cuando la temperatura del gas se eleva de 300 K a 900 K (Astholz y col., 1982). Para las restantes especies, los máximos locales se encuentran en ~ 346 nm (N_2O_4), ~ 398 nm (NO_2) y ~ 525 nm (NO_3). Esto indica la existencia de un cierto orden en el cálculo de las distintas concentraciones, evaluando primero aquellas especies que posean menor superposición en su absorbancia con otras especies (p. ej., $\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3$). Sin embargo, en aire húmedo, este orden puede producir la sobreestimación del O_3 debido a las superposiciones con especies que presentan alta concentración y/o grandes secciones eficaces de absorción en la banda de Hartley (250–257 nm) como, por ejemplo: NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 y H_2O_2 (Moiseev y col., 2014).

5.6. Arreglos experimentales empleados en el tratamiento de soja y hongos in vitro

La Figura 5.11 presenta un esquema del circuito eléctrico de la DBD volumétrica usada para la generación del plasma no-térmico empleado en los tratamientos de semillas de soja y en el estudio in vitro de hongos.

Figura 5.11

Esquema experimental empleado en el tratamiento de semillas y hongos



La DBD consistió en un electrodo de alto voltaje con un diámetro externo de 120 mm compuesto por un arreglo de agujas a los fines de maximizar la exposición al plasma de los sustratos, y un electrodo plano (aterrizado) cubierto con distintas barreras dieléctricas. Estas barreras podían consistir en un arreglo de 3 capas de polyester (Thernophase® de 400 μm de espesor) o una combinación de una delgada lámina fenólica (Pertinax®, 2,5 mm de espesor) y 2 capas de polyester (Mylar®, 100 μm de espesor). En el estudio de los patrones de la metilación del ADN y crecimiento de las plantas de soja (*Glycine max* (L.) Merrill) se empleó únicamente esta última barrera dieléctrica. El espacio entre la barrera dieléctrica y la punta de los electrodos (de radio 50 μm) se fijó en 10 mm. La descarga se sostuvo empleando un transformador de alta tensión (0–25 kV) y alta reactancia de dispersión ($75 \pm 0,5 \text{ k}\Omega$), operando a 50 Hz. Como gases de arrastre de la descarga se emplearon oxígeno y nitrógeno (con pureza > 99,5%) con un flujo de gas (medido con rotámetro) de 6 NI min^{-1} .

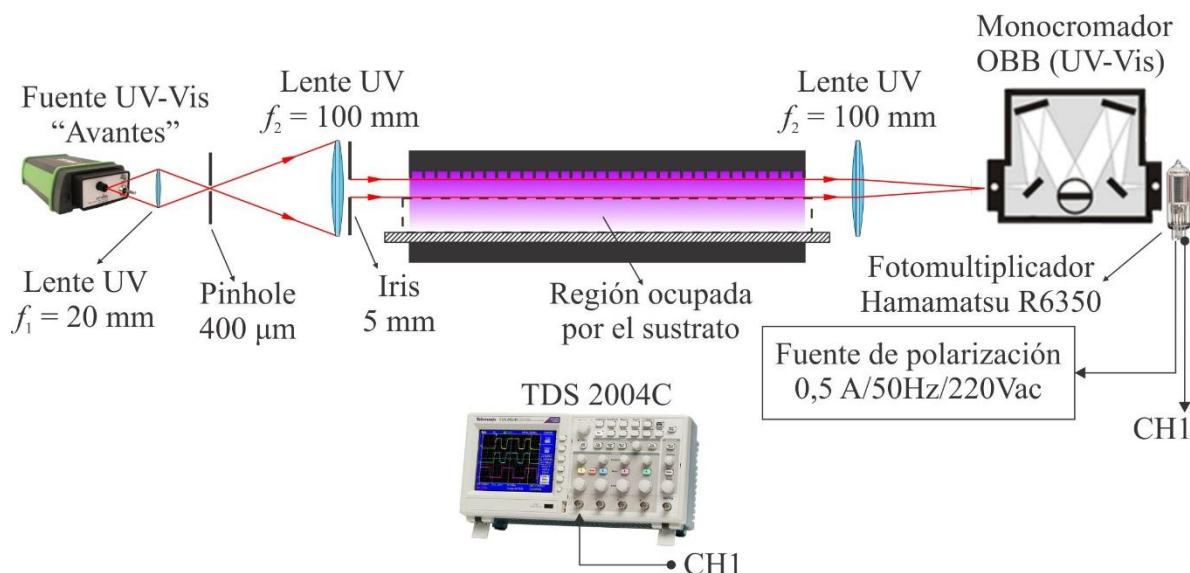
Para el caso del estudio in vitro del efecto del plasma no-térmico sobre hongos, la barrera dieléctrica empleada consistió en una capa de Ternophase® de 400 µm de espesor y una placa de Petri de vidrio, dentro de la cual se colocó a su vez otra placa de Petri de plástico que contenía el material biológico a tratar (agar de papa y dextrosa esterilizado y la estructura fúngica). La distancia entre las puntas del electrodo y la superficie del agar se ajustó en 14 mm, permitiendo el contacto directo entre el hongo y el plasma durante 3 min, empleándose oxígeno y nitrógeno como gas de arrastre (caudal de 6 Nl min⁻¹). En todos los casos el electrodo de descarga cubrió completamente el área de la placa Petri de plástico de 9 cm de diámetro. Debido a que tanto las placas de Petri de vidrio como de plástico se comportaron como una barrera dieléctrica de la descarga, se midió cuidadosamente el espesor de la capa de agar para asegurar la uniformidad en los diferentes tratamientos. Sin embargo, el alto contenido de agua del agar sugiere que pequeñas variaciones en el espesor de la capa de agar no tiene grandes efectos sobre la capacitancia de la barrera dieléctrica efectiva. Por otro lado, el flujo de gas no afectó directamente a la muestra (stress mecánico), ya que se extendió sobre una gran área de varios cm² en el plano en el que se encuentra la muestra.

Los parámetros eléctricos de la descarga fueron monitoreados empleando un osciloscopio de 4 canales (Tektronix, TDS 2004C, 1 Gs/s, 70 Mhz). La forma de la onda de corriente de la descarga fue inferida a través de una resistencia shunt (100 Ω) conectada en serie con la descarga en la rama de bajo voltaje, mientras que el voltaje de la descarga se midió empleando una sonda de voltaje de alta impedancia (Tektronix P6015A, 1000X, 3 pf, 100 MΩ). En algunos experimentos la resistencia shunt se intercambiaba por un capacitor (0,5 µF) a los fines de medir la carga transferida en el gap por ciclo.

Adicionalmente se midió el ozono generado por el arreglo DBD en la región activa del plasma empleando la técnica de espectroscopía de absorción UV. El esquema del arreglo óptico se muestra en la Figura 5.12.

Figura 5.12

Esquema de la técnica de absorción UV empleada para determinación de ozono



Se utilizó una lámpara de argón/mercurio (Avantes AvaLight-CAL-Mini, 253,6–922,5 nm) como fuente UV. La fuente de luz puntual se construyó enfocando la luz a través de una lente UV condensadora (longitud focal de 20 mm) en un pinhole ($400 \mu\text{m}$ de diámetro). El pinhole se colocó en el plano focal de una lente UV (distancia focal de 100 mm) que crea la luz colimada que pasa a través de la descarga. Para reducir el tamaño del haz y hacerlo compatible con el área útil de trabajo se colocó un iris de 5 mm de diámetro sobre la lente colimadora. Se utilizó una segunda lente UV (longitud focal de 100 mm) para proyectar el haz en la rendija de entrada de un monocromador UV-Vis (OBB, 2400 líneas mm^{-1} , blaze a 300 nm). Un fotomultiplicador (Hamamatsu R6350) conectado al monocromador convirtió la señal de luz en una señal eléctrica. La intensidad de la luz ultravioleta a 254 nm se utilizó para calcular la densidad del ozono según la ley de Lambert-Beer. La sección eficaz de fotoabsorción utilizada fue de $1,147 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ (Daumont y col., 1992). La longitud del camino óptico fue de 130 mm (es decir, las medidas representan aproximadamente valores medios de densidad de ozono sobre el diámetro del electrodo de potencia). La resolución temporal y el límite de detección de la técnica fueron de $\sim 0,5$ s y 3 ppm, respectivamente.

Para realizar los distintos experimentos en semillas se emplearon semillas de soja de la variedad DM 53i53 IPRO gentilmente provistas por la empresa Don Mario Semillas SA. Las semillas tuvieron diferentes grados de sanidad, caracterizándose por la presencia variable del complejo Diaporthe/Phomopsis (complejo D/P). En particular, para los ensayos de metilación se emplearon semillas completamente desprovistas de carga patogénica (con un poder de germinación > 85 %). Las semillas fueron almacenadas en oscuridad y en heladera (5°C). En cada tratamiento se empleó un set de 500 semillas, las cuales fueron colocadas en la región activa del plasma y se aseguró la homogeneidad del tratamiento a través del movimiento mecánico de las semillas (a la mitad del tiempo de tratamiento). Posterior a la exposición al plasma, las semillas se preservaron en envases esterilizados, previo al comienzo de los ensayos biológicos. Estos ensayos se realizaron mayormente en el Laboratorio de la cátedra de Bioquímica de la Facultad de Agronomía (FAUBA/INBA/CONICET).

Para el estudio del control del complejo D/P, así como también de los atributos de calidad de las semillas, rendimiento y metilación; los tiempos de exposición de las semillas de soja al plasma se fijaron en el rango 60–180 s, empleándose ambos tipos de gases de arrastre. Mientras que, en el estudio de los efectos sobre la nodulación, se empleó oxígeno con un tiempo de exposición de 120 s y un tiempo de 180 s para el caso del nitrógeno. Para este último, la barrera dieléctrica empleada consistió en una placa de Pertinax® (2 mm) y dos capas de Mylar® (100 µm de espesor).

Para evaluar los efectos del plasma no-térmico en el crecimiento de colonias fúngicas de la *Diaporthe longicolla* in vitro, se transfirieron picaduras de micelio de 5 mm de diámetro (cortadas del borde de aislamientos fúngicos) a placas Petri de plástico que contenían PDA (25 ml) y se incubaron 24 h a 23–26 °C. Antes de realizar cada tratamiento, se marcó el halo de crecimiento fúngico inicial debajo de cada plato, indicando el punto de partida para las mediciones de crecimiento.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN: PLASMA-JET Y DESCARGA HÍBRIDA PULSADA

Se presentan los resultados de la aplicación de la diagnóstica schlieren en un jet de plasma no-térmico de oxígeno, y en una descarga híbrida pulsada a presión atmosférica. En el caso del estudio del jet, el foco estuvo puesto en considerar los errores introducidos sobre el campo de temperaturas medido, por la difusión turbulenta del aire ambiente en el jet; mientras que, en el caso de la descarga híbrida, se consideró por primera vez la influencia de las fluctuaciones de la corriente sobre la temperatura del gas. Se discuten los resultados obtenidos en cada caso, y se los compara con datos experimentales disponibles.

6.1. Caracterización eléctrica

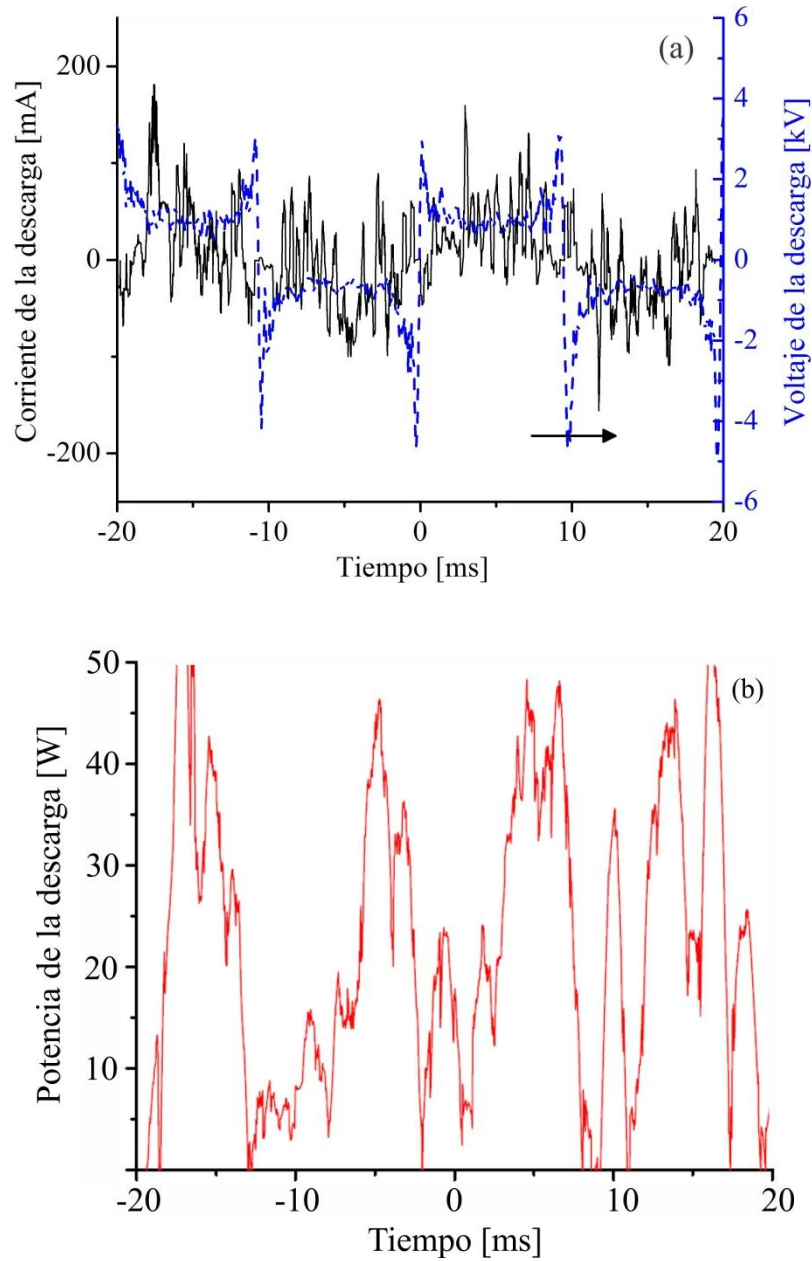
6.1.1. Descarga plasma-jet a presión atmosférica

En la Figura 6.1(a) se muestra el voltaje de descarga $U(t)$, junto con la corriente de descarga $i(t)$, mientras que la deposición de energía dentro de la cámara de descarga se presenta en la Figura 6.1(b). La corriente de descarga exhibe múltiples pulsos cortos (debido al desarrollo de inestabilidades de ionización en el plasma) de amplitud relativamente grande, superpuestos en un perfil sinusoidal (con frecuencia de 50 Hz); casi independiente de las características de la descarga; ya que la amplitud de la corriente está controlada por la impedancia del transformador. La señal de voltaje también presenta una frecuencia de 50 Hz y disminuye cuando aumenta la corriente; lo que conduce a una pendiente negativa en la característica voltaje-corriente de la descarga. Todas estas características sugieren que el régimen estudiado

puede considerarse como una descarga tipo glow de alta presión que opera en modo constreñido (descarga híbrida) (Akishev y col., 2010; Prevosto y col., 2015).

Figura 6.1

Señales eléctricas de la descarga tipo plasma-jet. (a) señales de voltaje y corriente y (b) potencia depositada en la descarga.



La potencia de operación del jet se calculó como:

$$P = \frac{1}{\tau_D} \int i(t) U(t) dt, \quad (6.1)$$

obteniéndose una potencia de ~ 22 W. Se sabe que solo una fracción de la potencia de la descarga se emplea en calentar el gas, mientras que una parte importante de la potencia restante es disipada por conducción térmica y en varios procesos en las láminas no-neutras de los electrodos (principalmente en la lámina catódica). Dado que se trata de una descarga de pequeña longitud axial (< 1 mm), la conducción de calor hacia los electrodos domina respecto de la conducción radial, requiriendo cerca del 50% de la potencia depositada (Raizer, 1991). Entonces, incluyendo las pérdidas superficiales en los electrodos, podemos asumir, con bastante seguridad, que cerca de un 40% de la potencia depositada se encuentra disponible para calentar el flujo de gas a través de convección. Considerando que el tiempo de tránsito de un volumen elemental de gas a través de la descarga ($\sim 10^{-4}$ s) es mucho menor en comparación con el período de la potencia depositada (con una frecuencia principal de 100 Hz), de los valores instantáneos de potencia presentados en Figura 6.1(b), puede inferirse que la temperatura del gas a la salida de la tobera presenta una oscilación de 100 Hz con un valor máximo de aproximadamente 420 K y un valor medio próximo a los 350 K, para los valores típicos de flujo másico de gas de este experimento.

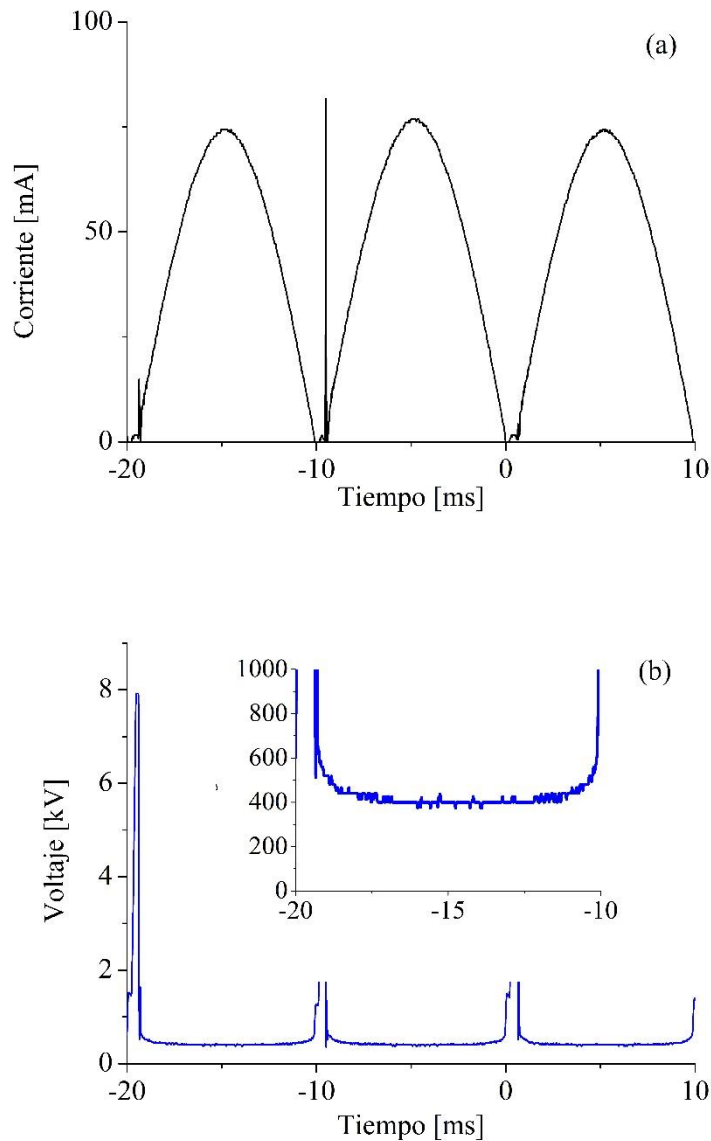
6.1.2. Descarga híbrida a presión atmosférica

La Figura 6.2 presenta las señales de la corriente y voltaje de la descarga híbrida operando en régimen pulsado a presión atmosférica. La descarga se inicia debido a la transición de alto voltaje tipo “streamer–spark”, pudiendo observarse picos de voltaje de hasta ~ 8 kV al inicio de cada pulso. Sin embargo, luego del rompimiento dieléctrico del gas en el gap, el voltaje decae rápidamente varios cientos de voltios hasta ~ 400 V, debido a la alta impedancia del transformador, permitiendo la estabilización de la descarga. Por otro lado, también se observa la aparición de picos de corriente al inicio de cada pulso, que se corresponden con rompimientos dieléctricos rápidamente interrumpidos por la limitación de corriente del transformador. La

caída catódica medida (~ 360 V) (Prevosto y col., 2015) es típica de las descargas glow en aire ambiente empleando cátodos de cobre (Raizer, 1991).

Figura 6.2

Señales típicas de (a) corriente y (b) (voltaje de la descarga híbrida pulsada).



El mantenimiento de la descarga es provisto (supuestamente) por emisión secundaria de electrones desde el cátodo. Los pulsos de la corriente de la descarga presentan una frecuencia fundamental de 100 Hz con una amplitud de 75 mA. La forma de onda del voltaje también presenta pulsos con una frecuencia fundamental de 100 Hz, y decrece cuando la corriente

aumenta; produciendo una pendiente negativa en la curva característica voltaje–corriente, como se observa en la imagen inserta en la Figura 6.2(b).

La potencia de operación de la descarga se estimó según (6.1), obteniendo un valor de 28 W. En este caso, la potencia calculada (al igual que en el caso del jet de plasma no-térmico) incluye la caída de tensión en los electrodos, con lo cual, solo una fracción de la potencia de la descarga es consumida en el calentamiento del gas en la columna del plasma. Mientras que una parte importante de la potencia restante es disipada por conducción térmica y varios procesos de excitación en las láminas no–neutras contiguas a los electrodos (principalmente en el cátodo) (Raizer, 1991).

6.2. Diagnóstica schlieren

6.2.1 Técnica de inversión de Abel

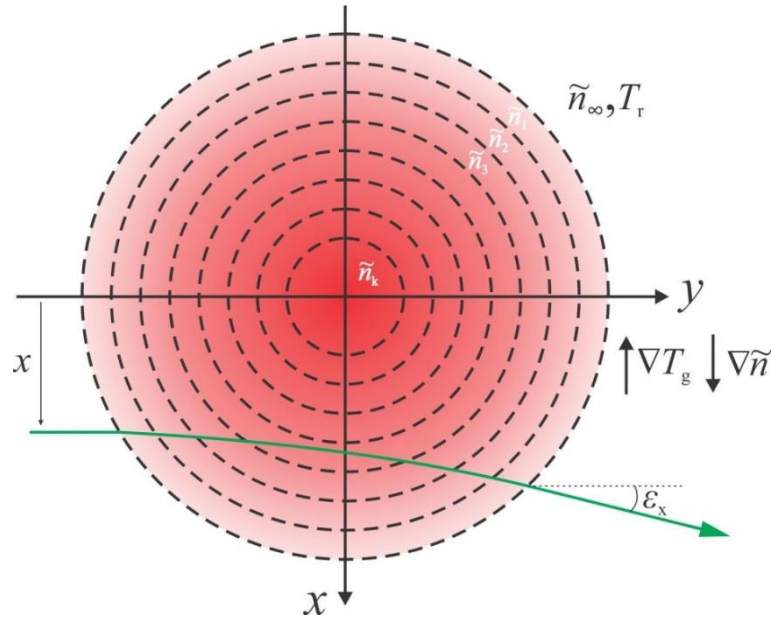
Como fuera mencionado en el Capítulo 5, en medios transparentes y no homogéneos, los rayos de luz sufren desviaciones que están relacionadas con el gradiente del índice de refracción local y la extensión de la trayectoria de los rayos de luz en el medio en estudio, es decir, la imagen de Schlieren es integradora. Además de los objetos bidimensionales planos, los objetos con simetría cilíndrica también pueden analizarse cuantitativamente, pero el procedimiento es más complejo, y generalmente requiere una transformada de Abel inversa. Para objetos completamente tridimensionales, se requiere la transformada inversa de Radon (Settles, 2001).

La Figura 6.3 presenta esquemáticamente un haz de luz atravesando un objeto con índice de refracción $\tilde{n}(x,y,z)$. Como se observa, un rayo que ingresa en dirección y a una dada distancia x del centro, al atravesar el objeto emergerá con un ángulo ε_x . Notar que en los arreglos experimentales empleados (Figura 5.5 y Figura 5.6) el filo de la cuchilla fue ubicado paralelo al eje de las descargas (paralelo a la dirección del eje z), mientras que la dirección del eje óptico

coincidía con la dirección y ; de forma de evidenciar gradientes radiales (en la dirección x) del índice de refracción del gas.

Figura 6.3

Representación del índice de refracción de un objeto con simetría cilíndrica



Considerando la aproximación de ángulos pequeños, la desviación angular en el plano de observación es $\delta x = \tan \varepsilon_x f_2 \approx f_2 \varepsilon_x$, donde f_2 es la distancia focal del espejo de enfoque en la configuración schlieren. De este modo, teniendo en cuenta (5.9), la desviación angular expresada en términos de la diferencia del índice de refracción normalizado, $\tilde{\delta} \equiv \tilde{n}/\tilde{n}_\infty - 1$, puede escribirse como:

$$\delta x = f_2 \int \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial x} dy. \quad (6.2)$$

Bajo la aproximación que tanto la columna de la descarga como el jet de plasma presentan simetría radial (es decir, $\tilde{\delta} = \tilde{\delta}(r, z)$), la (6.2) puede expresarse en coordenadas cilíndricas como (Rubinstein & Greenberg, 1994),

$$\delta x = 2 f_2 x \int_x^\infty \frac{\partial \tilde{\delta}(r)}{\partial r} \frac{dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}. \quad (6.3)$$

Esta ecuación se conoce como transformada directa de Abel. Nótese, además, que en esta ecuación la cantidad desconocida $\delta(r)$, no puede medirse directamente, sino únicamente, integrándola a lo largo del camino óptico. Sin embargo, las desviaciones de los rayos pueden alterar localmente la iluminación sobre la pantalla (variaciones de intensidad) solo si las desviaciones producidas son suficientemente pequeñas, tal que no produzcan un desplazamiento completo de la imagen hacia o fuera de la cuchilla (cuando el rango de medición del sistema schlieren no fue excedido). Cuando esta condición se satisface, el contraste C del patrón de iluminación sobre el plano de observación (pantalla o cámara) es la salida del sistema schlieren. Si además el sistema schlieren opera en la zona lineal, el contraste C pueden relacionarse sencillamente con δx a través de la sensibilidad (constante) del sistema S . De este modo, la (6.3) puede reescribirse de forma tal de considerar la cantidad experimental $C(x)$,

$$C(x) = 2 S x \int_x^{\infty} \frac{\partial \delta(r)}{\partial r} \frac{dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}. \quad (6.4)$$

La reconstrucción de la cantidad desconocida $\delta(r)$ a partir de los datos experimentales $C(x)$ se puede realizar analíticamente mediante la transformación inversa de Abel de (6.4). De este modo, el índice de refracción del medio puede hallarse según (Ovsyannikov & Zhukov, 2000; Rubinstein & Greenberg, 1994),

$$\tilde{n}(r) = \tilde{n}_{\infty} - \frac{1}{\pi} \frac{\tilde{n}_{\infty}}{S} \int_r^{\infty} \frac{C(x) dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}. \quad (6.5)$$

Notar que no se requiere ninguna diferenciación numérica de los datos experimentales $C(x)$ en (6.5). Esta es la principal ventaja de la técnica schlieren sobre otras técnicas refractivas, como la interferometría (Kogelschatz & Schneider, 1972). Por otro lado, resulta de interés señalar que, en la inversión de Abel del contraste, los valores obtenidos para una posición radial específica dependen de todos los datos obtenidos para radios mayores que esa posición; por lo tanto, las desviaciones (causadas por ejemplo por asimetrías del campo de temperatura del gas) pueden acumularse hacia el eje; provocando así errores en los valores picos obtenidos.

6.3. Diagnóstica schlieren: estudio de una descarga plasma–jet a presión atmosférica

6.3.1. Composición del gas

Como se mencionó en el Capítulo 5, la contribución o influencia de los electrones libres, iones y estados excitados sobre el índice de refracción del plasma pueden ser despreciadas. Sin embargo, la contribución de partículas reactivas como el oxígeno atómico y el ozono merecen una discusión puntual.

En el jet, aproximadamente todos los átomos de oxígeno producidos en la región de la descarga glow son rápidamente convertidos en ozono (Lu y col., 2016; Graves, 2014), por medio de la reacción asociativa a tres cuerpos entre $O(^3P)$ y O_2 ,



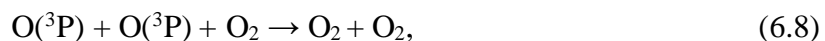
$$k_1 = 6,9 \times 10^{-49} \left(\frac{300}{T_g} \right)^{1,25} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$$

que a baja temperatura del gas (próxima a la temperatura ambiente) es mucho más rápida que las reacciones de destrucción,



$$k_2 = 2,0 \times 10^{-17} \exp\left(-\frac{2300}{T_g}\right) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

y,

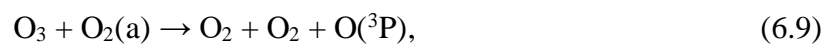


$$k_3 = 2,45 \times 10^{-43} T_g^{-0,63} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$$

Los coeficientes de reacción se consideraron de acuerdo con (Kossyi y col., 1992). Bajo las condiciones experimentales, más del 99% del oxígeno atómico es convertido en O_3 a través de la reacción (6.6) en un tiempo $\Delta t \approx 10 \mu\text{s}$, a una distancia $z = u \Delta t \approx 2 \text{ mm}$ desde la salida de la boquilla, siendo u ($\approx 200 \text{ m/s}$) la velocidad media del flujo de plasma. Por otro lado, la escala de longitud $(D \Delta t)^{1/2}$ para las pérdidas difusivas es $\ll 1 \text{ mm}$ ($D = 0,27 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para oxígeno

atómico $O(^3P)$ a temperatura ambiente (Yolles & Wise, 1968). Esta estimación indica que los fenómenos difusivos no son relevantes para las condiciones dadas. Por lo tanto, excepto en el campo próximo al flujo de salida ($z < 2$ mm), la densidad del oxígeno atómico puede despreciarse; en cambio, debe considerarse la presencia del ozono.

El oxígeno atómico también puede crearse en el campo lejano por colisiones entre moléculas de O_3 y moléculas excitadas $O_2(a^1\Delta_g)$ debido al proceso (Lu y col., 2016; Graves, 2014),



$$k_4 = 9,7 \times 10^{-19} \exp\left(-\frac{1564}{T_g}\right) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

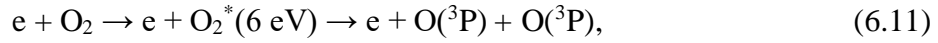
Sin embargo, el coeficiente de reacción (Kossyi y col., 1991) para esta reacción es bastante bajo a temperatura ambiente. Esto explica porque las moléculas $O_2(a^1\Delta_g)$ y O_3 presentan una vida media larga comparada con la escala temporal típica (10^{-4} – 10^{-1} s) del movimiento del gas a lo largo del jet.

Es importante observar que la discusión sobre la química del jet se basa en la suposición que la temperatura del gas es próxima a la temperatura ambiente. Dado que la química considerada ocurre en una escala de tiempo rápida (por ejemplo, microsegundos), la temperatura del gas relevante podría ser sustancialmente más alta que los valores medidos (promediados en el tiempo). No solo la fluctuación de baja frecuencia de la potencia de entrada, sino también el promedio temporal que surge del procedimiento en sí (el flujo turbulento se midió con una escala temporal mucho más grande que la escala temporal de Kolmogorov) puede causar desviaciones del valor instantáneo real de la temperatura del gas en un punto dado del jet.

La densidad numérica de átomos $O(^3P)$ en la salida de la tobera se estimó como:

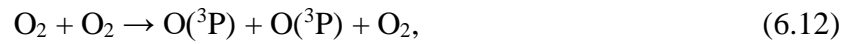
$$2 \times k_5 [O_2] n_e \tau_{\text{flujo}} \quad (6.10)$$

siendo τ_{flujo} el tiempo de tránsito del gas a través de la descarga y k_5 el coeficiente de reacción del proceso,



$$k_5 = f(T_e)$$

donde el coeficiente de reacción se evaluó en función de la temperatura efectiva de los electrones, resolviendo la ecuación de Boltzmann para los electrones con la ayuda del código BOLSIG+ (Hagelaar & Pitchford, 2005). En (6.10) la densidad numérica de partículas pesadas se denota entre corchetes. Notar, además, que (6.10) representa el límite superior de la densidad de átomos $O(^3P)$ en la región próxima a la salida del jet, dado que allí se desprecian los procesos de recombinación. Por otro lado, la disociación térmica de la molécula O_2



$$k_6 = 3,7 \times 10^{-14} \exp\left(-\frac{59380}{T_g}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{2240}{T_g}\right)\right] \text{ m}^3\text{s}^{-1}$$

cuyo coeficiente de reacción se consideró según Aleksandrov y col. (1997), no juega un rol importante debido a que la temperatura del gas de la descarga no es lo suficientemente alta ($T_g \sim 1000\text{--}2000 \text{ K}$), de acuerdo con mediciones realizadas (Xiao y col., 2014; Xiao y col., 2014). Siendo $n_e \sim 10^{18}\text{--}10^{19} \text{ m}^{-3}$ y $T_e \sim 0,8\text{--}1 \text{ eV}$ valores típicos de descargas glow en gases moleculares a presión atmosférica con corrientes de $10\text{--}200 \text{ mA}$ (Akishev y col., 2010; Popov, 2006; Prevosto y col., 2016), y considerando una longitud característica de la descarga de 1 mm , y una velocidad de flujo en el gap entre electrodos de $\sim 10 \text{ m s}^{-1}$; resulta $\tau_{\text{flujo}} \sim 10^{-4} \text{ s}$, con lo que la densidad de átomos $O(^3P)$ a la salida de la boquilla se estima como $\sim 1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. El grado de disociación correspondiente es relativamente bajo, alrededor de 2×10^{-6} .

La estimación realizada de la densidad numérica de oxígeno atómico puede compararse con resultados numéricos de una descarga glow a presión atmosférica (200 mA) con flujo de aire precalentado (2200 K) (Popov, 2006). Para un tiempo de tránsito del gas en la descarga de $100 \text{ }\mu\text{s}$, la densidad de átomos $O(^3P)$ calculada fue de $\sim 4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$, dando como resultado un

grado de disociación de $\sim 6 \times 10^{-5}$. La diferencia puede atribuirse a la mejora de los procesos con umbral de alta energía que involucran electrones, debido a colisiones superelásticas con moléculas de nitrógeno vibracionalmente excitadas; y también debido a la disociación de los estados electrónicamente excitados de las moléculas de O_2 que se producen durante la extinción de los estados electrónicamente excitados de las moléculas de N_2 (Aleksandrov y col., 2010; Popov, 2011; Popov, 2006). Knake y col. (2008) reportaron mediciones de densidad del $O(^3P)$ en un jet RF de plasma a presión atmosférica, operando a temperatura ambiente con potencias de ~ 10 – 25 W, y empleando una mezcla de gases nobles con pequeñas proporciones de O_2 . Los resultados mostraron que la densidad numérica de oxígeno atómico en la región próxima a la salida del efluente aumenta rápidamente con un incremento en la proporción de O_2 en el plasma, hasta un máximo de $2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ para una mezcla de 0,6 % de O_2 (grado de disociación de $\sim 7 \times 10^{-4}$). Luego de este valor, la densidad de $O(^3P)$ disminuye con el incremento de O_2 en la mezcla. Esto se relaciona con el hecho de que grandes concentraciones de moléculas cambian significativamente la función de distribución de energía de los electrones (debido a excitaciones moleculares rotacionales y vibracionales) que reducen la cantidad de energía electrónica disponible para la disociación del oxígeno (Lu y col., 2016; Knake y col., 2008).

Los cálculos realizados sobre la base del valor estimado de disociación a la salida de la tobera arrojan un error insignificante ($\ll 1$ K) en la derivación de la temperatura del gas en todo el campo del flujo de salida. Para ello se consideró la polarizabilidad del oxígeno atómico $\alpha(O) = 0,77 \text{ \AA}^3$ para $\lambda = 480 \text{ nm}$ (Alpher & White, 1959) y del ozono $\alpha(O_3) = 3,06 \text{ \AA}^3$ para $\lambda = 589 \text{ nm}$ (Vasil'ev, 1971). Además, las estimaciones muestran que la medición de la temperatura del gas no resulta seriamente afectada por la densidad de ozono hasta que no se alcance un grado de disociación del oxígeno de al menos 10^{-3} (de acuerdo a las condiciones consideradas se requeriría una densidad de $O(^3P)$ de $\sim 10^{23} \text{ m}^{-3}$). Como se mencionó anteriormente, dado que casi todos los átomos de $O(^3P)$ producidos en la descarga se convierten rápidamente en ozono

en el campo cercano del jet, una densidad de ozono de alrededor de $2 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ daría como resultado un error máximo de solo 2–3 K; siendo en este caso la incertidumbre en la temperatura casi igual a la derivada de un cambio del 10% en la fracción molar media de oxígeno cuando se tiene en cuenta la penetración del aire ambiente en el plasma (debido a la difusión turbulenta).

6.3.2. Procesamiento de datos

En las condiciones estudiadas el índice de refracción del gas puede determinarse a través de la relación de Gladstone–Dale dada en (5.7). La medición de la temperatura ambiente indicó $T_r = 293 \text{ K}$. La refractividad del aire en la condición de referencia, $(\tilde{n} - 1)_{\text{aire},r} = 2,713 \times 10^{-4}$, se obtuvo mediante la aplicación web del Instituto Nacional de Estandarización y Tecnología (National Institute for Standards and Technology, NIST) (NIST, 2004). Para el caso del oxígeno se usó el valor $(\tilde{n} - 1)_{\text{O}_2,r} = 2,567 \times 10^{-4}$, para una longitud de onda $\lambda = 546 \text{ nm}$ (Weber, 2002). Luego, combinando (5.7) y (6.5) se obtiene:

$$T_g(r) = T_r \frac{(\tilde{n} - 1)_{\text{O}_2,r} x_{\text{O}_2} + (\tilde{n} - 1)_{\text{aire},r} (1 - x_{\text{O}_2})}{\tilde{n}_\infty - 1 - \frac{\tilde{n}_\infty S}{\pi} \int_r^\infty \frac{C_{\text{pl}}(x) dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}}, \quad (6.13)$$

donde $C_{\text{pl}}(x)$ indica el contraste de la imagen schlieren del plasma. La ecuación (6.13) permite obtener el perfil radial de la temperatura promedio del gas a partir de los datos de contraste obtenidos de las imágenes schlieren promediadas temporalmente. Sin embargo, la determinación precisa de la temperatura del gas de plasma a través de (6.13) requiere el conocimiento previo del promedio temporal de la fracción molar de oxígeno en el jet de plasma. Si el régimen de flujo no cambia de laminar a turbulento cuando se enciende la descarga (es decir, si los fenómenos de difusión no cambian significativamente), esto puede lograrse mediante la medición del contraste solo con flujo de gas (con la descarga apagada); asumiendo alguna hipótesis sobre el estado termodinámico del gas. Lo más simple es suponer flujo isotérmico (Schmidt–Bleker y col., 2015). Mediciones de la temperatura de gas con la descarga apagada, realizadas a través de una termocupla, apoyaron esta suposición. Por lo tanto, la

fracción molar promediada de oxígeno se calculó a partir de mediciones de contraste del gas (con la descarga apagada) suponiendo $T = T_r$. Luego, se encendió la descarga y se midió el contraste del plasma para calcular la temperatura del gas en el jet de plasma.

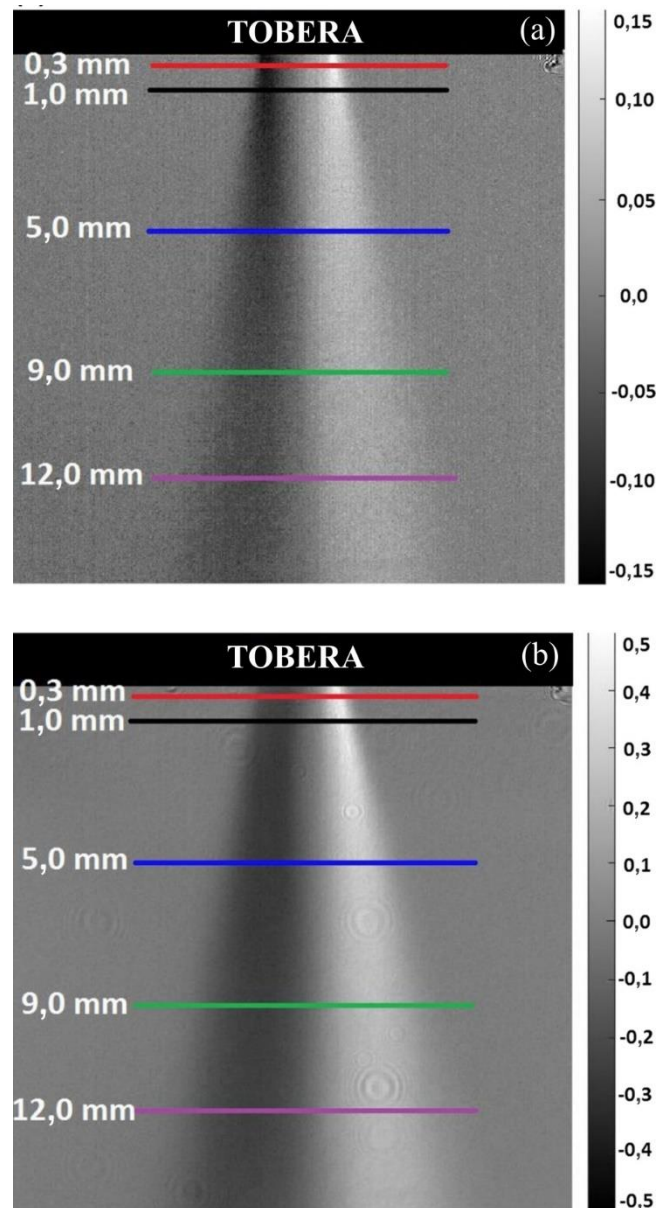
El número de Reynolds se estimó en ~ 13800 , en base a la escala de longitud dada por el diámetro de la boquilla y de acuerdo a las condiciones experimentales impuestas. Como se observa, este número es mayor a 3000 (Ungate y col., 1975) y entonces el jet posee una estructura completamente turbulenta (independientemente de la presencia de la descarga). El coeficiente de difusión efectivo se obtiene de la suma entre el coeficiente de difusión molecular y un coeficiente de difusión turbulento, el cual puede estimarse como $D_t \approx 0,009 D u \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Raizer, 1991). Para las condiciones analizadas, $D_t \approx 1,9 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, resultando ser dos órdenes de magnitud mayor que el coeficiente de difusión de la molécula O_2 ($= 0,187 \times 10^{-4} (T_g/300)^{3/2} \text{ m}^2/\text{s}$) para $T_g \approx 300\text{--}400 \text{ K}$ (Weismann & Mason, 1962); indicando entonces que los fenómenos de difusión en el jet solo dependen de la velocidad del flujo de gas. Como la presión a la entrada del dispositivo se mantuvo constante durante los experimentos, el momento del jet ($\sim N u^2$) no cambió durante la ignición de la descarga. Por lo tanto, una variación absoluta del 20% en la densidad del gas (o en la temperatura) produce un cambio del 10% en la velocidad del flujo de gas, produciendo un cambio similar en la fracción molar promedio de oxígeno en el jet. Esta diferencia del 10% conllevaría a obtener como resultado un error máximo de menos de 2 K de acuerdo con (6.13).

Para determinar el contraste de una imagen schlieren, la intensidad I para cada píxel fue medida para los casos de descarga apagada y descarga encendida y luego su diferencia con la intensidad de luz de fondo I_k , normalizada por I_k . Las intensidades relativas promediadas en el tiempo fueron obtenidas al promediar 10 imágenes, cada una capturada con un tiempo de exposición de 80 ms. La Figura 6.4 muestra ambos contrastes (promediados en el tiempo) para

el flujo de gas (a) cuando la descarga está apagada y (b) cuando se enciende la descarga (jet de plasma).

Figura 6.4

Contraste de las imágenes schlieren obtenido para un flujo de 10 Nl/min de gas O₂. (a) Solo flujo de gas y (b) con la descarga encendida.

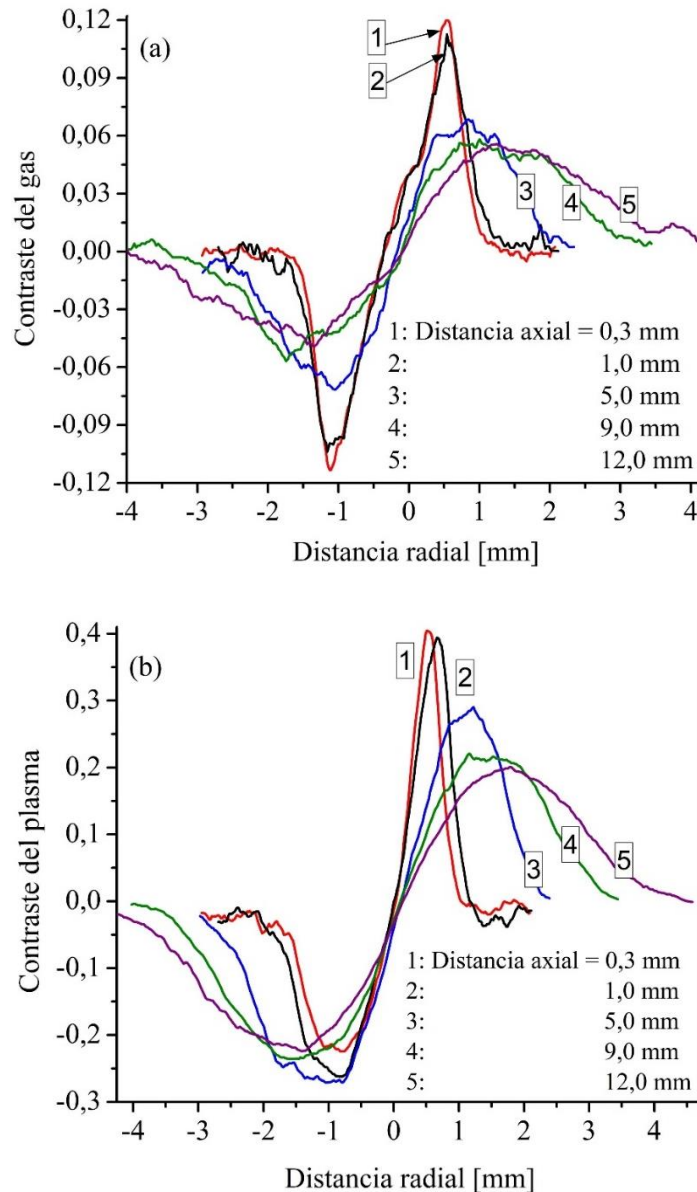


En la Figura 6.5 se muestran los perfiles radiales de contraste a lo largo de las líneas indicadas en la Figura 6.4 para los dos casos analizados. Con la descarga apagada (a) y con la descarga encendida (b). Se observa que los perfiles de contraste para la descarga apagada (flujo

de gas) es bastante simétrico, tanto en el campo cercano como en el lejano. Sin embargo, en el caso del jet de plasma (descarga encendida), desviaciones relativamente fuertes de la simetría cilíndrica son evidente en el campo cercano.

Figura 6.5

Perfiles radiales de contraste. (a) Solo flujo de gas y (b) con la descarga encendida.



Como era de esperar, en el campo lejano (a distancias mayores que 5 mm desde la salida de la boquilla) la asimetría desaparece. Estos resultados sugieren que la asimetría en los perfiles de contraste del plasma es causada por la presencia de la propia descarga dentro del dispositivo,

con una temperatura del gas relativamente alta (1000–2000 K) (Xiao y col., 2014; Xiao y col., 2014). Se puede esperar, por lo tanto, que las líneas de corriente del gas frío que ingresan en la zona de alta temperatura se inclinen a medida que experimentan refracción en las capas donde la temperatura aumenta abruptamente (debido a la expansión del gas al calentarse); causando así asimetrías locales en el flujo de plasma (que desaparecen rápidamente en el campo lejano debido a procesos difusivos).

Es importante notar que el mantenimiento del ángulo de conicidad del jet entre los casos de la descarga apagada Figura 6.4(a) y encendida Figura 6.4(b), refuerzan la hipótesis de un jet completamente turbulento. La pequeña influencia de la descarga eléctrica sobre el ángulo de conicidad del jet, puede además observarse comparando los perfiles radiales de contraste para una dada distancia axial con la descarga apagada Figura 6.5(a) y encendida Figura 6.5(b).

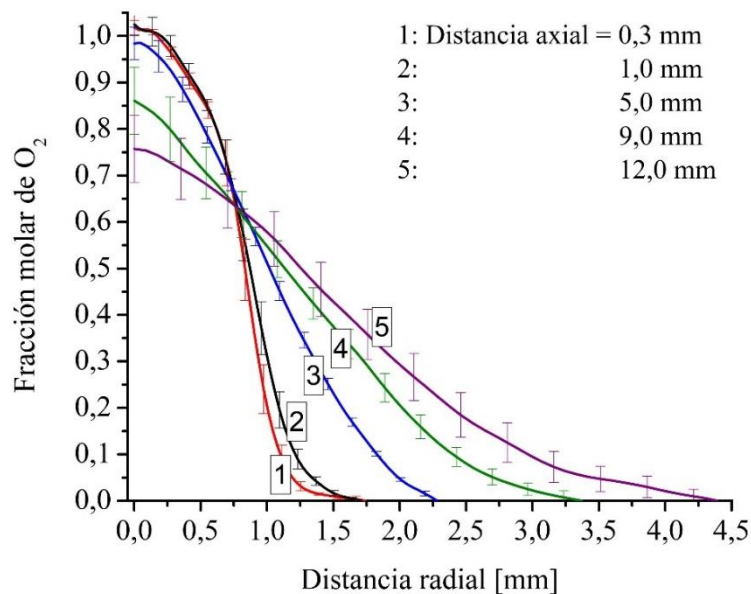
6.3.3. Análisis de los resultados experimentales

Previo a la aplicación de la técnica de inversión de Abel (para hallar los perfiles radiales de la fracción molar de oxígeno y la temperatura del gas), los perfiles de contraste fueron suavizados empleando un promedio móvil de ~ 10 términos y posteriormente interpolados con una función polinómica de orden superior para mantener los errores en un mínimo. Los resultados de la técnica de inversión de Abel se presentan en las Figuras 6.6, Figura 6.7, y Figura 6.8. La Figura 6.6 presenta los perfiles radiales (a lo largo de las líneas indicadas en Figura 6.4) del promedio temporal de la fracción molar de oxígeno obtenida de las mediciones schlieren. Como se mencionó anteriormente, la sensibilidad del experimento se ajustó de forma tal que la fracción molar a la salida de la tobera fuera igual a 1. La sensibilidad obtenida de esta forma fue de $S \approx 3049$, valor que se encuentra dentro del error experimental del valor de sensibilidad obtenido de la curva de calibración. Como es de esperarse, los perfiles obtenidos de la fracción molar de oxígeno caen de forma suave en el campo lejano dado que están gobernados por fenómenos de difusión. Como puede observarse, el aire penetra rápidamente en

el jet de plasma, alcanzando una fracción molar de 25% a 12 mm de la tobera. Esto también se observa en la Figura 6.8. La incerteza en las mediciones de la fracción molar de oxígeno ($\pm 10\%$) se deben principalmente a errores asociados con la técnica de inversión de Abel, debido a asimetrías en el campo de contraste del gas.

Figura 6.6

Perfiles radiales de la fracción molar de oxígeno en el jet de plasma

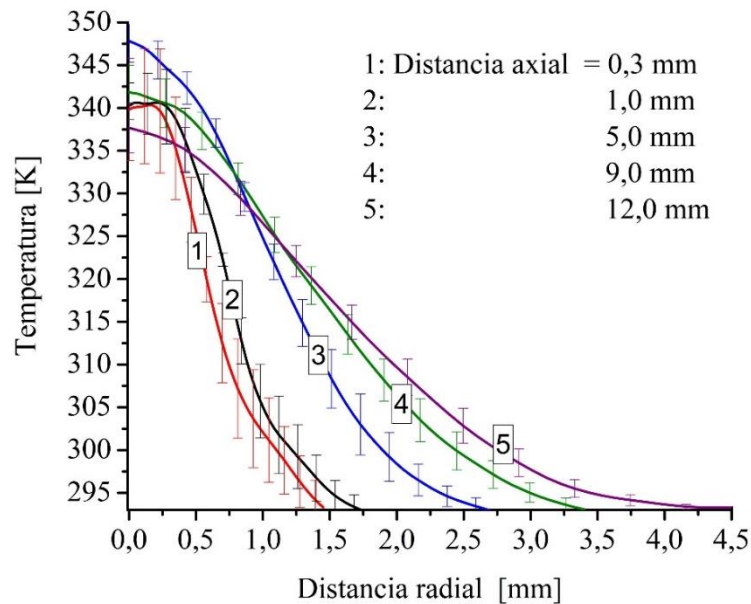


La Figura 6.7 muestra de los perfiles radiales (a lo largo de las líneas indicadas en Figura 6.4) del promedio temporal de la temperatura del jet de plasma. Mientras que el perfil axial (pero empleando una resolución más fina del campo cercano del efluente) se muestra en la Figura 6.8. De acuerdo con los discutido en la Sección 6.1.1, estos valores de temperatura representan valores promediados temporalmente de una temperatura del gas que presenta una oscilación de 100 Hz entre el valor ambiente y un máximo de unos 420 K. Como era esperable, el promedio temporal de la temperatura del efluente de gas fue próxima a la temperatura ambiente con una desviación máxima de ~ 55 K. La incerteza en la medición de la temperatura fue de aproximadamente 6 K, debido principalmente a errores asociados con la técnica de

inversión de Abel producto de la asimetría del contraste del plasma en el campo cercano y a la incertidumbre obtenida en los perfiles radiales de fracción molar.

Figura 6.7

Perfiles radiales de la temperatura del gas en el jet de plasma



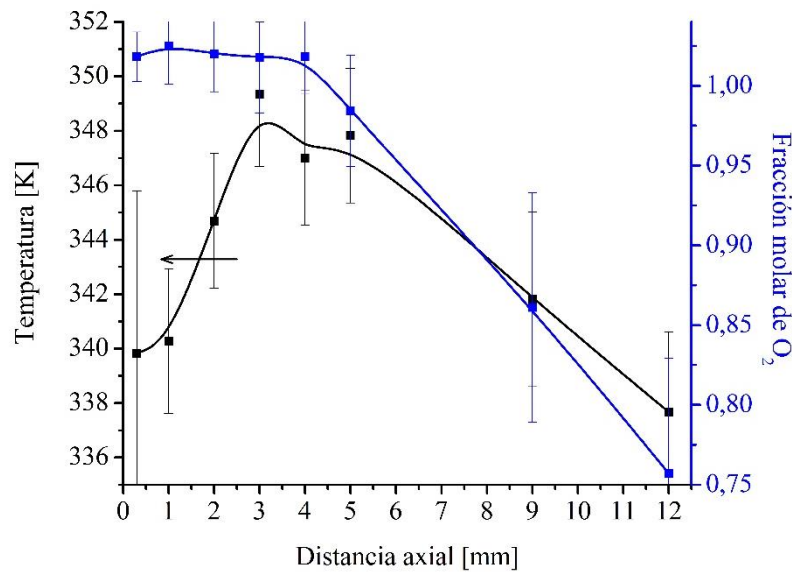
El hecho de que para bajas temperaturas del gas el cambio del índice de refracción debido a la mezcla del gas de trabajo y el aire ambiente sea del mismo orden de magnitud que el cambio debido a la temperatura del gas, no presenta demasiados inconvenientes siempre que el régimen del flujo no cambie de laminar a turbulento cuando se enciende el plasma. Por el contrario, el flujo de gas (con la descarga apagada) se puede utilizar para calibrar con precisión la sensibilidad del sistema en la región de interés (Schmidt–Bleker y col., 2015).

Como se observa en la Figura 6.8, los resultados mostraron un incremento en la temperatura del gas de ~ 8 K en la región comprendida entre 0 y ~ 5 mm respecto de la salida de la tobera. Estos resultados sugieren que en el campo cercano del jet aún existe un mecanismo de calentamiento del gas. Cabe señalar que tal incremento no se relaciona con ningún proceso de calentamiento dentro de la cámara de descarga. Por el contrario, considerando la velocidad de calentamiento del gas ($\partial T / \partial t \approx u \partial T / \partial z \approx 0,3$ K/ μ s), este fenómeno puede ser consecuencia

de varios mecanismos de calentamiento “rápido” del gas (Boeuf & Kunhardt, 1986; Mintoussov y col., 2011), debido a la rápida transferencia al modo traslacional de energía almacenada en el modo electrónico de partículas excitadas del gas, que son arrastradas por el flujo desde la región de descarga. El mismo comportamiento fue reportado anteriormente, pero para un jet de plasma no térmico de argón a presión atmosférica (Schmidt–Bleker y col., 2015). Resulta necesario realizar más actividades experimentales y numéricas para aclarar tal punto.

Figura 6.8

Perfiles axiales de la temperatura del gas y de la fracción molar de oxígeno en el jet de plasma



Mediciones empleando una termocupla de baja resolución espacial (~ 1 mm) a 3 mm de la tobera de salida fueron realizadas complementariamente a la técnica schlieren. Si bien era de esperarse una desviación en las mediciones realizadas entre ambas técnicas, dado que la sonda probablemente origina perturbaciones en el plasma, las mediciones empleando la termocupla mostraron buen arreglo con las mediciones con las mediciones schlieren (dentro de 5 K).

6.4. Diagnóstica schlieren: estudio de una descarga híbrida a presión atmosférica

6.4.1 Composición del gas

La determinación de la temperatura del gas requiere conocer la composición precisa del plasma. En plasmas no-térmicos en aire u otros gases, usualmente el coeficiente de Gladstone–

Dale del gas se considera constante, e igual a su valor a temperatura ambiente (Xiong y col., 2015). Esto indica que la composición del gas es independiente del incremento de la temperatura, lo que podemos denominar como “química congelada”. Sin embargo, los procesos químicos como la disociación pueden influir en el coeficiente de Gladstone – Dale, el cual es mayor para el O₂ que para el O(³P) (por un factor de 1,06) y menor para el N₂ que para el N(⁴S) (por un factor de 0,79). De esta manera, para considerar el error introducido por esta simplificación en condiciones de temperatura del gas relativamente alta, la composición del gas se obtuvo mediante un modelo térmico simple. Dado que el grado de ionización es muy pequeño para las condiciones bajo estudio, las especies atómicas N(⁴S), O(³P) y la molécula de NO, son producidas principalmente por colisiones entre especies pesadas, con lo que sus densidades numéricas son determinadas por sus constantes de equilibrio a la temperatura del gas (Prevosto y col., 2015; Benilov & Naidis, 2003),

$$\frac{[N][O]}{[NO]} = 9,2 \times 10^{30} T_g^{1/2} \left[1 - \exp\left(-\frac{2669}{T_g}\right) \right] \times \exp\left(-\frac{75429}{T_g}\right), \quad (6.16)$$

$$\frac{[N][N]}{[N_2]} = 3,6 \times 10^{31} T_g^{1/2} \left[1 - \exp\left(-\frac{3365}{T_g}\right) \right] \times \exp\left(-\frac{113724}{T_g}\right), \quad (6.17)$$

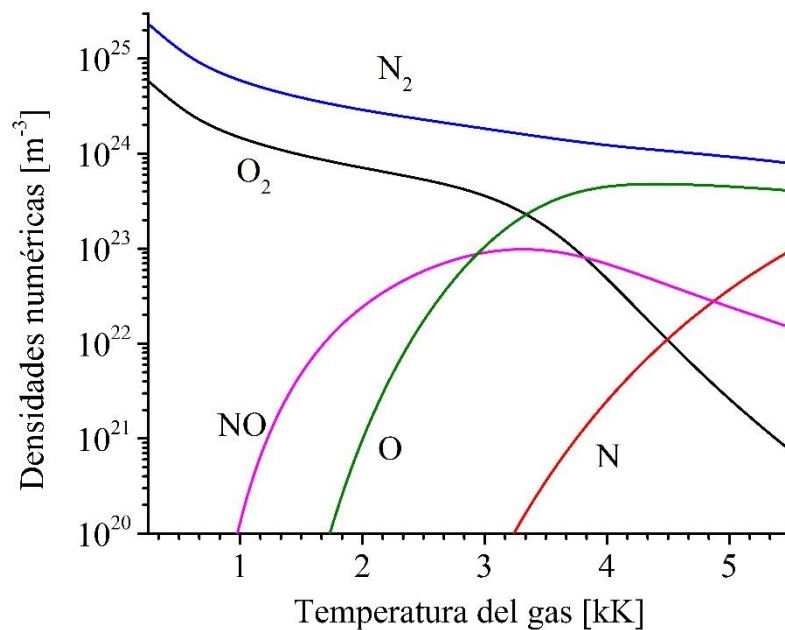
$$\frac{[O][O]}{[O_2]} = 4,5 \times 10^{31} T_g^{1/2} \left[1 - \exp\left(-\frac{2321}{T_g}\right) \right] \times \exp\left(-\frac{17407}{T_g}\right). \quad (6.18)$$

La densidad numérica de la especie dominante N₂ se determinó de acuerdo a la aproximación del gas ideal para $p = 1$ atm., mientras que la densidad numérica de moléculas de O₂ se determinó de acuerdo a la conservación de los átomos (N₂:O₂ ≡ 4:1); con lo que el sistema de ecuaciones se encuentra cerrado. Cabe señalar que el desequilibrio vibracional facilita la disociación térmica del nitrógeno (Macheret & Rich, 1993). Sin embargo, como únicamente resulta esperable un marcado desequilibrio vibracional de las moléculas de nitrógeno para valores bajos de temperatura del gas –es decir, para corrientes de descarga típicamente < 10 mA en descargas en aire (Machala y col., 2004) en las que el ritmo de disociación térmica del nitrógeno es muy pequeño–; no se esperan errores apreciables en la composición del gas

calculada. Con la composición química del gas obtenida, como puede observarse en la Figura 6.9, el índice de refracción del gas se determinó de acuerdo a la relación de Gladstone–Dale (5.7) bajo la aproximación del gas ideal (Settles, 2001; Vasil'ev, 1971). La temperatura ambiente (referencia) medida fue $T_r = 290$ K. Las refractividades ópticas para N_2 , O_2 y NO se consideraron de acuerdo con (Vasil'ev, 1971) para $\lambda = 589,3$ nm; mientras que, para las especies atómicas $N(^4S)$ y $O(^3P)$, se tomaron de (Alpher & White, 1959) para $\lambda = 544,63$ nm.

Figura 6.9

Composición de equilibrio del gas

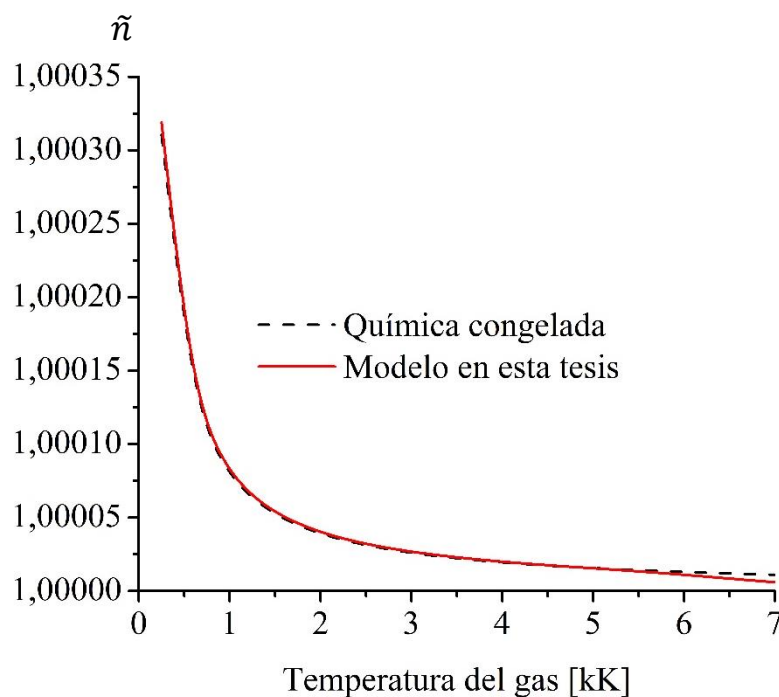


En la Figura 6.10 se presenta el índice de refracción del gas para la química congelada y para la composición de equilibrio calculada. Se observa que la simplificación de emplear un coeficiente de Gladstone–Dale a temperatura ambiente para el cálculo del índice de refracción, se justifica cuando la temperatura del gas alcanza valores hasta ~ 5000 K. Esta estimación es consistente con resultados experimentales de interferometría óptica en aire a alta temperatura (Alpher & White, 1959). Es importante mencionar que, en condiciones de desequilibrio, y particularmente para bajas temperaturas del gas ($T_g < 3000$ – 4000 K), es esperable cierta subestimación en las densidades de equilibrio que se muestran en la Figura 6.9, dado que los

átomos también se producen por procesos de disociación por impacto electrónico y la densidad de NO también se ve afectada por colisiones con partículas excitadas electrónicamente también producidas por impacto electrónico. Sin embargo, en plasmas débilmente ionizados en aire a presión atmosférica y otros gases moleculares, la energía media de los electrones no es demasiado elevada y la composición del gas en desequilibrio es cercana a la del equilibrio (Benilov & Naidis, 2003). En cualquier caso, a temperaturas de gas relativamente bajas, las densidades de las especies neutras del aire distintas de las moléculas de O₂ y N₂ pueden ignorarse, y el error resultante al evaluar el índice de refracción del aire es insignificante.

Figura 6.10

Índice de refracción del gas para la química congelada y para la composición de equilibrio

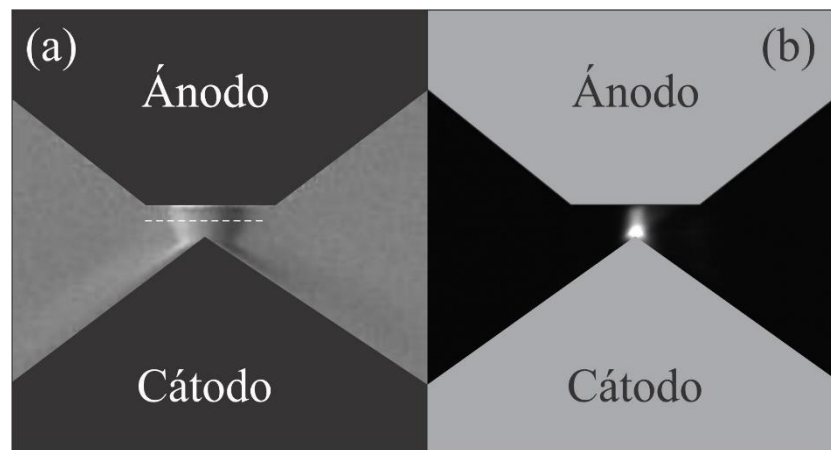


La Figura 6.11(a) presenta el promedio temporal del patrón de contraste de la imagen de la descarga híbrida con un tiempo de exposición de 1/10 s. Mientras que la Figura 6.11(b) muestra la correspondiente imagen en el visible de la descarga. La resolución y escala espacial en ambas imágenes son iguales. La estructura de emisión visible de la descarga resulta semejante a la de una descarga glow de baja presión, sugiriendo que la distribución del campo

eléctrico en la descarga es similar. Comparando el patrón de iluminación de la descarga y la imagen schlieren, es evidente que la región emisora de la descarga es mucho más estrecha que la correspondiente a la imagen schlieren, debido a la contracción del canal de plasma en la descarga.

Figura 6.11

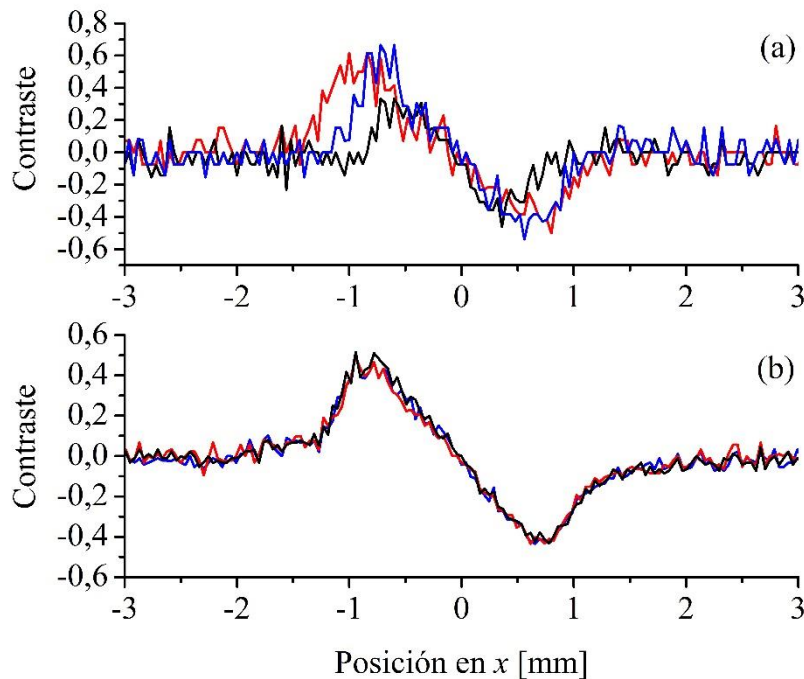
Imagen schlieren (a) y en el visible (b), de la descarga híbrida pulsada



La Figura 6.12 presenta los perfiles radiales de contraste medidos a lo largo de la línea indicada en la Figura 6.11. La Figura 6.12(a) muestra tres mediciones consecutivas adquiridas con un tiempo de exposición de $1/2000$ s y la Figura 6.12(b) muestra tres mediciones consecutivas tomadas con un tiempo de exposición de $1/10$ s. Existen diferencias significativas entre los perfiles de contraste en la zona de la descarga cuando se emplea un tiempo de exposición corto, dado que estas son enmascaradas por la integración temporal cuando se emplea un tiempo de exposición largo. Estas diferencias se atribuyen principalmente a fluctuaciones en la temperatura del gas, causadas por la forma de onda de la corriente (con un periodo de $1/100$ s). Notar que también hay un cierto nivel de fluctuaciones (ruido) en el fondo de la señal, que no se encuentra asociado con la descarga misma. A pesar de la presencia de cierto nivel de ruido, los perfiles de contraste medidos que se muestran en la Figura 6.12 demuestran que la descarga en configuración punta–plano estudiado es espacialmente estable y bastante simétrica.

Figura 6.12

Perfiles de contraste de varias mediciones consecutivas para tiempos de exposición de (a) 1/2000 s y, (b) 1/10 s.

**6.4.2. Efecto de las fluctuaciones de temperatura en mediciones refractivas**

Las fluctuaciones en el plasma son una característica importante de las descargas gaseosas (Levitan, 1996), las cuales pueden influir en el cálculo de las propiedades del plasma, introduciendo errores en los datos experimentales si las mediciones se realizan en escalas de tiempo mayores que las de las propias fluctuaciones. Los errores introducidos en escenarios de fluctuación del plasma han sido abordados previamente en descargas térmicas (arcos) para mediciones por espectroscopía de emisión (Chien & Benenson, 1980; Pardo y col., 1999) y sondeo electrostático (Crawford, 1963; Prevosto y col., 2013); pero no en diagnósticas schlieren.

En un escenario oscilante, el índice de refracción promedio del gas ($\langle \tilde{n} \rangle$), no se relaciona fácilmente con el índice de refracción a la temperatura media del gas $\tilde{n}(\langle T_g \rangle)$. Si se considera

que la temperatura del gas presenta fluctuaciones, el índice de refracción del gas puede expresarse como,

$$\langle \tilde{n} \rangle + \tilde{n}' = \tilde{n}(\langle T_g \rangle + T_g'), \quad (6.19)$$

donde los valores primados indican la componente fluctuante (con promedio temporal nulo). La ecuación (6.19) puede expandirse en serie de potencias en torno al valor medio de la temperatura del gas, con lo cual,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{n} \rangle + \tilde{n}' = n(\langle T_g \rangle) + \left(\frac{d\tilde{n}}{dT_g} \right)_{\langle T_g \rangle} T_g' + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\tilde{n}}{dT_g^2} \right)_{\langle T_g \rangle} T_g'^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3\tilde{n}}{dT_g^3} \right)_{\langle T_g \rangle} T_g'^3 \\ + \frac{1}{24} \left(\frac{d^4\tilde{n}}{dT_g^4} \right)_{\langle T_g \rangle} T_g'^4 + \dots, \end{aligned} \quad (6.20)$$

donde todas las derivadas son evaluadas respecto del valor medio de la temperatura del gas.

Tomando el promedio temporal de la anterior,

$$\langle \tilde{n} \rangle = \tilde{n}(\langle T_g \rangle) + \sum_m \frac{1}{m!} \left(\frac{d^m \tilde{n}}{dT_g^m} \right)_{\langle T_g \rangle} \langle T_g'^m \rangle, \quad (6.21)$$

siendo por definición $\langle T_g' \rangle = 0$. Como se observa, existe un término adicional en el índice de refracción, relacionado con la presencia de fluctuaciones en la temperatura del gas, donde la cantidad que representa a la varianza de la temperatura, $\sigma^2 = \langle T_g'^2 \rangle$, y la temperatura media del gas $\langle T_g \rangle$; son las únicas magnitudes que pueden determinarse experimentalmente. Cada una de las derivadas en la ecuación anterior pueden evaluarse empleando la relación de Gladstone-Dale (esto es aceptable para $T_g \lesssim 5000 \text{ K}$),

$$\tilde{n} = (\tilde{n} - 1)_r \frac{T_r}{T_g} + 1, \quad (6.22)$$

donde $(\tilde{n} - 1)_r$ es el valor de referencia a la temperatura T_r y una presión de 1 atmósfera; obteniendo:

$$\left(\frac{d^m \tilde{n}}{dT_g^m} \right)_{\langle T_g \rangle} = m! \frac{(\tilde{n} - 1)_r T_r}{\langle T_g \rangle^{m+1}} \quad m = 2, 4, 6, \dots \quad (6.23)$$

Los términos $\langle T_g'^m \rangle$ con $m > 2$ en (6.23) no pueden ser relacionados con la varianza de la temperatura $\langle T_g'^2 \rangle$ y tampoco son accesibles experimentalmente. Sin embargo, bajo las condiciones analizadas resulta razonable suponer que T_g' sigue una fluctuación senoidal; con esta suposición: $\langle T_g'^4 \rangle = 1,5 \langle T_g'^2 \rangle^2$, $\langle T_g'^6 \rangle = 2,5 \langle T_g'^2 \rangle^3$, $\langle T_g'^8 \rangle = 4,37 \langle T_g'^2 \rangle^4$, etc (Demetriades, 1964; Chien y Benenson, 1980). La ecuación (6.21) puede entonces reescribirse como:

$$\langle \tilde{n} \rangle = \tilde{n}(\langle T_g \rangle) + \frac{(\tilde{n} - 1)_r T_r}{\langle T_g \rangle} \left[\chi + \frac{3}{2} \chi^2 + \frac{5}{2} \chi^3 + \frac{35}{8} \chi^4 + \frac{63}{8} \chi^5 + \dots \right], \quad (6.24)$$

donde $\chi \equiv (\sigma / \langle T_g \rangle)^2$; en términos de las variables accesibles experimentalmente: $\langle T_g \rangle$ y su varianza $\langle T_g'^2 \rangle$. Notar que el índice de refracción promedio del gas (medido) puede identificarse con $\langle \tilde{n} \rangle$ en el análisis de fluctuación anterior, pero la “verdadera” temperatura promedio del gas $\langle T \rangle$ debe calcularse utilizando el índice de refracción del gas a la temperatura promedio $n(\langle T \rangle)$; siendo ambos idénticos únicamente en escenarios no fluctuantes. Del análisis anterior se desprende entonces que los datos experimentales deben ser corregidos, restando de $\langle n \rangle$ el segundo término del lado derecho de (6.24).

6.4.3. Análisis de los resultados experimentales

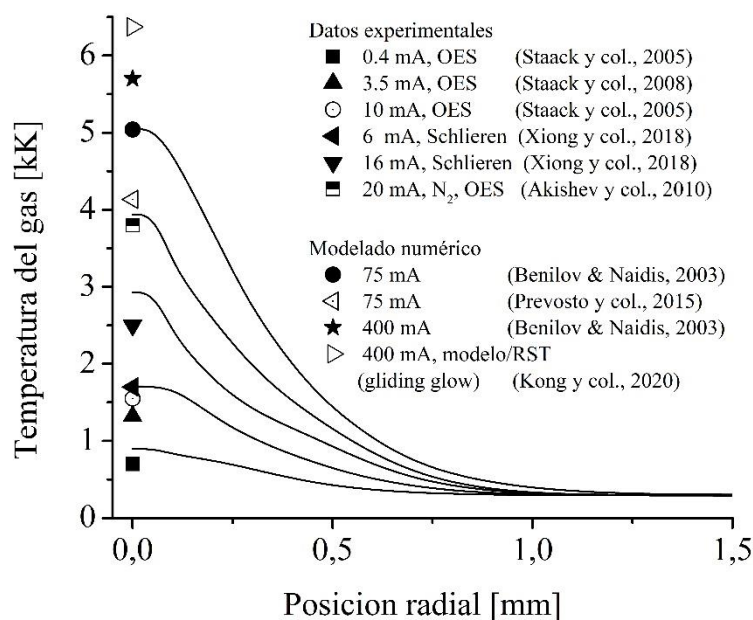
A los fines de determinar los valores de $\langle T_g \rangle$ y su correspondiente varianza $\langle T_g'^2 \rangle$, se obtuvieron una secuencia de ~ 100 perfiles radiales de temperatura de sus correspondientes perfiles de contraste; empleando un tiempo de exposición de 1/2000 s. Dado que el tiempo de exposición empleado es mucho menor que el tiempo de las fluctuaciones de la descarga (1/100 s), los perfiles de temperatura del gas obtenidos corresponden a una fase casi constante de la corriente de descarga; es decir, casi sin fluctuaciones de temperatura. Para contabilizar las pequeñas asimetrías en los patrones de contraste medidos, los datos obtenidos para $x < 0$ se

reflejan en el punto de origen y se promedian con los datos para $x > 0$, para luego ser suavizados empleando un promedio móvil (de orden 10) para disminuir el nivel de ruido. La inversión de Abel (6.5) se realizó sobre una curva polinómica de orden superior (como mínimo de orden 15) que se ajustó a este perfil para reducir al mínimo los errores.

La Figura 6.13 muestra una selección de perfiles radiales instantáneos de temperatura del gas junto con varios datos experimentales relevantes disponibles en la literatura.

Figura 6.13

Perfiles seleccionados de temperatura del gas en la descarga obtenidos de datos instantáneos y datos experimentales disponibles



Debido a que resulta inevitable la presencia de errores en el cálculo de la temperatura del gas si no se cumple la suposición de simetría del contraste (particularmente en condiciones de asimetría severa), los perfiles instantáneos de la temperatura del gas obtenidos no siempre aparecen con forma de campana como se muestra en la Figura 6.13. Sin embargo, el perfil de la temperatura del gas promediado en el tiempo, calculado al considerar ~ 100 perfiles radiales (Ver Figura 6.14), presenta una forma de campana bien definida. También se observa, que los

valores axiales de los perfiles de temperatura del gas derivados que se muestran en la Figura 6.13 abarcan un amplio rango de ~ 1000 a 5000 K, lo que sugiere que la temperatura instantánea del gas sigue aproximadamente la evolución de la corriente de descarga. Esto es esperable dado que la escala temporal de la descarga es mucho mayor que el tiempo de residencia de las partículas del gas en la columna de la descarga. Para evaluar este punto, consideremos que la escala temporal para las pérdidas difusivas de las partículas del gas desde la columna de la descarga con radio R es $\tau_{\text{dif}} \equiv \Lambda_D^2/D$. Teniendo en cuenta que el coeficiente de difusión de las partículas neutras es proporcional a $T_g^{3/2}/p$ y que la longitud característica de difusión del volumen cilíndrico es $\Lambda_D \equiv R/2,4$; tendremos que $D \sim 1 \times 10^{-4}$ m²/s para las moléculas de aire con $T_g = 1000$ K y $R \sim 0,5$ mm. Bajo estas condiciones, $\tau_{\text{dif}} \leq 0,4$ ms, que es mucho menor que el periodo de la descarga (10 ms).

Es importante destacar que los valores de temperatura hallados, y que se muestran en la Figura 6.13, presentan buen arreglo con los valores reportados en la literatura para descargas en desequilibrio térmico a presión atmosférica (Staack y col, 2005; Staack y col., 2008; Benilov & Naidis, 2003; Prevosto y col., 2015; Xiong y col., 2018; Akishev y col., 2010; Kong y col., 2020). Los datos incluyen valores experimentales y numéricos de temperatura del gas en la columna positiva de varias descargas bajo diferentes configuraciones: con y sin tubos, con y sin flujos de gas, y con diferentes gaps; abarcando desde descargas micro-glow hasta descargas híbridas. Los perfiles de bajas temperaturas ($T_g = 700$ – 1500 K) son consistentes con los valores hallados por espectroscopía de emisión en una descarga micro-glow con corrientes de $0,4$ – 10 mA (Staack y col., 2005; Machala y col., 2007; Staack y col., 2008), mientras que, los perfiles de temperatura con valores intermedios ($T_g = 1700$ – 2500 K), son consistentes con mediciones schlieren realizadas recientemente en una descarga micro-glow en aire y configuración punta-punta, con un gap de 2 mm y una corriente de descarga entre 6 – 16 mA (Xiong y col., 2018). Solo se comparan valores de temperatura axiales, debido a que en las descargas estabilizadas

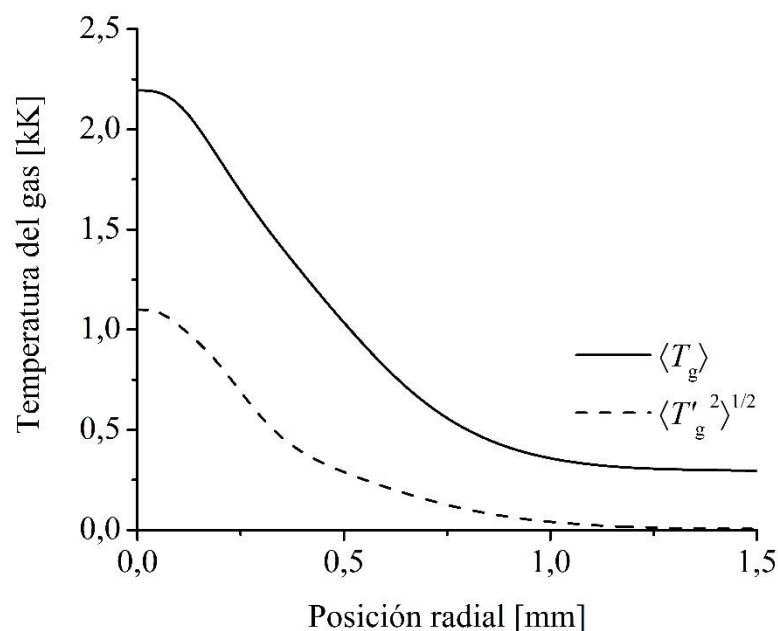
por convección el campo de temperaturas en la región externa es sensible al gap (Naidis, 2007). Los datos experimentales disponibles en descargas glow a presión atmosférica y régimen intermedio de corriente (descargas híbridas) en aire es escasa. El estado térmico de una descarga glow AC constreñida con régimen intermedio de corriente (400 mA) y un flujo de aire atmosférico aplicado (descarga conocida como gliding-glow) fue investigado por Kong y col. (2020), combinando termometría Rayleigh y simulaciones numéricas. Los resultados indican una elevada temperatura del gas ($T_g = 6373$ K) en la fase inicial de la descarga. En vista de lo anterior, resulta conveniente comparar los presentes resultados con datos obtenidos por espectroscopía de emisión en una descarga glow constreñida a presión atmosférica, empleando una configuración de electrodos punta-plano en nitrógeno (Akishev y col., 2010). Bajo aquellas condiciones se obtuvo una temperatura $T_g = 3800$ K para una corriente de 20 mA sin flujo de gas. Cabe señalar que la temperatura del aire suele ser varios cientos de Kelvin más caliente que el nitrógeno; probablemente debido al oxígeno, que facilita aún más la transferencia de energía a los neutros, y aumenta la temperatura del gas (Staack y col., 2008). Los valores encontrados de temperatura del gas también muestran buen arreglo con simulaciones de descargas de corriente intermedia en aire a presión atmosférica (Benilov & Naidis, 2003; Prevosto y col., 2015). Por ejemplo, Benilov & Naidis (2003) obtuvieron una temperatura axial del gas de 5000 K para una descarga de 75 mA en un tubo de 1 mm de radio. Debido a que la conducción térmica es el principal mecanismo de transferencia de calor en el núcleo central de la descarga (independientemente del método de estabilización), mientras que la convección domina en la región exterior (Naidis, 2007); solo resulta posible una comparación directa entre los valores axiales obtenidos y los datos numéricos publicados (Benilov & Naidis, 2003).

Los valores de alta temperatura del gas que se muestran en la Figura 6.13 también explican los cambios en el mecanismo de ionización dominante: desde la ionización por impacto electrónico a bajas corrientes, hasta la ionización asociativa por colisiones atómicas

($O(^3P) + N(^4S, ^2D, ^2P) \rightarrow NO^+ + e$) a altas corrientes; que conlleva a una pendiente negativa en la característica voltaje–corriente de la descarga (ver Figura 6.2(b)) (Benilov & Naidis, 2003; Prevosto y col., 2015). Si bien la caída de voltaje medida sugiere que el régimen estudiado sigue siendo una descarga glow sostenida por emisión secundaria, por otro lado, los valores de alta temperatura del gas inferidos (así como la característica de voltaje–corriente negativa) sugieren que la reproducción de carga en el gas no la proporciona la ionización por impacto de electrones (como en las descargas glow), sino por ionización térmica, como en los arcos. Estas características indican que el régimen estudiado puede considerarse como una descarga híbrida, dado que comparte propiedades típicas de las descargas térmicas tipo arco y las descargas glow difusas.

Figura 6.14

“Verdadero” valor de la temperatura media del gas y su correspondiente desvío estándar obtenidos del análisis de datos instantáneos



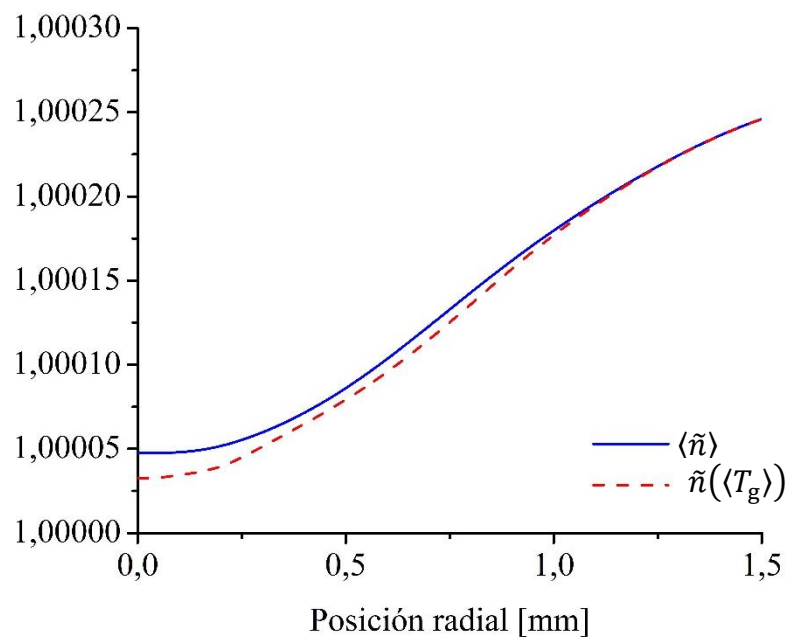
La Figura 6.14 presenta el “verdadero” promedio temporal de la temperatura del gas y su correspondiente variación estándar, obtenidas de ~100 mediciones instantáneas. En el eje de

la descarga se observan grandes fluctuaciones, de alrededor del 50%, en la temperatura promedio del gas.

La Figura 6.15 muestra el perfil del índice de refracción del gas medido $\langle \tilde{n} \rangle$ obtenido de los datos promediados junto con el perfil correspondiente $\tilde{n}(\langle T_g \rangle)$ calculado según (6.24), para la temperatura media del gas $\langle T_g \rangle$ y su varianza $\langle T_g'^2 \rangle$, determinados a partir de los datos instantáneos.

Figura 6.15

Índice de refracción medio del gas y el correspondiente a la temperatura media del gas

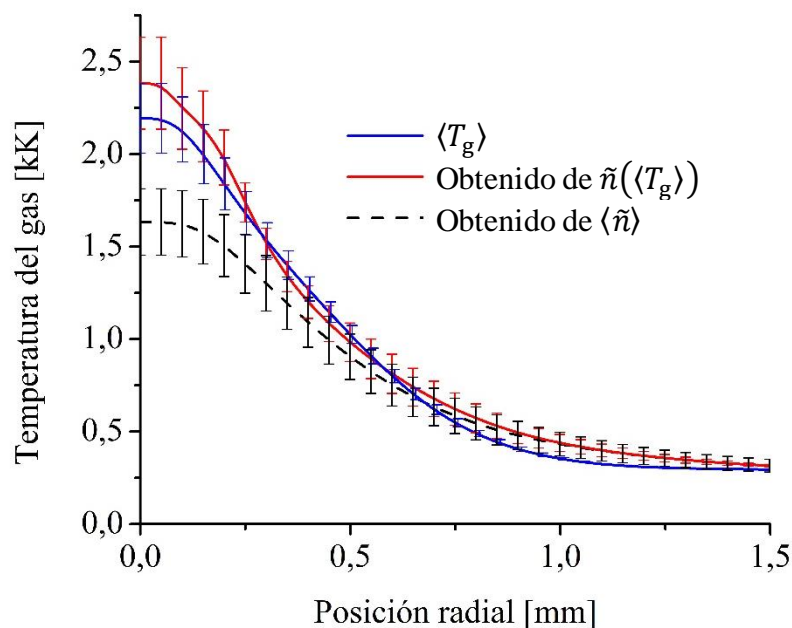


Para esto, se consideró una expansión de orden 10 en T_g' en el segundo término del lado derecho de (6.24). Una apreciable desviación entre ambos perfiles se aprecia en la proximidad del eje de la descarga. Este comportamiento es consistente con las grandes fluctuaciones de la temperatura del gas en esa región. Los correspondientes perfiles de temperatura del gas se presentan en la Figura 6.16. Las barras de error se asocian principalmente con fluctuaciones del fondo durante las mediciones, las cuales también afectan el proceso de calibración. Por propósitos comparativos, también se muestra el perfil de $\langle T_g \rangle$ y su correspondiente error

estándar. Puede observarse que el promedio temporal modifica sustancialmente el índice de refracción del gas $\langle \tilde{n} \rangle$, produciendo importantes errores (hasta un 30%) en la determinación del perfil del valor medio de la temperatura del gas. Mas allá de la incerteza en la dependencia de T'_g con el tiempo, que afecta el cálculo de $\tilde{n}(\langle T_g \rangle)$, la correspondencia entre $\langle T_g \rangle$ y la temperatura del gas calculada de $\tilde{n}(\langle T_g \rangle)$ es buena. En cuanto a la validez de la simplificación de fijar el coeficiente de Gladstone–Dale del aire en su correspondiente valor a temperatura ambiente, los resultados muestran que no es lo suficientemente precisa para estudiar descargas no-térmicas con corrientes de descarga mayores a ~ 75 mA. En las condiciones consideradas, solo se produjeron ligeras correcciones para las corrientes de descarga más altas.

Figura 6.16

Perfiles de la temperatura media del gas obtenido del índice de refracción medio del gas $\langle \tilde{n} \rangle$, y el correspondiente a la temperatura media del gas $\tilde{n}(\langle T_g \rangle)$. Por propósitos comparativos se muestra también la “verdadera” temperatura media del gas $\langle T_g \rangle$



Los resultados experimentales obtenidos dieron origen a dos publicaciones: Chamorro, J., Prevosto, L., Cejas, E., Fischfeld, G., Kelly, H., & Mancinelli, B. (2017). Ambient Species

Density and Gas Temperature Radial Profiles Derived from a Schlieren Technique in a Low-Frequency Non-thermal Oxygen Plasma Jet. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 38(1), 45-61 (DOI: 10.1007/s11090-017-9842-6); y Cejas, E., Chamorro, J., Prevosto, L. (En prensa) Quantitative schlieren diagnostics applied to a millisecond pulsed-DC hybrid discharge in atmospheric pressure air. *Plasma Chem. Plasma Process.* (DOI: 10.1007/s11090-022-10233-7).

CAPÍTULO 7

MODELO DE FLUIDO EXTENDIDO DE UNA LÁMINA CATÓDICA EN ALTA PRESIÓN

Se presenta un modelo de fluido extendido de la lámina catódica de una descarga tipo glow a presión atmosférica con cátodo frío. El modelo extendido considera los efectos de la ionización no-local y de la temperatura del cátodo sobre las características de la lámina. Se presentan resultados en un amplio rango de densidad de corriente $j = 1\text{--}100 \text{ A/cm}^2$; abarcando desde la descarga glow normal, pasando por la descarga glow anormal, hasta las primeras etapas de la transición al arco. Se infieren las condiciones críticas que determinan la transición glow-arco bajo las condiciones estudiadas. El modelo propuesto se valida comparando los resultados numéricos obtenidos con datos experimentales disponibles.

7.1. Inestabilidades en la lámina catódica

Como fuera discutido en el Capítulo 2, no existe actualmente un criterio unificado acerca del origen de la inestabilidad glow-arco. Sin embargo, resulta conocido (Raizer, 1991; Staack y col., 2009; Akishev y col., 2014; Kunhardt, 2000) que los procesos resultantes de una inestabilidad catódica pueden producir la transición entre el mecanismo de emisión secundaria (que sostiene las descargas glow –aún a presión atmosférica–) y la emisión por campo (que sostiene los arcos en cátodos fríos), produciendo un incremento de la densidad de corriente y concentración de electrones; y conducir finalmente a una inestabilidad térmica y consecuentemente a la filamentación y termalización de la descarga. Con cátodos refractarios (o termoiónicos) esta transición es más o menos suave; por el contrario, con cátodos de bajo punto de fusión (o fríos) la descarga glow abruptamente se transforma en un arco y un spot

caliente aparece instantáneamente (Raizer, 1991). La corriente mínima I_{\min} necesaria para la formación de un spot caliente en el cátodo depende de material del cátodo, y varía dentro de los límites de 0,5–0,7A –por ejemplo, $I_{\min} \sim 0,7A$ y 0,5A para W (Benilov, 2008) y Cu (Keasev, 1968), respectivamente–. Las densidades de corriente en los spots calientes de arcos varían entre 10^4 – 10^8 A/cm² (o incluso mayores) para cátodos de Cu, y 10^4 – 10^6 A/cm² para W (Raizer, 1991). Experimentos (Akishev y col., 2014) también revelaron que la corriente crítica ($\sim 0,1$ – $0,3$ A) correspondiente a la formación del spot en la fase previa al arco (que no es un spot caliente) en un cátodo de Cu es más baja en comparación con I_{\min} para spots calientes, y que no se encontraron líneas espectrales del material del cátodo en la descarga; es decir, que el spot de la fase previa del arco es frío, y la fusión local del cátodo está ausente. Los resultados indicaron que la transición glow–arco puede ser dividida en cuatro etapas, caracterizadas por diferentes regímenes de la lámina catódica: I el régimen glow; II el régimen glow anormal; III el régimen previo al arco (o régimen híbrido) y IV la fase del arco con la formación de un spot caliente.

7.2. Consideraciones generales del modelo

Resulta bien conocido que en las descargas glow de baja presión los electrones en la región de la lámina catódica (usualmente con longitudes sub–cm) no están en equilibrio con el campo eléctrico local (Raizer, 1991). Cuando la presión del gas se eleva hasta el nivel atmosférico o similar, el incremento de la frecuencia de colisiones electrón–neutro reduce significativamente el espesor de la lámina catódica hasta 10–100 μm . Sobre esta estrecha longitud, es poco probable que los electrones secundarios emitidos desde el cátodo puedan ganar suficiente energía para alcanzar el equilibrio con el campo eléctrico local. Por lo tanto, los modelos de fluido usados típicamente para modelar descargas no–térmicas a presión atmosférica, basados en la aproximación del campo eléctrico local, son en principio inadecuados para modelar la lámina catódica. Notar que un modelado preciso requiere de una predicción realista tanto de la densidad, como de la energía de los electrones, que decisivamente

influyen en la generación de iones dentro de la lámina catódica. Una manera de considerar (parcialmente) los efectos no-locales dentro de la lámina catódica sin recurrir a enfoques estadísticos, es incorporar el transporte no-local de electrones a través del empleo de modelos de fluido extendidos, para los cuales los coeficientes de transporte de los electrones al igual que los coeficientes de excitación se determinan como funciones de la energía de los electrones en lugar del campo local (Rafatov y col., 2012). Un análisis reciente (Eylenceoğlu y col., 2015) revela que este enfoque –que fuera sugerido por Boeuf & Pitchford (1995)–, resulta apropiado para modelar la región catódica en una descarga tipo glow.

Se desarrolló un modelo de fluido extendido de la lámina catódica en una descarga en aire a presión atmosférica con un cátodo plano de cobre. Si la densidad de corriente es lo suficientemente baja (es decir, muy por debajo de la necesaria para formar un spot caliente de arco en Cu), la corriente se concentra en un solo spot causando una erosión insignificante de la superficie del cátodo, y esencialmente no se introduce material de electrodo (metal vaporizado) en la descarga. La temperatura del gas se supone en $T_g = 700$ K, es decir, cercana a la del spot del cátodo. La temperatura en spots de corriente en Cu (que no son spots calientes de arcos) en descargas a presiones moderadas y altas, típicamente no supera los 700 K (Akishev y col., 2014). El modelo además considera que la lámina catódica es plana y unidimensional. Si la corriente de descarga no es demasiado baja, a presiones moderadas y altas, el spot en el cátodo tiene dimensiones lineales que son grandes en comparación con el espesor de la lámina (Raizer, 1991).

7.3. Ecuaciones del modelo

Bajo las consideraciones realizadas, el campo eléctrico en la región $x = d$, siendo d el espesor de la lámina y x la distancia medida desde el cátodo, resulta sustancialmente menor que en el cátodo: $E(d) \ll E(0) \equiv E_C$, pudiendo aproximarse $E(d) \approx 0$ en el borde de la lámina. Puede

suponerse además que el campo eléctrico en la lámina catódica disminuye linealmente con la distancia x , (An y col., 1977; Raizer, 1991; Spasojević y col., 2012; Go & Venkatraman, 2014).

$$E(x) = E_C \left(1 - \frac{x}{d}\right), \quad (7.1)$$

siendo E_C el valor del campo eléctrico en el cátodo. La suposición realizada no resulta crítica para el modelo propuesto, particularmente cerca del borde de la lámina catódica, debido a que la energía de los electrones en esta región se encuentra desacoplada del valor del campo eléctrico local. Tanto E_C como d , dependen del tipo y densidad del gas, y del mecanismo de emisión de electrones en la superficie del cátodo. De acuerdo con la ecuación de Poisson, la densidad numérica espacial de carga positiva n_+ se mantiene constante dentro de la lámina catódica para la distribución de campo eléctrico dada en (7.1). Se sigue entonces que (Boyle & Haworth, 1956),

$$\frac{E_C}{d} = \frac{e}{\epsilon_0} n_+ = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{j_+(0)}{v_+(0)} \right), \quad (7.2)$$

siendo $j_+(0)$ y $v_+(0)$ la densidad de corriente iónica y la velocidad iónica de deriva en la superficie del cátodo (e es el módulo de la carga del electrón y ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío). La densidad numérica de electrones en la ecuación de Poisson es despreciablemente pequeña debido a la alta movilidad de estos (Raizer, 1991). Respecto de los iones, solo se consideraron dos especies de iones en el modelo, N_2^+ y O_2^+ . Además, no se consideran otras reacciones que no sean la ionización por impacto directo de electrones en las moléculas de aire. En condiciones de alto campo eléctrico, la velocidad de deriva iónica no solo depende de la temperatura del gas T_g , sino también del campo reducido local (Viehland & Mason, 1995).

Para incluir el efecto de la emisión electrónica desde el cátodo por efecto campo a altas densidades de corriente, la densidad de corriente iónica en el cátodo se consideró de acuerdo con

$$j_+(0) = \frac{j - j_{FN}}{1 + \gamma}, \quad (7.3)$$

donde j es la densidad de corriente total; γ , el coeficiente de emisión secundaria (= 0,005 para iones en aire y un cátodo de cobre oxidado (Raizer, 1991) y j_{FN} la densidad de corriente por efecto campo de acuerdo con la ecuación de Fowler–Nordheim,

$$j_{FN} = \frac{A_{FN} \beta^2 E_C^2}{\varphi t^2(y)} \exp\left(-\frac{B_{FN} \varphi^{3/2} v(y)}{\beta E_C}\right), \quad (7.4)$$

siendo A_{FN} (= $6,4 \times 10^{-6}$) y B_{FN} (= $6,85 \times 10^7$) constantes; φ es la función de trabajo del cátodo (2 eV para un cátodo oxidado de cobre (Raizer, 1991)); y β es el factor de intensificación del campo, dependiente de la geometría detallada de la superficie del cátodo (Raizer, 1991). Se consideró que $\beta = 15$ (Fowler & Nordheim, 1928). $t^2(y)$ y $v(y)$ son funciones de corrección (Burgess y col., 1953) donde la variable y depende de β y φ , según

$$y = 3,79 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{\beta E_C}}{\varphi}, \quad (7.5)$$

con lo que, las funciones $t^2(y)$ y $v(y)$ pueden aproximarse de acuerdo con (Go & Venkatraman, 2014)

$$t^2(y) \approx 1,1 \quad (7.6)$$

$$v(y) \approx 0,95 - y^2.$$

Para contabilizar los efectos no–locales en la lámina catódica (Kudryavtsev y col., 2008) se resolvió la ecuación de energía de los electrones,

$$\frac{d}{dx} \varepsilon = E - (\varepsilon - EI) \alpha - \sum_k \Delta \varepsilon_k \delta_k, \quad (7.7)$$

donde ε es la energía media de los electrones (en eV). El segundo término en el lado derecho de (7.7) describe la energía electrónica consumida en los procesos de ionización y termalización de los electrones generados, donde EI es la energía de ionización por evento de ionización (= 15,6 eV para N_2 y 12,1 eV para O_2). El último término contabiliza la energía de los electrones transferida a las moléculas en la reacción de excitación de alto umbral k , considerando energías

$\Delta\varepsilon_k \geq 9,97$ eV. La inclusión de reacciones de excitación con umbrales de baja energía no afecta significativamente la energía de los electrones bajo las condiciones de alto campo considerada. El coeficiente de ionización de Townsend α y los coeficientes de excitación δ_k se determinaron como función de la energía de los electrones para la mezcla N_2 –20% O_2 , resolviendo la ecuación de Boltzmann de los electrones con la ayuda del código BOLSIG+ (Hagelaar & Pitchford, 2005). Las correspondientes secciones eficaces se tomaron de bases de datos disponibles (“SIGLO”, 2013). Cuando se resolvió (7.7) se consideró que los electrones son emitidos desde el cátodo con una energía cinética de aproximadamente 1 eV (Shi & Kong, 2003).

Bajo las condiciones consideradas los flujos difusivos son pequeños comparados con los de deriva y más aún puede despreciarse la recombinación volumétrica de cargas. Las fuentes de carga en el gas están relacionadas únicamente con ionización y los flujos son puramente de deriva. En condiciones estacionarias podemos escribir (Raizer, 1991):

$$\frac{d}{dx}j_e = \alpha j_e, \quad (7.8)$$

donde j_e es la densidad de corriente transportada por electrones. Esta expresión puede resolverse sencillamente para obtener el crecimiento de la densidad de corriente electrónica a lo largo de la lámina catódica en términos del factor de multiplicación M ,

$$M \equiv \exp \int_0^d \alpha dx, \quad (7.9)$$

La corriente iónica que ingresa en la lámina desde el lado del plasma es pequeña y puede despreciarse, con lo cual la lámina puede considerarse como un sistema autónomo (Raizer, 1991). De este modo, (7.9) debe satisfacer la condición de auto-sostenimiento de la corriente:

$$M = \frac{j(1 + \gamma)}{j\gamma + j_{FN}}. \quad (7.10)$$

Notar que el sistema de ecuaciones (7.2)–(7.6) permite establecer una relación entre E_C , d , y $v_+(0)$, para un valor dado de la densidad de corriente total j . Para un gas con un solo tipo de ion, $v_+(0)$ depende solo de T_g y del campo reducido local (E_C/n , siendo n la densidad

numérica del gas). En tal caso, suponiendo un valor de E_C y sustituyéndolo en (2), se obtiene una estimación para d (notar que tanto $j_+(0)$ como $v_+(0)$ quedan completamente definidas por el valor de E_C). A continuación, sustituyendo $E(x)$ en (7.7), se calcula la distribución de $\varepsilon(x)$ a lo largo de la lámina catódica, de donde se obtiene a su vez $\alpha(x)$. Entonces, sustituyendo $\alpha(x)$ en el lado derecho de (7.9), que también es el lado derecho de (7.10), se obtiene el factor M por integración numérica. Comparando M con el valor del lado derecho de (7.10) se determina E_C para el valor dado de j a través de un proceso iterativo. Finalmente, de (7.1) la caída de voltaje a través de la lámina catódica para un dado valor de j puede obtenerse como:

$$V_C = \frac{E_C d}{2}. \quad (7.11)$$

Al considerarse múltiples iones, no puede obtenerse una relación explícita entre d y E_C , debido a que $v_+(0)$ no solo depende de T_g y E_C/n ; sino también de la composición iónica del gas en el cátodo, la cual es determinada por los procesos de ionización a lo largo de toda la lámina,

$$v_+(0) = \sum_i \chi_i v_{+,i}(0). \quad (7.12)$$

χ_i es la fracción molar del ion de la especie i en el cátodo, que viene definida como,

$$\chi_i \equiv \frac{n_{+,i}(0)}{n_+} = \frac{1}{n_+ v_{+,i}(0)} \int_0^d \alpha_i j_e dx, \quad (7.13)$$

siendo $n_{+,i}(0)$ y $v_{+,i}(0)$ la densidad numérica y velocidad de deriva del ion de la especie i en el cátodo, respectivamente; y α_i el correspondiente coeficiente de ionización. En este caso, además de suponer un valor inicial de E_C para una dada densidad de corriente total j , también se debe suponer el valor inicial de χ_i . El proceso anterior se repite, pero el valor de χ_i se vuelve a calcular a través de (7.16) en cada iteración. Sin embargo, el procedimiento de iteración tiene una rápida convergencia porque el valor de χ_i varía poco en comparación con E_C con el aumento en j , al menos en las condiciones consideradas en este modelo.

La velocidad de deriva para el ion de la especie i en la mezcla (aire), se determinó en función de la movilidad de la mezcla (Viehland & Mason, 1995),

$$\langle \mu \rangle_m = \left(\sum_j \frac{x_j}{\mu_j \langle T_{ef}^j \rangle_m} \right)^{-1} \quad (7.14)$$

$$\mu_j = \frac{3}{8} \frac{e k_B T_g}{p} \sqrt{\frac{\pi (M_j + m_i)}{2 M_j m_i k_B \langle T_{ef}^j \rangle_m} \frac{1}{\pi \Omega_{i,j}^{(1,1)} \langle T_{ef}^j \rangle_m}}, \quad (7.15)$$

donde M_j y m_i son las masas de la molécula neutra j y del ion i , respectivamente, y $\Omega_i^{(1,1)} \langle T_{ef}^j \rangle_m$ es la integral de transferencia de momento debido a colisiones en función de la temperatura efectiva del ion i con la especie j en la mezcla $\langle T_{ef}^j \rangle_m$. Se consideraron las siguientes interacciones ion–neutro: $N_2^+ - N_2$, $N_2^+ - O_2$, $O_2^+ - N_2$ y $O_2^+ - O_2$ para la mezcla $N_2 - 20\% O_2$. Los valores de la integral de transferencia de momento fueron obtenidos de datos tabulados (Levin & Wright, 2004) y extrapolados para rangos de alta energía de acuerdo con datos experimentales (Stebbins y col., 1963). La temperatura efectiva de ion i con la especie j en la mezcla viene dada por:

$$\langle T_{ef}^j \rangle_m = T_g + \frac{M_j}{3} \langle \mu \rangle_m^2 E_C^2 \left(\frac{m + \langle M \rangle_{mes}}{m + M_j} \right), \quad (7.16)$$

donde $\langle \mu \rangle_{mes}$ es la movilidad de los iones en la mezcla para T_g y E_C/n , y

$$\langle M \rangle_m = \frac{\sum_i \omega_i m_i}{\sum_i \omega_i}. \quad (7.17)$$

Los factores de peso ω_i se determinan de acuerdo con

$$\omega_i = \frac{x_i M_j}{(m + M_j)^2} \sqrt{\frac{8 k_B T_{ef}^i}{\pi m_i} \frac{p}{k_B T_g} \pi \Omega_{i,j}^{(1,1)} \langle T_{ef}^j \rangle_m}. \quad (7.18)$$

Todos los cálculos fueron realizados en el software Mathematica® (versión 10.4) de Wolfram Research y ejecutados en un ordenador portátil Acer Aspire VX5-591G con

procesador Intel® Core™ i7-7700HQ CPU @ 2,8 GHz y 16 Gb de memoria RAM, con arquitectura Intel® 64.

7.4. Resultados numéricos y discusión

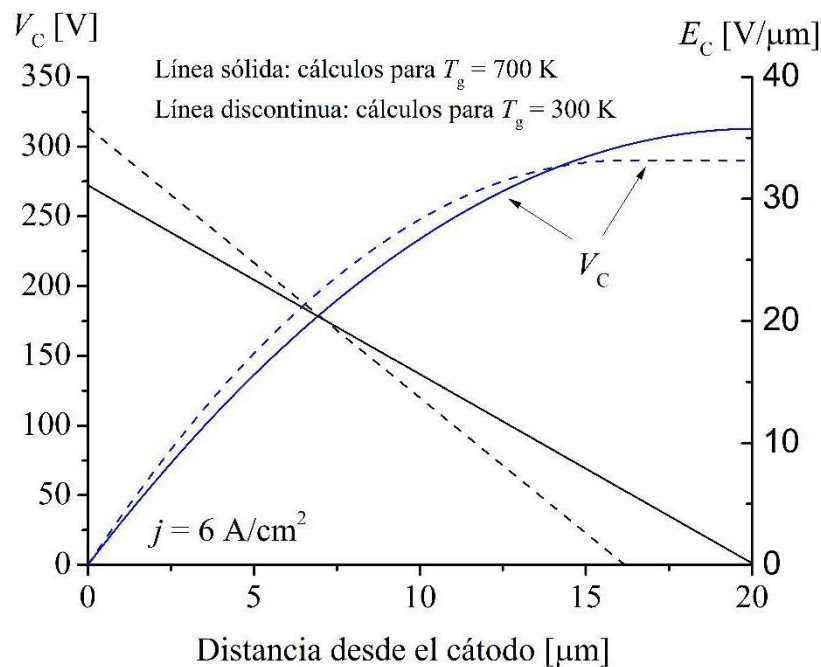
Descargas tipo glow en aire a presión atmosférica entre electrodos metálicos con cátodos de cobre, y en gaps entre 0–10 mm, han sido estudiadas en varios experimentos (Gambling, 1953; Gambling & Edels, 1954; Kunhardt, 2000; Mezei y col., 2001; Staack y col., 2005; Prevosto y col., 2015). La transición glow–arco se investigó en (Gambling, 1953) y (Gambling & Edels, 1954) para corrientes en el rango de 10 mA–1 A, determinándose que la transición en cátodos de cobre ocurre para corrientes > 200 mA. Datos de densidad de corriente en el cátodo solo se encuentran disponibles para regímenes tipo glow (~ 1 –100 mA). Para la descarga tipo arco con cátodos de cobre, densidades de corriente en el cátodo en el rango 10^4 – 10^8 A/cm² fueron reportados por diversos autores (Raizer, 1991; Beilis, 2019).

La Figura 7.1 y la Figura 7.2 presentan la distribución axial de los principales parámetros de la lámina catódica, calculados para una densidad de corriente de 6 A/cm². Los perfiles de voltaje y campo eléctrico se muestran en la Figura 7.3. Para evaluar la influencia de la temperatura del cátodo sobre los parámetros calculados, también se muestran los cálculos realizados para un spot catódico a temperatura ambiente ($T = 300$ K). Se observa que la temperatura del cátodo ejerce una influencia significativa sobre los principales parámetros de la lámina catódica (distribución de campo eléctrico, espesor y caída de voltaje). En particular, el modelo predice para una dada densidad de corriente total un incremento en el voltaje y espesor de la lámina catódica con el aumento de la temperatura del spot catódico. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en varias investigaciones (Revel, 2000; Bogaerts y col., 2000; Arkhipenko y col., 2008). El voltaje de la lámina catódica (~ 313 V) se encuentra en buen arreglo con los valores de voltaje inferidos a partir de mediciones en condiciones similares (Staack y col., 2005; Gambling, 1953; Gambling & Edels, 1954; Prevosto y col.,

2015). La caída de voltaje en la lámina catódica de una descarga glow asegura el auto-sostenimiento del plasma a través de múltiples colisiones ionizantes de electrones producidos por emisión secundaria estimulada por iones.

Figura 7.1

Perfiles axiales de voltaje y campo eléctrico calculados para $j = 6 \text{ A/cm}^2$. Para propósitos comparativos, se muestran los mismos parámetros para $T_g = 300 \text{ K}$

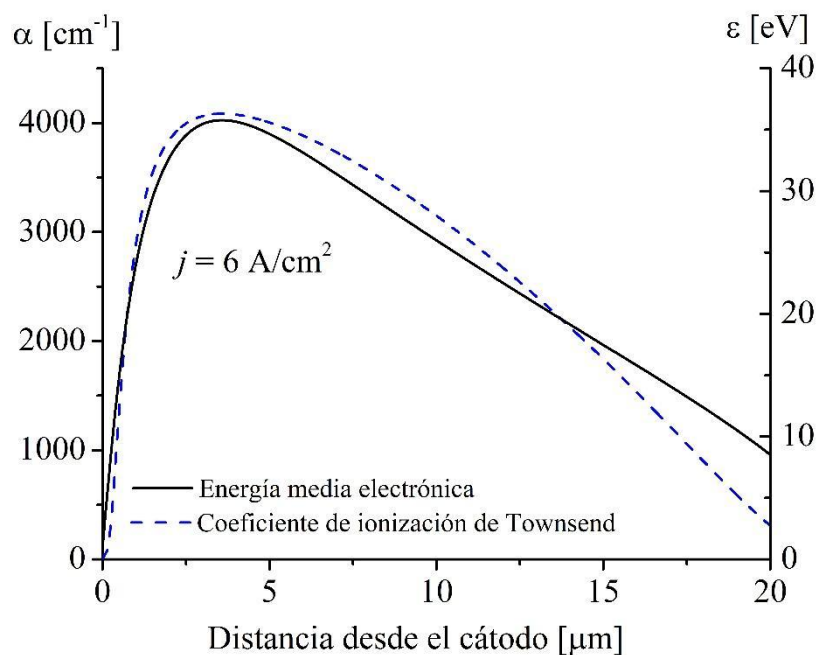


La Figura 7.2 presenta los perfiles axiales del coeficiente de ionización de Townsend y de la energía media electrónica. Se observa que cuando el campo eléctrico decrece sobre el ancho de la lámina, tanto la energía media electrónica como el coeficiente de ionización aumentan. Esto se debe a que los electrones son acelerados por el campo, adquiriendo suficiente energía para producir ionización luego de una determinada distancia respecto del cátodo. La energía media electrónica aumenta rápidamente de 1 eV, en la superficie del cátodo, hasta alcanzar un máximo de 36 eV a unos 3,5 μm aproximadamente, antes de disminuir hacia el borde de la lámina catódica. Sin embargo, a pesar de que el campo es muy pequeño allí, la energía media de los electrones sigue siendo grande (alrededor de 8 eV) debido a la

considerable aceleración de los electrones que se produce en la lámina catódica. Esto significa que la ionización no es local en la lámina catódica (téngase en cuenta que la aproximación del campo local subestimaría el coeficiente de ionización cerca del límite del plasma y lo sobreestimaría cerca de la superficie del cátodo).

Figura 7.2

Perfiles axiales de energía media electrónica y coeficiente de ionización de Townsend calculados para $j = 6 \text{ A/cm}^2$



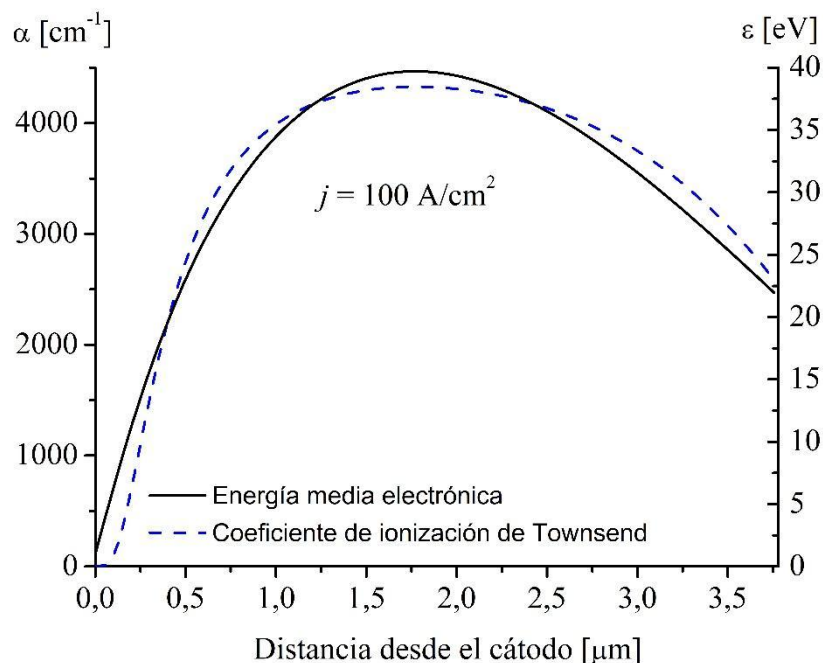
La energía media electrónica aumenta rápidamente de 1 eV, en la superficie del cátodo, hasta alcanzar un máximo de 36 eV a unos 3,5 μm aproximadamente, antes de disminuir hacia el borde de la lámina catódica. Sin embargo, a pesar de que el campo es muy pequeño allí, la energía media de los electrones sigue siendo grande (alrededor de 8 eV) debido a la considerable aceleración de los electrones que se produce en la lámina catódica. Esto significa que la ionización no es local en la lámina catódica (téngase en cuenta que la aproximación del campo local subestimaría el coeficiente de ionización cerca del límite del plasma y lo sobreestimaría cerca de la superficie del cátodo).

La variación espacial del coeficiente de ionización de Townsend emula la de la energía media electrónica, lo que sugiere una rápida aceleración de los procesos de ionización en el mismo, para asegurar la continuidad de la corriente a través de la interfase cátodo–gas en condiciones en las que la emisión de electrones está prácticamente ausente. La emisión por campo no juega ningún papel en estas condiciones (como se muestra en la Figura 7.6).

La Figura 7.3 presenta los mismos parámetros de la lámina catódica que la Figura 7.2, para una densidad de corriente $j = 100 \text{ A/cm}^2$. Se observa que la energía media electrónica aumenta rápidamente desde 1 eV, en la superficie del cátodo, hasta alcanzar un máximo de $\sim 40 \text{ eV}$, a unos $\sim 1,8 \mu\text{m}$ del cátodo.

Figura 7.3

Perfiles axiales de energía media electrónica y coeficiente de ionización de Townsend calculados para $j = 100 \text{ A/cm}^2$



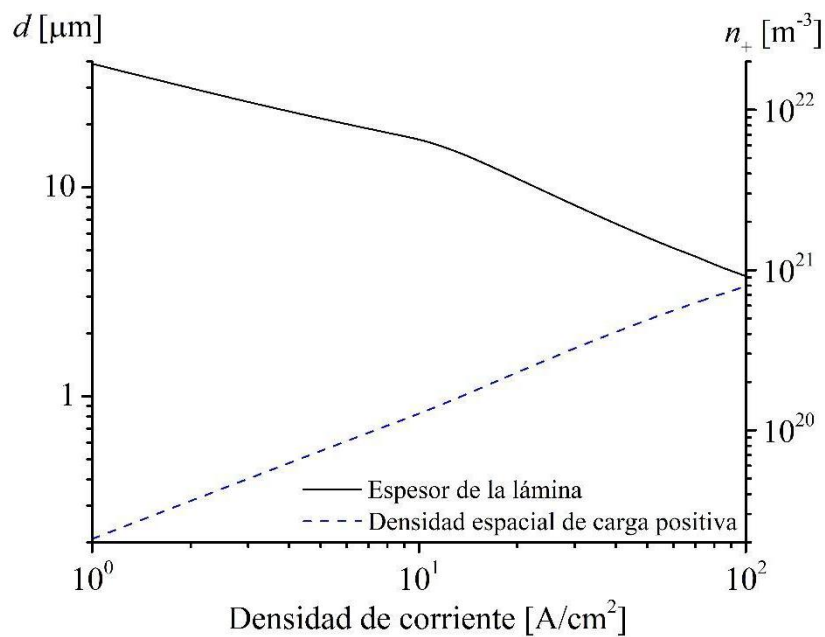
El valor máximo de la energía media electrónica, sin embargo, no está lejos del voltaje de la lámina catódica (estimado a partir de la Figura 7.6 en tan solo 100 V). Esto se debe a que no se requiere una ionización muy elevada, ya que el mecanismo de emisión por campo es lo

suficientemente intensa (ver Figura 7.6) para proporcionar una parte significativa de la corriente de descarga. La fracción de la corriente de electrones en el cátodo $S (\equiv j_e(0) / j)$ es, en este caso, de alrededor de 0,3; es decir, considerablemente mayor que para las descargas glow $S (= \gamma / (\gamma + 1))$, pero menor que para arcos $S \geq 0,6$ (Raizer, 1991). Esto sugiere que este régimen corresponde a las primeras etapas de la transición al arco debido a la emisión por campo. Téngase en cuenta que la densidad de corriente de descarga aún está muy por debajo de los valores esperados para spots (calientes) de arcos en cátodos de cobre (10^4 – 10^8 A/cm²) (Raizer, 1991; Beilis, 2019). Las condiciones que prevalecen dentro de los spots calientes de los arcos, y que permiten densidades de corriente tan altas, no puede ser descrito por este modelo.

La dependencia de los principales parámetros de la lámina catódica con la densidad de corriente se muestra en las Figura 7.4 a Figura 7.6.

Figura 7.4

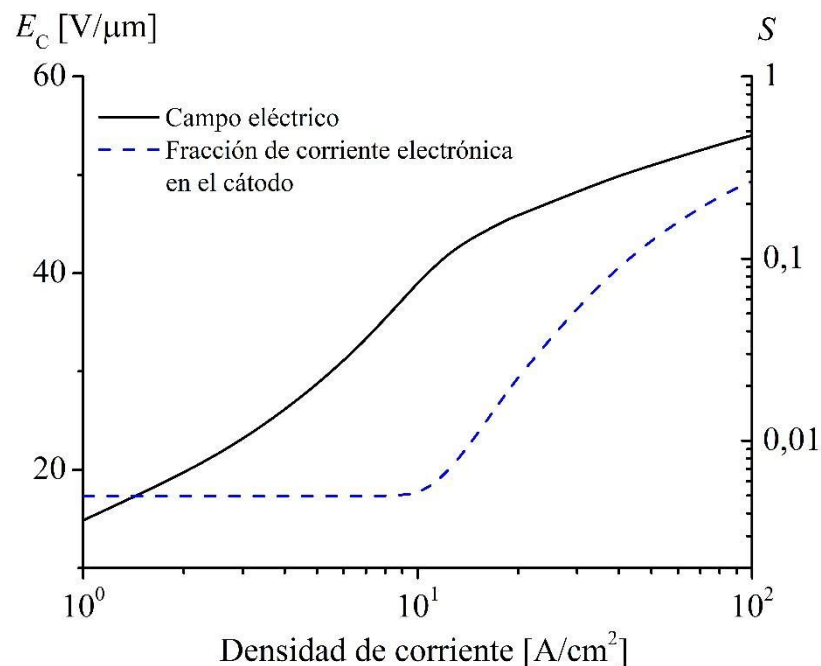
Dependencia de la densidad de corriente con el espesor de la lámina y la carga espacial positiva



La Figura 7.4 muestra un rápido incremento de la densidad espacial de carga positiva con el incremento en la densidad de corriente, y, de acuerdo con la ecuación de Poisson, implica que la variación espacial del campo eléctrico también aumenta. Esto es consistente con la reducción del espesor de la lámina catódica con el incremento de la densidad de corriente. Los cálculos muestran que el ion N_2^+ es la especie dominante bajo las condiciones de alto campo eléctrico consideradas, con una fracción molar de $\sim 0,9$; siendo casi independiente de la densidad de corriente. Esto se debe a que las moléculas de N_2 son ionizadas a un nivel mucho más intenso que las moléculas de O_2 para las condiciones de alto campo eléctrico. La fracción de la corriente electrónica en el cátodo junto con el campo en el cátodo se muestra en la Figura 7.5.

Figura 7.5

Dependencia de la densidad de corriente con el campo eléctrico y la fracción de corriente electrónica en el cátodo



Se observa que el campo catódico aumenta con la densidad de corriente. Al incrementarse el campo eléctrico, los electrones emitidos por el cátodo debido a emisión

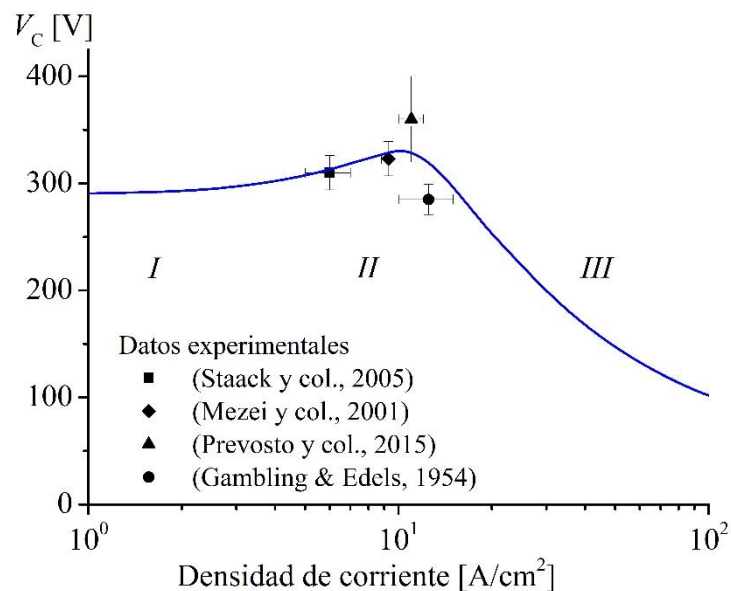
secundaria, ganan mayor energía y, posteriormente, son capaces de producir mayor cantidad de electrones por ionización directa. La combinación de alto campo eléctrico y alto número de electrones adicionales produce un incremento en la densidad de corriente. Esto es característico de la una lámina catódica dominada por ionización y explica la dependencia del campo eléctrico catódico con la densidad de corriente en el rango $1-10 \text{ A/cm}^2$. Cualquier aumento posterior de la densidad de corriente por encima del valor crítico de $\sim 10 \text{ A/cm}^2$, es decir, cuando el campo supera un valor crítico de unos $45 \text{ V}/\mu\text{m}$, se produce un fuerte crecimiento de la emisión por campo de electrones. Por lo tanto, no son requeridos múltiples colisiones de ionización y la lámina catódica estará dominada por emisión por campo. Este comportamiento puede observarse en la Figura 7.5 como un cambio en la pendiente de la curva de campo eléctrico en el cátodo para un valor crítico de $\sim 10 \text{ A/cm}^2$, y, además, es consistente con el cambio de signo de la pendiente de la curva voltaje–densidad de corriente (ver Figura 7.6).

En la Figura 7.6 se destacan tres fases importantes en una descarga autosostenida típica: descarga glow normal (I) para la cual $j \leq 6 \text{ A/cm}^2$; descarga glow anormal (II), donde el voltaje catódico aumenta monótonamente con la densidad de corriente para el rango $\sim 6 \text{ A/cm}^2 < j < 10 \text{ A/cm}^2$; y, las primeras etapas de la transición al arco (III), cuando el voltaje de la lámina catódica disminuye rápidamente para densidades de corriente mayores a 10 A/cm^2 . Aunque la contracción de las descargas glow a menudo se denominen como arcos, el régimen híbrido del plasma se encuentra entre el plasma en marcado desequilibrio térmico de una descarga glow difusa y el plasma en equilibrio térmico típico de las descargas tipo arco de alta corriente. La densidad de corriente en una descarga híbrida es mayor que en una descarga glow, pero menor que en una descarga tipo arco. La Figura 7.6 también presenta varios datos experimentales. Se observa que los datos numéricos y experimentales poseen buena concordancia. De (7.4) puede notarse que el factor de mejoramiento del campo β posee una fuerte influencia en la

determinación del campo crítico (o la correspondiente densidad de corriente) para la transición glow–arco.

Figura 7.6

Curva característica voltaje – densidad de corriente. (I) Descarga glow normal, (II) descarga glow anormal, y (III) primera etapa de transición al arco



Un cambio en el valor de β desplaza la densidad de corriente crítica a la que se produce el cambio en el signo de la pendiente de la curva. Sin embargo, observaciones experimentales indican que la transición glow–arco en cátodos de cobre ocurre a corrientes $> 0,2$ A (Gambling, 1953; Gambling & Edels, 1954), que corresponde a una densidad de corriente de ~ 10 – 12 A/cm² (Gambling, 1953; Prevosto y col., 2015); en acuerdo con la curva característica presentada en la Figura 7.6.

El número medio de colisiones iónicas en la lámina catódica es, al menos, un orden de magnitud mayor que la unidad, sobre todo el rango de la densidad de corriente, mostrando que la descripción hidrodinámica está correctamente justificada para los iones. Esta suposición también está justificada para los electrones, ya que el número promedio de colisiones de electrones en la lámina catódica es al menos comparable a la unidad, en lugar de menor.

El presente modelo dio origen a la publicación: Cejas, E., Prevosto, L., Minotti, F. O., Ferreyra, M., Chamorro, J. C., & Fina, B. (2021). Cathode-sheath model for field emission sustained atmospheric pressure discharges. *Phys. Plasmas*, 28(3), 033506. <https://doi.org/10.1063/5.0035710>.

CAPÍTULO 8

PLASMAS EN LA AGRICULTURA: TRATAMIENTO DE SEMILLAS DE SOJA

Se reportan los resultados obtenidos de diferentes parámetros eléctricos del plasma y de la medición de la evolución temporal de ozono en una DBD volumétrica empleada en el tratamiento de semillas de soja con diferentes estados de sanidad, y en el estudio in vitro de hongos con incidencia agropecuaria. Por último, se mencionan los principales resultados encontrados sobre los atributos de las semillas tratadas con plasma.

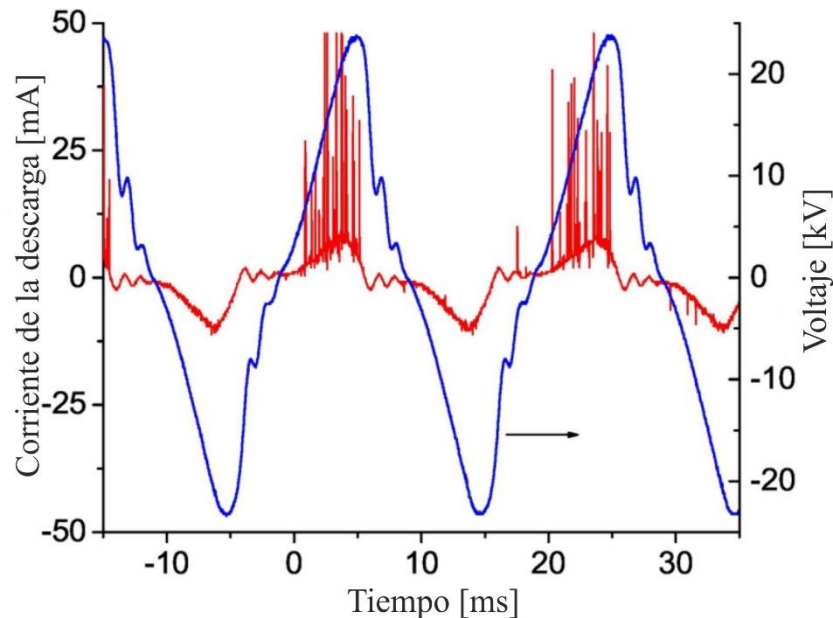
8.1. Caracterización eléctrica de la DBD

La Figura 8.1 presenta la forma de onda de corriente y voltaje de la descarga DBD empleada para el tratamiento de las semillas de soja, para la barrera de Pertinax® con dos capas de Mylar®, y nitrógeno como gas de arrastre. La potencia de la descarga, calculada de acuerdo con (6.1), fue de 65 W para la barrera de 1,2 mm de Thernofase® y 85 W para el caso de la barrera de Pertinax® (2,5 mm) con dos capas de Mylar® (100 µm cada una). Se observa que durante el semiciclo positivo de voltaje (cuando el electrodo de agujas es el ánodo de la descarga) la corriente de la descarga presenta una típica estructura filamentosa con múltiples microdescargas (de ~ 50 mA de pico) de corta duración, en cambio, en el semiciclo negativo se evidencia un único pulso ancho (descarga difusa/homogénea). Este comportamiento es debido a los diferentes mecanismos de ruptura dieléctrica (Townsend/streamer) que operan en la descarga en función de la polaridad de los electrodos. Por el contrario, la forma de onda de la corriente para la barrera de poliéster no exhibía el comportamiento de tipo difusivo en semiciclo negativo del voltaje (no se muestra). Es

esperable que el modo de operación de la descarga influya en la producción de distintas especies reactivas en el plasma (Brandenburg, 2017).

Figura 8.1

Señales de corriente y voltaje de la descarga DBD en semillas

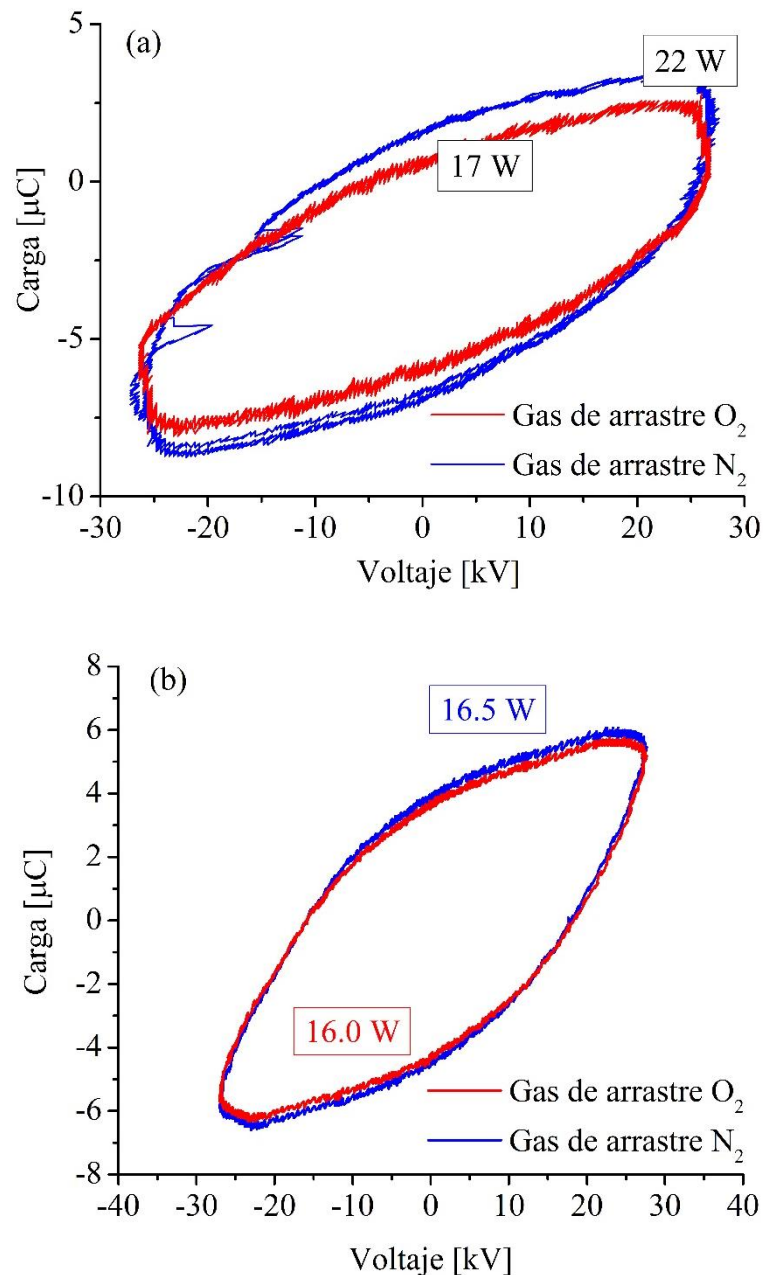


Los pulsos de corriente están relacionados con la presencia de delgados filamentos de plasmas que cruzan el gap interelectródico (radio del filamento de $\sim 50\text{--}100\ \mu\text{m}$) con densidades corrientes en el rango $10^2\text{--}10^3\ \text{A}/\text{cm}^2$, exhibiendo un comportamiento espacio-temporal caótico. Dentro del filamento de plasma pueden obtenerse densidades $n_e = 10^{20}\text{--}10^{21}\ \text{m}^3$ y temperaturas $T_e = 1\text{--}10\ \text{eV}$, mientras que, en una descarga difusa, $n_e = 10^{15}\text{--}10^{17}\ \text{m}^3$ y $T_e = 0,2\text{--}5\ \text{eV}$. Dado que el tiempo de vida medio del filamento de plasma ($1\text{--}10\ \text{ns}$) es muy pequeño, se previene el sobrecalentamiento de la descarga ($< 10\ \text{°C}$ en aire a presión atmosférica), siendo la temperatura del gas en el filamento muy próxima a la del ambiente (Fridman y col., 2005; Brandenburg, 2017). Este fuerte desequilibrio térmico de la descarga conlleva a la producción de múltiples especies reactivas vía disociación por impacto electrónico y excitación. En particular, resultan de interés las partículas reactivas de oxígeno

(ROS) y de nitrógeno (RNS) cuya presencia es abundante o pueden ser producidas fácilmente en aire ambiente (Lu y col., 2016).

Figura 8.2

Características de carga-voltaje de la descarga. a) Hongos y b) semillas (metilación ADN)



En el caso de los experimentos de control in vitro de hongos y metilación del ADN en semillas de soja, el consumo de potencia en la descarga se midió empleando el método de Lissajous (Pipa y col., 2012). Para estos fines se insertó un condensador de $0,5 \mu F$ en serie

con la descarga en la rama de bajo voltaje (ver Figura 5.11). Las curvas características de carga-voltaje de la descarga para ambos gases portadores utilizados en los experimentos se muestran en la Figura 8.2. Se observa que la forma de las características carga-voltaje se parece a una elipse en lugar de un paralelogramo ideal, como en los ozonizadores. En el caso del arreglo empleado en el control de hongos –Figura 8.2 (a)–, se puede inferir una capacitancia de descarga total de ~ 70 pF en el marco de un modelo eléctrico simplificado (Pipa y col. 2012). La potencia de la descarga fue significativamente mayor (un incremento de $\sim 29\%$) para el nitrógeno (22 W) que para el oxígeno (17 W); mientras que, en el caso del arreglo empleado en el tratamiento de semillas –Figura 8.2 (b)–, las potencias resultantes fueron muy próximas (16,5 W para nitrógeno y 16 W para oxígeno). Este comportamiento puede estar relacionado con la diferente influencia en ambos arreglos de la tasa de pérdida de electrones por attachment disociativo debido a la presencia de moléculas de oxígeno en la zona de descarga, cuya constante de reacción depende fuertemente del campo eléctrico reducido (Kossyi y col., 1992). La temperatura de las paredes de descarga se midió con un termómetro infrarrojo. Nunca superó los 40 °C durante los experimentos.

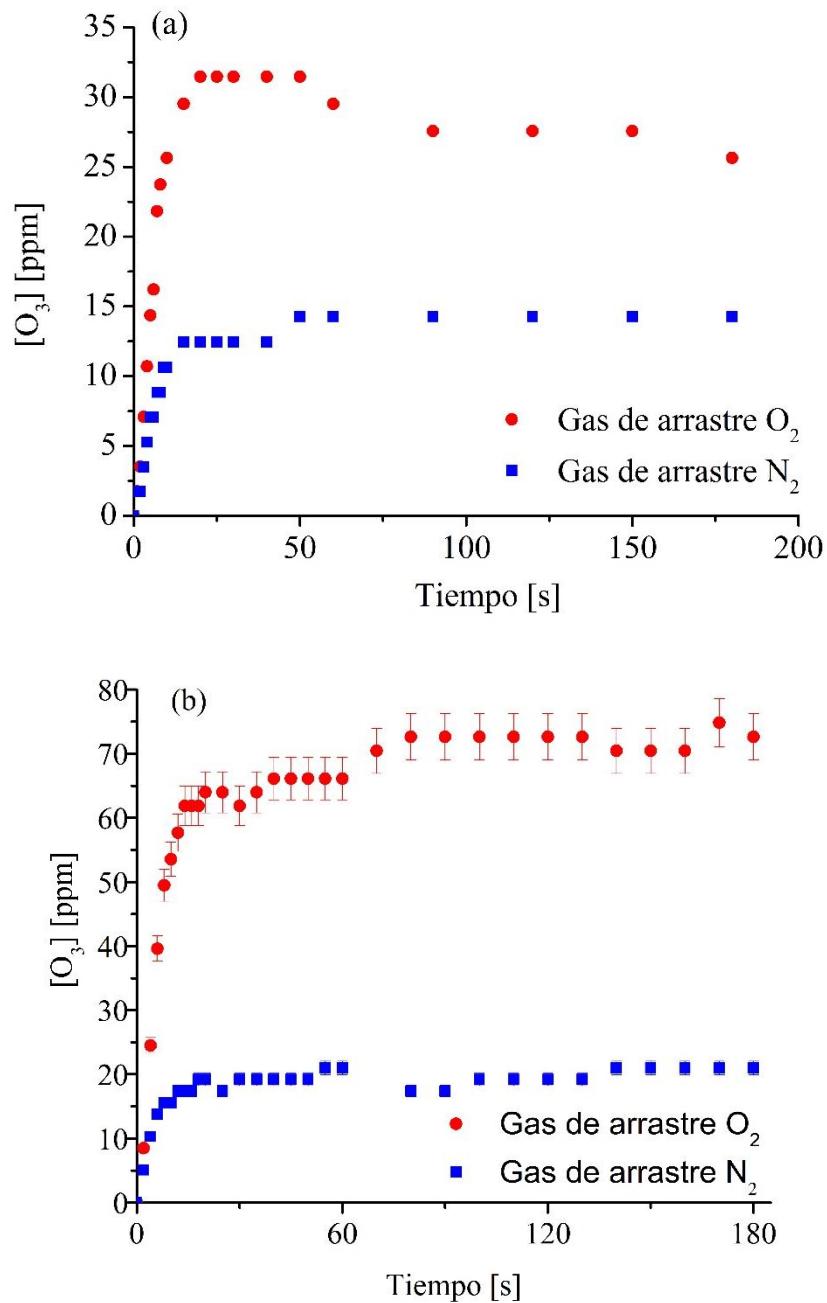
8.2. Caracterizaciones ópticas por técnica de absorción

La Figura 8. 3 presenta los perfiles de la evolución temporal de la densidad de ozono para los arreglos empleados en los experimentos in vitro con hongos –Figura 8.2(a)– y en semillas –Figura 8.2(b)–. Se observa que en ambos casos la densidad del ozono aumentó durante los primeros segundos y alcanzó un estado estacionario en ~ 25 s. Sin embargo, para el caso donde se empleó oxígeno como gas de arrastre, el valor de densidad en estado estacionario (~ 25 – 30 ppm en hongos y ~ 70 ppm en semillas) fue más alto que para el nitrógeno (15 ppm y 20 ppm, respectivamente) por un factor de ~ 2 y $3,5$. Además, se observa que la pendiente del perfil de densidad de ozono en $t = 0$ también aumentó para el oxígeno, lo

que indica que la tasa neta de generación de ozono aumentó cuando este gas se inyectó en la descarga.

Figura 8.3

Evoluciones temporales de ozono en los arreglos usados para tratar: a) Hongos y b) semillas (metilación del ADN)



Debido a que la concentración de oxígeno atómico ($O(^3P)$) determina la pendiente de la tasa creciente de la densidad del ozono (a través de la reacción $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$,

donde M es un tercer cuerpo), el aumento observado en la densidad del ozono puede estar relacionado a un aumento en la densidad de los átomos de $O(^3P)$ cuando aumenta la concentración de oxígeno en la descarga. Se observa además una clara diferencia (de un factor ~ 2) entre los valores estacionarios de la concentración de ozono alcanzados en ambos arreglos, con independencia del gas de arrastre usado. Este comportamiento no resulta claro si se considera que las potencias en ambos arreglos no son muy distintas (Figura 8.2). Sin embargo, una explicación posible se relaciona con un cambio en la cinética química de la descarga vinculada a un aumento del campo eléctrico en el gap para el arreglo usado en el tratamiento de semillas. Notar que la creación de átomos de oxígeno bajo las condiciones estudiadas se produce por impacto electrónico, cuya constante de reacción depende fuertemente del campo reducido en el gap. El aumento de la pendiente del perfil de densidad de ozono en $t = 0$ para este arreglo respecto del correspondiente a hongos, parece reforzar esta idea.

Las concentraciones de otras especies reactivas (como NO_2) no pudieron determinarse experimentalmente porque tanto las secciones transversales de absorción como las concentraciones son relativamente mucho más bajas que las de O_3 . Estos resultados sugieren que la descarga DBD de aire se operó en el modo ozono. Cabe señalar que aún se puede esperar una pequeña sobreestimación en la concentración de O_3 medida en las condiciones consideradas debido a la superposición de la absorbancia de otras especies de aire de baja concentración (como NO_2 y N_2O_4) sobre la longitud de onda considerada.

8.3. Principales hallazgos sobre uso de plasmas no-térmicos en sustratos biológicos

Se mencionarán en orden cronológico los principales resultados obtenidos con los tratamientos de plasmas no-térmicos sobre semillas y hongos in vitro, en los cuales el autor ha tenido un rol central en las tareas vinculadas con el diseño de los arreglos y caracterización de los plasmas producidos. Los estudios biológicos fueron conducidos principalmente por la Dra.

María Cecilia Perez-Pizá, quien ha obtenido recientemente el grado de doctora en el área de estudio (Perez-Pizá, 2020).

Se abordó por primera vez el control de hongos patógenos que colonizan el interior de las semillas de soja empleando plasmas. Se emplearon semillas provenientes de campos infectados y no infectados, dejando de lado la inoculación artificial, trabajando en situación real de campo, proporcionando así un gran impacto a la investigación. Se estudiaron los efectos del plasma no-térmico en los patógenos transmitidos por las semillas (complejo D/P) y en los parámetros de germinación de las semillas de soja. No se detectaron diferencias significativas en los efectos de cada tratamiento a lo largo del estudio; a pesar de las diferencias en el modo de descarga de las configuraciones DBD probadas. El tratamiento con plasma mejoró la salud de las semillas (al reducir el porcentaje de semillas infectadas con hongos D/P) y provocó cambios en el perfil antioxidante de las semillas y en el equilibrio de fitohormonas (todo orquestado por H_2O_2), sin causar daño oxidativo en las membranas celulares de las semillas. Por otro lado, se observó que las ROS producidas por plasma provocan la oxidación de los lípidos presentes en las cubiertas de las semillas, lo que conduce a mejorar la imbibición de las semillas (al aumentar la hidrofiliidad de las cubiertas de las semillas). Todo lo mencionado anteriormente contribuyó a mejorar la germinación y el vigor de las semillas de soja.

Posteriormente se demostró la mejora en la calidad semillas sanas de soja. La germinación, la tasa de producción, el vigor y el peso seco de las plántulas aumentaron notablemente con todos los tratamientos probados. Los plasmas no-térmicos aplicados a semillas de soja con alta incidencia de D/P aumentaron el crecimiento de las plantas. Los tratamientos con plasma garantizaron a las plantas un rendimiento fisiológico normal y saludable, ya que se evitaron los efectos negativos de los patógenos. Esto contribuyó a obtener un crecimiento vegetal óptimo a partir de semillas de regular estado sanitario, lo que

resulta de gran interés para la agricultura en la recuperación de semillas. En condiciones de invernadero, se mejoró el peso seco de las raíces, la altura de la planta, el diámetro del tallo y el rendimiento de las plantas cultivadas a partir de semillas sanas o infectadas. Considerando que las plantas cultivadas a partir de semillas tratadas con plasma denotaron superioridad (en términos de crecimiento y características agronómicas) en comparación con las cultivadas a partir de semillas tratadas con fungicidas, la aplicación de plasma no-térmico puede ser una estrategia de manejo integrado de plagas con la certeza de no comprometer la implantación de cultivos ni los rendimientos. Con respecto al complejo D/P transmitido por semillas, se documentó (por primera vez) el daño oxidativo y fisiológico desencadenado en plantas jóvenes de soja por estos hongos, y las respuestas antioxidantes que provoca esta interacción planta-patógeno.

Se demostró que el tratamiento con plasma incrementó el crecimiento de las raíces de las plantas. Esta ventaja puede haber propiciado mejoras en la posterior formación de nódulos, ya que los sistemas radiculares tenían mayor capacidad para explorar el suelo y captar y absorber agua y nutrientes. La nodulación mejorada puede haber sido responsable de la mejora posterior del crecimiento de la planta. Por lo tanto, el efecto promocional del plasma sobre el crecimiento de las raíces podría haber estado implicado en la mejora de la nodulación y viceversa. Los efectos a largo plazo de los tratamientos con plasma sobre la nodulación no habían sido reportados hasta el momento para soja ni para ninguna especie vegetal. Como la tecnología de los plasmas no-térmicos puede mejorar significativamente la fijación biológica de nitrógeno, se propone como una práctica de rutina para el tratamiento de semillas antes de la siembra, no solo para cultivos comerciales, sino también para cultivos de cobertura (trigo, cebada, entre otros). Al reducir la necesidad de agroquímicos (fertilizantes) durante el ciclo de crecimiento y mejorar la contribución de nitrógeno a las reservas de

nitrógeno en los suelos, la implementación de esta práctica mejorará la rentabilidad de los cultivos y ayudará a preservar el medio ambiente.

El tratamiento in vitro de colonias de *D. longicolla* con plasma no-térmico inhibe el crecimiento de hongos, comprometiendo gravemente la capacidad de las colonias para producir conidios y la viabilidad de estas estructuras. Ambos tratamientos con plasma evaluados (N_2 y O_2) condujeron a la peroxidación lipídica, la activación de las defensas antioxidantes enzimáticas y la fragmentación del ADN en las colonias expuestas. Además, se encontró que el plasma no solo tiene efectos nocivos sobre el micelio, sino que también es útil en la inactivación de esporas asexuales. El uso de oxígeno en la generación de plasma tuvo los mismos efectos cualitativos sobre los hongos que el nitrógeno; sin embargo, cuantitativamente, el tratamiento con oxígeno expuso cierta superioridad sobre el tratamiento con nitrógeno en algunos de los parámetros biométricos (crecimiento, esporulación y viabilidad conidial y peso fresco) y bioquímicos evaluados (peroxidación lipídica, defensas antioxidantes y enzimas). Los mecanismos visualizados ayudaron a explicar la efectividad del plasma no-térmico en el control de la presencia del complejo D/P en semillas de soja, a pesar de las claras diferencias entre los sistemas estudiados (hongo-agar y hongo-semilla).

Finalmente, los resultados mostraron que las plantas cultivadas a partir de semillas tratadas con plasmas no-térmico, en las etapas de crecimiento de 6 y 20 días después de la siembra (DDS) presentaron fenotipos diferenciales y patrones de metilación del ADN, pero estos parámetros solo se correlacionaron en la etapa de 20 DDS. Si bien a nivel fenotípico no se observaron diferencias entre los tratamientos de plasma no-térmico, a nivel de metilación global sí se encontraron diferencias para cada etapa de crecimiento

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES

9.1. Conclusiones generales

Las descargas no-térmicas a presión atmosférica constituyen actualmente un campo muy activo en la investigación científica, no solo por la riqueza de la Física y Química básica involucrada, sino también por el gran número de aplicaciones tecnológicas; como lo prueba la gran cantidad de trabajos publicados sobre el área en los últimos años. Dentro de este marco, el objetivo general de esta Tesis ha sido doble, por un lado, contribuir a mejorar el entendimiento de algunos fenómenos básicos asociados con estos plasmas, y por el otro, estudiar una de las aplicaciones tecnológicas más relevantes, como es la de plasmas en la agricultura.

Se estudió una descarga tipo plasma-jet operada a baja frecuencia (50 Hz) con una potencia de 22 W y un flujo de oxígeno de 10 NI/min. La distribución de temperatura del gas en el jet de plasma turbulento (basado en el diámetro del orificio de salida el número de Reynolds resultó 13800) y su interacción con el aire ambiente fue investigada empleando una diagnóstica schlieren cuantitativa en configuración semi-Z. El arreglo óptico fue calibrado ajustando la sensibilidad del sistema para que la fracción molar axial de oxígeno inmediatamente a la salida de la boquilla fuera la unidad. Los resultados mostraron que los perfiles radiales de contraste para el caso de la descarga apagada fueron bastante simétricos en todo el campo de flujo, pero para el caso en que la descarga se encontraba encendida, se encontraron desviaciones relativamente fuertes de la simetría axial en el campo cercano. Estos resultados sugieren que la descarga glow filamentaria (alta temperatura del gas) dentro del

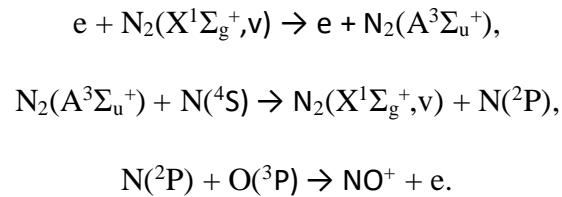
dispositivo causa asimetrías locales en el flujo de plasma, que desaparecen rápidamente en el campo lejano debido a procesos de difusión. La temperatura del gas en el jet resultó próxima al valor del ambiente, con una desviación máxima de alrededor de 55 K. Los valores de temperatura del gas inferidos representan valores promediados temporalmente sobre un campo de temperatura oscilante con una frecuencia de 100 Hz, entre el valor ambiente y un valor máximo de unos 420 K. En el cálculo de la temperatura del gas se tuvo en cuenta la penetración del aire ambiente en el jet debido a fenómenos de difusión turbulenta. La incertidumbre en las medidas de temperatura se mantuvo dentro de los 6 K, principalmente derivada de errores asociados al procedimiento de inversión de Abel. Sin embargo, el promedio temporal que surge del procedimiento en sí (el flujo turbulento se midió en escalas de tiempo mucho más grandes que las escalas características de las fluctuaciones) puede causar desviaciones adicionales del valor promedio real de la temperatura del gas en un dado punto del jet. Los resultados, a su vez, mostraron un aumento en la temperatura del gas aguas abajo de la salida de la boquilla de aproximadamente 8 K, indicando una tasa de calentamiento del gas de ~ 0.3 K/ μ s; posiblemente causado por mecanismos de calentamiento rápido del gas a través de reacciones químicas.

La diagnóstica schlieren cuantitativa fue además aplicada a una descarga híbrida (glow–arco) en aire ambiente operando en modo pulsado (pulsos de corriente con una amplitud de 75 mA, duración de 10 ms y aplicados con una frecuencia de 100 Hz). Se empleó un arreglo óptico tipo Z. Los resultados mostraron valores axiales de los perfiles radiales de temperatura del gas bastante elevados, en el rango de ~ 1000 a 5000 K durante cada pulso de corriente. Los valores de temperatura encontrados son consistentes con los informados en la literatura para descargas en aire a presión atmosférica, que van desde descargas micro–glow hasta descargas híbridas. Por otro lado, se encontró que las fluctuaciones de la temperatura del gas afectan notablemente los datos medidos si se estos se adquieren con tiempos de

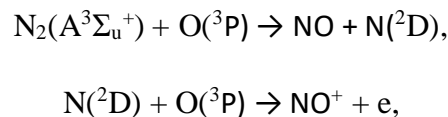
exposición mayores que las escalas temporales características de las fluctuaciones; encontrándose a su vez el vínculo entre el valor medio temporal del índice refracción del gas en un escenario oscilante, y el índice de refracción del gas correspondiente a la temperatura media del gas. El efecto de las fluctuaciones del plasma sobre los parámetros observados había sido previamente considerado en diagnósticas espectroscópicas y en sondas de Langmuir; pero no en técnicas refractivas. Adicionalmente, se demostró que asignar el coeficiente de Gladstone–Dale del aire a su valor correspondiente a la temperatura ambiente, no es suficientemente preciso para el cálculo del índice de refracción del aire en descargas con corrientes superiores a unos 75 mA. En este sentido, debe prestarse atención a las reacciones químicas que ocurren con el aumento de la temperatura del aire e influyen en el valor numérico del coeficiente de Gladstone–Dale; y que no son rutinariamente tenidas en cuenta en descargas no–térmicas.

Se desarrolló un modelo 0–D de la química del aire (N_2 –20% O_2) a alta temperatura y fuera del equilibrio para investigar los fenómenos relevantes de producción de carga en descargas no–térmicas en aire a presión atmosférica. Un aspecto distintivo del modelo es que considera la ionización asociativa con la participación átomos excitados de nitrógeno ($N(^2D, ^2P)$). El modelo se empleó para simular los parámetros de una descarga glow estabilizada en un flujo longitudinal de aire precalentado (temperatura del gas 1800–2900 K) de elevada velocidad (450 m/s). Los resultados numéricos obtenidos describieron adecuadamente la dependencia experimental entre campo eléctrico en la descarga y la temperatura inicial del gas. El fuerte desequilibrio vibracional de la descarga para altos valores de la densidad de corriente promueve la producción de átomos $N(^4S)$ debido a la disociación térmica de las moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, y también conduce a una aceleración significativa de la producción de moléculas $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ debido a la excitación por impacto de electrones de todos los niveles vibracionales de la molécula $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$. Para una temperatura inicial de 1800 K se demostró

que la acumulación de metaestables $N(^2P)$ para densidades de corriente mayores a 3 A/cm^2 incrementa significativamente la cinética de ionización de la descarga, principalmente mediante los siguientes mecanismos:



El campo eléctrico reducido disminuye apreciable para densidades de corrientes mayores a 3 A/cm^2 , debido a que la energía electrónica (6,2 eV) requerida para la excitación del estado $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ es considerablemente menor que la energía de ionización de la molécula de NO (9,27 eV). Para valores de temperatura inicial $> 1800 \text{ K}$, las siguientes reacciones resultaron relevantes en la producción de partículas cargadas:



debido a que la reacción entre átomos de $N(^2D)$ y $O(^3P)$ depende fuertemente de la temperatura del gas.

El modelo cinético de la química del aire a alta temperatura (hasta 6000 K) fue también aplicado a una descarga glow en aire ambiente con estabilización por difusión radial de calor, y en consecuencia con un régimen térmico desplazado hacia temperaturas de gas más elevadas. El modelo consideró la disociación térmica de las moléculas de nitrógeno excitadas vibracionalmente, como así también la excitación electrónica desde todos los niveles vibracionales de las moléculas de nitrógeno. Los resultados de los cálculos sugieren un fuerte impacto de los estados de excitación electrónica de los reactantes sobre las reacciones de ionización asociativas en colisiones atómicas en el aire caliente. Se demostró que la reacción de ionización asociativa cercana al umbral que involucra átomos de $N(^2D)$ reemplazó progresivamente a la ionización por impacto electrónico de las moléculas de NO

para temperaturas del gas > 2500 K; convirtiéndose en el principal mecanismo de ionización en el aire hasta $4000\text{--}4500$ K. Como consecuencia, el campo eléctrico reducido de la descarga comenzó a disminuir notablemente para temperaturas > 2500 K debido al cambio en el mecanismo de ionización dominante. La reacción de ionización asociativa exotérmica que involucra átomos de $N(^2P)$ también aceleró la ionización para los valores de temperatura más altos. El papel de los procesos relacionados con las moléculas de nitrógeno vibracionalmente excitadas desempeñó un papel importante en la cinética del aire en las condiciones analizadas. Los parámetros de plasma calculados mostraron en general buen acuerdo con los datos experimentales disponibles.

Se investigó numéricamente la transición glow–arco en la región catódica de una descarga híbrida en aire a presión atmosférica con cátodo frío. Se usó un modelo tipo fluido extendido que tuvo en cuenta los efectos de la ionización no local en la lámina catódica. La temperatura superficial del cátodo fue además considerada. El modelo representó un marco adecuado para obtener la curva característica densidad de corriente–voltaje en la lámina catódica en un amplio rango de densidades de corrientes desde 1 A/cm^2 hasta 10^2 A/cm^2 , que se extiende desde una descarga glow normal, pasando por la descarga glow anormal, y hasta los estadios iniciales de la transición al arco. El modelo propuesto se validó comparando los resultados numéricos con los datos experimentales disponibles, encontrándose en buena concordancia con ellos. El modelo predice tres fases importantes de una descarga autosostenida típica: la descarga glow normal, la descarga glow anormal y la transición al arco. La transición glow–arco surge de la inestabilidad de emisión de campo cuando la densidad de corriente es mayor que aproximadamente 10 A/cm^2 , es decir, cuando el campo en el cátodo excede el valor crítico de $\sim 45\text{ V}/\mu\text{m}$. Por último, se determinó que la influencia de la temperatura del cátodo sobre los parámetros de la lámina catódica debe ser considerada en descargas de alta presión.

Se estudió además la aplicación de DBD sobre semillas de soja. Se emplearon DBD volumétricas operadas a baja frecuencia (50 Hz) y con un arreglo de puntas a los fines de incrementar la exposición de las semillas al plasma. Se utilizaron diferentes configuraciones de barreras y gases de arrastre (oxígeno y nitrógeno con purezas > 99.5 %). Las DBD fueron caracterizadas eléctricamente, empleándose además espectroscopía de absorción UV a los fines de inferir en cada caso la concentración de ozono en fase gaseosa. La aplicación de plasmas no-térmicos sobre semillas de soja con diferentes estados de sanidad y hongos in vitro de importancia agronómica, reveló ser una tecnología novedosa y amigable con el ambiente, capaz de controlar efectivamente patógenos y mejorar significativamente atributos de calidad de las semillas; aumentando a su vez la velocidad de crecimiento de las plántulas y la imbibición de las semillas. En este sentido, produjo una mejora significativa tanto en el vigor como en el poder de germinación de semillas sanas, y un aumento del crecimiento de las semillas enfermas. Por otro lado, su aplicación incrementó además significativamente el crecimiento de raíces, mejorando la formación de nódulos y la fijación biológica de nitrógeno. Los tratamientos con plasma no-térmico indujeron variaciones fenotípicas en las plantas que podrían estar relacionadas con cambios en la metilación del ADN. En el caso de hongos, inhibió su crecimiento, dañando su estructura y capacidad de producir conidios, sin efectos nocivos sobre el micelio y desactivando esporas asexuales. Estos trabajos sirvieron de base para escalar la tecnología de plasmas no-térmicos en la agricultura, permitiendo el desarrollo de un reactor de plasma para el tratamiento de semillas a mediana escala, con una producción de 100 kg semillas/hora; que fuera validado posteriormente con ensayos a campo en diferentes regiones de nuestro país, y que actualmente se encuentra en fase de escalado a través de un convenio de I+D con YPF Tecnología (Y-TEC).

Como balance final de esta Tesis, se estima haber contribuido apreciablemente al entendimiento de algunas características y fenómenos básicos asociados con plasmas no-

térmicos, tales como: la química fuera del equilibrio del aire a alta temperatura y los diferentes mecanismos dominantes de ionización en función del estado térmico de la descarga ; el campo completo de temperatura del gas en descargas híbridas y tipo plasma–jet a través del uso de la técnica schlieren, habiendo extendiendo además el análisis de los errores en la interpretación de datos de diagnósticas refractivas, inducidos en escenarios fluctuantes; y los diferentes procesos dentro de la lámina catódica que gobiernan la transición glow–arco en una descarga en aire ambiente con cátodo frío. Finalmente, y sobre las aplicaciones tecnológicas de los plasmas no–térmicos, se considera haber contribuido en la obtención del ‘know–how’ de la tecnología de ‘plasmas en la agricultura’.

9.2. Trabajos futuros

El crecimiento en la demanda actual de productos frescos, seguros, y más nutritivos, con mínimo impacto ambiental, se ha convertido en un campo de interés para la aplicación de descargas no–térmicas a presión atmosférica; en particular por su capacidad de establecer plasmas dentro de envases sellados (p. ej., para la descontaminación y preservación de frutas mínimamente procesadas) evitando contaminaciones subsecuentes en la cadena de comercialización (López y col., 2019; Pankaj y col., 2018). En esa dirección, que constituye una extensión natural de la línea de trabajo vinculada a la Física del Plasma y Descargas Eléctricas que se viene cultivando desde hace varios años en el Grupo de Descargas Eléctricas de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Venado Tuerto; se enfocarán los trabajos futuros.

Publicaciones

1. Publicaciones relacionadas con la caracterización experimental y numérica de descargas no-térmicas a presión atmosférica

E. Cejas, J. C. Chamorro, L. Prevosto (2022). Quantitative schlieren diagnostics applied to a millisecond pulsed-DC hybrid discharge in atmospheric pressure air. *Plasma Chem. Plasma Process.* <https://doi.org/10.1007/s11090-022-10233-7>

E. Cejas, L. Prevosto, F. O. Minotti, M. Ferreyra, J. C. Chamorro, B. Fina (2021). Cathode-sheath model for field emission sustained atmospheric pressure discharge. *Phys Plasmas*. 28(3), 033506. <https://doi.org/10.1063/5.0035710>

E. Cejas, B. Mancinelli, L. Prevosto (2020). Modelling of an Atmospheric-Pressure Air Glow Discharge Operating in High-Gas Temperature Regimes: The Role of the Associative Ionization Reactions Involving Excited Atoms. *Plasma*, 3(1), 12-26. <https://doi.org/10.3390/plasma3010003>

E. Cejas, B. Mancinelli, L. Prevosto (2019). Glow discharge in a high-velocity air flow: the role of the associative ionization reactions involving excited atoms. *Materials*, 12(16), 2524. <https://doi.org/10.3390/ma12162524>

C. Chamorro, L. Prevosto, E. Cejas, H. Kelly, B. Mancinelli (2017). Ambient Species Density and Gas Temperature Radial Profiles Derived from a Schlieren Technique in a Low Frequency Non-thermal Oxygen Plasma Jet. *Plasma Chem Plasma Process.* 38(1), 45-61. <https://doi.org/10.1007/s11090-017-9842-6>

2. Publicaciones relacionadas con la aplicación tecnológica de descargas no-térmicas a presión atmosférica sobre sustratos biológicos

M. C. Pérez-Pizá, P. E. Grijalba, E. Cejas, J. C. Chamorro Garcés, M. Ferreyra, C. Zilli, P. Vallecorsa, D. Santa-Cruz, G. Yannarelli, L. Prevosto, K. Balestrasse (2021). Effects

- of non-thermal plasma technology on *Diaporthe longicolla* cultures and mechanisms involved. *Pest Manag Sci.* 77(4), 2068-2077. <https://doi.org/10.1002/ps.6234>
- M. C. Pérez–Pizá, V. N. Ibañez, A. Varela, E. Cejas, M. Ferreyra, J. C. Chamorro-Garcés, C. Zilli, P. Vallecorsa, B. Fina, L. Prevosto, C. F. Marfil, K. B. Balestrasse (2021). Non-thermal plasmas affect plant growth and DNA methylation patterns in *Glycine max*, J. *Plant Growth Regul.* <https://doi.org/10.1007/s00344-021-10470-8>
- M. C. Pérez–Pizá, E. Cejas, C. Zilli, L. Prevosto, B. Mancinelli, D. Santa-Cruz, G. Yannarelli, K. Balestrasse (2020). Enhancement of soybean nodulation by seed treatment with non-thermal plasmas. *Sci. Rep.*, 10(1), 4917. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61913-3>
- M. C. Pérez–Piza, L. Prevosto, P. Grijalba, C. Zilli, E. Cejas, B. Mancinelli, K. Balestrasse (2019). Improvement of growth and yield of soybean plants through the application of non-thermal plasmas to seeds with different health status. *Heliyon*, 5(4), e01495. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01495>
- M. C. Pérez–Pizá, L. Prevosto, C. Zilli, E. Cejas, H. Kelly, K. Balestrasse (2018). Effects of non-thermal plasmas on seed-borne *Diaporthe/Phomopsis* complex and germination parameters of soybean seeds. *Innov Food Sci Emerg Technol.*, 49, 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.07.009>

Referencias

- Adamovich, I., Baalrud, S., Bogaerts, A., Bruggeman, P., Cappelli, M., Colombo, V., Czarnetzki, U., Ebert, U., Eden, J., Favia, P., Graves, D., Hamaguchi, S., Hieftje, G., Hori, M., Kaganovich, I., Kortshagen, U., Kushner, M., Mason, N., Mazouffre, S., Mededovic Thagard, S., Metelmann, H-R, Mizuno, A., Moreau, E., Murphy, A., Niemira, A., Oehrlein, G., Petrovic, Z., Pitchford, L., Pu, Y-K, Rauf, S., Sakai, O., Samukawa, S., Starikovskaia, ..., & Vardelle, A. (2017). The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *50*(32), 323001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa76f5>
- Adams, S., Caplinger, J., & Sommers, B. (2015). Spatial temperature mapping of an atmospheric microdischarge using ultraviolet Rayleigh scatter imaging. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *24*(2), 025031. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/2/025031>
- Akishev, Y., Grushin, M., Karalnik, V., Petryakov, A., & Trushkin, N. (2010). Non-equilibrium constricted dc glow discharge in N₂ flow at atmospheric pressure: stable and unstable regimes. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *43*(7), 075202. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/7/075202>
- Akishev, Y., Karalnik, V., Kochetov, I., Napartovich, A., & Trushkin, N. (2014). High-current cathode and anode spots in gas discharges at moderate and elevated pressures. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *23*(5), 054013. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/5/054013>
- Aleksandrov, N., & Bazelyan, E. (1998). The mechanism of re-breakdown within a post-arc channel in long non-uniform air gaps. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *31*(11), 1343–1351. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/11/008>
- Aleksandrov, N., & Bazelyan, E. (1999). Ionization processes in spark discharge plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *8*(2), 285–294. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/8/2/309>

- Aleksandrov, N., Bazelyan, E., Kochetov, I., & Dyatko, N. (1997). The ionization kinetics and electric field in the leader channel in long air gaps. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *30*(11), 1616–1624. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/11/011>
- Aleksandrov, N., Kindysheva, S., Nudnova, M., & Starikovskiy, A. (2010). Mechanism of ultra-fast heating in a non-equilibrium weakly ionized air discharge plasma in high electric fields. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *43*(25), 255201. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/25/255201>
- Alpher, R., & White, D. (1959). Optical Refractivity of High-Temperature Gases. I. Effects Resulting from Dissociation of Diatomic Gases. *Phys. Fluids*, *2*(2), 153. <https://doi.org/10.1063/1.1705906>
- Alvarez–Herrera, C., Moreno–Hernández, D., & Barrientos–García B. (2008). Temperature measurement of an axisymmetric flame by using a Schlieren system. *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.*, *10*(10), 104014. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/10/10/104014>
- Alves, L., Bogaerts, A., Guerra, V., & Turner, M. (2018). Foundations of modelling of nonequilibrium low-temperature plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *27*(2), 023002. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aaa86d>
- An, T., Marode, E., & Johnson, P. (1977). Monte Carlo simulation of electrons within the cathode fall of a glow discharge in helium. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *10*(16), 2317–2328. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/10/16/022>
- André, P., Barinov, Y., Faure, G., & Shkol'nik, S. (2018). Characteristics of discharge with liquid nonmetallic cathode burning in air flow. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *51*(44), 445202 <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aadfad>
- André, P., Barinov, Y., Faure, G., Kaplan, V., Lefort, A., Shkol'nik, S., & Vacher, D. (2001). Experimental study of discharge with liquid non-metallic (tap-water) electrodes in air

- at atmospheric pressure. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34(24), 3456.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/24/306>
- Arkhipenko, V., Kirillov, A., Safronau, Y., Simonchik, L., & Zgirouski, S. (2008). Influence of cathode temperature on the parameters of an atmospheric pressure dc glow discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 17(4), 045017. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/17/4/045017>
- Astholz, D., Croce, A., & Troe, J. (1982). Temperature dependence of the ozone absorption coefficient in the Hartley continuum. *J. Phys. Chem*, 86(5), 696–699.
<https://doi.org/10.1021/j100394a022>
- Baum, D., Hackmann, J., & Uhlenbusch, J. (1975). Interferometric measurement of particle densities in cascaded arcs at atmospheric pressure. *Plasma Phys.*, 17(1), 79–87.
<https://doi.org/10.1088/0032-1028/17/1/007>
- Beilis, I. (2019). Vacuum Arc Cathode Spot Theory: History and Evolution of the Mechanisms. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 47(8), 3412–3433. <https://doi.org/10.1109/tps.2019.2904324>
- Benilov, M. (2008). Understanding and modelling plasma–electrode interaction in high-pressure arc discharges: a review. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41(14), 144001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/14/144001>
- Benilov, M., & Naidis, G. (2003). Modelling of low-current discharges in atmospheric-pressure air taking account of non-equilibrium effects. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36(15), 1834–1841. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/15/314>
- Benilov, M., & Naidis, G. (2005). Modelling of discharges in a flow of preheated air. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 14(1), 129–133. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/1/015>
- Bittencourt, J. (2014). *Fundamentals of Plasma Physics*. Elsevier Science.

- Boeuf, J., & Kunhardt, E. (1986). Energy balance in a nonequilibrium weakly ionized nitrogen discharge. *J. App. Phys.*, *60*(3), 915–923. <https://doi.org/10.1063/1.337332>
- Boeuf, J., & Pitchford, L. (1995). Two-dimensional model of a capacitively coupled rf discharge and comparisons with experiments in the Gaseous Electronics Conference reference reactor. *Phys. Rev. E*, *51*(2), 1376–1390. <https://doi.org/10.1103/physreve.51.1376>
- Bogaerts, A., Gijbels, R., & Serikov, V. (2000). Calculation of gas heating in direct current argon glow discharges. *J. Appl. Phys.*, *87*(12), 8334–8344. <https://doi.org/10.1103/10.1063/1.373545>
- Boselli, M., Colombo, V., Ghedini, E., Gherardi, M., Laurita, R., Liguori, A., Sanibondi, P., & Stancampiano, A. (2014). Schlieren High-Speed Imaging of a Nanosecond Pulsed Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasma Jet. *Plasma Chem. Plasma Process.*, *34*(4), 853–869. <https://doi.org/10.1007/s11090-014-9537-1>
- Boulos, M., Fauchais, P., & Pfender, E. (1994). *Thermal Plasmas, Fundamentals and Applications*. Vol. 1. Plenum, New York
- Boyle, W., & Haworth, F. (1956). Glow-to-Arc Transition. *Phys. Rev.*, *101*(3), 935–938. <https://doi.org/10.1103/physrev.101.935>
- Brandenburg, R. (2017). Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *26*(5), 053001. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa6426>
- Breshears, W., & Bird, P. (1968). Effect of Oxygen Atoms on the Vibrational Relaxation of Nitrogen. *J. Chem. Phys.*, *48*(10), 4768–4773. <https://doi.org/10.1063/1.1668060>
- Bruggeman, P., & Brandenburg, R. (2013). Atmospheric pressure discharge filaments and microplasmas: physics, chemistry and diagnostics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *46*(46), 464001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/46/464001>

- Bruggeman, P., Iza, F., & Brandenburg, R. (2017). Foundations of atmospheric pressure non-equilibrium plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 26(12), 123002. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa97af>
- Bruggeman, P., Kushner, M., Locke, B., Gardeniers, J., Graham, W., Graves, D., Hofman-Caris, R., Maric, D., Reid, J., Ceriani, R., Fernandez Rivas, D., Foster, J., Garrick, S., Gorbanev, Y., Hamaguchi, S., Iza, F., Jablonowski, H., Klimova, E., Kolb, J., Krcma, F., Lukes, P., Machala, Z., Marinov, I., Mariotti, D., Mededovic Thagard, S., Minakata, D., Neyts, E., Pawlat, J., Petrovic, Z., Pflieger, R., Reuter, S., Schram, D., Schröter, S., Shiraiwa, M., Tarabová, B., Tsai, P., Verlet, J., von Woedtke, T., Wilson, K., Yasui, K., & Zvereva, G. (2016). Plasma–liquid interactions: a review and roadmap. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 25(5), 053002. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>
- Bruggeman, P., Sadeghi, N., Schram, D., & Linss, V. (2014). Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 23(2), 023001. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/2/023001>
- Brunet, H., & Rocca-Serra, J. (1985). Model for a glow discharge in flowing nitrogen. *J. Appl. Phys.*, 57(5), 1574-1581. <https://doi.org/10.1063/1.334473>
- Burgess, R., Kroemer, H., & Houston, J. (1953). Corrected Values of Fowler-Nordheim Field Emission Functions $v(y)$ and $s(y)$. *Phys. Rev.*, 90(4), 515–515. <https://doi.org/10.1103/physrev.90.515>
- Cabaleiro, J., Aider, J., Artana, G., & Wesfreid, J. (2013). Single camera time-resolved 3D tomographic reconstruction of a pulsed gas jet. *J. Vis.*, 16(4), 263–274. <https://doi.org/10.1007/s12650-013-0176-z>
- Capitelli, M., Colonna, G., D'Ammando, G., Laporta, V., & Laricchiuta, A. (2013) The role of electron scattering with vibrationally excited nitrogen molecules on non-equilibrium plasma kinetics. *Phys. Plasmas*, 20(10), 101609. <https://doi.org/10.1063/1.4824003>

- Capitelli, M., Colonna, G., D'Ammando, G., Laporta, V., & Laricchiuta, A. (2014). Nonequilibrium dissociation mechanisms in low temperature nitrogen and carbon monoxide plasmas. *Chem. Phys.*, *438*, 31–36. <https://doi.org/10.1140/10.1016/j.chemphys.2014.04.00>
- Capitelli, M., Ferreira, C., Gordiets, B., & Osipov, A. (2000). *Plasma kinetics in atmospheric gases*. New York: Springer
- Cernak, M., Hoder, T., & Bonaventura, Z. (2020). Streamer breakdown: cathode spot formation, Trichel pulses and cathode-sheath instabilities. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *29*(1), 013001. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab5051>
- Chamorro, J., Prevosto, L., Cejas, E., & Kelly, H. (2018). Quantitative Schlieren Diagnostic Applied to a Nitrogen Thermal Plasma Jet. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, *47*(1), 473–482. <https://doi.org/10.1109/tps.2018.2869031>
- Chen, F. (2015). *Introduction to plasma physics and controlled fusion* (3ra Ed.). Springer.
- Chernyi, G., Losev, S., Macheret, S., & Potapkin, B. (2002) *Physical and chemical processes in gas dynamics: cross sections and rate constants for physical and chemical processes* (Vol. 1). American Institute of Aeronautics and Astronautics: Reston.
- Chien, Y., & Benenson, D. (1980). Temperature diagnostics in turbulent arcs. *IEEE Trans Plasma Sci.*, *8*(4), 411–417. <https://doi.org/10.1109/tps.1980.4317349>
- Chu, P., & Lu, X. (2014). *Low temperature plasmas technology. Methods and applications*. Taylor & Francis Group: Boca Raton.
- Crawford, F. (1963). Modulated Langmuir Probe Characteristics. *J. Appl. Phys.*, *34*(7), 1897–1902. <https://doi.org/10.1063/1.1729709>
- D'Angola, A., Colonna, G., Bonomo, A., Bruno, D., Laricchiuta, A., & Capitelli, M. (2012). A phenomenological approach for the transport properties of air plasmas. *Eur. Phys. J. D.*, *66*(8). <https://doi.org/10.1140/epjd/e2012-30147-8>

- da Silva, C., & Pasko, V. P. (2013). Dynamics of streamer-to-leader transition at reduced air densities and its implications for propagation of lightning leaders and gigantic jets. *J. Geophys. Res. Atmos.*, *118*(24), 13561–13590. <https://doi.org/10.1002/2013jd020618>
- da Silva, L., Guerra, V., & Loureiro, J. (2007). Two-temperature models for nitrogen dissociation. *Chem. Phys.*, *342*(1–3), 275–287. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.10.010>
- Daumont, D., Brion, J., Charbonnier, J., & Malicet, J. (1992). Ozone UV spectroscopy I: Absorption cross-sections at room temperature. *J. Atmos. Chem.*, *15*(2), 145–155. <https://doi.org/10.1007/bf00053756>
- de Izarra G., Cerqueira, N., & de Izarra, C. (2011). Quantitative shadowgraphy on a laminar argon plasma jet at atmospheric pressure. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *44*(48), 485202. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103693>
- Demetriades, A. (1964). Electron fluctuations in an equilibrium turbulent plasma. *AIAA J.*, *2*(7), 1347–1349. <https://doi.org/10.2514/3.2553>.
- Duten, X., Packan, D., Yu, L., Laux, C., & Kruger, C. H. (2002). DC and pulsed glow discharges in atmospheric pressure air and nitrogen. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, *30*(1), 178–179. <https://doi.org/10.1109/tps.2002.1003982>
- Dyatko, N., Kochetov, I., & Napartovich, A. (2002). Electron temperature in nitrogen afterglow: Dependence of theoretical results on the adopted set of cross sections and on the type of molecular distribution over vibrational levels. *Plasma Phys. Rep.*, *28*(11), 965–971. doi:10.1134/1.1520290
- Eckstrom, D. J. (1973). Vibrational relaxation of shock-heated N₂ by atomic oxygen using the ir tracer method. *J. Chem. Phys.*, *59*(6), 2787–2795. <https://doi.org/10.1063/1.1680410>
- Ehlbeck, J., Schnabel, U., Polak, M., Winter, J., von Woedtke, T., Brandenburg, R., von dem Hagen, T., & Weltmann, K.-D. (2010). Low temperature atmospheric pressure plasma

- sources for microbial decontamination. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44(1), 013002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/1/013002>
- Eletskii, A., & Smirnov, B. (1996). Nonuniform gas discharge plasma. *Phys.-Usp.* 39(11), 1137. <https://doi.org/10.1070/PU1996v039n11ABEH000179>
- Engeln, R., Klarenaar, B., & Guaitella, O. (2020). Foundations of optical diagnostics in low-temperature plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 29(6), 063001. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab6880>
- Eylenceoğlu, E., Rafatov, I., & Kudryavtsev, A. (2015). Two-dimensional hybrid Monte Carlo-fluid modelling of dc glow discharges: Comparison with fluid models, reliability, and accuracy. *Phys. Plasmas*, 22(1), 013509. <https://doi.org/10.1063/1.4906361>
- Ferziger, J., & Perić, M. (2020). *Computational Methods for Fluid Dynamics* (3ra ed.). Springer International Publishing.
- Florescu-Mitchell, A., & Mitchell, J. (2006). Dissociative recombination. *Phys. Rep.*, 430(5-6), 277-374. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2006.04.002>
- Foster, J. (2017). Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future. *Phys. Plasmas*, 24(5), 055501. <https://doi.org/10.1063/1.4977921>
- Fowler, R., & Nordheim, L. (1928). Electron Emission in Intense Electric Fields. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 119(781), 173–181. <https://doi.org/doi:10.1098/rspa.1928.0091>
- Fridman, A., & Kennedy, L. (2011). *Plasma physics and engineering*. (2ª ed.). CRC Press: Boca Raton
- Fridman, A., Chirokov A., & Gutsol, A. (2005). Non-thermal atmospheric pressure discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38(2), R1–R24. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/2/r01>
- Fridman, A., Kennedy, L. (2004). *Plasma Physics and Engineering* (2da ed.). Taylor & Francis Routledge: UK.

- Fridman, G., Friedman, G., Gutsol, A., Shekhter, A. B., Vasilets, V. N., & Fridman, A. (2008). Applied Plasma Medicine. *Plasma Process. Polym.*, 5(6), 503–533. <https://doi.org/10.1002/ppap.200700154>
- Fridman, A. (2008). *Plasma chemistry*. Cambridge University Press
- Fu, Y., Zhang, P., Verboncoeur, J. P., Christlieb, A. J., & Wang, X. (2018). Effect of surface protrusion on plasma sheath properties in atmospheric microdischarges. *Phys. Plasmas*, 25(1), 013530. <https://doi.org/10.1063/1.5011768>
- Gambling, W., & Edels, H. (1954) The high–pressure glow discharge in air. *Br. J. Appl. Phys.* 5(1), 36–39. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/5/1/309>
- Gambling, W. (1953). Glows, arcs, and glow-to-arc transitions. *Stud. Qrtly. J.*, 24(93), 15. <https://doi.org/10.1049/sqj.1953.0045>
- Gleizes, A., Gonzalez, J., & Freton, P. (2005). Thermal plasma modelling. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38(9), R153–R183. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/9/r01>
- Go, D. B., & Pohlman, D. A. (2010). A mathematical model of the modified Paschen’s curve for breakdown in microscale gaps. *J. Appl. Phys.*, 107(10), 103303. <https://doi.org/10.1063/1.3380855>
- Go, D., & Venkatraman, A. (2014). Microscale gas breakdown: ion-enhanced field emission and the modified Paschen’s curve. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47(50), 503001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/50/503001>
- Goldstein, S., & Walters, J. (1976). A review of considerations for high-fidelity imaging of laboratory spectroscopic sources — Part I. *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 31(4), 201–220. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(76\)80019-5](https://doi.org/10.1016/0584-8547(76)80019-5)
- Golubkov, G., & Ozerov, G. (2014). The near-threshold associative ionization $N(^2D) + O(^3P) \rightarrow NO^+(X^1\Sigma^+) + e^-$ reaction. *Dokl. Phys.*, 59(3), 122–125. <https://doi.org/10.1134/s1028335814030094>

- Gordiets, B. F., Ferreira, C. M., Guerra, V. L., Loureiro, J. M. A. H., Nahorny, J., Pagnon, D., Touzeau, M., & Vialle, M. (1995). Kinetic model of a low-pressure N₂-O₂ flowing glow discharge. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 23(4), 750-768. <https://doi.org/10.1109/27.467998>
- Graves, D. (2014). Low temperature plasma biomedicine: A tutorial review. *Phys. Plasmas*, 21(8), 080901. <https://doi.org/10.1063/1.4892534>
- Guo, X., Ha, K. H., & Du, D. (2020). Atmospheric Pressure Plasma for Diesel Particulate Matter Treatment: A Review. *Catalysts*, 11(1), 29. <https://doi.org/10.3390/catal11010029>
- Hagelaar, G., & Pitchford, L. (2005). Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 14(4), 722-733. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/011>
- Hargather, M., & Settles, G. (2012). A comparison of three quantitative schlieren techniques. *Opt Lasers Eng.*, 50(1), 8-17. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2011.05.0>
- Hasnain Qaisrani, M., Li, C., Xuekai, P., Khalid, M., Yubin, X., & Xinpei, L. (2019). Patterns of plasma jet arrays in the gas flow field of non-thermal atmospheric pressure plasma jets. *Phys. Plasmas*, 26(1), 013505. <https://doi.org/10.1063/1.5031466>
- Hellberg, F., Rosén, S., Thomas, R., Neau, A., Larsson, M., Petrignani, A., & van der Zande, W. (2003). Dissociative recombination of NO⁺: Dynamics of the X¹Σ⁺ and a³Σ⁺ electronic states. *J. Chem. Phys.*, 118(14), 6250-6259. <https://doi.org/10.1063/1.1557917>
- Herron, J. (1999). Evaluated Chemical Kinetics Data for Reactions of N(²D), N(²P), and N₂(A³Σ_u⁺) in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 28(5), 1453-1483. <https://doi.org/10.1063/1.556043>

- Hinz, K.-P. (1986). Optical diagnostics of SF₆ high-current discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *19*(12), 2381–2391. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/19/12/017>
- Hurlbatt, A., Gibson, A., Schröter, S., Bredin, J., Foote, A., Grondein, P., O’Connell, D., & Gans, T. (2016). Concepts, Capabilities, and Limitations of Global Models: A Review. *Plasma Process Polym.*, *14*(1–2), 1600138. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600138>
- Jiang, N., Yang, J., He, F., & Cao, Z. (2011). Interplay of discharge and gas flow in atmospheric pressure plasma jets. *J. Appl. Phys.*, *109*(9), 093305. <https://doi.org/10.1063/1.3581067>
- Kang, S., Jones, W., & Dunn, M. (1973). Theoretical and Measured Electron-Density Distributions at High Altitudes. *AIAA Journal*, *11*(2), 141–149. <https://doi.org/10.2514/3.50446>
- Keller-Rudek, H., Moortgat, G., Sander, R., & Sörensen, R. (2013). The MPI-Mainz UV/VIS spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest. *Earth Syst. Sci. Data*, *5*(2), 365–373. <https://doi.org/10.5194/essd-5-365-2013>. Versión online en http://satellite.mpic.de/spectral_atlas
- Kelly, S., Golda, J., Turner, M. M., & Schulz-von der Gathen, V. (2015). Gas and heat dynamics of a micro-scaled atmospheric pressure plasma reference jet. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *48*(44), 444002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/44/444002>
- Kesaev, I. (1968). *Cathode Processes of Electric Arc*. Nauka: Moscú.
- Kim, J.; Gururajan, V., Scarcelli, R.; Biswas, S., & Ekoto, I. (2022). Modeling Nanosecond-Pulsed Spark Discharge and Flame Kernel Evolution (en prensa). <https://doi.org/10.1115/1.4051144>.
- Knake, N., Reuter, S., Niemi, K., Schulz-von der Gathen, V., & Winter, J. (2008). Absolute atomic oxygen density distributions in the effluent of a microscale atmospheric pressure

- plasma jet. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *41*(19), 194006. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/19/194006>
- Kogelschatz, U. (2003). Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chem. Plasma Proces.*, *23*(1), 1–46. <https://doi.org/10.1023/a:1022470901385>
- Kogelschatz, U., & Schneider, W. (1972). Quantitative Schlieren techniques applied to high current arc investigations. *Appl. Opt.*, *11*(8): 1822 -1832. <https://doi.org/10.1364/AO.11.001822>
- Komuro, A., Ono, R., & Oda, T. (2010). Kinetic model of vibrational relaxation in a humid-air pulsed corona discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *19*(5), 055004. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/19/5/055004>
- Kong, C., Li, Z., Alden, M., & Ehn, A. (2020). Thermal analysis of a high-power glow discharge in the flowing atmospheric air by combining Rayleigh scattering thermometry and numerical simulation. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *53*:085502. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab586f>
- Kong, M., Kroesen, G., Morfill, G., Nosenko, T., Shimizu, T., van Dijk, J., & Zimmermann, J. (2009). Plasma medicine: an introductory review. *New J. Phys.*, *11*(11), 115012. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/11/115012>
- Kossyi, I., Kostinsky, A., Matveyev, A., & Silakov, V. (1992). Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures. *Plasma Sources Sci. Technol*, *1*(3), 207-220. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/1/3/011>
- Kruger, C., Laux, C., Yu, L., Packan, D., & Pierrot, L. (2002). Nonequilibrium discharges in air and nitrogen plasmas at atmospheric pressure. *Pure Appl. Chem.*, *74*(3), 337–347. <https://doi.org/10.1351/pac200274030337>

- Kudryavtsev, A., Morin, A., & Tsendin, L. (2008). Role of nonlocal ionization in formation of the short glow discharge. *Tech. Phys.*, *53*(8), 1029–1040. <https://doi.org/10.1134/S1063784208080100>
- Kühn, S., Bibinov, N., Gesche, R., & Awakowicz, P. (2009). Non-thermal atmospheric pressure HF plasma source: generation of nitric oxide and ozone for bio-medical applications. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *19*(1), 015013. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/19/1/015013>
- Kunhardt, E. (2000). Generation of large-volume, atmospheric-pressure, nonequilibrium plasmas. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, *28*(1), 189–200. <https://doi.org/10.1109/27.842901>
- Laux, C., Yu, L., Packan, D., Gessman, R., Pierrot, L., Kruger, C., & Zare, R. (1999). Ionization mechanisms in two-temperature air plasmas. En *30th Plasmadynamic and Lasers Conference*. Norfolk, Virginia, USA. Recuperado el 17 de diciembre de 2021, de <https://doi.org/10.2514/6.1999-3476>
- Lee, C. (1994). Global Model of Plasma Chemistry in a High Density Oxygen Discharge. *J. Electrochem. Soc.*, *141*(6), 1546. <https://doi.org/10.1149/1.2054960>
- Leipold, F., Stark, R., El-Habachi, A., & Schoenbach, K. (2000). Electron density measurements in an atmospheric pressure air plasma by means of infrared heterodyne interferometry. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *33*(18), 2268–2273. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/18/310>
- Levin, E., & Wright, M. (2004). Collision Integrals for Ion-Neutral Interactions of Nitrogen and Oxygen. *J. Thermophys. Heat Transf.*, *18*(1), 143–147. <https://doi.org/10.2514/1.2552>
- Levitan, Y. (1996). Electric fluctuations caused by gasdynamic turbulence in electric-arc devices. *IEEE Trans. Plasm. Sci.*, *24*(1), 137–142. <https://doi.org/10.1109/27.491750>

- Li, M., Wang, Z., Xu, R., Zhang, X., Chen, Z., & Wang, Q. (2021). Advances in plasma-assisted ignition and combustion for combustors of aerospace engines. *Aerosp. Sci. Technol.*, *117*, 106952. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2021.106952>
- Lim, J., Hong, Y. , Ghimire, B., Choi, J., Mumtaz, S., Choi, E. (2021). Measurement of electron density in transient spark discharge by simple interferometry. *Resul. Phys.*, *20*, 103693. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103693>
- Lin, S., & Teare, J. (1963). Rate of Ionization Behind Shock Waves in Air. II. Theoretical Interpretations. *Phys. Fluids*, *6*(3), 355-375. <https://doi.org/10.1063/1.1706741>
- Liu, L., & Becerra, M. (2017). Gas heating dynamics during leader inception in long air gaps at atmospheric pressure. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *50*(34), 345202. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa7c71>
- López, M., Calvo, T., Prieto, M., Múgica-Vidal, R., Muro-Fraguas, I., Alba-Elías, F., & Alvarez-Ordóñez, A. (2019). A Review on Non-thermal Atmospheric Plasma for Food Preservation: Mode of Action, Determinants of Effectiveness, and Applications. *Front. Microbiol.*, *10*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00622>
- Loureiro, J., Ferreira, C. (1986). Coupled electron energy and vibrational distribution functions in stationary N₂ discharges. *J. Phys. D Appl. Phys.*, *19*(1), 17–35. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/19/1/007>
- Lu, X., & Laroussi, M. (2006). Dynamics of an atmospheric pressure plasma plume generated by submicrosecond voltage pulses. *J. Appl. Phys.*, *100*(6), 063302. <https://doi.org/10.1063/1.2349475>
- Lu, X., Leipold, F., & Laroussi, M. (2003). Optical and electrical diagnostics of a non-equilibrium air plasma. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *36*(21), 2662–2666. doi:10.1088/0022-3727/36/21/011

- Lu, X., Naidis, G., Laroussi, M., Reuter, S., Graves, D., & Ostrikov, K. (2016). Reactive species in non-equilibrium atmospheric-pressure plasmas: Generation, transport, and biological effects. *Phys. Reps.*, *630*, 1–84. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.03.003>
- Lu, X., Reuter, S., Laroussi, M., & Liu, D. (2019). Nonequilibrium atmospheric pressure plasma jets. Fundamentals, diagnostics, and medical applications. Taylor & Francis Group: Boca Raton.
- Machala, Z., Janda, M., Hensel, K., Jedlovský, I., Leštinská, L., Foltin, V., Martišovitš, V., & Morvová, M. (2007). Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications. *J. Mol. Spectrosc.*, *243*(2), 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.03.001>
- Machala, Z., Laux, C., Kruger, C., & Candler, G. (2004). Atmospheric air and nitrogen DC glow with thermionic cathodes and swirl flow. En *42nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. Reno, Nevada, USA. Recuperado el 24 de enero de 2022, de <https://doi.org/10.2514/6.2004-355>
- Machala, Z., Marode, E., Laux, C., & Kruger, C. (2004). DC Glow Discharges in Atmospheric Pressure Air. *Adv. Oxid. Technol.*, *7*(2), 133–137. <https://doi.org/10.1515/jaots-2004-0206>
- Macheret, S., & Rich, J. (1993). Nonequilibrium dissociation rates behind strong shock waves: classical model. *Chem. Phys.*, *174*(1), 25–43. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(93\)80049-f](https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)80049-f)
- Macheret, S., Losev, S., Chernyi, G., & Potapkin, B. (2002). *Physical and chemical processes in gas dynamics: cross sections and rate constants* (Vol. 1). Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics.

- Mankelevich, Y., Pal, A., Popov, N., Rakhimova, T., Filippov, A. (2001). Current Dynamics and Mechanisms for the Instability of a Non-Self-Sustained Glow Discharge in Nitrogen. *Plasma Phys. Rep.*, 27(11), 979–989. <https://doi.org/10.1134/1.1416211>
- Marskar, R. (2020). 3D fluid modeling of positive streamer discharges in air with stochastic photoionization. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 29(5), 055007. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab87b6>
- Mason, E., & McDaniel, E. (1988). *Transport Properties of Ions in Gases*. Wiley.
- Matveyev, A., & Silakov, V. (1999). Theoretical study of the role of ultraviolet radiation of the non-equilibrium plasma in the dynamics of the microwave discharge in molecular nitrogen. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 8(1), 162-178. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/8/1/019>
- McNeal, R. J., Whitson, M. E., & Cook, G. R. (1974). Temperature dependence of the quenching of vibrationally excited nitrogen by atomic oxygen. *J. Geophys. Res.*, 79(10), 1527–1531. <https://doi.org/10.1029/ja079i010p01527>
- Mericam–Bourdet, N., Laroussi, M., Begum, A., & Karakas, E. (2009). Experimental investigations of plasma bullets. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42(5), 055207. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/055207>
- Mezei, P., Cserfalvi, T., & Jánossy, M. (2001). On the pressure dependence of the positive column cross section in high-pressure glow discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34(12), 1914–1918. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/12/323>
- Mintoussov, E., Pendleton, S., Gerbault, F., Popov, N., & Starikovskaia, S. (2011). Fast gas heating in nitrogen–oxygen discharge plasma: II. Energy exchange in the afterglow of a volume nanosecond discharge at moderate pressures. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44(28), 285202. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/28/285202>

- Moiseev, T., Misra, N., Patil, S., Cullen, P., Bourke, P., Keener, K., & Mosnier, J. (2014). Post-discharge gas composition of a large-gap DBD in humid air by UV–Vis absorption spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 23(6), 065033. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/6/065033>
- Morent, R., De Geyter, N., Verschuren, J., De Clerck, K., Kiekens, P., & Leys, C. (2008). Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surf. Coat. Technol.*, 202(14), 3427–3449. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.02>
- Naidis, G. (2007). Simulation of convection-stabilized low-current glow and arc discharges in atmospheric-pressure air. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16(2), 297–303. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/16/2/012>
- Naidis, G. V. (1999). Simulation of streamer-to-spark transition in short non-uniform air gaps. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32(20), 2649–2654. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/20/311>
- Naidis, G. V. (2005). Dynamics of streamer breakdown of short non-uniform air gaps. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38(21), 3889–3893. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/21/009>
- National Institute of Standards and Technology (2004). Engineering metrology toolbox. Recuperado el 2 de febrero de 2022 de <https://emtoolbox.nist.gov/Wavelength/Ciddor.asp>
- Nikiforov, A., Li, L., Britun, N., Snyders, R., Vanraes, P., & Leys, C. (2014). Influence of air diffusion on the OH radicals and atomic O distribution in an atmospheric Ar (bio)plasma jet. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 23(1), 015015. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/1/015015>
- NIST (2017). NIST atomic spectra database. Consultado el 15 de enero de 2022 de <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>

- Ono, R., & Kamakura, T. (2016). Pulsed positive streamer discharges in air at high temperatures. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 25(4), 044007. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/4/044007>
- Ono, R., Teramoto, Y., & Oda, T. (2009). Effect of humidity on gas temperature in the afterglow of pulsed positive corona discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 19(1), 015009. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/19/1/015009>
- Ono, R., Teramoto, Y., & Oda, T. (2010). Gas density in a pulsed positive streamer measured using laser shadowgraph. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43(34), 345203. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/34/345203>
- Ovsyannikov, A., & Zhukov, M. (2005). *Plasma diagnostics*. Cambridge International Science Publishing.
- Ovsyannikov, A., & Zhukov, M. (2005). *Plasma diagnostics*. Cambridge International Science Publishing.
- Padellec, A. (2005). Partial near threshold cross sections for the associative ionization to form CO^+ , NO^+ and O_2^+ . *Phys. Scr.*, 71(6), 621-626. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/71/6/008>
- Pancheshnyi, S. V., Starikovskaia, S. M., & Starikovskii, A. Y. (2000). Collisional deactivation of $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u, v = 0,1,2,3)$ states by N_2 , O_2 , H_2 and H_2O molecules. *Chem. Phys.*, 262(2-3), 349-357. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00338-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00338-4)
- Pankaj, S., Wan, Z., & Keener, K. (2018). Effects of Cold Plasma on Food Quality: A Review. *Foods*, 7(1), 4. <https://doi.org/10.3390/foods7010004>
- Pardo, C., González-Aguilar, J., Rodríguez-Yunta, A., & Calderón, M. (1999). Spectroscopic analysis of an air plasma cutting torch. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32(17), 2181-2189. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/17/308>

- Park, C. (1989). A review of reaction rates in high temperature air. En *24th Thermophysics Conference*. Buffalo, New York, USA. Recuperado el 30 de noviembre de 2021, de <https://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.1989-1740>
- Park, C. (2008). Rate Parameters for Electronic Excitation of Diatomic Molecules II. Heavy Particle-Impact Processes. En *46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. Reno, Nevada, USA. Recuperado el 17 de enero de 2022, de <https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2008-1446>
- Perez Pizá, M. C. (2020). *Efecto del tratamiento de semillas de soja con plasma no-térmico sobre la incidencia del complejo fúngico Diaporthe/Phomopsis* [Tesis doctoral]. Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires.
- Piel, A. (2015). *Plasma Physics An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas*. Springer: Berlín.
- Pietanza, L., Colonna, G., D'Ammando, G., Laricchiuta, A., & Capitelli, M. (2015). Vibrational excitation and dissociation mechanisms of CO₂ under non-equilibrium discharge and post-discharge conditions. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 24(4), 042002. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/4/042002>
- Pietanza, L., Colonna, G., D'Ammando, G., Laricchiuta, A., & Capitelli, M. (2016). Non equilibrium vibrational assisted dissociation and ionization mechanisms in cold CO₂ plasmas. *Chem. Phys.*, 468, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.01.00>
- Pincik, E., Hajossy, R., & Brunner, R. (2013). Aerodynamic model of spark discharge. *J. Chinese Advanced Materials Society*, 1(2), 111–120. <https://doi.org/10.1080/22243682.2013.804641>
- Pintassilgo, C., & Guerra, V. (2015). On the different regimes of gas heating in air plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 24(5), 055009. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/5/055009>

- Pipa, A., Koskulics, J., Brandenburg, R., & Hoder, T. (2012). The simplest equivalent circuit of a pulsed dielectric barrier discharge and the determination of the gas gap charge transfer. *Rev. Sci. Instrum.*, 83(11), 115112. <https://doi.org/10.1063/1.4767637>
- Piper, L. (1987). Quenching rate coefficients for $N_2(a' \ ^1\Sigma^-_u)$. *J. Chem. Phys.*, 87(3), 1625–1629. <https://doi.org/10.1063/1.453223>
- Piper, L. (1988). State-to-state $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ energy pooling reactions. II. The formation and quenching of $N_2(B^3\Pi_g, v'=1-12)$. *J. Chem. Phys.*, 88(11), 6911-6921. <https://doi.org/10.1063/1.454388>
- Piper, L. (1993). The reactions of $N(^2P)$ with O_2 and O. *J. Chem. Phys.*, 98(11), 8560–8564. <https://doi.org/10.1063/1.464515>
- Popov, N. (2001). Investigation of the mechanism for rapid heating of nitrogen and air in gas discharges. *Plasma Phys. Rep.* 27(10), 886–896. <https://doi.org/10.1134/1.1409722>
- Popov, N. (2003). Formation and development of a leader channel in air. *Plasma Phys. Rep.*, 29(8), 695–708. <https://doi.org/10.1134/1.1601648>
- Popov, N. (2006). Simulations of a longitudinal glow discharge in a hot air flow at atmospheric pressure. *Plasma Phys. Reps.*, 32(3), 237–245. <https://doi.org/10.1134/s1063780x06030068>
- Popov, N. (2011). Fast gas heating in a nitrogen–oxygen discharge plasma: I. Kinetic mechanism. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44(28), 285201. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/28/285201>
- Prescott, R., & Gayhart, E. (1951). A Method of Correction of Astigmatism in Schlieren Systems. *J. Aeronaut. Sci.*, 18(1), 69–69. <https://doi.org/10.2514/8.1848>
- Prevosto, L., Kelly, H., & Mancinelli, B. (2013). Langmuir probe measurements in a time-fluctuating-highly ionized non-equilibrium cutting arc: Analysis of the electron

- retarding part of the time-averaged current-voltage characteristic of the probe. *Rev. Sci. Instrum.*, 84(12), 123506. <https://doi.org/10.1063/1.4848916>
- Prevosto, L., Kelly, H., & Mancinelli, B. (2016). Modelling of an Atmospheric Pressure Nitrogen Glow Discharge Operating in High-Gas Temperature Regimes. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 36(4), 973–992. <https://doi.org/10.1007/s11090-016-9716-3>
- Prevosto, L., Kelly, H., Mancinelli, B., & Chamorro, J. (2015). On the Gas Heating Mechanism for the Fast Anode Arc Reattachment in a Non-transferred Arc Plasma Torch Operating with Nitrogen Gas in the Restrike Mode. *Plasma Chem Plasma Processing*, 35(6), 1057–1070. <https://doi.org/10.1007/s11090-015-9644-7>
- Prevosto, L., Kelly, H., Mancinelli, B., Chamorro, J., & Cejas, E. (2015). On the physical processes ruling an atmospheric pressure air glow discharge operating in an intermediate current regime. *Phys. Plasmas*, 22(2), 023504. <https://doi.org/10.1063/1.4907661>
- Radon, J. (1986). On the determination of functions from their integral values along certain manifolds. *IEEE Trans. Med. Imaging*, 5(4), 170–176. <https://doi.org/10.1109/tmi.1986.4307775>
- Rafatov, I., & Kudryavtev, A. (2020). *Introduction to Simulation Methods for Gas Discharge Plasmas. Accuracy, reliability and limitations*. IOP Publishing: Bristol.
- Rafatov, I., Bogdanov, E. A., & Kudryavtsev, A. (2012). On the accuracy and reliability of different fluid models of the direct current glow discharge. *Phys. Plasmas*, 19(3), 033502. <https://doi.org/10.1063/1.3688875>
- Raizer, Y. (1991). *Gas Discharge Physics*. Springer: Berlin
- Randeniya, L., & de Groot, G. (2015). Non-Thermal Plasma Treatment of Agricultural Seeds for Stimulation of Germination, Removal of Surface Contamination and Other Benefits:

- A Review. *Plasma Process. Polym.*, *12*(7): 608–623.
<https://doi.org/10.1002/ppap.201500042>
- Ranieri, P., Sponsel, N., Kizer, J., Rojas-Pierce, M., Hernández, R., Gatiboni, L., Grunden, A., & Stapelmann, K. (2021). Plasma agriculture: Review from the perspective of the plant and its ecosystem. *Plasma Process Polym.*, *18*:2000162.
<https://doi.org/10.1002/ppap.202000162>
- Reuter, S., Sousa, J., Stancu, G., & Hubertus van Helden, J.–P. (2015). Review on VUV to MIR absorption spectroscopy of atmospheric pressure plasma jets. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *24*(5), 054001. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/5/054001>
- Revel, I., Pitchford, L., & Boeuf, J. (2000). Calculated gas temperature profiles in argon glow discharges. *J. Appl. Phys.*, *88*(5), 2234–2239. <https://doi.org/10.1063/1.1288171>
- Ringer, G., & Gentry, W. (1979). A merged molecular beam study of the endoergic associative ionization reaction $N(^2D) + O(^3P) \rightarrow NO^+ + e^-$. *J. Chem. Phys.*, *71*(4), 1902-1909.
<https://doi.org/10.1063/1.438545>
- Rubinstein, R., & Greenberg, P. (1994). Rapid inversion of angular deflection data for certain axisymmetric refractive index distributions. *Appl. Opt.*, *33*(7), 1141.
<https://doi.org/10.1364/ao.33.001141>
- Samukawa, S., Hori, M., Rauf, S., Tachibana, K., Bruggeman, P., Kroesen, G., Whitehead, J., Murphy, A., Gutsol, A., Starikovskaia, S., Kortshagen, U., Boeuf, J.-P., Sommerer, T., Kushner, M., Czarnetzki, U., & Mason, N. (2012). The 2012 Plasma Roadmap. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *45*(25), 253001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/25/253001>
- Schäfer, J., Foest, R., Reuter, S., Kewitz, T., Šperka, J., & Weltmann, K.-D. (2012). Laser schlieren deflectometry for temperature analysis of filamentary non-thermal atmospheric pressure plasma. *Rev. Sci. Instrum.*, *83*(10), 103506.
<https://doi.org/10.1063/1.4761924>

- Schmidt–Bleker, A., Reuter, S., & Weltmann, K.–D. (2015). Quantitative schlieren diagnostics for the determination of ambient species density, gas temperature and calorimetric power of cold atmospheric plasma jets. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *48*(17), 175202. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/17/175202>
- Settles, G. (2001). *Schlieren and Shadowgraph Techniques*. Springer: Berlin.
- Shi, J., & Kong, M. (2003). Cathode fall characteristics in a dc atmospheric pressure glow discharge. *J. Appl. Phys.*, *94*(9), 5504–5513 <https://doi.org/10.1063/1.1615296>
- Shkurenkov, I., Burnette, D., Lempert, W. R., & Adamovich, I. V. (2014). Kinetics of excited states and radicals in a nanosecond pulse discharge and afterglow in nitrogen and air. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *23*(6), 065003. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/6/065003>
- SIGLO, base de datos. Consultado el 4 de junio de 2013, de <https://nl.lxcat.net/home/>
- Simoncelli, E., Stancampiano, A., Boselli, M., Gherardi, M., & Colombo, V. (2019). Experimental Investigation on the Influence of Target Physical Properties on an Impinging Plasma Jet. *Plasma*, *2*(3), 369–379. <https://doi.org/10.3390/plasma2030029>
- Siskind, D., Barth, C., & Cleary, D. (1990). The possible effect of solar soft X rays on thermospheric nitric oxide. *J. Geophys. Res.*, *95*(A4), 4311. <https://doi.org/10.1029/ja095ia04p04311>
- Spasojević, D., Steflekova, V., Šišović, N., & Konjević, N. (2012). Electric field distribution in the cathode-fall region of an abnormal glow discharge in hydrogen: experiment and theory. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *21*(2), 025006. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/2/025006>
- Staack, D., Farouk, B., Gutsol, A., & Fridman, A. (2005). Characterization of a dc atmospheric pressure normal glow discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *14*(4), 700–711. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/009>

- Staack, D., Farouk, B., Gutsol, A., & Fridman, A. (2005). Characterization of a dc atmospheric pressure normal glow discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *14*(4), 700–711. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/009>
- Staack, D., Farouk, B., Gutsol, A., & Fridman, A. (2008). DC normal glow discharges in atmospheric pressure atomic and molecular gases. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *17*(2), 025013. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/17/2/025013>
- Staack, D., Farouk, B., Gutsol, A., & Fridman, A. (2009). Stabilization of the ionization overheating thermal instability in atmospheric pressure microplasmas. *J. Appl. Phys.*, *106*(1), 013303. <https://doi.org/10.1063/1.3143781>
- Stark, R., & Schoenbach, K. (1999). Direct current glow discharges in atmospheric air. *Appl. Phys. Lett.*, *74*(25), 3770–3772. <https://doi.org/10.1063/1.124174>
- Stebbing, R., Turner, B., & Smith, A. (1963). Charge Transfer in Oxygen, Nitrogen, and Nitric Oxide. *J. Chem. Phys.*, *38*(9), 2277–2279. <https://doi.org/10.1063/1.1733961>
- Stepaniuk, V., Ioppolo, T., Ötügen, M., & Sheverev, V. (2007). Measurement of gas temperature and convection velocity profiles in a dc atmospheric glow discharge. *J. Appl. Phys.*, *102*(12), 123302. <https://doi.org/10.1063/1.2822338>
- Sun, L., Zhou, W., Jiang, W., Li, H-P., & Li, Z-Y. (2020). Kinetic analysis of direct-current driven microdischarges with thermofield electron emission at atmospheric pressure. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *53*(45):455201. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab9fc2>
- Teschke, M., Kedzierski, J., Finantu-Dinu, E., Korzec, D., & Engemann, J. (2005). High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, *33*(2), 310–311. <https://doi.org/10.1109/tps.2005.845377>
- Tholeti, S., Semnani, A., Peroulis, D., & Alexeenko, A. (2015). Dark-to-arc transition in field emission dominated atmospheric microdischarges. *Phys. Plasmas*, *22*(8), 083508. <https://doi.org/10.1063/1.4928566>

- Thorsteinsson, E., & Gudmundsson, J. (2009). A global (volume averaged) model of a nitrogen discharge: I. Steady state. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *18*(4), 045001. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/18/4/045001>
- Traldi, E., Boselli, M., Simoncelli, E., Stancampiano, A., Gherardi, M., Colombo, V., & Settles, G. (2018). Schlieren imaging: a powerful tool for atmospheric plasma diagnostic. *EPJ Tech. Instrum.*, *5*(1). <https://doi.org/10.1140/epjti/s40485-018-0045-1>
- Ungate, C., Harleman, D., & Jirka, G. (1975). *Stability and mixing of submerged turbulent jets at low Reynolds numbers*. MIT Energy Laboratory Reports.
- Vasil'ev, L. (1971) *Schlieren methods*. Keter: New York.
- Velikhov, E., Golubev, V., & Pashkin, S. (1982). Glow discharge in a gas flow. *Sov. Phys. Uspekhi*, *25*(5), 340–358. <https://doi.org/10.1070/pu1982v025n05abeh004552>
- Venkatraman, A. (2013). Cathode fall model and current-voltage characteristics of field emission driven direct current microplasmas. *Phys. Plasmas*, *20*(11), 113505. <https://doi.org/10.1063/1.4829680>
- Venkatraman, A., & Alexeenko, A. (2012). Scaling law for direct current field emission-driven microscale gas breakdown. *Phys. Plasmas*, *19*(12), 123515. <https://doi.org/10.1063/1.4773399>
- Verreycken, T., Mensink, R., Horst, R. van der, Sadeghi, N., & Bruggeman, P. (2013). Absolute OH density measurements in the effluent of a cold atmospheric-pressure Ar–H₂O RF plasma jet in air. *Plasma Sources Sci. Technol.*, *22*(5), 055014. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/22/5/055014>
- Viehland, L., & Mason, E. (1995). Transport Properties of Gaseous Ions over a Wide Energy Range, IV. *At. Data Nucl. Data Tables*, *60*(1), 37–95. <https://doi.org/10.1006/adnd.1995.1004>
- Weber, M. (2002). *Handbook of optical materials*. CRC Press: Boca Raton.

- Weissman, S., & Mason, E. (1962). Determination of Gaseous-Diffusion Coefficients from Viscosity Measurements. *J. Chem. Phys.*, 37(6), 1289–1300. <https://doi.org/10.1063/1.1733277>
- Wijaikhum, A., Schröder, D., Schröter, S., Gibson, A. R., Niemi, K., Friderich, J., Greb, A., Schulz–von der Gathen, V., O’Connell, D. & Gans, T. (2017). Absolute ozone densities in a radio-frequency driven atmospheric pressure plasma using two–beam UV–LED absorption spectroscopy and numerical simulations. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 26(11), 115004. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa8ebb>
- Winter, J., Dünnbier, M., Schmidt–Bleker, A., Meshchanov, A., Reuter, S., & Weltmann, K. – D. (2012). Aspects of UV-absorption spectroscopy on ozone in effluents of plasma jets operated in air. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 45(38), 385201. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/38/385201>
- Xaubet, M., Giuliani, L., Grondona, D., & Minotti, F. (2017). Experimental and theoretical study of an atmospheric air plasma-jet. *Phys. Plasmas*, 24(1), 013502. <https://doi.org/10.1063/1.4973555>
- Xiao, D., Cheng, C., Shen, J., Lan, Y., Xie, H., Shu, X., Meng, Y., Li, J., & Chu, P. (2014). Electron density measurements of atmospheric-pressure non-thermal N₂ plasma jet by Stark broadening and irradiance intensity methods. *Phys. Plasmas*, 21(5), 053510. <https://doi.org/10.1063/1.4879033>
- Xiao, D., Cheng, C., Shen, J., Lan, Y., Xie, H., Shu, X., Meng, Y., Li, J., & Chu, P. (2014). Characteristics of atmospheric-pressure non-thermal N₂ and N₂/O₂ gas mixture plasma jet. *J. Appl. Phys.*, 115(3), 033303. doi:10.1063/1.4862304
- Xiong, Q., Xu, L., Wang, X., Xiong, L., Huang, Q., Chen, Q., Wang, J., Peng, W., & Li, J. (2018). Full spatial-field visualization of gas temperature in an air micro-glow discharge

- by calibrated Schlieren photography. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 51(9), 095207. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa882>
- Xu, D., Shneider, M., Lacoste, D., & Laux, C. (2014). Thermal and hydrodynamic effects of nanosecond discharges in atmospheric pressure air. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47(23), 235202. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/23/235202>
- Yan, W., Han, Z. J., Liu, W. Z., Lu, X. P., Toan Phung, B., & Ostrikov, K. (2013). Designing Atmospheric-Pressure Plasma Sources for Surface Engineering of Nanomaterials. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 33(2), 479–490. <https://doi.org/10.1007/s11090-013-9441-0>
- Yolles, R., & Wise, H. (1968). Diffusion and Heterogeneous Reaction. X. Diffusion Coefficient Measurements of Atomic Oxygen through Various Gases. *J. Chem. Phys.*, 48(11), 5109–5113. <https://doi.org/10.1063/1.1668181>
- Yousfi, M., Merbahi, N., Sarrette, J., Eichwald, O., Ricard, A., Gardou, J., Ducasse, O., & M. Benhenni (2011). Non Thermal Plasma Sources of Production of Active Species for Biomedical Uses: Analyses, Optimization and Prospect. En R. Fazel (Ed.), *Biomedical Engineering – Frontiers and Challenges*. <https://doi.org/10.5772/19129>
- Yu, L., Laux, C. O., Packan, D. M., & Kruger, C. H. (2002). Direct-current glow discharges in atmospheric pressure air plasmas. *J. Appl. Phys.*, 91(5), 2678–2686. <https://doi.org/10.1063/1.1435421>
- Yu, S., Chen, Q., Liu, J., Wang, K., Jiang, Z., Sun, Z., Zhang, J., & Fang, J. (2015). Dielectric barrier structure with hollow electrodes and its recoil effect. *Appl. Phys. Lett.*, 106(24), 244101. <https://doi.org/10.1063/1.4922395>
- Zaplotnik, R., Primc, G., & Vesel, A. (2021). Optical Emission Spectroscopy as a Diagnostic Tool for Characterization of Atmospheric Plasma Jets. *Appl. Sci.*, 11(5), 2275. <https://doi.org/10.3390/app11052275>

- Zhang, S., van Gaens, W., van Gessel, B., Hofmann, S., van Veldhuizen, E., Bogaerts, A., & Bruggeman, P. (2013). Spatially resolved ozone densities and gas temperatures in a time modulated RF driven atmospheric pressure plasma jet: an analysis of the production and destruction mechanisms. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *46*(20), 205202. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/20/205202>
- Zhao, X., Becerra, M., Yang, Y., & He, J. (2021). Elongation and branching of stem channels produced by positive streamers in long air gaps. *Sci. Reps*, *11*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83816-7>
- Zheng, Y., Wang, L., Ning, W., & Jia, S. (2016). Schlieren imaging investigation of the hydrodynamics of atmospheric helium plasma jets. *J. Appl. Phys.*, *119*(12), 123301. <https://doi.org/10.1063/1.4944052>
- Zhu, Y., Zhang, Y., Xiao, W., Hu, Y., Wang, D., Zhao, X., & Ye, X. (2016). Reducing the radiation influence of self-luminous object on schlieren imaging via spatial filtering. *Optik*, *127*(3), 1471–1473. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.005>