

PROIECT PN-II-RU-PD-2012-3-0270 (contract 26 / 26 APR 2012)
"Plasme reci de înaltă frecvență pentru obținerea combustibilului biodiesel și aplicații în ingineria suprafețelor".

Raport sintetic pentru etapa III, perioada Ianuarie - Octombrie 2015.

Obiectivele etapei III sunt următoarele:

- 1)** Testarea efectului de activare a plasmelor reci de înaltă frecvență asupra suprafețelor unor materiale polimerice în scopul îmbunătățirii proprietăților de adeziune.
- 2)** Testarea efectului de curățare și sterilizare a suprafețelor metalice cu ajutorul plasmelor reci de înaltă frecvență. Obținerea suprafețelor superhidrofobe/superhidrofile cu scopul îmbunătățirii rezistenței suprafețelor metalice la coroziune/uzură.



Sinteza rezultatelor obținute în această etapă

Obiectivul 1) Pentru a testa efectul de activare a plasmelor reci de înaltă frecvență asupra materialelor polimerice, în această etapă am efectuat un studiu comparativ utilizând reactorul de activare proiectat și realizat în cadrul acestui proiect în etapa I și o instalație comercială produsă de firma Diener Electronic, modelul „Zepto”. În cadrul testului am activat suprafețele probelor de polietilenă în plasmelor generate de cele două instalații enumerate mai sus, efectul de activare a fost comparat prin măsurători ale unghiului de contact și prin încercări de rupere la efort axial ale probelor lipite cu adeziv epoxidic. Adezivul epoxidic a fost ales în mod special pentru a pune în evidență puternica activare a suprafețelor sub efectul plasmelor reci, acest tip de adeziv nu aderă în mod uzual (fiind inutilizabil) pe suprafața polietilenei, joncțiunile lipite rezistent fiind imposibil de realizat.

Suprafața probelor de polietilenă a fost studiată și prin microscopie de forță atomică (AFM, NSG30-A, NT-MDT) utilizând unul dintre sistemele aflate în dotarea INCDTIM Cluj-Napoca. În cadrul testului s-a observat și efectul frecvenței semnalului care generează și întreține plasma de înaltă frecvență, asupra efectului de activare a suprafețelor.

Frecvențele de lucru alese sunt: 40 kHz în cazul instalației Diener Electronic Zepto și 1000 kHz pentru reactorul de activare construit în cadrul acestui proiect, denumit în continuare „Reactor cu Plasmă Rece INCDTIM”. Geometria incintelor de activare cu plasmă, presiunile de regim, gazele de proces precum și puterea de intrare au fost identice în ambele cazuri. **Tabelul 1** prezintă condițiile de funcționare ale celor două instalații utilizate în cadrul testului.

Tabelul 1.

Parametrul	Reactor cu Plasmă Rece INCDTIM	Reactor Diener Electronic Zepto
Frecvența de lucru	1000 kHz	40 kHz
Puterea de intrare	80 W	80 W
Gaz de proces	Aer	Aer
Presiunea în incinta de activare	0.4 milibar	0.4 milibar
Imagine		

Caracterizarea plasmelor generate de cele două instalații a fost realizată cu ajutorul unui spectrometru Ocean Optics HR4000 (în domeniul 200...1100 nm) și aplicațiile de analiză „Spectra Suite”, „Spectrum Analyzer”. Eșantioanele de probă supuse testării au fost fâșii de polietilenă (uz tehnic) de formă dreptunghiulară având o lățime de 6 mm (suprafața comună de contact în cazul testelor de lipire/rupere fiind de 6 mm x 6 mm). Durata tratamentului în plasmă a fost între 2...22 de secunde. Înainte de aplicarea adezivului epoxidic, suprafața probelor de polietilenă a fost curățată cu alcool izopropilic. Determinarea forței la care se produce separarea probelor lipite a fost realizată cu o precizie de $\pm 5\%$ utilizând presa construită în cadrul etapei I a acestui proiect.

Figura 1 prezintă spectrul de emisie comparativ al celor două plasmelor reci de înaltă frecvență, generate la 1000 kHz (Reactorul INCDTIM) și la 40 kHz (instalația Diener Electronics Zepto). Pe spectre se poate

observa prezența liniilor de emisie a speciilor moleculare ale oxigenului, hidrogenului și azotului (gazul de lucru fiind aerul simplu). Atomii de hidrogen provin din disocierea în plasmă a moleculelor de apă (vapori de apă din aerul atmosferic).

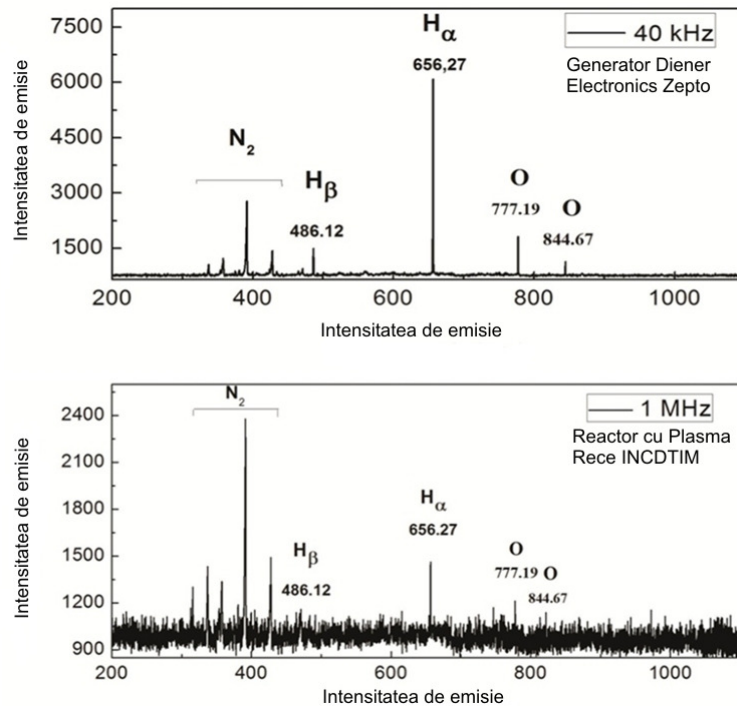


Figura 1. Spectrele de emisie ale plasmelor generate la 40 kHz și 1000 kHz.

Figura 2 prezintă rezultatul măsurătorilor de rupere la efort axial a probelor de polietilenă activate în plasmă de înaltă frecvență generate la 40 kHz și 1000 kHz. Lipirea probelor de polietilenă a fost realizată cu adeziv epoxidic bicomponent de tip „Poxipol”, iar durata de timp de la aplicarea adezivului până la efectuarea testului de rupere a fost de 20 de minute. Din graficul de pe Figura 2 se poate observa faptul că efortul de rupere crește rapid în cazul ambelor plasmă, după o durată de tratament a probei de numai 2 secunde, apoi pentru perioade de timp mai lungi se ajunge la o „saturație” a valorii efortului de rupere. Observăm că efortul de rupere în cazul plasmă reci generate la 1000 kHz este mai mare decât în cazul plasmă generate la 40 kHz, concluzia este că plasmă generate la frecvențe mai mari sunt mai eficiente pentru procesele de activare a suprafețelor.

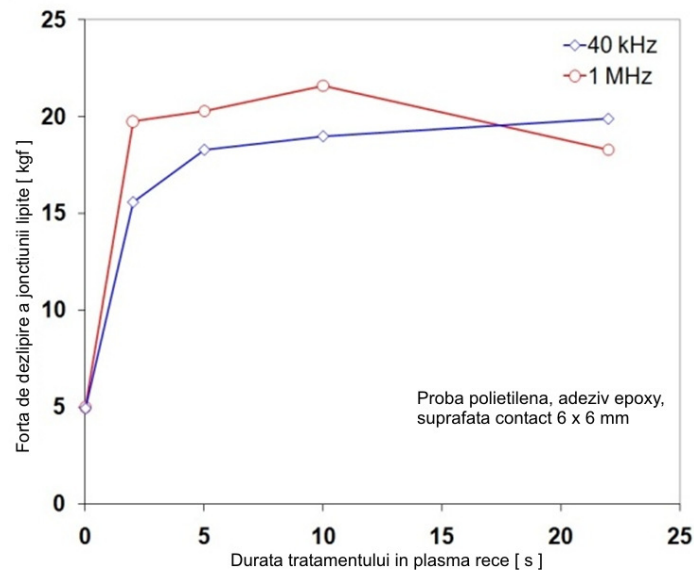


Figura 2. Forța de rupere a joncțiunilor lipite cu adeziv epoxidic, pentru probele de polietilenă activate în plasmă generată la 1000 kHz și la 40 kHz.

O concluzie importantă a acestui test este faptul că forța de rupere crește rapid la valori de aproximativ 4 ori mai mari decât cea în cazul probelor neactivate, pentru o durată de tratament în plasmă de numai 2 secunde. Performanța superioară de activare a plasmei generate la 1000 kHz se poate explica prin mecanismele care contribuie la îmbunătățirea adeziunii: creșterea energiei de suprafață și modificarea morfologiei și rugozității suprafeței activate determină o majorare a suprafeței utile de contact. Plasmele generate la frecvențe mici sunt mai eficiente din punctul de vedere al creșterii energiei de suprafață, ionii și speciile moleculare cu mase mai mari reușind să urmărească variația semnalului generator, dar în cazul frecvențelor mai mari, particulele de masă mai mică (electronii) și energie cinetică mare au un efect mai puternic asupra modificării rugozității și morfologiei suprafeței materialului. Astfel se poate explica eficacitatea de activare mai mare în cazul plasmei generate la 1000 kHz (reactorul cu plasmă rece INCDTIM).

Pentru a testa anduranța în timp a efectului de activare, am efectuat și un studiu de „îmbătrânire în timp” pe probele a căror suprafață a fost activată în cele două plasmă. Forța de rupere a joncțiunii lipite a fost măsurată imediat după activare și lipire (20 minute), respectiv apoi după 1, 2, 3 și 7 zile. Probele utilizate în acest studiu au fost activate în cele două plasmă, o durată de 20 secunde. Rezultatele acestui studiu sunt prezentate în **Figura 3**.

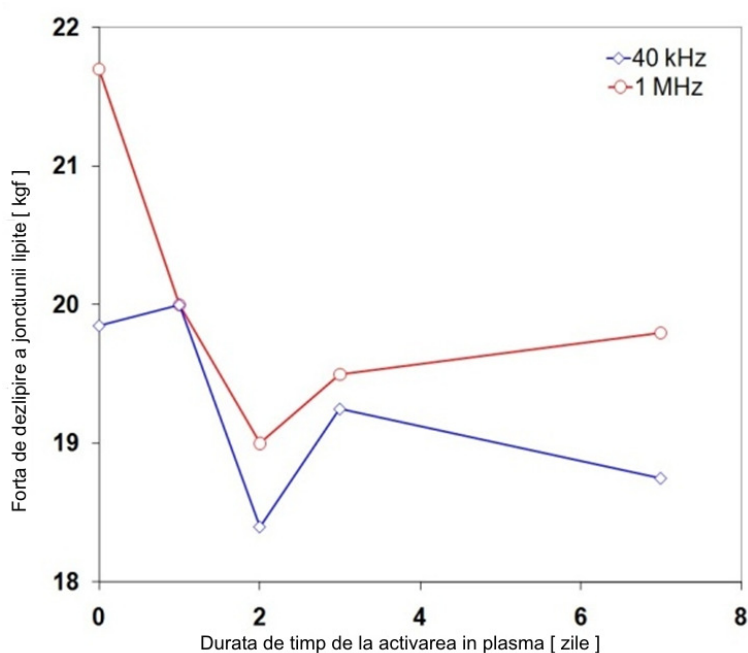


Figura 3. Evoluția în timp a forței de rupere după activarea suprafețelor probelor în plasmă rece.

Așa cum se poate observa, evoluția în timp a adezivității probelor diferă pentru cazul celor două frecvențe. Dacă pentru probele activate în plasma generată la 40 kHz pierderea proprietăților este relativ uniformă în timp, în cazul activării în plasma generată la 1000 kHz, probele își pierd proprietățile de activare foarte repede în primele două zile, apoi valorile se stabilizează. După două zile de la activare, efortul de rupere scade cu 5% în cazul probelor activate la 40 kHz și cu 13% în cazul probelor activate în plasma generată la 1000 kHz. Stabilizarea valorilor după durată de 2 zile de la activare în cazul probelor activate la 1000 kHz sugerează faptul că probele sau materialele pot fi supuse unor prelucrări suplimentare (lipire, metalizare, vopsire, etc.) în timp de câteva zile de la momentul activării în plasma rece. Acest fapt reprezintă un avantaj de exemplu în cazul în care materialele activate în plasmă rece necesită a fi transportate spre utilizator.

Creșterea energiei de suprafață în cazul activării în plasmă rece a materialului este pusă în evidență în mod direct de modificarea unghiului de contact a unei picături de lichid depuse pe suprafață. **Figura 4** prezintă valorile unghiului de contact a unei picături de apă bidistilată depusă cu o micropipetă pe suprafața probei de polietilenă, în funcție de durată de activare în plasmă, iar **Figura 5** prezintă valorile unghiului de contact în funcție de durată de timp trecută de la activarea suprafeței. În ambele cazuri (plasmă rece generată la 1000 kHz și la 40 kHz) valorile unghiului de contact sunt reduse semnificativ o dată cu majorarea duratei de expunere a materialului la efectul plasmei. Plasma generată la 40 kHz este mai eficientă decât plasma generată la 1000 kHz, pentru creșterea energiei de suprafață a materialului. Pentru aceeași durată de tratament de 10 secunde, unghiul de contact scade cu mai mult de 50 de grade în primul caz, și cu doar 30 de grade în al doilea caz. Graficul din **Figura 5** prezintă o creștere liniară a unghiului de contact după activarea probelor în cele două plasmă, cu o rată similară în ambele cazuri. Rezultatele măsurătorilor de unghi de contact confirmă ipoteza conform căreia activarea suprafeței polietilenei în plasma generată la 1000 kHz este mai puțin eficientă din punctul de vedere al formării pe suprafață a grupărilor funcționale, în schimb este mai eficientă din punctul de vedere al creșterii

rugozității suprafeței și modificării morfologiei acesteia. Morfologia suprafeței unei probe de polietilenă netratată, comparată cu suprafața probelor tratate în plasmă generate la 1000 kHz și la 40 kHz, a fost studiată cu ajutorul tehnicii AFM. **Figura 6** prezintă rezultatele obținute. Durata de tratament în plasmă a fost de 22 de secunde pentru ambele cazuri.

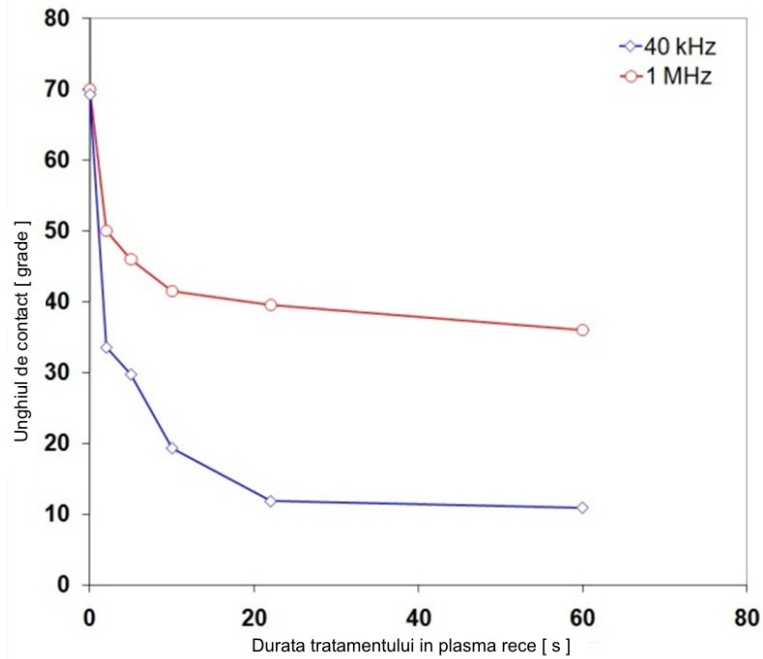


Figura 4. Variația unghiului de contact în funcție de durata tratamentului în plasmă rece, pentru cele două cazuri (1000 kHz și 40 kHz).

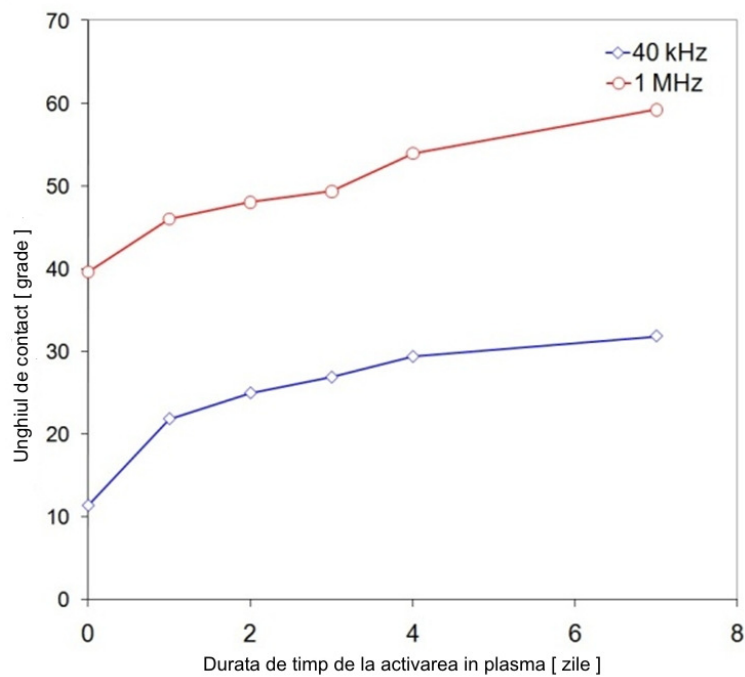


Figura 5. Variația unghiului de contact în funcție de durata de timp trecută de la activarea în plasmă rece, pentru cele două cazuri (1000 kHz și 40 kHz).

Tabelul 2 prezintă valorile calculate ale rugozității medii (R_a), rugozitatea normată (R_{RMS}) și coeficientul de modificare a suprafeței S_{sk} (gradul de simetrie a striărilor prezente pe suprafață, cu o înălțime mai mare decât valoarea medie a acestora).

Tabelul 2

Proba	R_a [nm]	R_{RMS} [nm]	S_{sk}
Netratată	0.73	0.97	0.67
Plasmă 40 kHz	0.99	1.24	0.16
Plasmă 1000 kHz	1.1	1.42	1.01

Rezultatele studiului prin tehnica AFM demonstrează eficiența mai bună a plasmei generate la 1000 kHz la obținerea suprafețelor cu rugozitate mai mare și cu morfologie modificată.

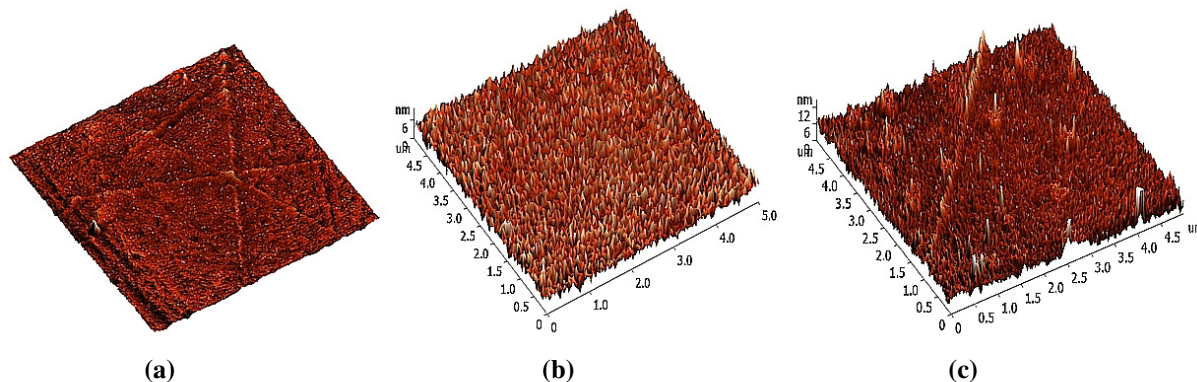


Figura 6. Imagini obținute prin tehnica AFM pentru probă de polietilenă netratată (a), tratată în plasmă generată la 40 kHz (b) și în plasmă generată la 1000 kHz (c).

Al doilea tip de polimer a cărui suprafață a fost activată cu ajutorul plasmei reci de înaltă frecvență, utilizând „Reactorul cu Plasmă Rece INCDTIM” proiectat și construit în cadrul acestui proiect, este polimerul natural de tip k-carrageenan. Din acest tip de polimer s-au obținut fâșii (pelicule) în ideea de a construi plasturi pentru aplicarea transdermală a unor substanțe. Matricea polimerică de bază (k-carrageenan) a fost dopată cu două tipuri de substanțe antiinflamatoare naturale: curcumin și morin. Suprafața exterioară a plasturilor astfel obținuți a fost expusă la efectul plasmei reci cu scopul de a urmări efectul de curățare și/sau creștere a rugozității suprafeței, deci a suprafeței utile de contact cu tegumentul. Tratamentul în plasmă a fost efectuat la frecvența de 1000 kHz, puterea de intrare de 60W, presiunea de regim de 5 mbar, gazul de lucru: aer sintetic, iar durata tratamentului a fost de 20 de secunde pentru fiecare probă. Morfologia suprafețelor astfel tratate a fost examinată prin microscopie electronică folosind un sistem de tip „INSPECT (FEI CO)”, cu tensiunea de accelerare reglată la 25 kV. **Figura 7** prezintă aspectul probelor netratate (imaginile A, B, C) și imaginile corespunzătoare probelor a căror suprafață a fost expusă la plasma rece de înaltă frecvență (imaginile A1, B1, C1).

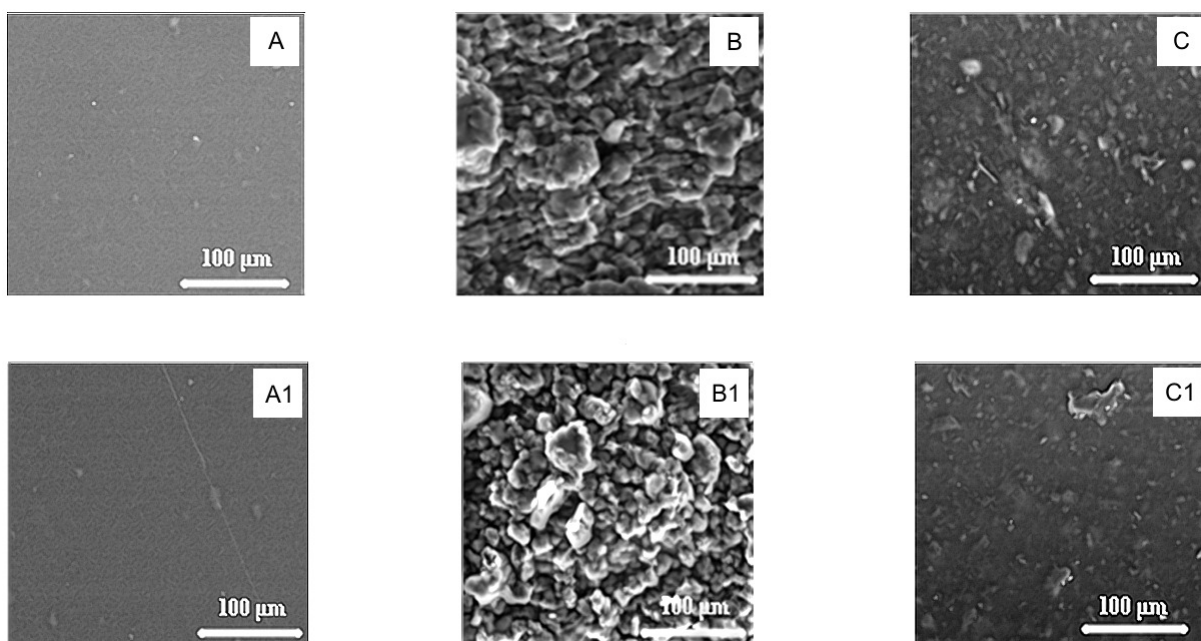


Figura 7. Imagini de microscopie electronică ale probelor netratate (A, B, C) și ale probelor tratate în plasmă rece (A1, B1, C1).

Imaginile *A* și *AI* corespund probelor de matrice polimerică nedopată (k-carrageenan) , imaginile *B* și *BI* prezintă probele de polimer dopate cu substanța curcumin, iar imaginile *C* și *CI* redau suprafața probelor de polimer dopat cu morin. Așa cum se poate vedea pe imaginile din **Figura 7**, în cazul polimerului nedopat (*A*, *AI*) și în cazul polimerului dopat cu morin (*C*, *CI*), efectul plasmă de înaltă frecvență este de curățare/netezire a suprafețelor probelor, iar în cazul probelor dopate cu substanța curcumin, plasma provoacă creșterea rugozității suprafețelor, numărul de striții pe unitatea de lungime (100 μm) fiind aproape dublu în urma tratamentului în plasmă (imaginile *B*, *BI*).

Obiectivul 2) Primul test al efectului de curățare a plasmă de înaltă frecvență generată de „Reactorul cu Plasmă Rece INCDTIM” asupra suprafețelor metalelor a fost efectuat pe o probă de nanoparticule de bioxid de staniu (SnO₂) cu scopul de a îmbunătăți adeziunea particulelor în momentul presării unei probei sub formă de pastilă. Scopul a fost obținerea unei probe semi-solide de nanoparticule de SnO₂ care poate funcționa pe post de detector de gaze (hidrocarburi volatile, de ex. acetona). Tratamentul în plasmă rece al nanoparticulelor amintite a fost efectuat după sinteza chimică și înainte de procesul de pastilare. Nanoparticulele au fost tratate în plasmă de aer sintetic, la presiunea de 5 milibar, puterea de intrare a fost reglată la 100W, iar durata tratamentului a fost de 20 de minute. Proba „senzor de gaz” din nanoparticule de SnO₂ a fost obținută prin presare hidraulică în matriță cilindrică, pastila obținută având dimensiunile de 13 mm diametru și 1 mm grosime. Dispozitivul experimental utilizat este prezentat în **Figura 8**.

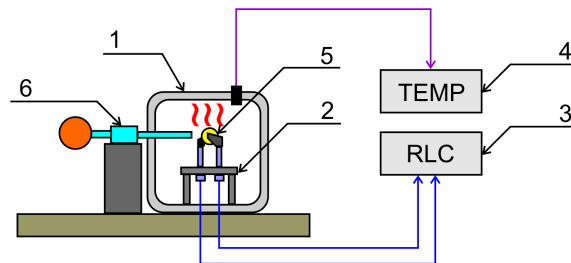


Figura 8. Dispozitivul experimental utilizat pentru testarea proprietăților de senzor de gaz în cazul probei de nanoparticule de SnO₂ activate în plasmă rece.

Determinarea regimului de temperatură la care proba de nanoparticule poate funcționa ca detector de gaz, se realizează prin trasarea caracteristicii $R = f(T)$ (rezistență electrică în funcție de temperatură), temperatura la care se produce trecerea materialului din stare de semiconductor în stare de metal fiind valoarea căutată. Proba de nanoparticule de SnO₂ sub formă de pastilă (5, **Figura 8**) este montată într-un suport 2 montat în interiorul unui cuptor cu încălzire electrică 1. Valoarea temperaturii în incinta cuptorului este monitorizată cu termometrul 4, iar rezistența electrică a probei 5 este măsurată cu puntea 3. Funcționarea ca detector de gaz este pusă în evidență prin pulverizarea fină pe proba 5, a vaporilor de acetona, utilizând pompa 6. În momentul contactului vaporilor de acetona cu suprafața probei 5, rezistența electrică a acesteia prezintă o creștere semnificativă bruscă, comparativ cu valoarea în lipsa vaporilor. Graficul din **Figura 9** prezintă caracteristica $R = f(T)$ pentru proba de SnO₂ obținută în cadrul acestui test. Temperatura de regim la care proba funcționează ca detector de vapori de acetona este de 215°C.

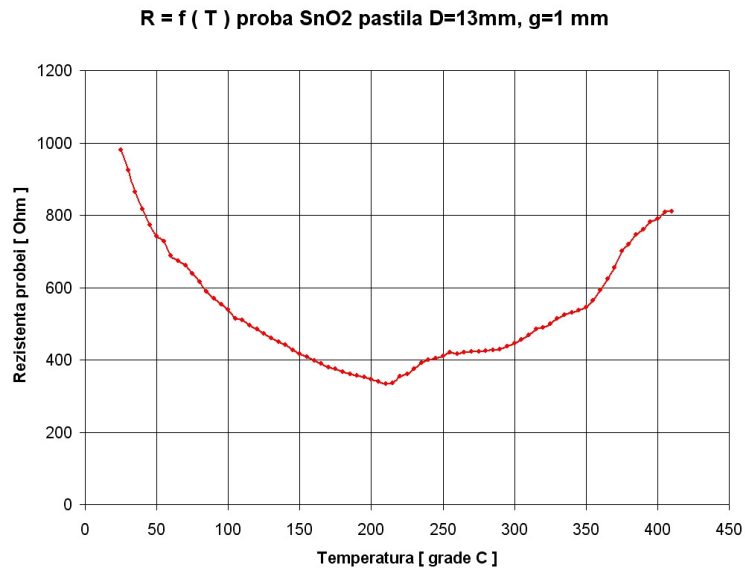


Figura 9. Caracteristica $R=f(T)$ pentru proba de SnO₂ utilizată în cadrul testului.

Al doilea test al efectului de curățare a plasmei reci de înaltă frecvență a vizat pasivarea și curățarea suprafeței nanoparticulelor magnetice de SmCo₅ în plasmă de hidrogen. Acest tip de material aflat în formă de nanoparticule oxidează foarte ușor în prezența oxigenului atmosferic, astfel curățarea poate fi efectuată numai în plasmă generată într-un gaz inert. Gazul de proces a fost ales hidrogenul din cauză că moleculele acestuia au dimensiuni mai mici decât moleculele altui gaz tehnic inert (Ar, Kr, etc.) astfel atomii de hidrogen vor putea urmări variația rapidă a sensului semnalului generator ($f=1000$ kHz), efectul asupra nanoparticulelor fiind echivalent cu un proces de „sablare cu nisip” la scara microscopică. **Figura 10** prezintă echipamentul utilizat pentru curățarea nanoparticulelor de SmCo₅.

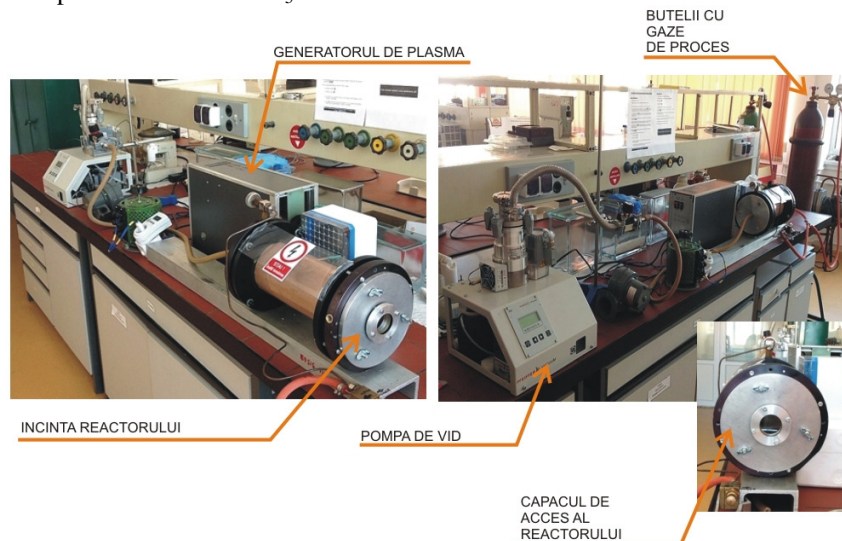


Figura 10. Reactorul cu plasmă rece realizat în cadrul acestui proiect, instalat în unul din laboratoarele departamentului de „Fizica Sistemelor Nanostructurate” din cadrul INCDTIM.

După curățare în plasma rece, a fost trasată curba de magnetizare a nanoparticulelor de SmCo₅, graficul din **Figura 11a** prezintă rezultatul măsurătorilor. **Figura 11b** prezintă o imagine obținută prin tehnica microscopiei electronice, a nanoparticulelor de SmCo₅ pasivate și curățate în plasma de hidrogen, la o presiune de 0.4 milibar și o putere de intrare de 80W.

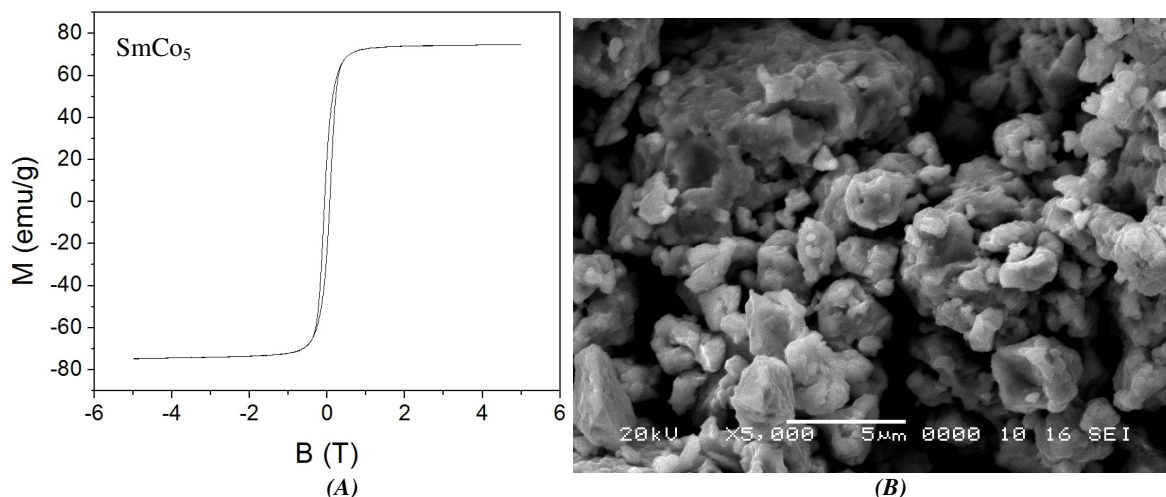


Figura 11. a) curba de magnetizare a nanoparticulelor de SmCo_5 ; b) aspectul nanoparticulelor de SmCo_5 la o mărire de 5000x (imagine obținută prin microscopie electronică)

Diseminare realizată:

- 1) Actualizarea paginii de web a proiectului [www.itim-cj.ro/PNCIDI/ru26]
- 2) Participare la „Salonul Internațional al Cercetării, Inovării și Inventicii” PROINVENT Cluj-Napoca, cu două brevete de invenție:
 - [1] „Reactor cu plasmă rece pentru obținerea combustibilului biodiesel”, cere brevet nr. A/00729/OSIM București, premiat cu medalie de aur + diplomă de excelență
 - [2] „Sistem portabil pentru obținerea rapidă a combustibilului biodiesel”, cerere brevet nr. A/00833/OSIM București, premiat cu medalie de aur + diplomă de excelență.
- 3) Participare la „20th Winter Workshop on Photoacoustics and Thermal Wave Methods”, Polish Acoustical Society, Szczyrk, Polonia, cu prezentarea poster intitulată:
„A photopyroelectric comparative study on diesel fuel, chemical biodiesel, and a new biodiesel fuel obtained by cold plasma assisted transesterification technology”, autori: Cristian Tudoran, Dorin N. Dădârlat.
- 4) Participare la conferința internațională „Processes in Isotopes and Molecules”, 23...25 Sept. 2015, cu prezentarea poster și articolul intitulat:
„High Performance Protection Circuit for Power Electronics Applications”, autori: Cristian Tudoran, Dorin N. Dădârlat, Nicoleta Toșa, Ioan Mișan.
- 5) Articol in curs de publicare: "Photothermoelectric (PTE) Detection of Phase Transitions. Application to Triglycinesulphate (TGS).", Autori: Dorin N. Dadarlat, Cristian Tudoran, Vasile Surducan, Cedric Bourges, Perric Lemoine, Emmanuel Guilmeau. Thermochemica Acta, Sept. 24, 2015

thermochemica acta Contact us Help ? ["My EES Hub" available for consolidated users ... more](#)

home | main menu | submit paper | guide for authors | register | change details | log out User name: ctudoran@itim-cj.ro
Switch To: Author Go to: [My EES Hub](#) Version: [EES 2015.1](#)

Submissions Being Processed for Author Cristian Tudoran, Ph.D

Page: 1 of 1 (1 total submissions) Display results per page.

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status
Action Links	TCA-D-15-00845	Photothermoelectric (PTE) Detection of Phase Transitions. Application to Triglycinesulphate (TGS).	Sep 24, 2015	Oct 02, 2015	Under Review

Page: 1 of 1 (1 total submissions) Display results per page.

6) Articol in curs de publicare: "Photothermoelectric (PTE) versus Photopyroelectric (PPE) Detection of Phase Transitions.", Autori: Dorin N. Dadarlat, Cristian Tudoran, Emmanuel Guilmeau, A. Hadj Saharaoui, Vasile Surducan, International Journal of Thermophysics, Oct. 1, 2015

International Journal of Thermophysics 

HOME • LOGOUT • HELP • REGISTER • UPDATE MY INFORMATION • JOURNAL OVERVIEW
 MAIN MENU • CONTACT US • SUBMIT A MANUSCRIPT • INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

Role: Author Username: ctudoran

Submissions Being Processed for Author Tudoran Cristian, Ph.D

Page: 1 of 1 (1 total submissions) Display 10 results per page.

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status
View Submission View Reference Checking Results Send E-mail	IJOT-D-15-00262	PHOTOTHERMOELECTRIC (PTE) VERSUS PHOTOPYROELECTRIC (PPE) DETECTION OF PHASE TRANSITIONS	Oct 01, 2015	Oct 14, 2015	Under Review