

Programul: **IDEI**
Tipul proiectului: **Proiecte de cercetare exploratorie**
Cod proiect: **ID 2270**
Titlu proiect: **INVESTIGAREA ȘI CARACTERIZAREA PLASMEI NONTERMICE
GENERATE LA PRESIUNE ATMOSFERICĂ, CU APLICAȚII ÎN TRATAMENTUL
UNOR MATERIALE TERMOSENSIBILE. STUDIU COMPARATIV PE PATRU
DOMENII DE FRECVENȚĂ.**
Faza: **Finală, 10.12.2011**
Director proiect: **prof.univ. dr. Sorin Dan ANGHEL**

RAPORT DE CERCETARE

Sinteză anul III, 2011

Etapa I-a

Obiectiv: *Stabilirea condițiilor de compatibilitate a plasmelor generate cu materialele termosensibile*

Activitatea 1.1 *Determinarea parametrilor de lucru în care plasmale generate sunt non-agresive din punct de vedere termic.*

Interesul pentru generarea unor noi tipuri plasmă non-termică la presiune atmosferică (APP), neagresive din punct de vedere termic, este într-o continuă creștere, scopul final fiind utilizarea acestor plasmale pentru tratamentele de suprafață și în prelucrarea unor materiale termosensibile (polimeri, hârtie, etc.). Una dintre cele mai utilizate plasmale în acest scop este descărcarea cu barieră dielectrică (DBD).

Pentru realizarea obiectivului au fost desfășurate două activități. Prima dintre ele a fost determinarea parametrilor de lucru în care plasmale generate sunt neagresive din punct de vedere termic. Pentru aceasta, un prim pas a fost modelarea electrică a circuitelor în care plasmale sunt generate pentru determinarea și evaluarea ulterioară a unor caracteristici electrice ale acestora. Pentru generarea plasmelor au fost folosite două generatoare proiectate în laboratorul nostru. În ambele cazuri, principiul de generare a plasmei se bazează pe comportamentul circuitelor RLC serie, plasma fiind parte intrinsecă a acestora. Diagnosticarea electrică a acestor plasmale s-a bazat pe determinarea tensiunii electrice aplicate electrozilor din incinta de generare a plasmei și pe măsurarea intensității curentului electric prin plasmă.

În primul caz, generatorul utilizat pentru amorsarea plasmei operează la frecvența de 48 kHz. Detaliile referitoare la schema electrică și la construcția incintei de descărcare sunt prezentate în lucrarea. Analiza electrică a circuitului în care plasma este generată a fost făcută în două situații: în absența și respectiv în prezența plasmei. Ea este prezentată detaliat în referința [1]. Din punctul de vedere al aplicațiilor posibile în ceea ce privește tratarea/prelucrarea materialelor este important ca plasma generată să fie omogenă. Determinările experimentale arată că această condiție este îndeplinită pentru densități de putere mai mici de $6,4 \text{ W/cm}^3$ și densități de curent electronic sub $1,23 \text{ mA/cm}^2$. Densitatea electronilor în această plasmă variază între $7,5 \cdot 10^8$ și $2,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, depinzând de tensiunea continuă de alimentare a generatorului care determină și puterea transmisă plasmei. Pentru densități de putere mai mari de 6 W/cm^3 descărcarea devine filamentară, diametrul filamentelor fiind de ordinul sutelor de micrometri (Fig. 1).

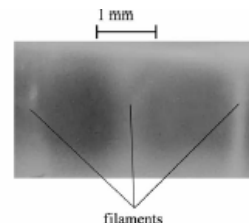


Fig.1

Caracterul neagresiv din punct de vedere termic al plasmelor generate în He la un debit de 0,44 l/min cu ajutorul acestui generator a fost demonstrat prin analiza dependenței temperaturii cinetice a gazului de densitatea de putere din plasmă (Fig. 2). Această dependență este cvasi-lineară, temperatura maximă fiind cu doar 64 K mai mare decât temperatura mediului ambiant.

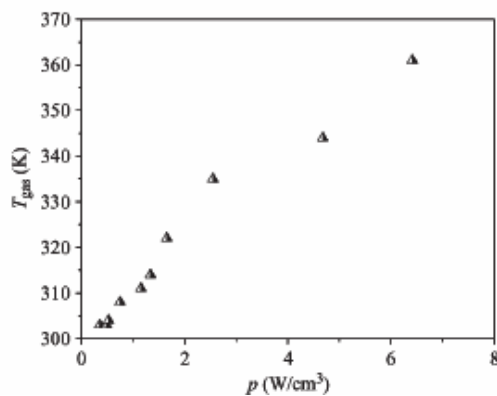


Fig.2

Cel de-al doilea generator proiectat și construit în cadrul proiectului operează la frecvența de 1,6 MHz, utilizează o bobină Tesla (în locul unui transformator fly-back) și o sursă de tensiune mai înaltă (300 V în loc de 5-10 V). Descrierea detaliată a circuitului electric și a incintei în care plasma e generată este prezentată în referința [2]. Descărcarea este amorsată doar pentru debite ale heliului mai mari de 0,3-0,4 l/min. Inițial, plasma are aspectul unei coloane subțiri, acoperind doar o porțiune redusă din materialul dielectric (Fig. 3a). Odată cu creșterea debitului de heliu la 1 l/min, plasma devine omogenă fiind formată dintr-un miez omogen și două pățuri (Fig. 3b). Pentru debite de heliu mai mari de 1,7 l/min descărcarea devine filamentară, așa cum se poate vedea în Fig. 3c.

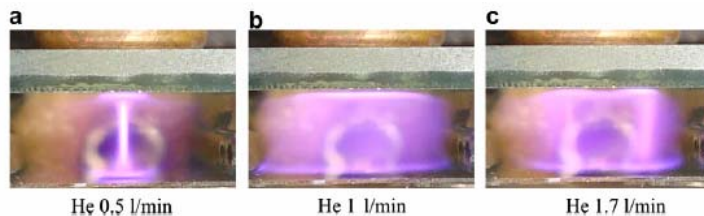


Fig. 3

Pornind de la aceste observații preliminare s-a studiat aspectul și evoluția descărcării pentru valori constante ale tensiunii de alimentare a generatorului (variabilă în intervalul de valori 0 – 120 V), debitul de He fiind modificat continuu de la 0,1 l/min la 6,0 l/min. Rezultatul observațiilor vizuale s-a materializat într-o diagramă de stabilitate cu 4 regiuni distincte, prezentată în Fig.4 împreună cu câteva imagini sugestive ale diferitelor stadii de dezvoltare ale descărcării. Astfel, pentru debite de He mai mici de 0,3 l/min (indiferent de valoarea tensiunii de alimentare) și pentru tensiuni de alimentare mai mici de 40 V (indiferent de debitul de gaz) nu se poate amorsa o descărcare (*zona albă* pe diagramă). Simbolurile “o” de pe diagramă definesc perechile tensiune de alimentare – debit de gaz pentru care are loc străpungerea.

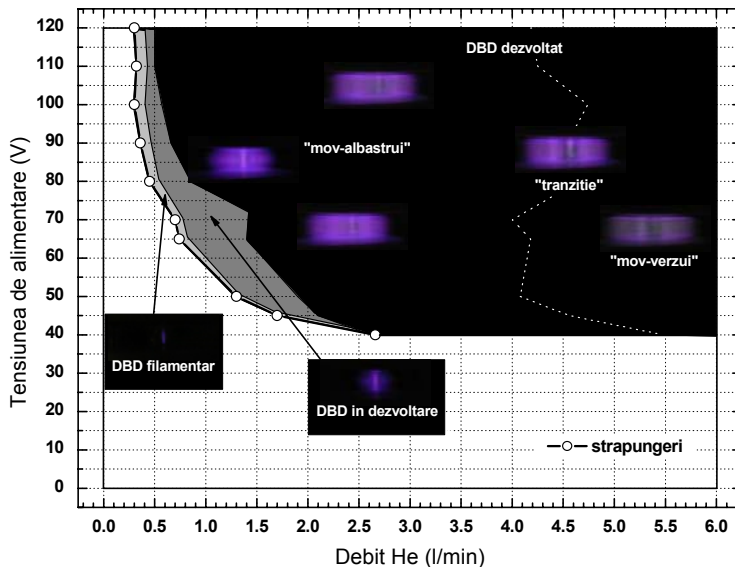


Fig.4

Pe baza unui model electric similar celui descris anterior, particularizat pentru cazul plasmei generate la frecvența de 1,6 MHz [2], au fost determinați parametrii caracteristici ai plasmei aflate în stadiul omogen de evoluție ($Q_{\text{He}} = 1 \text{ l/min}$): $j_e = 45,5 \text{ mA/cm}^2$, $n_e = 1,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ și $p_{\text{plasmă}} = 101,8 \text{ W/cm}^3$. Temperatura cinetică gazului pentru plasma în stadiu omogen a fost măsurată cu ajutorul unui termocuplu, având valoarea de 119 °C. În concluzie, această plasmă nu este indicată pentru tratamentul non-termic al unor polimeri, însă poate fi utilizată pentru tratamentul polietilenei.

Activitatea 1.2 *Evaluarea mecanismelor de generare a speciilor active în plasmele studiate*

Se cunoaște că starea de plasmă este un mediu activ și reactiv din punct de vedere chimic datorită concentrațiilor mari de particule încărcate (electroni, ioni pozitivi și negativi), atomilor în stări excitate, a radicalilor liberi și a fotonilor UV. Fiecare componentă are un rol specific în chimia plasmei. De exemplu, în plasmele non-termice, electronii sunt primii care primesc energie de la un câmp electric, care apoi este redistribuită între celelalte componente ale sistemului.

Cele mai importante specii chimice active produse în plasmele non-termice, generate la presiune atmosferică, folosind ca și gaz plasmogen un gaz inert sunt atomii de oxigen (O), radicalii OH, atomii de azot (N), radicalii NO și ionul molecular de azot (N_2^+). Prezența liniilor/benzilor de emisie ale acestor specii în spectrul de emisie al plasmei se datorează difuziei aerului din mediul ambiant în incinta în care este amorsată descărcarea și a mecanismelor de generare care sunt în continuare prezentate. Astfel, radicalii OH sunt rezultatul disocierii moleculelor de apă în urma ciocnirilor inelastice cu electronii energetici ($\bar{e}$) sau cu unele specii cu timp de viață lung, cum ar fi de exemplu metastabilii de heliu, He (2^3S):



Prezența oxigenului atomic (O) în plasmă se datorează de asemenea reacției dintre electronii energetici și moleculele de oxigen, rezultatul fiind disocierea acestora:



O altă reacție importantă ce poate avea loc în plasmele generate la presiune atmosferică este generarea de ozon. Atomii de oxigen (O) rezultați în urma reacției (3) se recombina cu moleculele de oxigen (O_2), conform mecanismului de reacție:



Principalul mecanism de formare a ionilor de azot molecular în plasmele studiate este ionizarea Penning, în care energia de excitare pe un nivel metastabil a atomilor de He este mai mare decât potențialul de ionizare al azotului molecular:



Etapă a II-a

Obiectiv *Evaluarea efectelor plasmelor non-agresive termic asupra caracteristicilor unor materiale termosensibile.*

Activitatea 2.1 *Determinarea speciilor fizice și chimice active din plasma care pot modifica comportamentul unor materialelor termosensibile de interes.*

În plasmă, suprafața unui material este expusă acțiunii unui spectru energetic larg, reprezentat de ioni, electroni, neutri și radiații electromagnetice. Fiecare din aceste componente poate avea o influență proprie asupra legăturilor chimice și a adâncimii de pătrundere în materialului expus. De exemplu, modificarea

suprafețelor polimerilor prin tratamente cu plasmă se poate realiza utilizând gaze, precum: aer, O₂, N₂, Ar și He. Astfel, formarea grupărilor carbonilice, carboxilice, hidroxicile sau amino în timpul tratamentelor se datorează interacțiunii diferitelor grupuri din lanțurile polimerice cu speciile chimic active din plasmă (O, H, OH, N₂ etc). Utilizarea gazelor nobile, precum Ar și He determină generarea de radicali liberi în suprafețele materialelor care pot duce fie la reacții de interconectare, fie la generarea unor noi reacții chimice.

În cazul descărcării cu barieră dielectrică generată la 48 kHz, la presiune atmosferică, în He și în He+Ar în geometrie plan-paralelă a electrozilor, spectrele de emisie înregistrate în domeniile UV și VIS de lungimi de undă indică prezența emisiilor atomice de Ar și He și a celor moleculare de OH și N₂, specii cu rol important pentru utilizarea acestui tip de plasmă în aplicații biomedicale și tratamente de suprafață (Fig. 5).

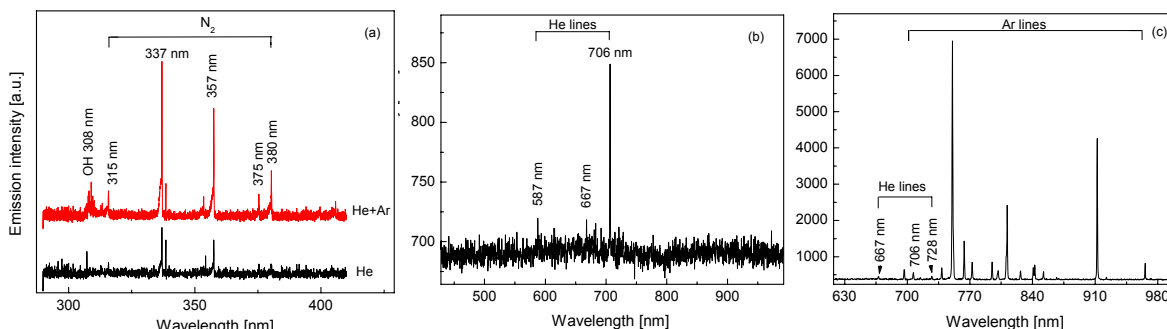


Fig. 5

Camera de plasmă comunicând direct cu mediul ambiant, are loc difuzia în ea aerului, ale cărei componente se regăsesc în spectrul de emisie din domeniul UV: N₂ (315 nm, 337 nm, 357 nm, 375 nm, 380 nm) și OH (308 nm). Spectrul de emisie din domeniul VIS pentru plasma de He+Ar conține o abundență de linii de emisie ale argonului cu lungimile de undă cuprinse între 650 nm și 1000 nm care, pentru energii mari de excitare, se suprapun peste liniile de emisie ale heliului. Liniile atomice ale heliului pot fi identificate la 587 nm, 667 nm și 706 nm, pentru plasma generată în He, și la 667 nm, 706 nm și 728 nm pentru plasma generată în Ar+He. Analizând spectrele, s-a observat că cea mai mare intensitate de emisie se obține pentru un amestec al celor două gaze în proporție de 0.04 l/min Ar - 2 l/min He.

Pentru plasma generată la frecvența de 1,6 MHz în He, la presiune atmosferică (APDBD), spectrul de emisie în domeniul 200-900 nm este prezentat în Fig. 6. Spectrul conține nu doar liniile de emisie pentru heliu atomic prezent la lungimile de undă de 501, 587, 667, 706 și 728 nm, ci și liniile de emisie atomică ale oxigenului la 777 și 844 nm și ale hidrogenului la 656 nm, precum și benzile moleculare pentru OH, N₂ și N₂⁺. Prezența în plasma generată a acestor specii chimic active reprezintă o măsură a potențialului acestei plasmă de utilizare în aplicații de tratament al suprafețelor unor materiale.

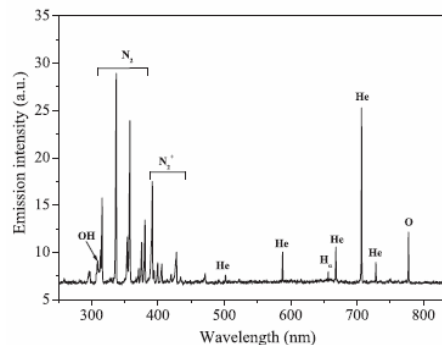


Fig. 6

Activitatea 2.2 Studiul efectelor plasmelor non-termice asupra unor materiale de interes industrial (polimeri, sticla, materiale celulozice).

A fost evaluată influența descărcării cu barieră dielectrică (DBD) generată la 40 kHz la presiune atmosferică în amestec de He+Ar în prezența difuziei aerului ambiant asupra unor sticle și materiale compozite bioactive formate din biosticlă și polimer [3].

Sticla de compoziție molară 60% SiO₂-35%CaO-5%P₂O₅ (mol %) (BG) a fost obținută prin metoda sol-gel. Pentru prepararea compozitelor s-au folosit două metode: presarea unui amestec mecanic (MPC) și ca hidrogel (HGC), preparat prin dispersie ultrasonică, încălzire, înghețare și dezghețare a 50 % polivinil alcool (PVA), achiziționat comercial, și 50 % biosticlă (ZBG), preparată prin metoda sol-gel, având compoziția de 60 % SiO₂ - 30 % CaO - 5 % ZnO - 5 % P₂O₅ (mol %). Probele au fost tratate în plasmă, timp de 4 minute. Bioactivitatea compozitelor a fost evaluată prin introducerea acestora în fluid biologic simulat (SBF) de compoziție apropiată de cea a plasmăi umane și incubare la 37 °C. După tratamentul în plasmă, din măsurătorile de la XPS s-a observat o oxidare semnificativă a polimerului din cele două compozite, oxidare determinată de creșterea raportului O/C, ce a dus la creșterea hidrofilicității și la o restructurare a lanțurilor polimerice, ceea ce a permis revelarea unei cantități mai mari de sticlă la suprafață ca urmare a scăderii concentrației de C și a creșterii concentrațiilor elementelor sticlei. Raportul N/C confirmă că tratamentul cu plasmă a introdus azot în lanțurile polimerice ale compozitului. De asemenea, analizele XPS au indicat ruperea lanțurilor polimerice pentru compozitul presat, dar unirea lanțurilor de carbon în cazul hidrogelului ceea ce a dus la formarea unor lanțuri mai lungi.

Îmbunătățirea hidrofilismului este confirmată și de micșorarea semnificativă unghiului de contact (de la 40° la 18°) în cazul compozitului presat MPC, ca urmare a modificării energiei de suprafață a polimerului din compozit. Pe hidrogel și pe cele două sticle nu s-au putut face măsurători de unghi de contact întrucât picătura de apă este absorbită instant.

Din analiza in vitro, în cazul compozitului MPC, după tratamentul în plasmă și imersie în SBF, din difractogramele de raze X (Fig. 7) s-a observat că intensitățile peak-urilor caracteristice pentru HA (22°, 32°, 40° și între 46° - 49°) sunt puțin mai slabe comparativ cu cele ale compozitului netratat în plasmă. Astfel, tratamentul cu DBD a încetinit creșterea cristalelor de HA în apropierea suprafeței. În cazul hidrogelului tratat în aceleași condiții ca MPC a dispărut peak-ul caracteristic al polimerului din difractogramă (20°), probabil datorită interconectării și ramificării lanțurilor polimerice, ceea ce a dus la distrugerea ordinii structurale, așa cum au confirmat și rezultatele XPS. În ce privește difractogramele și spectrele de absorbție în IR ale sticlelor BG de control și ale celor tratate cu plasmă, acestea nu au evidențiat creșterea bioactivității sticlei după tratamentul cu DBD.

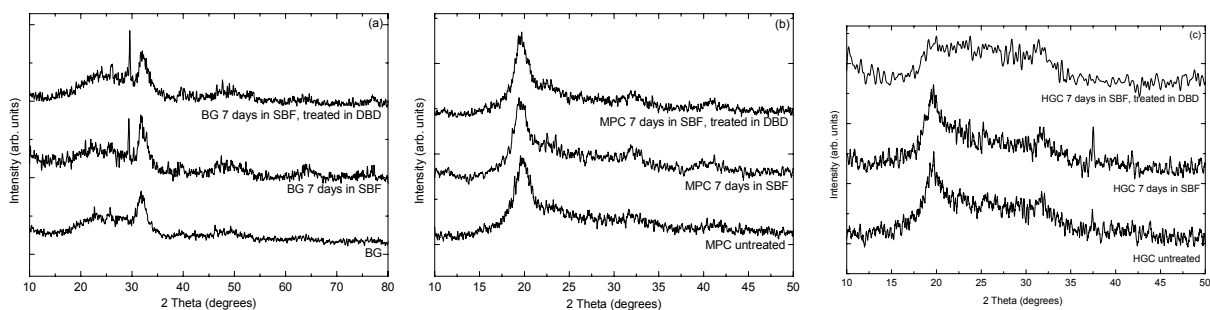


Fig. 7 – Difractograme pentru (a) BG, (b) MPC and (c) HGC

Spectrele FTIR (Fig. 8) au confirmat apariția unui nou strat de hidroxiapatită după introducerea probelor MPC în soluția de SBF, dar în cazul probelor tratate în prealabil cu plasmă, cristalele de HA au fost mai puțin vizibile. De asemenea, după tratamentul cu DBD, cantitatea de apă dată de vibrația de deformare a grupului OH de la 1640 cm⁻¹ a fost mai mare, iar suprafața benzii corespunzătoare grupului P-O caracteristic pentru HA a fost mai mică. Pentru compozitul HGC, după tratamentul în plasmă are loc o deplasare a benzii principale spre numere de undă mai mari (de la 1020 cm⁻¹ la 1030 cm⁻¹), iar în cazul probelor de control, deplasarea are loc spre numere de undă mai mici (1007 cm⁻¹).

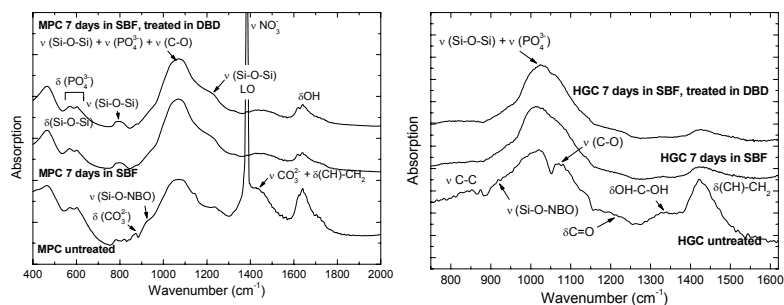


Fig. 8

Pentru a estima durabilitatea efectul tratamentului în plasmă, s-a urmărit evoluția în timp a unghiului de contact al micro picăturilor de apă bidistilată așezate pe suprafața probelor de sticlă. Într-o primă fază, pentru un debit de He de 1 l/min și tensiuni de alimentare de 40 V respectiv 60 de V s-au tratat câteva probe de sticlă (lamele de microscop) cu DBD obținut la 1,6 MHz [4]. Dependența unghiului de contact de durata tratamentului este prezentată în Fig. 9.

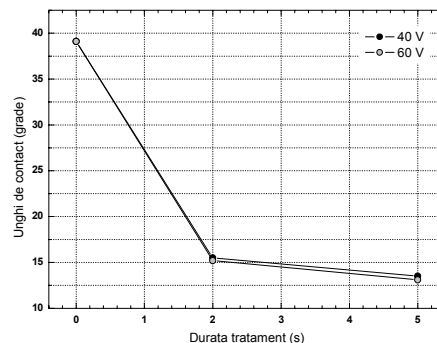


Fig.9

Se poate observa că nu există diferențe semnificative între cele două seturi de măsurători și unghiul de contact a scăzut de la aprox. 40° (proba martor, netratată în plasmă) la 15° în numai 2 s de tratament, apoi lent la 13° după încă 3 s de expunere. Se poate presupune că această descreștere semnificativă a unghiului de contact este rezultatul unei curățiri eficiente a suprafeței. Pentru a verifica această supoziție, precum și durabilitatea procesului, suprafața sticlei a fost investigată prin tehnica AFM și s-a urmărit evoluția în timp a unghiului de contact. Rezultatele AFM confirmă curățarea eficientă precum și lipsa unor modificări profunde induse de tratament pe suprafața expusă a probelor de sticlă (Fig.10).

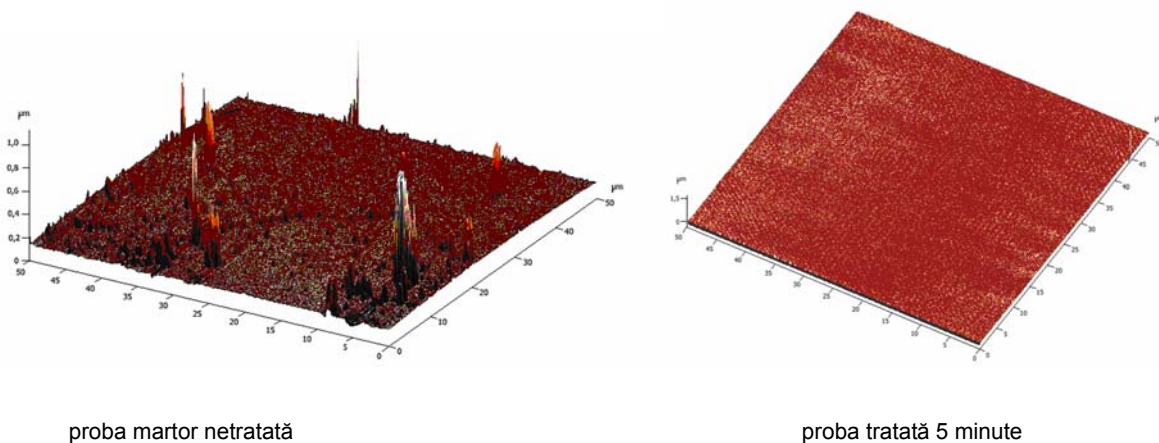


Fig.9

Durabilitatea tratamentului a fost determinată prin urmărirea evoluției în timp a unghiului de contact pe seturi a câte 5 probe tratate câte 5s (Fig.10). Barele de eroare reprezintă deviația standard a celor 5 măsurători. După cum se poate observa, suprafața tratată “îmbătrânește” în timp, adică unghiul de contact începe să piardă din valoarea inițială măsurată imediat după tratament (14°) și începe să revină încet și treptat spre valoarea dinainte de tratament (39°).

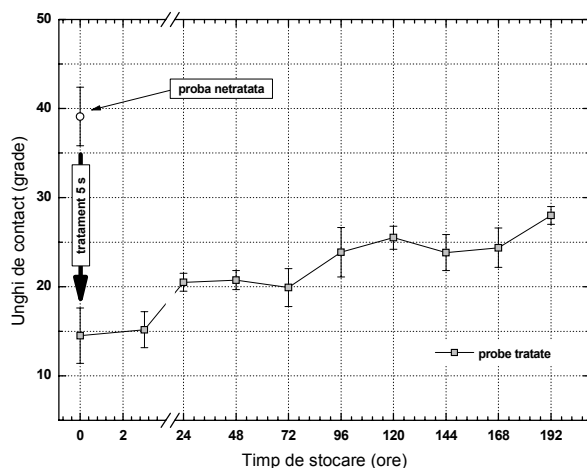


Fig. 10

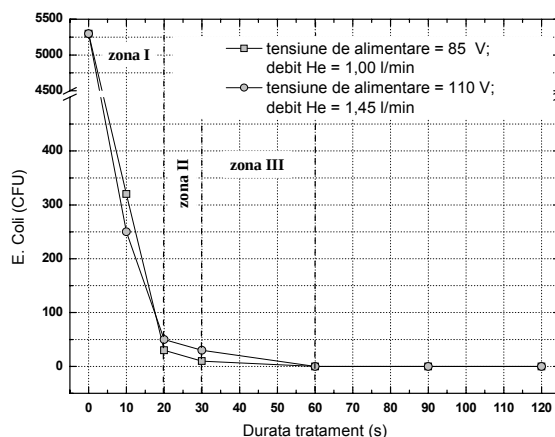


Fig. 11

Efectul descărcării cu barieră dielectrică asupra unor biofilme de *E. Coli* depuse pe sticlă este prezentat în Fig.11 [4, 5]. S-a urmărit evoluția numărului unităților formatoare de colonii (CFU) în funcție de durata tratamentului pentru două condiții de operare diferite. Timpul de reducere decimal și timpul necesar sterilizării complete, precum și ratele de distrugere ale microorganismelor sunt prezentate sintetic în Tabelul 1.

Tabelul 1. Rezultatele procesului de sterilizare

Condiții de operare	Concentrație inițială (CFU/ml)	Rate de distrugere (CFU/s)	Timp decimal (s)	Timp sterilizare completă (s)
tensiune alimentare: 85 V debit He: 1,00 slpm	5300	zona I: 498 zona II: 16 zona III: 1	10	60
tensiune alimentare: 110 V debit He: 1,45 slpm		zona I: 505 zona II: 20 zona III: 1	9	60

După cum se poate observa, nu există diferențe semnificative între cele două seturi de date experimentale privind inactivarea *E. Coli*. Inactivarea în timp are loc cu viteze diferite. Din acest motiv, curbele prezintă 3 pante diferite pentru primele 60 s de tratament. În primele 20 de secunde inactivarea este un proces relativ rapid, cu o rată medie de distrugere de aprox. 500 CFU/s. Pentru restul tratamentului, procesul de sterilizare devine din ce în ce mai lent. În următoarele 10 s rata de inactivare scade cu un ordin de mărime (16 – 20 CFU/s), pentru ca să devină numai 1 CFU/s în intervalul 30 – 60 s. Sterilizarea completă s-a obținut pentru o durată de 60 s, iar timpul decimal este de 9 – 10 s.

Bibliografie

- [1] S. D. Anghel – *Generation and electrical diagnostic of an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge*, **IEEE Transactions on Plasma Science**, Vol. 39, No. 3, 871-876 (2011).
- [2] S. D. Anghel – *Generation and investigation of a parallel-plate DBD driven at 1.6 MHz with flowing helium*, **Journal of Electrostatics**, Vol. 69, 261-264 (2011).
- [3] A. Simon, O.E. Dinu, M.A. Papiu, V. Simon, S.D. Anghel, H. Mocuta and J. Papp – *Comparative studies on the structural properties of plasma treated bioglasses and composites*, **Romanian Journal of Physics**, trimis spre publicare.
- [4] A. Simon, O.E. Dinu, M.A. Papiu, C. Tudoran, J. Papp and S.D. Anghel – *A study of 1.74 MHz atmospheric pressure dielectric barrier discharge for non-conventional treatments*, **Journal of Electrostatics**, trimis spre publicare
- [5] I. Molnar, J. Papp, A. Simon and S.D. Anghel – *Deactivation of Streptococcus mutans biofilms on tooth surface using He dielectric barrier discharge at atmospheric pressure*, **Plasma Science and Technology**, la referenți după revizuirea manuscrisului.