

**SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA**  
*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE*  
*CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ENERGETICA*

**TESI DI LAUREA**

in

*Applicazioni Industriali Dei Plasmi M*

**REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE CHIMICO- FISICA DI UNA  
SORGENTE DI PLASMA DI NON EQUILIBRIO OPERANTE A PRESSIONE  
ATMOSFERICA PER LA MODIFICA SUPERFICIALE DI MATERIALI  
POLIMERICI IN AMBIENTE CONTROLLATO**

CANDIDATO

Filippo Marani

RELATORE

Chiar.mo Prof. Vittorio Colombo

CORRELATORI

Ing. Matteo Gherardi

Ing. Romolo Laurita

Ing. Anna Liguori

Ing. Augusto Stancampiano



*A Giovanni e Luciana*

*Gianmarco e famiglia*



<b>1. INTRODUZIONE ALLA TECNOLOGIA PLASMA</b>	<i>pag. 5</i>
1.1. <i>Introduzione</i>	<i>pag. 5</i>
1.2. <i>Plasmi di non equilibrio</i>	<i>pag. 7</i>
1.2.1. <i>Plasmi di non equilibrio: plasma &amp; medicine</i>	<i>pag. 7</i>
1.2.2. <i>Plasmi di non equilibrio: food &amp; packaging</i>	<i>pag. 11</i>
1.3. <i>Sorgenti plasma di non equilibrio</i>	<i>pag. 15</i>
1.3.1. <i>Sorgenti plasma di non equilibrio: classificazione in funzione della geometria della scarica</i>	<i>pag. 16</i>
1.3.2. <i>Sorgenti plasma di non equilibrio: classificazione in base al principio di funzionamento</i>	<i>pag. 17</i>
<b>2. MODIFICA SUPERFICIALE PLASMA ASSISTITA</b>	<i>pag. 23</i>
2.1. <i>Trattamenti a bassa pressione e a pressione atmosferica</i>	<i>pag. 26</i>
2.2. <i>Biocompatibilizzazione superficiale</i>	<i>pag. 32</i>
2.2.1. <i>Tecniche adottate</i>	<i>pag. 34</i>
<b>3. DESCRIZIONE DELLE SORGENTI E DEI SET-UP UTILIZZATI</b>	<i>pag. 38</i>
3.1. <i>Realizzazione sorgenti</i>	<i>pag. 38</i>
3.2. <i>Strumenti utilizzati</i>	<i>pag. 41</i>
3.2.1. <i>Alimentazione elettrica della sorgente</i>	<i>pag. 41</i>
3.2.2. <i>Analisi del trattamento</i>	<i>pag. 42</i>
3.3. <i>Set-up e procedure operative</i>	<i>pag. 45</i>
<b>4. ANALISI DEI DATI</b>	<i>pag. 48</i>
4.1. <i>Effetto del tempo di trattamento e verifica dell'uniformità del processo plasma</i>	<i>pag. 49</i>
4.1.1. <i>Effetto del tempo di trattamento</i>	<i>pag. 49</i>
4.1.2. <i>Verifica dell'uniformità del trattamento</i>	<i>pag. 51</i>

4.1.3. <i>Analisi energetica del trattamento</i>	<i>pag. 53</i>
4.2. <i>Ricerca delle condizioni operative ottimali per il trattamento di substrati elettrofilati</i>	<i>pag. 56</i>
4.2.1. <i>Generatore micro pulsato – controelettrodo non traforato</i>	<i>pag. 57</i>
4.2.2. <i>Generatore micro pulsato – controelettrodo traforato</i>	<i>pag. 61</i>
4.2.3. <i>Generatore nano pulsato – controelettrodo non traforato</i>	<i>pag. 63</i>
4.3. <i>Test di polimerizzazione plasma assistita</i>	<i>pag. 63</i>
4.3.1. <i>Introduzione</i>	<i>pag. 63</i>
4.3.2. <i>Condizioni operative</i>	<i>pag. 64</i>
4.3.3. <i>Analisi spettrografica</i>	<i>pag. 68</i>
4.3.3.1. <i>Prova 1</i>	<i>pag. 68</i>
4.3.3.2. <i>Prova 2</i>	<i>pag. 71</i>
4.3.3.3. <i>Prova 3</i>	<i>pag. 75</i>
4.3.4. <i>Confronto tra diversi lay-out di sorgente</i>	<i>pag. 78</i>
<b>5. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI</b>	<i>pag. 81</i>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<i>pag. 83</i>

# ***1. Introduzione alla tecnologia plasma***

---

## ***1.1 Introduzione***

Il plasma, quarto stato della materia, rappresenta un gas ionizzato in cui ioni ed elettroni si muovono a diverse energie sotto l'azione di un campo elettromagnetico. Questo nuovo stato fu scoperto da William Crookes (1832-1919) nel 1879 e successivamente definito "plasma" da Irwin Langmuir (1881-1957) nel 1928 in quanto i gas ionizzati presentano un aspetto simile al plasma sanguigno <sup>(1)</sup>. Il 99% dell'universo è nello stato di plasma (sole, aurore, nebulose ecc.) mentre è rara la sua presenza sulla Terra (aurore boreali e fulmini).

I gas ionizzati possono essere utilizzati in numerose applicazioni industriali come ad esempio i processi tecnologici per cui è richiesto un elevato apporto termico (es. saldatura, taglio e produzione di nanoparticelle); processi di fabbricazione di componenti elettronici, per la sterilizzazione dei materiali e tessuti biologici, per il trattamento delle superfici, ecc.<sup>(2)</sup>.

Al giorno d'oggi, la tecnologia plasma è sempre più pervasiva grazie ad alcune caratteristiche tra cui le più importanti sono:

- Elevate temperature ( $T > 10000$  K) tali da rendere possibili trattamenti non eseguibili con i processi chimici tradizionali come ad esempio i processi di plasma spray<sup>(3)</sup> (plasmi termici).
- Mancato raggiungimento dell'equilibrio termodinamico presentando concentrazioni elevate delle specie chimiche reattive mantenendo però la temperatura di bulk pari a quella ambiente<sup>(2)</sup>; ciò consente il trattamento di tessuti biologici senza causarne la distruzione (plasmi non termici)
- Elevate concentrazioni di particelle energetiche (elettroni e ioni positivi), specie reattive (es. ROS-*Reacting Oxygen Species* e RNS-*Reacting Nitrogen Species*.)<sup>(4)</sup> e radiazione ultravioletta<sup>(2)</sup>

garantendo, ad esempio, una sterilizzazione più efficace che con i processi tradizionali<sup>(5)</sup> (plasmi non termici).

La scarica plasma viene generata ionizzando un gas grazie all'azione di un forte campo elettrico. Questo può essere generato alimentando un singolo elettrodo con una tensione elevata oppure sottoponendo due elettrodi affacciati e separati da un gap di gas ad una differenza di potenziale tale da rompere la rigidità dielettrica del gas interposto.

Il meccanismo di formazione del plasma può essere suddiviso in diverse fasi. Inizialmente gli elettroni accumulano energia dal campo elettrico lungo il loro libero cammino medio e successivamente, trasferiscono una piccola parte dell'energia assorbita alle particelle pesanti tramite urti (Joule heating). Durante ogni collisione è scambiata soltanto una piccola quantità di energia a causa della differenza di massa tra gli elettroni e le altre particelle ( $m_e \ll m_h$ ).

Se si verifica un raffreddamento forzato del gas ionizzato, se l'energia acquisita dagli elettroni o se i tempi di interazione non sono sufficienti, non viene raggiunto l'equilibrio termodinamico. I plasmi che si trovano in questo stato (NLTE: *Non Local Thermodynamic Equilibrium*) sono caratterizzati da diverse temperature delle differenti componenti della scarica (elettroni, ioni e neutri) in cui generalmente la temperatura elettronica è nettamente superiore alla temperatura delle specie pesanti, prossima a quella ambiente ( $T_e \gg T_h$ )<sup>(2)</sup>. La temperatura macroscopica del plasma è la media pesata sulla massa della temperatura di elettroni, ioni e neutri. Essendo gli ioni e le specie neutre fino a 3 ordini di grandezza più pesanti rispetto agli elettroni, la temperatura macroscopica risulterà molto prossima alla temperatura di queste particelle. I plasmi di non equilibrio sono chiamati anche plasmi "non termici" in virtù della temperatura macroscopica compresa fra i 300 K e i 1000 K.

La differenza di temperatura tra gli elettroni e le altre particelle pesanti che compongono il plasma è proporzionale alla radice quadrata del rapporto tra il campo elettrico ( $E$ ) e la pressione ( $p$ ); soltanto per piccoli valori di  $E/p$  le temperature degli ioni e degli elettroni sono simili<sup>(2)</sup>. A parità di campo elettrico applicato, un incremento della pressione provoca l'aumento della frequenza degli urti tra le particelle incrementando così l'energia



scambiata tra gli elettroni e le particelle pesanti. Questa è la condizione basilare per l'equilibrio termodinamico locale (*Local Thermodynamic Equilibrium*).

I plasmi di equilibrio, caratterizzati da una temperatura uniforme nell'ordine delle decine migliaia di gradi Kelvin ( $T > 10000$  K), sono definiti anche "plasmi termici".<sup>(2)</sup> I plasmi di equilibrio sono impiegati nella manifattura di semilavorati e lavorati metallici per il taglio e la saldatura, nel caso del taglio sono stati raggiunti standard qualitativi tali (HD) da poter competere con la tecnologia laser. I plasmi termici ad accoppiamento induttivo possono essere impiegati per la produzione di nanopolveri e per la deposizione superficiale delle stesse; in questo caso il plasma viene generato attraverso un campo elettrico indotto da una bobina all'interno di un cilindro cavo di confinamento in cui è fatto fluire il gas. I plasmi termici, inoltre, possono essere utilizzati per lo smaltimento dei rifiuti, con la produzione di syngas, e per la vetrificazione dei rifiuti speciali.

## **1.2 Plasmi di non equilibrio**

### **1.2.1 Plasmi di non equilibrio: plasma & medicine**

I plasmi a bassa temperatura, a pressione atmosferica o ridotta, generano specie reattive che vengono poi convogliate verso la superficie interessata dal trattamento. I principali componenti della scarica plasma sono le particelle cariche e il campo elettrico mentre gli effetti ad essa legati sono la produzione di atomi o molecole metastabili, specie reattive (ROS & RNS), radiazione UV<sup>(2)</sup>. L'insieme o la combinazione di alcuni di questi elementi rende i plasmi di non equilibrio molto indicati per le applicazioni biologiche.

La prima applicazione di interesse industriale dei plasmi freddi risale al 1857 anno in cui Siemens sfruttò l'ozono generato tramite un plasma DBD (*Dielectric Barrier Discharge*) per sterilizzare l'acqua. Verso la metà del XX secolo furono depositati i primi brevetti per l'uso dei plasmi non termici a bassa pressione per la sterilizzazione di superfici. Agli inizi degli anni '90

vennero compiuti i primi studi sull'utilizzo dei NTP per aumentare la biocompatibilità dei materiali; pochi anni più tardi furono indagate le proprietà antibatteriche dei plasmi di non equilibrio a pressione atmosferica e in bassa pressione. La svolta nelle applicazioni biomedicali si ha nel 1997 quando fu erogato il primo finanziamento pubblico ad opera dell'*US air force* per la ricerca interdisciplinare sulle loro potenzialità; a metà degli anni 2000 sono iniziate le ricerche sulla sterilizzazione dei tessuti biologici e sulle applicazioni medicali dei plasmi.

In ambito medico-biologico si possono individuare tre principali campi d'applicazione:

- 1) Biocompatibilizzazione di materiali
- 2) Decontaminazione e sterilizzazione di strumenti e superfici
- 3) Applicazioni mediche

È stato osservato che i plasmi non termici favoriscono l'innesto sui substrati trattati (in materiale polimerico e non<sup>(6,7)</sup>) di gruppi funzionali che permettono di legare a sé cellule e biomolecole<sup>(6,8)</sup>. Ciò ha supportato l'ingegneria dei tessuti nello sviluppo di *scaffold* (2D o 3D) per la rigenerazione dei tessuti biologici. . Gli *scaffold* devono avere una buona biocompatibilità per evitarne il rigetto ad opera del corpo umano una volta impiantati, promuovere l'adesione, la crescita e la proliferazione cellulare e allo stesso tempo essere biodegradabili per lasciare spazio al tessuto ricostruito. Devono presentare le caratteristiche meccaniche del tessuto danneggiato che deve essere rigenerato ed essere in grado di resistere alle forze di trazione esercitate dalle cellule durante l'attecchimento. Inoltre, devono essere realizzati con un processo produttivo versatile e facilmente replicabile.<sup>(9,10,11,12)</sup>

La decontaminazione e la sterilizzazione sono possibili grazie all'azione combinata di tutte le componenti e gli effetti del plasma: calore, specie reattive, radiazione ultravioletta, particelle cariche e campi elettrici<sup>(4)</sup>. Nel caso dei trattamenti NTP, il calore non è da considerare come il fattore principale per la sterilizzazione poiché, la temperatura media caratteristica di questi plasmi (40°C), è ben al di sotto delle temperature necessarie ad

una sterilizzazione completa (120° - 170°C, raggiungibili in autoclave)<sup>(12,13)</sup>. I gruppi radicali dell'ossigeno e dell'azoto (*ROS-Reacting Oxygen Species* e *RNS-Reacting Nitrogen Species*) inducono l'apoptosi cellulare; in particolare, il radicale OH attacca e distrugge la membrana cellulare, le proteine e gli acidi nucleici. Il bombardamento ionico, specialmente a basse pressioni, disgrega le membrane lipidiche mentre le forze elettrostatiche, causate dall'accumulo di cariche sulle pareti cellulari esterne, ne possono causare la distruzione. Le radiazioni ultraviolette emesse, soprattutto i raggi UVC ( $\lambda=100-280\text{nm}$ ), provocano danni letali agli organismi arrivando fino ad inibire la riproduzione dei batteri <sup>(4)</sup>. Il controllo della concentrazione delle specie reattive prodotte, delle condizioni operative e dei tempi di trattamento, consente ai processi plasma assistiti di agire in modo selettivo e di non arrecare o di limitare i danni alle cellule umane<sup>(15)</sup>. Queste infatti, hanno il DNA protetto dalla membrana nucleare e gli enzimi presenti nel citoplasma possono inertizzare le specie ossidanti; inoltre, la complessità delle reazioni che regolano il metabolismo cellulare modificano il *dose response* delle cellule umane ai trattamenti plasma, rendendole immuni alle specie reattive se applicate in piccole quantità <sup>(16,17)</sup>.

La maggior parte delle ricerche focalizzate sull'utilizzo dei NTP in medicina possono essere raggruppate in due categorie principali: trattamenti plasma diretti e trattamenti plasma indiretti <sup>(18)</sup>. Nelle applicazioni dirette i tessuti viventi possono essere collocati sull'elettrodo di terra oppure fungere direttamente da controlettrodo a potenziale flottante o nullo<sup>(19)</sup>. Questi trattamenti possono consentire un flusso di varie specie attive elettricamente neutre, di atomi e molecole e radiazione ultravioletta alla superficie del tessuto vivente. Le specie attive neutre generate includono tipicamente l'ozono, i radicali NO e OH<sup>(19)</sup>. La principale caratteristica distintiva dei trattamenti diretti è il significativo numero di cariche che raggiunge la superficie del tessuto vivente; queste possono essere sia elettroni sia ioni positivi e negativi<sup>(19)</sup>. Nei trattamenti indiretti invece, sul campione sono indirizzati gli effluenti del plasma escludendo l'azione del campo elettrico; giungono sulla superficie soltanto le specie reattive più stabili mentre le particelle cariche e alcuni radicali scompaiono in seguito a

processi di ricombinazione (es. nei trattamenti plasma in aria le specie reattive rimangono NO o O<sub>3</sub>)<sup>(13)</sup>.

Fridman & al. hanno dimostrato in diversi studi che i NTP a pressione atmosferica non danneggiano il tessuto animale e umano ma che allo stesso tempo sono forti agenti disinfettanti e sterilizzanti. Gli autori affermano che dopo soli 5 s di trattamento diretto con un FE-DBD (*Floating Electrode Dielectric Barrier Discharge*) si raggiunge un abbattimento della carica batterica presente sul campione pari a un fattore log-6<sup>(4)</sup>. Per questo motivo i plasmi non termici a pressione atmosferica sono uno strumento molto interessante per la sterilizzazione dei tessuti in vivo. Analogamente, possono essere sterilizzate con questa tecnologia anche le attrezzature mediche altrimenti trattate con le tecniche convenzionali, ad esempio il calore in autoclave, che però non garantiscono le stesse performance in termini di riduzione batterica e *cleaning* del dispositivo medico<sup>(20)</sup>.

Tramite i plasmi di non equilibrio si riesce ad affrontare un altro problema importante della medicina come la coagulazione del sangue; esperimenti condotti sui roditori<sup>(16)</sup> hanno dimostrato che il trattamento di ferite sanguinanti con NTP ha ridotto i tempi di coagulazione. Test eseguiti con campioni di sangue umano<sup>(21)</sup> hanno dimostrato come il trattamento plasma sia in grado di stimolare e accelerare i processi di coagulazione. In entrambi i casi si sono scomposti i diversi effetti del plasma isolando il campione dalle specie reattive prodotte e lasciandolo esposto separatamente solo al calore, all'effetto del campo elettrico o alla radiazione ultravioletta. I risultati ottenuti dimostrano che la coagulazione non è stimolata per via termica ma grazie all'effetto delle specie reattive prodotte dal plasma.

Tra le specie reattive generate dai plasmi freddi, quella responsabile in prima istanza della cura delle ferite e dei processi infiammatori è il monossido di azoto (NO). Gli effetti del NO sulle ferite possono essere riassunti brevemente in pochi punti: presenta un effetto antibatterico diretto, inibisce i radicali liberi dell'ossigeno, normalizza la microcircolazione favorendo la vasodilatazione, migliora la conduttività nervosa e contribuisce alla regolazione dell'immunodeficienza che è tipica

nei pazienti con ferite esposte<sup>(19)</sup>. Questi trattamenti sono stati usati per la cura delle ulcere croniche da diabete<sup>(22)</sup> e nel caso di grandi ustioni<sup>(19)</sup> dimostrando un duplice effetto: abbattere la carica batterica e stimolare la rigenerazione del tessuto. La terapia a base di ossido d'azoto ha portato sostanziali miglioramenti nel trattamento delle ulcere topiche contribuendo alla riduzione dei tempi di guarigione di un fattore 2.5 fino a un fattore 4 in base alle dimensioni della ferita iniziale<sup>(21)</sup>. Inoltre, studi condotti da Shulutko et al. hanno dimostrato che l'applicazione della terapia a base di NO ha portato alla riduzione di un fattore 1.9 della necessità di amputazione dell'arto nel caso di ulcere molto estese<sup>(22)</sup>. Ulteriori applicazioni si trovano in pneumologia<sup>(22)</sup> per la cura delle infezioni delle vie respiratorie, in dermatologia<sup>(23)</sup> per il trattamento delle malattie cutanee come eczemi e dermatiti e in chirurgia estetica per la rigenerazione della pelle<sup>(24)</sup> in quanto il trattamento plasma stimola la produzione di collagene. Possono essere adottati per l'ablazione di tessuto biologico<sup>(25)</sup>, o nel trattamento di tumori cutanei senza il danneggiamento del tessuto sano circostante<sup>(26)</sup>. I plasmi freddi trovano largo impiego anche in odontoiatria. La loro grande versatilità consente diverse applicazioni come la pulizia e disinfezione del cavo orale, il trattamento delle carie<sup>(27,28)</sup>, la devitalizzazione del dente<sup>(28)</sup>, il trattamento delle protesi e i processi di sbiancamento del dente<sup>(29)</sup>.

In conclusione, i NTP possono interagire con organismi viventi e tessuti in diversi modi consentendo un ampio spettro di utilizzi potenziali. Inoltre, la regolazione sulle variabili in ingresso come ad esempio la potenza trasferita, il tempo di esposizione e la composizione dei gas, consentono una regolazione fine sugli effetti prodotti<sup>(30)</sup>.

### 1.2.2 Plasmi di non equilibrio: food & packaging

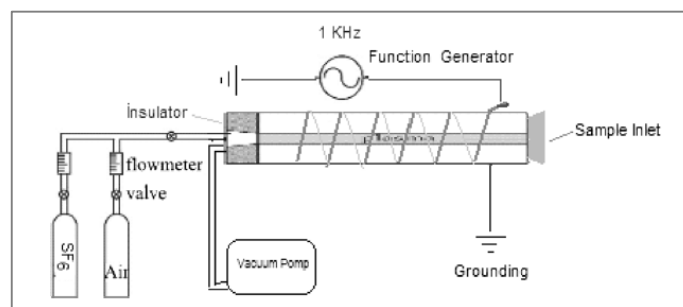
Le applicazioni industriali dei plasmi nell'industria alimentare sono molteplici (es. disinfezione del cibo<sup>(31)</sup>, sterilizzazione degli strumenti di lavoro<sup>(32)</sup>, ecc.) inoltre alcune di queste risultano essere strettamente legate all'industria del packaging per garantire una migliore qualità del prodotto conservato (es. sterilizzazione degli imballaggi per gli alimenti<sup>(33)</sup>).

Nell'industria alimentare, soprattutto nel confezionamento di prodotti e cibi freschi, destano grande preoccupazione i batteri della Salmonella, l'Escherichia Coli, la Listeria, che possono provocare gravi infezioni all'organismo umano se ingeriti, e le infestazioni fungine che alterano le qualità del prodotto.

Il trattamento plasma risulta vantaggioso rispetto ai metodi convenzionali in quanto garantisce un abbattimento maggiore della carica batterica senza l'utilizzo di agenti chimici che presentano un serio problema per l'inquinamento ambientale e per la salute dell'uomo nel caso in cui ne restino tracce negli alimenti. Lo svantaggio principale consiste nei tempi di trattamento (al giorno d'oggi medio lunghi) e nella difficoltà di trattare in modo soddisfacente il prodotto intero; i test sono infatti svolti su campioni di dimensioni opportune prelevati dall'alimento<sup>(34,35)</sup>. Un altro aspetto da monitorare è l'eventuale modificazione chimica della superficie del prodotto, una conseguente variazione delle proprietà organolettiche dell'alimento e un peggioramento della qualità del medesimo.

Particolarmente interessante è l'applicazione dei plasmi non termici per la sterilizzazione di frutta e verdura. Questi infatti sono i prodotti "freschi" per eccellenza e la parte più esterna dell'alimento è a contatto con vari agenti contaminanti a partire dal terreno in cui sono coltivate, fino allo stoccaggio finale passando per i sistemi di raccolta, immagazzinamento e trasporto. Du et al.<sup>(31)</sup> hanno osservato che la decontaminazione in acqua, sfruttando agenti chimici come il cloro, l'acido acetico o il perossido di idrogeno usati da soli o in combinazione tra di loro, non è in grado di ridurre in modo significativo il numero degli elementi patogeni che contaminano la superficie. Vleugels<sup>(34)</sup> ha studiato le interazioni tra un APGD (*Atmospheric Pressure Glow Discharge*) e una colonia batterica di *Pantoea Agglomerans* protetta da uno strato di biofilm cresciuta sui peperoni. Vleugels ha verificato inoltre l'alterazione delle proprietà cromatiche del prodotto in seguito all'esposizione al plasma eseguendo un confronto sul colore del campione trattato rispetto al substrato non trattato (bianco). I risultati ottenuti sono incoraggianti in quanto a un buon abbattimento della carica batterica è associata una variazione della pigmentazione superficiale trascurabile. Le specie fungine di *Aspergillus* e

Penicillium sono responsabili della maggior parte dei danni alla germinazione delle sementi stoccate; Selcuk et al. <sup>(35)</sup> hanno testato l'efficacia di un trattamento plasma in bassa pressione rispetto ai metodi già esistenti. La camera di reazione e la sorgente (*LPCP: Low Pressure Cold Plasma*), sono state realizzate appositamente per questo test (fig.1); le sementi sono state disposte in modo da evitarne la sovrapposizione e periodicamente movimentate ruotando il dispositivo durante il processo, per garantire l'uniformità del trattamento su tutta la superficie del prodotto. Successivamente si sono verificati gli effetti del trattamento plasma sulle proprietà nutrizionali dei legumi e sulla germinabilità delle sementi trattate. I risultati di decontaminazione ottenuti sono buoni, ma sono presenti ancora forti limitazioni all'utilizzo su scala industriale di questa tecnica soprattutto a causa dei lunghi tempi di trattamento necessari, dei costi operativi del processo e delle limitate quantità trattabili per ciclo.



**Figura 1: schema della sorgente realizzata da Selcuk et al. per il trattamento delle sementi<sup>(35)</sup>**

Dagli articoli citati e dalla letteratura esistente è evidente come le applicazioni dei plasmi nell'industria alimentare necessitino di ulteriori studi e approfondimenti per analizzare e capire a fondo la chimica del processo di decontaminazione in modo da poter indagare le interazioni tra i trattamenti plasma e le proprietà organolettiche del prodotto. Soltanto dopo aver verificato che il plasma non altera la qualità dell'alimento si potrà procedere allo *scale-up* delle sorgenti per l'implementazione dei processi plasma assistiti su scala industriale.

I materiali polimerici per il packaging degli alimenti necessitano di alcune caratteristiche fondamentali che possono essere conferite o migliorate tramite i trattamenti plasma.

Ad esempio, è richiesta un'ottima adesività per facilitare la stampa con inchiostri a base acquosa per ridurre la tossicità della vernice. Tramite i trattamenti al plasma, si agisce sull'energia libera superficiale, aumentando la bagnabilità superficiale e consentendo così una migliore presa delle vernici sul substrato. <sup>(36,37)</sup>La deposizione superficiale plasma assistita<sup>(38,39)</sup> consente di ovviare ai limiti dei materiali omopolimerici (es. permeabilità), costituiti da un unico polimero, conferendo loro le proprietà tipiche dei multistrato realizzati saldando insieme strati di materiale diverso. I materiali omopolimerici assicurano una densità minore, un minor costo e una maggiore riciclabilità rispetto ai multistrato, ma non riescono a garantire le proprietà di barriera che limitano il trasporto di sostanze permeanti (es. vapore acqueo, ossigeno, agenti chimici ecc.) attraverso o all'interno del materiale polimerico<sup>(36,38,39)</sup>. Con la deposizione superficiale si uniscono le caratteristiche di entrambi i materiali ottenendo così un prodotto tecnologicamente avanzato, economico ed ecologico in grado di garantire migliori standard di conservazione dei prodotti alimentari e non solo.

La tecnologia plasma nell'industria del packaging può essere utilizzata anche per la sterilizzazione degli imballaggi poiché presenta caratteristiche migliori rispetto ai processi tradizionali: breve tempo di trattamento, bassi apporti termici, nessun utilizzo o produzione di agenti tossici; inoltre, le proprietà dei materiali per il packaging rimangono inalterate oppure, in alcuni casi, risultano migliorate <sup>(36)</sup>.

Tutte queste considerazioni sono valide anche per i materiali per il confezionamento dei medicinali e dei dispositivi medici usa e getta come ad esempio le siringhe e gli strumenti per medicazioni o da sala operatoria.



### **1.3 Sorgenti di plasma di non equilibrio**

In funzione delle applicazioni richieste il plasma può essere generato in diverse condizioni al variare dei parametri operativi, come ad esempio la pressione d'esercizio.<sup>(40)</sup> Questa può essere mantenuta a pressione atmosferica oppure diminuita fino a poche centinaia di Pa.

Una caratteristica tipica delle scariche a pressione atmosferica con gli elettrodi sottoposti ad un'elevata differenza di potenziale e separati da un gap di gas spesso qualche millimetro (0.2-5 mm<sup>(41)</sup>), è la formazione di filamenti locali di arco detti *streamers*. Il processo di formazione di queste microscariche può essere riassunto come segue. L'elevata differenza di potenziale a cui sono sottoposti gli elettrodi genera un forte campo elettrico nel gap di gas; gli elettroni liberi naturalmente presenti nel gas sono mossi dal campo elettrico generato verso l'elettrodo positivo e collidendo con atomi e molecole liberano altri elettroni dando vita a una valanga elettronica. Se la testa della valanga elettronica soddisfa la condizione di Meek ( $gap/head\ radius > 20$ ) partirà uno streamer, un sottile canale ionizzato che si propaga rapidamente tra i due elettrodi lungo la scia carica positivamente lasciata dalla valanga elettronica primaria<sup>(2)</sup>. Questi fenomeni sono più frequenti nei gas molecolari rispetto a quelli monoatomici a causa delle maggiori possibilità di assorbimento di energia nelle molecole (rotazione, vibrazione eccitazione ecc..) <sup>(40)</sup>; ciò facilita la ionizzazione del gas ad opera del campo elettromagnetico applicato e la conseguente valanga elettronica. I parametri principali su cui si può intervenire per regolare la formazione degli *streamers* sono il tipo di gas, la tensione applicata agli elettrodi e il gap che li separa.

La formazione degli archi locali è indesiderata in alcune applicazioni; ad esempio, nei processi di modifica superficiale o nei trattamenti medicali che prevedono il contatto diretto del plasma con tessuti viventi, può danneggiare localmente il substrato<sup>(42)</sup> o provocare infiammazioni sulle zone trattate<sup>(19)</sup>. Invece, nel caso della sterilizzazione di superfici in genere, la presenza degli streamers contribuisce all'azione antibatterica del plasma danneggiando le pareti cellulari<sup>(43)</sup>.

Per stabilizzare la scarica evitando la transizione da *glow* ad arco sono disponibili diverse tecniche. Oltre ad agire sui parametri citati in precedenza (differenza di potenziale tra gli elettrodi, gap, tipo di gas e portata), si può inserire una barriera dielettrica (*DBD: Dielectric Barrier Discharge*) o resistiva (*RBD: Resistive Barrier Discharge*) che ricopre uno o entrambi gli elettrodi

Le sorgenti così realizzate possono essere alimentate in diversi modi: DC pulsato, AC con frequenza inferiore al MHz, accensione in radiofrequenza ( $1\text{MHz} < f < 1\text{GHz}$ ) oppure con onde medie ( $f > 1\text{GHz}$ ). inoltre, le sorgenti possono essere classificate in base alla geometria della scarica e al principio di funzionamento.

### 1.3.1 Sorgenti plasma di non equilibrio: classificazione in funzione della geometria della scarica

Si possono individuare tre distinte categorie: plasma *jet*, plasma *gun* e plasma spazialmente confinato.

#### Plasma jet

Nei trattamenti mirati di piccole zone, anche su oggetti di dimensioni ridotte<sup>(44)</sup>, è necessario avere un getto di plasma libero da confinamenti, da questo bisogno nascono i plasma jet. In queste sorgenti il plasma viene generato all'interno dello strumento e si propaga all'esterno grazie al flusso di gas. Alcune sorgenti realizzate, consentono di ottenere una piuma di plasma che può raggiungere diverse decine di mm di lunghezza: è il caso, ad esempio, dei dispositivi realizzati da Laroussi<sup>34</sup> o Chen<sup>28</sup>.

Queste tipologie di sorgenti trovano largo impiego nei trattamenti biomedicali.

Chen et al.<sup>(45)</sup> hanno sviluppato un "APGD PLUME" (*Atmospheric Pressure Glow Discharge plume*) per la degradazione di contaminanti organici. Questa sorgente è basata sul principio di funzionamento DBD in cui un tubo cavo di quarzo costituisce il dielettrico dentro cui scorre una soluzione conduttiva di clorato di potassio la quale costituisce l'elettrodo a

terra e contemporaneamente mantiene il cilindro di confinamento refrigerato (Fig.3).

Il dispositivo realizzato da Chen funziona in corrente alternata con una tensione massima di 30kV, frequenza compresa tra 8 – 30 kHz e potenza compresa tra 5 – 50 W. La temperatura massima raggiunta è di 320 K e i gas tecnici con cui funziona sono argon ed elio.



Figura 2: immagine dell'APGD plume sviluppato da Chen <sup>(45)</sup>

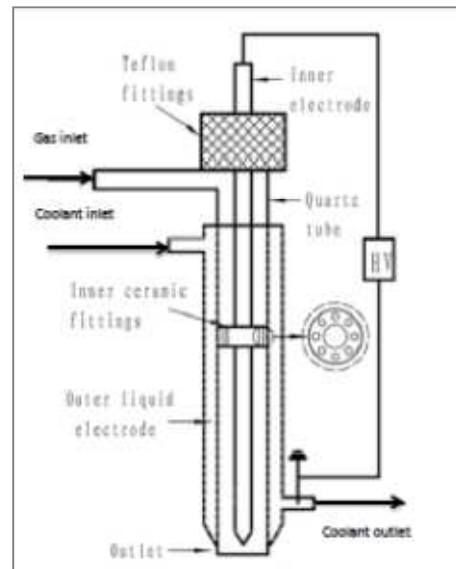


Figura 3:schema del plasma jet sviluppato da Chen <sup>(45)</sup>

Stoffels et al. hanno realizzato un “plasma needle” che viene usato in maniera estensiva nelle applicazioni biomedicali (inattivazione, apoptosi cellulare ecc..) <sup>(46)</sup> in cui la scarica si presenta come una sferetta di plasma confinata sulla punta di un ago metallico (Fig.4b). Funziona in RF (13.56, 7.17, 13.05 MHz) con una tensione inferiore al kV e ha una potenza variabile tra 10 – 300 mW; Il gas utilizzato è elio ad una portata di 2 slpm.

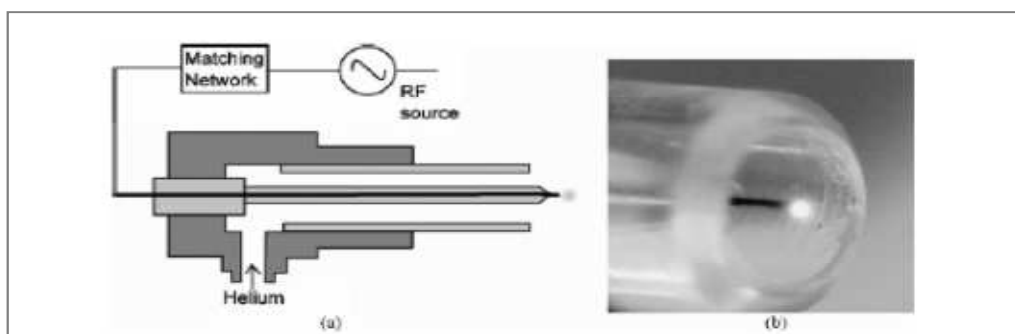


Figura 4: schema (a) e foto (b) del needle sviluppato da Stoffels et al. <sup>(46)</sup>

Un ulteriore esempio di sorgente plasma jet è la KINPen<sup>®</sup>09 sviluppata da Weltmann et al. e disponibile sul mercato; il dispositivo comprende uno strumento manuale per la generazione di un getto di plasma a pressione atmosferica, un generatore RF e una *supply unit* per alimentare con il gas la sorgente durante il funzionamento. Il plasma viene acceso sulla punta del dispositivo grazie ad un elettrodo all'interno di un capillare e successivamente espulso dalla camera di plasma grazie alla portata di gas per formare il plasma jet <sup>(47)</sup> (fig. 5). Questo dispositivo è utilizzato con successo per molte applicazioni biomedicali (ad es. in chirurgia, dermatologia, odontostomatologia ecc.) grazie alle dimostrate proprietà antibatteriche e all'assenza di rischi per il paziente <sup>(47,48,49)</sup>. Trattamenti in vitro per la sterilizzazione dei canali dentali hanno dimostrato che il processo è più efficace rispetto ai metodi convenzionali, basati su agenti chimici, come ad esempio il clorexidina digluconato, garantendo una riduzione della carica batterica pari a 4 log10. <sup>(50)</sup>



Figura 5: kINPen 09, neoplas tools GmbH<sup>(30)</sup>

### Plasma gun

Il principio di funzionamento è analogo al plasma jet, in questo caso però il plasma è generato da pacchetti (*bullet*) di gas ionizzato che vengono “espulsi” fuori dalla sorgente dal flusso di gas.

Laroussi and Lu hanno sviluppato uno strumento portatile chiamato “*plasma pencil*” funzionante in elio o argon con una lunghezza della piuma di plasma stimata di 5 cm a una temperatura di 290 K <sup>(51)</sup> (fig. 7). La sorgente è alimentata in DC pulsato con tensione massima pari a 10kV e

frequenza di 10 kHz; durata dell'impulso e rampe di salita e discesa rispettivamente pari a 200 e 60 ns. Queste caratteristiche garantiscono che il getto plasma sia composto da un "treno di proiettili" che viaggiano ad elevata velocità (fino a  $100 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>(52)</sup>. (Fig. 6)

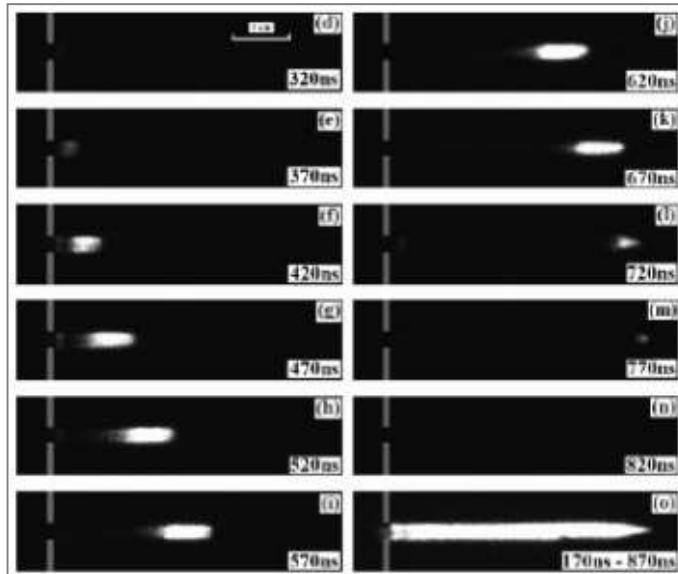


Figura 6: immagini ICCD emessi dal "plasma pencil"<sup>(53)</sup>

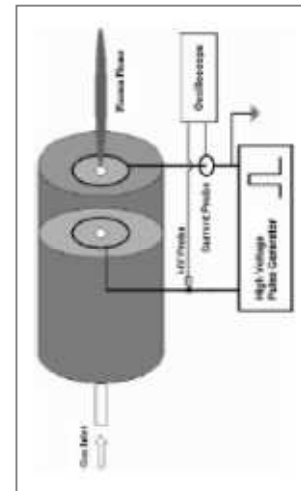


Figura 7: schema del plasma jet realizzato da Laroussi e Lu<sup>(51)</sup>

### Plasma spazialmente confinato

Questo tipo di sorgenti genera un plasma geometricamente confinato nello spazio tra gli elettrodi (fig. 8) oppure contenuto all'interno di una intercapedine o in un volume di confinamento<sup>(52)</sup>. Questa configurazione rappresenta la maggior parte dei dispositivi presenti nello stato dell'arte i quali, trattando vaste aree in modo omogeneo, sono particolarmente indicati per i processi di modificazione e attivazione superficiale.

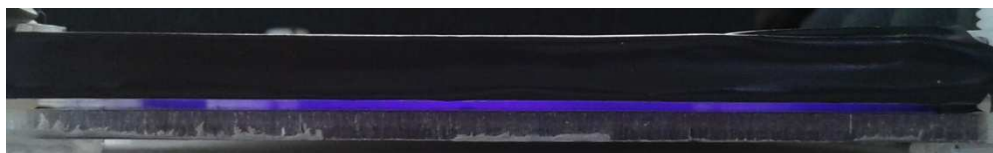


Figura 8: esempio di plasma spazialmente confinato (immagine di proprietà del gruppo AIP)

### 1.3.2 Sorgenti plasma di non equilibrio: classificazione in base al principio di funzionamento

Le sorgenti plasma possono essere classificate in base al principio di funzionamento in tre categorie distinte: CORONA, RBD, DBD.

## CORONA

Questo tipo di sorgente funziona sia in DC che in DC pulsato ed è caratterizzata da una bassa potenza depositata ( $<1 \text{ W/cm}^2$ ). Il plasma si forma come un sottile strato luminescente attorno all'elettrodo che deve avere una geometria tale da favorire un accumulo di cariche per generare un campo elettrico sufficientemente elevato per la ionizzazione del gas (punte o fili sottili). L'aumento di potenza o tensione comporta la transizione ad arco.

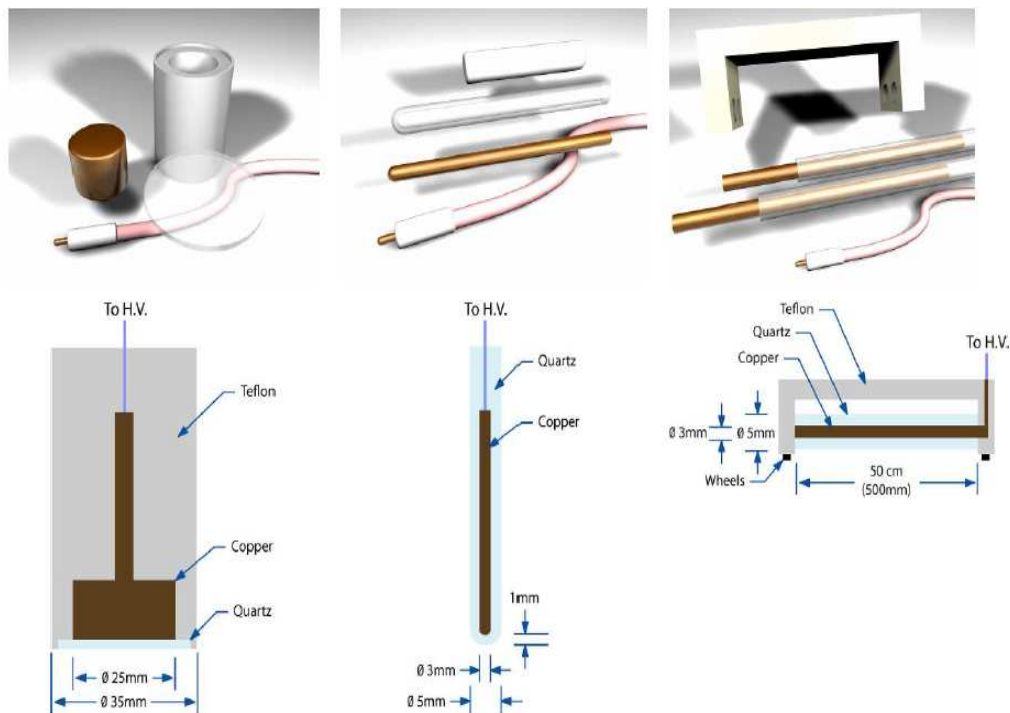
## RBD

In questa tipologia di sorgente, uno o entrambi gli elettrodi sono ricoperti da uno strato resistivo, il quale funge da barriera limitando la corrente in modo tale da impedire la transizione della scarica da bagliore ad arco.<sup>(52)</sup> I processi di accensione della scarica auto-pulsata possono essere così riassunti: aumento della corrente della scarica; aumento della caduta di potenziale nello strato resistivo; tensione insufficiente a sostenere la scarica; diminuzione della corrente e conseguente estinzione del plasma. Alexeff<sup>(54)</sup> ha realizzato una sorgente di questo tipo funzionante con una tensione compresa tra 0.5 – 2.5 kV, in DC e in AC con una frequenza pari a 60 Hz. Il gap massimo ammissibile tra sorgente e substrato è di 5 cm e il materiale resistivo ha una resistività di circa  $1 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ .

## DBD

Uno dei principali strumenti per generare NTPs sono le sorgenti *Dielectric Barrier Discharge* (DBD) realizzate ricoprendo uno, o entrambi gli elettrodi, con materiale dielettrico<sup>(52)</sup>; il plasma viene acceso con tensioni elevate ( $V_{pp}$  3-40 kV<sup>(41)</sup>) e frequenze nell'ordine dei kHz (500 Hz – 500 kHz). La formazione della scarica auto pulsata può essere così descritta: accumulo delle cariche elettriche sulla superficie del dielettrico; caduta di potenziale nel plasma in seguito a tale accumulo che scherma il campo elettrico e conseguente estinzione. Questi dispositivi generano un plasma il cui regime di scarica, omogeneo o streameroso, può essere modulato agendo su diversi parametri come la frequenza, la tensione e la miscela del gas di plasma<sup>(55)</sup>, sullo spessore del dielettrico o sulla distanza tra gli elettrodi<sup>(41)</sup>. Inoltre, Fridman et al. hanno prevenuto la formazione degli streamers alimentando la sorgente da loro sviluppata, un DBD in cui il

contro elettrodo non è messo a terra ma rimane a potenziale flottante (FE-DBD), in modalità pulsata con ampiezza d'impulso compresa tra 30 ns e 100 ns<sup>(56)</sup>. Vista la semplicità realizzativa, queste sorgenti sono state costruite in una grande varietà di configurazioni; ad esempio, G. Fridman et al. hanno ideato e testato l'efficacia di tre diverse sorgenti per la sterilizzazione delle ferite superficiali, dei tessuti e per la coagulazione del sangue (fig.9) <sup>(57,58)</sup>.



**Figura 9:** elettrodi utilizzati da Fridman. In alto sono rappresentati i modelli 3D mentre in basso lo schema costruttivo; in ordine da destra a sinistra sono: circolare, bacchetta, roller (57)

Per la modifica e l'attivazione superficiale, oltre ai dispositivi ad elettrodi piani contrapposti, sono molto diffuse le sorgenti coplanari <sup>(59,60,61,62)</sup> e il "DBD roller". Nella configurazione "coplanare" gli elettrodi sono immersi nel materiale dielettrico in modo tale che il plasma si accenda sulla superficie ad essi più vicina (fig. 10). Con questo dispositivo è possibile eseguire trattamenti plasma escludendo l'azione del campo elettrico.

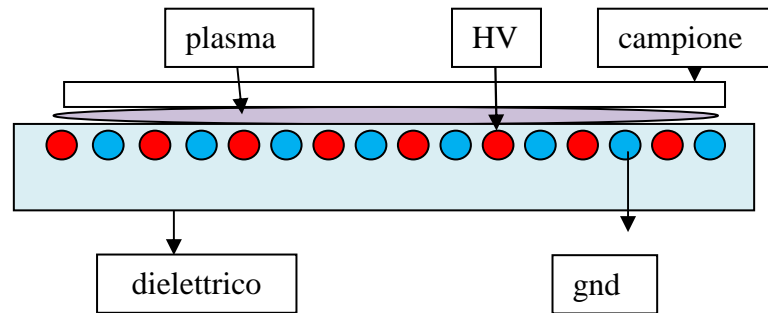


Figura 10: schema di funzionamento di un DBD in configurazione “coplanare”; le linee di campo non attraversano il campione ma si chiudono all’interno della sorgente stessa. (gnd: elettrodo di terra; HV: elettrodo in alta tensione)

La configurazione DBD roller opera in aria e presenta entrambi gli elettrodi rivestiti con materiale dielettrico per prevenire la transizione ad arco della scarica. Consente il trattamento di ampie zone ed è “easy to scale-up”; risulta quindi particolarmente indicata nell’industria del packaging per i processi di modifica superficiale (es. bagnabilità) su film polimerici. (Fig. 11-12; la sorgente è stata realizzata dal gruppo Applicazioni Industriali dei Plasmi ed è rappresentata in due possibili configurazioni) L’applicazione più comune di questa sorgente è quella in cui il substrato attraversa la zona di scarica (fig.11) e subisce l’azione di tutte le componenti del plasma (campo elettrico, radiazione UV, specie reattive e particelle cariche) <sup>(63)</sup>; la configurazione mostrata in figura 12 invece, consente di trattare il campione escludendo il campo elettrico e le particelle cariche.

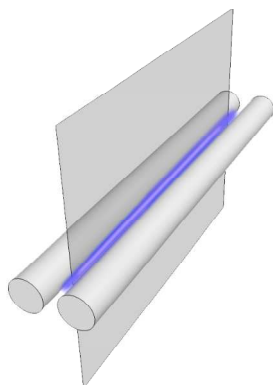


Figura 11: schema di funzionamento DBD roller per trattamento diretto sorgente realizzata dal gruppo Applicazioni Industriali dei Plasmi

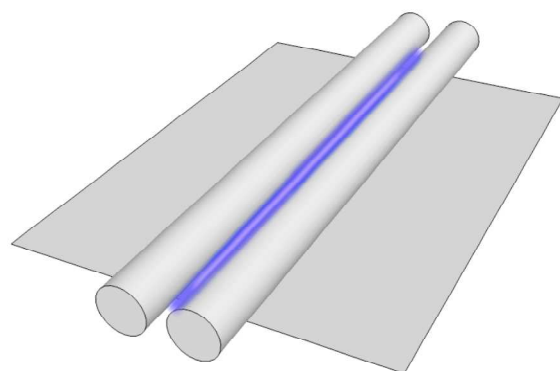


Figura 12: schema di funzionamento DBD roller per trattamento indiretto . sorgente realizzata dal gruppo Applicazioni Industriali dei Plasmi



## ***2. Modifica superficiale plasma assistita***

---

I processi per la modifica superficiale plasma assistita dei substrati possono essere suddivisi in tre macroaree: polimerizzazione, grafting e trattamenti superficiali<sup>(64)</sup>.

### ***Polimerizzazione***

La polimerizzazione plasma assistita si basa sull'attivazione e la successiva deposizione su substrati polimerici<sup>(65)</sup> e non (es. vetro e materiali metallici<sup>(65,66)</sup>) di un monomero organico. Con il termine monomero si indica una molecola semplice, dotata di gruppi funzionali, in grado di ricombinarsi ricorsivamente con altre molecole; può anche indicare l'unità strutturale ripetitiva che forma il polimero. Il monomero viene iniettato in camera di reazione da solo o in miscela con diversi gas (Ar, He, ecc.)<sup>(64,67)</sup> che non necessariamente partecipano alla reazione di polimerizzazione<sup>(64)</sup>. Le molecole del monomero, frammentate e attivate dal plasma, si posano sul substrato come mostrato nella figura seguente. L'accrescimento dello strato polimerico risulta dalla combinazione dei processi di deposizione e asportazione (fig. 13). Questi coinvolgono la superficie con fenomeni di rottura dei legami all'interfaccia, di incisione degli strati più esterni e di reazione tra i centri attivi e le molecole del monomero attivato<sup>(64)</sup>. Il grado di reticolazione dello strato depositato dipende dalle specie reattive presenti nel plasma durante la crescita del film<sup>(68)</sup>.

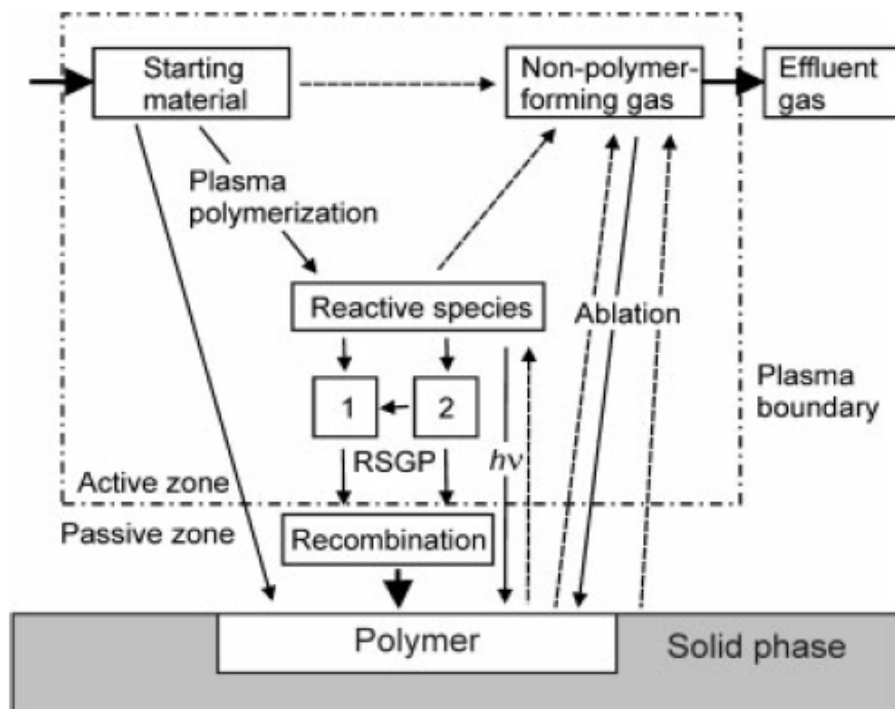


Figura 13: schema dei processi che regolano l'accrescimento dello strato polimerico depositato<sup>(68)</sup>

### Grafting

I gruppi funzionali possono essere innestati su substrati caratterizzati da un'elevata stabilità chimica degli strati superficiali tramite i processi di grafting; questi possono essere suddivisi in due categorie: trattamenti post irraggiamento e trattamenti ad irraggiamento diretto. I primi si articolano in due step separati: inizialmente la superficie viene attivata utilizzando un gas di scarica non polimerizzabile, come ad esempio ossigeno o argon. Successivamente, viene indotta una reazione chimica tra la superficie attivata e il reagente scelto in assenza del plasma. Questo secondo step può avvenire esponendo la superficie attivata ad un reagente gassoso flussato in camera di reazione dopo la zona di plasma (ad esempio in un processo plasma in continuo fig.14) oppure, spegnendo il plasma e variando il gas con cui è saturata la camera. In alternativa, i campioni trattati possono essere estratti dalla camera di plasma e immersi in una soluzione opportuna. Quest'ultimo metodo però sottopone il campione trattato ad un processo di ossidazione poiché l'ossigeno presente nell'aria si lega ai centri attivi creati con il trattamento al plasma; ciò può influire negativamente sulle reazioni chimiche successive. Nel caso di

irraggiamento diretto invece, il campione viene trattato plasma in un ambiente saturo delle molecole che si desiderano innestare <sup>(64,69)</sup>.

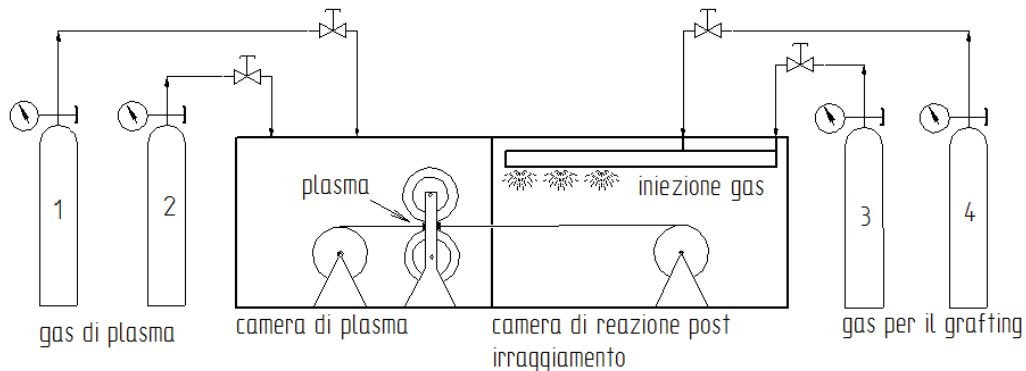


Figura 14: schema esplicativo di un processo di grafting post-irraggiamento in continuo

### Trattamenti superficiali

L'inserimento di specie reattive o gruppi funzionali sullo strato più esterno dei substrati può avvenire tramite trattamenti superficiali plasma assistiti. Questi processi sfruttano diversi gas di plasma, puri o miscelati tra di loro come ad esempio Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> o CF<sub>4</sub> <sup>(67)</sup>.

Tutti i processi sopra indicati sono largamente impiegati per la produzione di substrati ad elevata reattività biologica creando superfici ricche di gruppi azotati come le ammine (-NH<sub>2</sub>), le ammidi (-CONH<sub>2</sub>) o azoto monoatomico <sup>(67)</sup> (N); è stato dimostrato che gli strati così trattati sono in grado di favorire l'adesione cellulare <sup>(8)</sup> e la differenziazione delle cellule staminali mesenchimali (cellule staminali adulte e indifferenziate con un ruolo rigenerativo dei tessuti) <sup>(70)</sup>. Si presume che questi fenomeni siano legati alla carica positiva associata alle ammine primarie. Queste, in soluzioni acquose con valori di pH fisiologici, sono in grado di attrarre biomolecole cariche negativamente (es. DNA e proteine) stimolando di conseguenza l'adesione, la crescita e la riproduzione cellulare <sup>(64,67,71)</sup>. Questi ultimi aspetti saranno trattati in modo più approfondito nel paragrafo 2.2.

Il presente lavoro di tesi si focalizza sullo studio, la progettazione e la caratterizzazione di sorgenti di plasma non termico spazialmente confinato. Lo scopo è di realizzare una sorgente plasma DBD in grado di lavorare in atmosfera controllata per operare processi di modificazione e

attivazione superficiale su substrati di diverso materiale e geometria. Il dispositivo realizzato deve consentire sia i trattamenti superficiali sia i processi di polimerizzazione ed essere in grado di garantire l'omogeneità del trattamento eseguito.

..

## **2.1 Trattamenti a bassa pressione e a pressione atmosferica**

La crescente richiesta di applicazioni industriali sempre più efficienti e flessibili per la modifica superficiale plasma assistita che stimola continuamente la ricerca di nuove soluzioni tecnologiche. L'attenzione si sta spostando dall'approccio classico, basato sui plasmi a bassa pressione, ai processi a pressione atmosferica meno dispendiosi in termini di risorse ed energie; poiché, non necessitando di pompe a vuoto per eseguire il trattamento, consentono di semplificare l'impianto.

Nei sistemi in bassa pressione la scarica può essere generata a livelli di tensione ragionevolmente bassi (minori di 1kV<sup>(72)</sup>) consentendo di avere un plasma diffuso e senza streamers; questa proprietà può essere spiegata tramite la relazione di Paschen e le relative curve. La relazione descrive il nesso tra la tensione di breakdown e il prodotto della pressione del gas  $p$  e la distanza tra gli elettrodi  $d$ <sup>(73)</sup> come mostrato nella relazione seguente.

$$V_b = \frac{Bpd}{\log Apd - \log[\log(1 + 1/\gamma)]}$$

In cui A e B sono coefficienti che esprimono la variazione del primo coefficiente di Townsend in funzione del campo elettrico presente al catodo e della distanza  $d$  dal catodo;  $\gamma$  è il secondo coefficiente di Townsend. I valori A,B,  $\gamma$  sono fissati e dipendono solo dal tipo di gas.

L'andamento generico di questa curva rappresentata in fig.15 mostra che, fissata la distanza tra gli elettrodi pari a quella corrispondente al punto di minimo, la tensione di breakdown cresce sia al diminuire che al crescere della pressione del gas<sup>(72)</sup>. I sistemi a bassa pressione operano in un

range compreso tra  $1\text{Pa} < p < 100\text{ Pa}$  e una distanza tra gli elettrodi di qualche centimetro; in queste condizioni operative è sufficiente una differenza di potenziale inferiore al kV perché si accenda la scarica plasma <sup>(72)</sup>. Nel caso di due elettrodi posti a 1 cm di distanza in aria secca e a pressione atmosferica invece, perché si verifichi il breakdown, è necessaria una differenza di potenziale di 30 kV<sup>(72)</sup>.

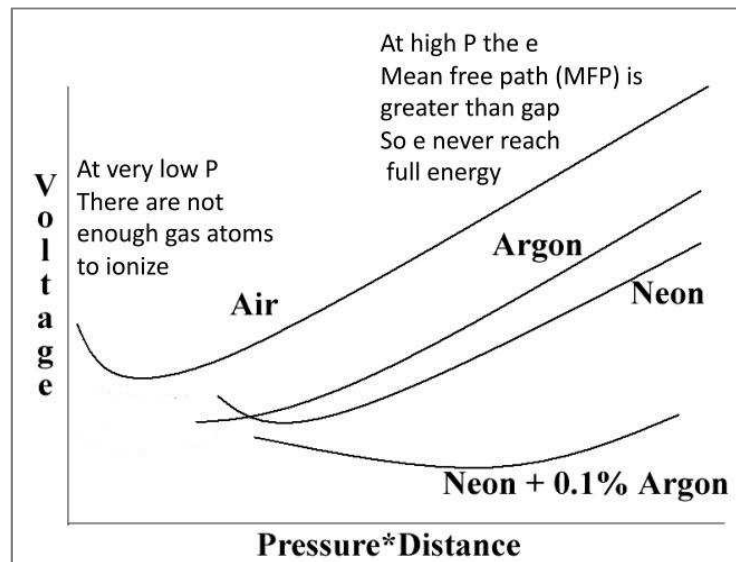


Figura 15: forme caratteristiche delle curve di Paschen per diversi gas funzione della tensione di breakdown e del prodotto tra la pressione del gas e la distanza tra gli elettrodi

Oggigiorno la maggior parte dei trattamenti di modifica superficiale utilizzati nelle applicazioni industriali e in laboratorio sono processi a bassa pressione. Tuttavia la necessità di lavorare in un ambiente a pressione ridotta, con conseguenti elevati costi di manutenzione <sup>(42)</sup> e la necessità di suddividere il processo in diversi step, fanno sì che questa tecnologia non sia adatta alle lavorazioni industriali in-line <sup>(74)</sup>. I dispositivi a pressione atmosferica invece non necessitando di una camera a vuoto, consentono una facile integrazione su linee produttive già esistenti con un notevole risparmio nei costi operativi e di installazione<sup>(75)</sup>. Inoltre, grazie alla minor complessità del processo è più semplice trattare superfici aventi particolari geometrie e realizzare lo scale up delle sorgenti<sup>(75)</sup>.

È soprattutto grazie a queste caratteristiche che nelle ultime due decadi i processi di modificazione superficiale si sono sempre di più avvalsi della tecnologia plasma a pressione atmosferica. Per eseguire i trattamenti è

stata posta grande attenzione alle sorgenti DBD, cercando di ottenere un funzionamento in modalità *Atmospheric Pressure Glow Discharge* (APGD) per eliminare gli streamers; i quali possono danneggiare localmente la superficie del polimero trattato <sup>(42,76)</sup>. Queste ultime, sulla base della classificazione ad opera di Massines<sup>(77)</sup>, rappresentano una sottocategoria delle scariche a bagliore in cui il discriminante è il gas di plasma; se vengono utilizzati gas nobili la scarica è definita APGD se invece si impiega azoto: *Atmospheric Pressure Townsend Discharge* (APTD)<sup>(77)</sup>. Gli aspetti su cui i dispositivi a pressione atmosferica non sono ancora competitivi sono l'elevato consumo energetico della sorgente (a causa della elevata tensione di breakdown) e l'elevata portata di gas necessaria per effettuare i trattamenti; limiti su cui si sta intervenendo modificando la geometria dei dispositivi e introducendo il ricircolo dei gas di plasma utilizzati <sup>(78,79)</sup>.

Nella letteratura scientifica sono presenti numerosi studi di comparazione tra i due differenti processi; in particolar modo, F. Truica-Marasescu et al., <sup>(65)</sup> hanno confrontato le due tecnologie verificandone l'efficacia durante un processo di deposizione superficiale su diversi substrati (vetro con spessore pari a 2mm, film in BOPP "*Biaxially Oriented Poly propylene*" spesso 50  $\mu\text{m}$ ). In questo studio è stata utilizzata una miscela binaria di gas composta da etilene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) e azoto ( $\text{N}_2$ ) oppure etilene e ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ). A trattamento ultimato sono state verificate le proprietà fisico chimiche del prodotto ottenuto ("PPE:N" *Plasma-Polymerised Ethylene*) sia tramite il processo tradizionale in bassa pressione ("L-PPE:N" *Low Pressure PPE-N*), sia con un reattore DBD funzionante a pressione atmosferica ("H-PPE:N" *High Pressure PPE-N*). Il polimero è stato depositato su diverse tipologie di superfici per verificare che il tasso di deposizione, la composizione chimica e l'energia superficiale del PPE:N fossero indipendenti dal tipo di substrato trattato. Nella configurazione a bassa pressione si è deciso di operare ad una pressione costante di 80 Pa, una potenza di 10W e tensione DC negativa pari a -40V. Queste impostazioni, testate dagli stessi autori in un precedente studio<sup>(80)</sup>, garantiscono la massima concentrazione di azoto e di ammine sulla superficie trattata.

Il sistema utilizzato per la deposizione del polimero a pressione atmosferica è costituito da un elettrodo planare in alluminio collegato a terra e da uno cilindrico in acciaio inossidabile, rivestito da un materiale dielettrico, posto in alta tensione. L'elettrodo planare è poi rivestito con una lastra di vetro spessa 2 mm, il gap tra i due elettrodi risulta avere uno spessore regolabile di 1mm mentre la miscela di gas viene inserita nella camera con l'ausilio di un diffusore (fig.16). Il substrato è stato movimentato come indicato in figura in entrambi i versi con una velocità di 10mm/s per un numero di cicli variabile in funzione dello spessore dello strato di polimero da depositare. I parametri di funzionamento scelti dagli autori per questa configurazione sono: 10 kHz di frequenza e tensione pari a 18 kV picco-picco.

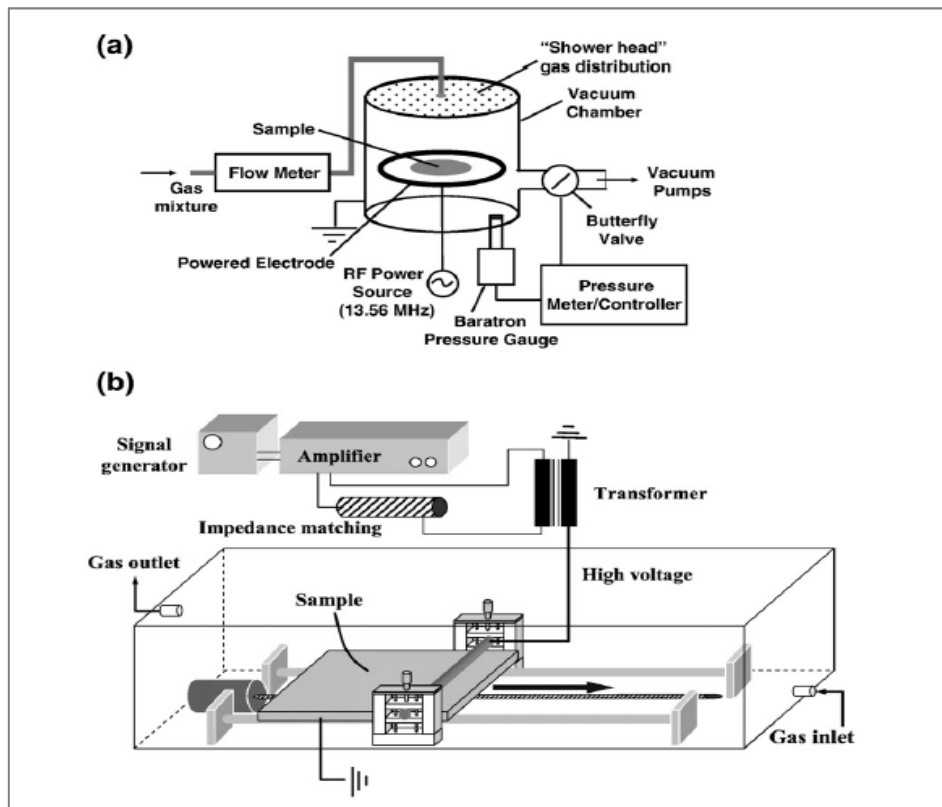


Figura 16: a) set up trattamento in bassa pressione; b) set up trattamento a pressione atmosferica (65)

I due processi mostrano una sostanziale differenza nel rateo di deposizione del polimero. Dall'analisi svolta dal gruppo di F. Truca risulta infatti che con le condizioni operative impostate, nel caso di ricoprimento L-PPE:N si ha un rateo di deposizione compreso tra 0.6 e 24 nm/min

mentre nel caso H-PPE:N il rateo è compreso tra 60 e 550 nm/min. Questo può essere spiegato grazie alla superiore frequenza di collisione e probabilità di reazione delle specie reattive che si manifesta nel caso H-PPE:N: ciò implica una polimerizzazione più efficiente alle condizioni di pressione e potenza che caratterizzano il trattamento a pressione atmosferica <sup>(64)</sup>. Con entrambi i processi si riescono ad ottenere concentrazioni di N superiori al 40% (ottenute come rapporto tra la concentrazione d'azoto superficiale e la somma delle concentrazioni di azoto e carbonio  $[N]/[N + C]$ ). I ricoprimenti superficiali eseguiti tramite la deposizione H-PPE:N si sono dimostrati ricchi di nitrili ( $-C\equiv N$ ) e immine ( $-C=N-$ ) mentre gli strati depositati tramite L-PPE:N sono ricchi di gruppi amminici (oltre il 35% dell'azoto totale) <sup>(65)</sup>. Entrambi i film di PPE:N tendono ad essere instabili se sottoposti ad una esposizione prolungata all'aria, questo comportamento è dimostrato dall'aumento della concentrazione di ossigeno e dal leggero decremento della concentrazione di azoto sulla superficie <sup>(65)</sup>. Il diverso processo di deposizione non sembra quindi influenzare il degrado dello strato depositato a causa dell'ossidazione dei gruppi funzionali innestati (fenomeno dell'*aging*)

Un ulteriore confronto tra i trattamenti plasma per la funzionalizzazione a bassa pressione e a pressione atmosferica di superfici in politetrafluoroetilene (PTFE) è stato eseguito da C. Sarra-Bournet et al. <sup>(42)</sup>. Il gruppo di ricerca ha preso in esame quattro processi differenti mediante la valutazione di un parametro "M" di riferimento che consente di considerare contemporaneamente l'efficienza, la specificità, intesa come la capacità del trattamento di innestare molecole specifiche (es. ammine) e il danno arrecato alla superficie dal trattamento. La valutazione della concentrazione dei gruppi amminici si è basata sul rapporto tra le concentrazioni delle ammine primarie ( $-NH_2$ ) e degli atomi di carbonio superficiali ( $[NH_2]/[C]$ ) mentre, per il danneggiamento superficiale, sul rapporto tra la concentrazione di fluoro (F) e carbonio ( $[F]/[C]$ ) <sup>(42)</sup>. Il termine di confronto, M, risulta quindi essere così calcolato:



$$M = \frac{[NH_2]}{[C]} * \frac{[F]}{[C]} = \frac{[NH_2] * [F]}{[C]^2}$$

Le condizioni migliori si hanno nel caso in cui  $M=1$ , ciò corrisponde ad aver legato un'ammina per ogni atomo di carbonio e ad aver rimosso un atomo di fluoro per ogni carbonio; normalmente, nel PTFE, il rapporto  $[F]/[C]$  risulta essere pari a 2<sup>(42)</sup>.

I trattamenti a pressione atmosferica sono stati eseguiti sfruttando una sorgente funzionante in modalità DBD con due diversi regimi di scarica: filamentosa e *Atmospheric Pressure Townsend Discharge* (scarica omogenea e diffusa senza streamers<sup>(42)</sup>).

Il processo di funzionalizzazione a bassa pressione è stato eseguito in ammoniaca pura con una sorgente *Radio Frequency Glow Discharge* (RFGD) alimentata a 13.56 MHz e una potenza dissipata di 20 W<sup>(42)</sup>.

I test a pressione atmosferica sono stati eseguiti con tre diverse condizioni operative:

- DBD (35% H<sub>2</sub> – 65 % N<sub>2</sub>): 13 kV, 3 kHz, gap 1 mm
- APTD (N<sub>2</sub> + 2000 ppm H<sub>2</sub>): 10 kV, 12 kHz, gap 1 mm
- APTD (N<sub>2</sub> + 100 ppm NH<sub>3</sub>): 10 kV, 12 kHz, gap 1mm

L'analisi del parametro  $M$ , calcolato per le diverse modalità di funzionamento, mostra come entrambi i processi stimolino un rapido aumento del parametro già dopo 45 secondi di trattamento; oltre i 60 s la scarica APTD con aggiunta di ammoniaca è quella che consente di raggiungere il valore di  $M$  più elevato (fig. 17). Inoltre la configurazione a pressione atmosferica funzionante in regime APTD si è rivelata essere la più efficiente in termini di specificità dei gruppi innestati e la meno aggressiva per il substrato trattato<sup>(42)</sup>. Gli autori dello studio<sup>(42)</sup> evidenziano come i processi a pressione atmosferica siano i più indicati per la modifica superficiale dei polimeri utilizzati nel campo dei biomateriali in virtù della loro maggiore efficienza rispetto ai trattamenti a pressione ridotta.

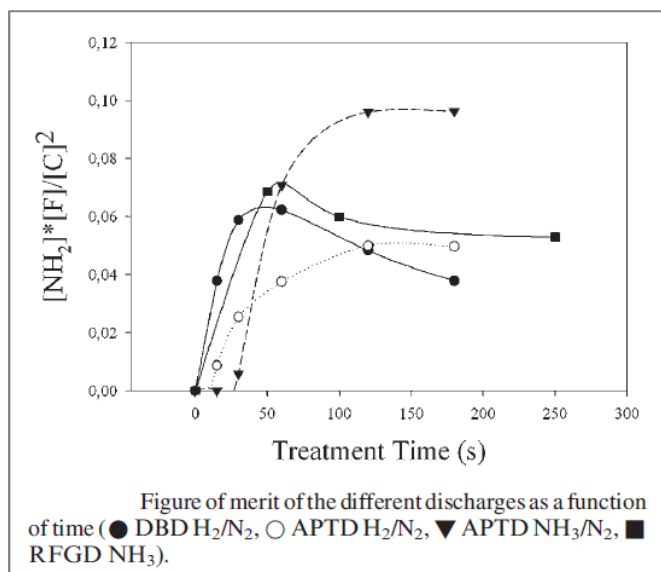


Figura 17: andamento del parametro M in funzione delle diverse scariche plasma (42)

## 2.2 Biocompatibilizzazione superficiale

Negli ultimi anni, le applicazioni biotecnologiche e biomedicali dei materiali polimerici sono aumentate in modo considerevole; i polimeri hanno iniziato a sostituire il vetro e i metalli su larga scala nelle applicazioni classiche come ad esempio le colture cellulari in vitro e le operazioni odontostomatologiche <sup>(81)</sup>. Questi nuovi impieghi richiedono la biocompatibilità del materiale, definita come la capacità dello stesso di fornire un'adeguata "host response"<sup>(82)</sup>, tra il componente polimerico e l'ambiente biologico in cui è collocato<sup>(81)</sup>. Con il termine "host response" si intende la reazione dell'organismo ospitante all'interazione con corpi estranei biologici e non. In caso di host response negativa si possono verificare infiammazioni del tessuto interessato oppure, nel peggiore dei casi, il rigetto del componente inserito.

Per migliorare la compatibilità tra il substrato polimerico e il tessuto o le colture biologiche con cui il materiale interagirà, si modifica la superficie innestandovi gruppi funzionali specifici. Infatti i gruppi amminici, carbossilici, idrossilici ed epossidici sono in grado di legare grazie a legami covalenti, proteine e altre biomolecole <sup>(81)</sup>. Queste, inoltre, possono

essere adsorbite sulla superficie grazie ad interazioni di Wan-der-Waals, legami idrogeno o interazioni acido-base<sup>(81)</sup>.

Tra i gruppi citati in precedenza, quelli più efficaci nell'immobilizzare le biomolecole e nel promuovere l'adesione cellulare sono gli amminici. Ad esempio le ammine protonate introducono sulla superficie del polimero una carica positiva localizzata che, in soluzioni acquose a valori fisiologici del pH, attrae altre biomolecole cariche negativamente.

La caratterizzazione dei substrati sottoposti ad un trattamento superficiale è eseguita principalmente tramite la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)<sup>(67)</sup>. Questa tecnica consente un'analisi dettagliata dei legami chimici tra i diversi elementi permettendo di individuare i gruppi funzionali presenti sulla superficie trattata. Per lo studio dei processi di polimerizzazione, oltre all'analisi XPS, può essere utilizzata la spettroscopia infrarossa ("FT-IR" *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) nel caso in cui lo spessore depositato sia nell'ordine dei micrometri<sup>(67)</sup>. La FT-IR consente di identificare il materiale analizzato, in virtù delle frequenze di vibrazione, caratteristiche di ogni molecola, emesse nel campo dell'infrarosso.

Queste tecniche diagnostiche sono fondamentali per l'identificazione delle diverse specie innestate sulla superficie e la loro concentrazione

I materiali polimerici standard presentano un'elevata stabilità chimica e una ridotta bagnabilità superficiale, entrambe caratteristiche che limitano l'adesione della maggior parte delle diverse tipologie di cellule<sup>(6)</sup> La modifica superficiale dei materiali standard è la soluzione migliore per adattarne la superficie alle necessità biologiche<sup>(81)</sup>.

L'alterazione delle proprietà superficiali può essere effettuata tramite processi chimici in fase liquida che richiedono l'utilizzo di solventi, perossidi o composti azotati per iniziare la reazione<sup>(83)</sup> e di molecole funzionalizzate per stabilire i legami chimici<sup>(97)</sup> tra le diverse strutture<sup>(84)</sup>. Si tratta di sostanze pericolose per l'ambiente, che possono rimanere in traccia all'interno del polimero trattato, presentando così un serio rischio per il sistema biologico in cui verranno collocati<sup>(85)</sup>. Inoltre, nel caso in cui il substrato sia uno scaffold in materiale biodegradabile come l'acido polilattico (PLA), l'applicazione di agenti chimici e solventi può

danneggiare la struttura del polimero compromettendone le proprietà meccaniche e la colonizzazione cellulare <sup>(86)</sup>.

I processi plasma assistiti invece, non producono rifiuti speciali, non sono pericolosi per l'ambiente, sono facilmente riproducibili e caratterizzati da brevi tempi di trattamento <sup>(87)</sup>.

### 2.2.1 Tecniche adottate

La biocompatibilizzazione plasma assistita può essere effettuata sia tramite la deposizione di un film sottile, come ad esempio la polimerizzazione di un monomero, sia tramite la modifica dello strato più superficiale del campione. Generalmente quest'ultimo metodo è preferibile alla polimerizzazione poiché utilizza una minore quantità di materiali potenzialmente pericolosi per l'uomo e l'ambiente <sup>(81)</sup>.

Nei processi di modificazione superficiale vengono utilizzate miscele gassose ricche di azoto in modo da poter generare radicali azotati, specie eccitate come azoto monoatomico e radicali -NH e -NH<sub>2</sub>, aventi energia sufficiente per interagire e creare legami chimici con il polimero <sup>(81)</sup>. In questi processi viene principalmente impiegata ammoniaca (NH<sub>3</sub> <sup>(88)</sup>) pura o in miscela con idrogeno (H<sub>2</sub> <sup>(89)</sup>) o argon (Ar <sup>(90)</sup>); una combinazione di N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> <sup>(67)</sup> o etilene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> <sup>(6)</sup>) oppure solo azoto <sup>(88)</sup>. L'ammoniaca è il gas ideale poiché presenta una minore energia di attivazione e perché ne derivano immediatamente le specie utili alla funzionalizzazione della superficie (-NH<sub>2</sub> e -NH). Tuttavia, nelle applicazioni comuni, si preferisce utilizzare miscele N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> in quanto richiedono protocolli di sicurezza meno stringenti rispetto all'uso di ammoniaca. Inoltre, utilizzando due gas, la stechiometria della miscela può essere variata a piacimento con grande semplicità e i processi chimici che avvengono nella scarica plasma non sono regolati dai complessi step a cascata tipici della scomposizione dell'NH<sub>3</sub> <sup>(81)</sup>.

La deposizione superficiale volta alla biocompatibilizzazione delle superfici si basa sulla polimerizzazione di un precursore azotato opportuno, come ad esempio l'allilamina (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) o altri composti amminici volatili <sup>(64,67)</sup>, oppure di una miscela di idrocarburi e gas contenenti azoto <sup>(65,80,6)</sup>. L'etilene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) è l'idrocarburo più sfruttato seguito dal metano (CH<sub>4</sub>) e

dall'acetilene ( $C_2H_2$ ), utilizzati per i trattamenti plasma in miscele di azoto o ammoniaca; lo strato così realizzato viene classificato in base all'idrocarburo impiegato e alla pressione a cui è avvenuto il processo (es. L-PPE:N " oppure H-PPE:N).<sup>(91)</sup>

L'efficacia di entrambi i trattamenti viene misurata tramite il rapporto  $[N]/[C]$  che esprime la densità superficiale degli atomi d'azoto innestati in seguito alla creazione di un centro attivo con la rottura del doppio legame  $C=C$ . Date le caratteristiche delle ammine protonate, non è molto importante la "quantità" di azoto legata agli atomi di carbonio bensì la tipologia dei gruppi azotati presenti sulla superficie. I gruppi azotati di maggior interesse sono le ammine primarie ( $-NH_2$ ) la cui concentrazione è espressa tramite il rapporto  $[NH_2]/[N]$ .

I trattamenti superficiali presentano il vantaggio di essere un processo semplice da realizzare, ma non garantiscono un'elevata funzionalità specifica della superficie (es. gruppi  $R-NH_2$ ) a causa dell'elevato grado di frammentazione del gas nel plasma; i valori riportati in letteratura<sup>(65,81,91)</sup> mostrano una specificità massima del 50-60%.

Risulta di notevole interesse uno studio eseguito da Meyer Plat<sup>(81)</sup> che ha dimostrato il raggiungimento di una specificità pari al 100% intervenendo sulla pressione d'esercizio per ottimizzare il processo.

Di contro, la polimerizzazione consente di raggiungere una densità superficiale di azoto molto più alta rispetto ai trattamenti superficiali (circa 40% contro 20%) e una maggiore specificità della chimica superficiale calibrando in modo opportuno le condizioni operative del trattamento<sup>(80)</sup>; inoltre, con la polimerizzazione è possibile biocompatibilizzare substrati non organici come vetro e metalli<sup>(66)</sup>.

Il principale inconveniente dei processi di modifica superficiale è il fenomeno dell'aging a causa del quale la superficie funzionalizzata perde la maggior parte delle sue proprietà. Infatti, i gruppi funzionali innestati dal trattamento, tendono a scomparire dopo alcuni giorni<sup>(64)</sup>. Lo studio e l'analisi dell'invecchiamento dei substrati trattati sono molto importanti in quanto consentono di determinare i tempi per lo stoccaggio entro cui il materiale mantiene inalterate le proprie qualità. Grazie a un'attenta fase di

preparazione del campione e ad un'accurata conservazione, è stato possibile ridurre il fenomeno ma non eliminarlo del tutto<sup>(64)</sup>.

L'*aging* è riconducibile a due processi principali: ossidazione post plasma e processi di riarrangiamento superficiale. I fenomeni di ossidazione sono innescati dall'ossigeno e dal vapore acqueo presenti in atmosfera. I secondi invece, sono favoriti dalla presenza di additivi, agenti sulfatanti e stabilizzanti che migrano in superficie trasportando le catene polimeriche dalle zone superficiali del substrato a quelle di bulk e viceversa<sup>(64)</sup>.

La diminuzione della densità dei gruppi funzionali a causa dell'*aging* può essere molto significativa nel caso dei trattamenti superficiali<sup>(92,93)</sup>, mentre è più contenuta in seguito ai processi di polimerizzazione<sup>(94)</sup>. Si pensa che questa differenza sia dovuta all'elevato grado di reticolazione (*crosslinking*) degli strati polimerizzati più esterni, in grado di rendere più stabile la superficie limitando la riorganizzazione superficiale del campione<sup>(67)</sup>. Favia et al.,<sup>(95)</sup> hanno cercato di inibire la redistribuzione delle catene polimeriche sottoponendo i campioni ad un pretrattamento in argon in modo da aumentare il grado di *crosslink* e stabilizzare la superficie; i risultati ottenuti sono soddisfacenti<sup>(95)</sup>.

In sintesi, le cause che regolano l'*aging* possono essere distinte in due categorie: fattori esterni, come l'ossidazione e l'idrolisi, e fattori interni come il grado di reticolazione del polimero depositato<sup>(64,67)</sup>.

Numerosi studi sono stati eseguiti in merito all'*aging* delle superfici ricche in ammine prodotte con svariati precursori (ammoniaca<sup>(92,93)</sup>, ammoniaca e idrogeno<sup>(89)</sup>, allilamina<sup>(96)</sup>, ecc..) e si è osservato che l'ossidazione è continua, ma domina soltanto nei primi giorni successivi al trattamento, mentre il movimento dei gruppi polari, in seguito alla riorganizzazione della superficie, è riscontrabile soltanto alcuni giorni dopo<sup>(67)</sup>.

Analisi quantitative eseguiti da Meyer-Plath<sup>(88)</sup> et al. hanno riscontrato una diminuzione pari al  $27 \pm 3\%$  del rapporto  $[N]/[C]$  nel caso in cui i campioni trattati in ammoniaca o miscela  $N_2/H_2$  fossero esposti all'aria; probabilmente a causa dell'idrolisi delle ammine in seguito alla reazione con l'umidità atmosferica. Negli anni precedenti P.Favia et al. avevano misurato soltanto una diminuzione della concentrazione delle ammine primarie ( $-NH_2$ ) senza variazioni nel rapporto  $[N]/[C]$ <sup>(95)</sup>.

Il fenomeno dell'*aging* è, ad oggi, uno dei principali limiti della funzionalizzazione superficiale plasma assistita.

Tuttavia, la possibilità di eseguire modifiche alle caratteristiche superficiali dei substrati trattati con tecnologie "*green*", ha stimolato lo sviluppo dei processi di modifica superficiale e di polimerizzazione plasma assistita. Grazie all'uniformità del trattamento eseguito e alla semplicità operativa dei processi (nel caso dei trattamenti a pressione atmosferica), la tecnologia plasma si pone come efficace sostituta dei processi chimici tradizionali per la modifica superficiale. I trattamenti di polimerizzazione inoltre, rendono possibile la funzionalizzazione di substrati non polimerici come i materiali metallici, ceramici e vetrosi.

## ***3. Descrizione delle sorgenti e dei set-up utilizzati***

---

### **3.1 Realizzazione sorgenti**

La realizzazione delle sorgenti si è articolata in diversi step:

- 1) Ricerca delle configurazioni e delle condizioni operative ottimali per processi plasma assistiti in atmosfera controllata finalizzati a trattamenti superficiali di materiali sulla base della letteratura esistente <sup>(65,98,99)</sup>
- 2) Confronto e analisi dei progetti proposti
- 3) Costruzione e ottimizzazione dei prototipi.

Il dispositivo deve consentire il trattamento di campioni in atmosfera controllata mantenendo separato l'ambiente esterno dal volume interno. Per garantire ciò è necessaria la realizzazione di un dispositivo a tenuta stagna con ingressi e uscite diversificate per i gas tali da evitarne la stratificazione durante le operazioni di riempimento e consentire la sostituzione dell'aria all'interno della camera con il gas desiderato. In relazione ai processi che si vogliono eseguire sarebbe utile la presenza di un sistema di movimentazione automatizzato interno che possa consentire il trattamento del campione seguendo pattern prestabiliti. Inoltre, la presenza di connessioni rapide, sia elettriche che per il gas, consentirebbe di utilizzare diverse sorgenti di plasma per eseguire i trattamenti al fine di confrontare i risultati ottenuti con le differenti configurazioni. I materiali utilizzati per la costruzione devono possedere un'elevata inerzia chimica per non reagire con le miscele utilizzate durante i processi come ad esempio l'ammoniaca o gli idrocarburi. Lo sfruttamento di materiali trasparenti per la realizzazione delle pareti della camera, consentirebbe di eseguire la diagnostica della scarica plasma tramite tecniche di *High*



*Speed Imaging* e di valutare qualitativamente l'emissione luminosa del plasma determinando l'intensità della scarica ad occhio nudo.

Il primo progetto consiste in una camera a tenuta stagna e pareti in materiale plastico montate su un telaio esterno in alluminio. L'accesso al volume di lavoro è garantito da un pannello mobile mentre gli attacchi rapidi per i vari collegamenti sono stati collocati su una parete laterale. Inoltre, per il monitoraggio dell'atmosfera all'interno della camera durante le diverse condizioni operative, il dispositivo è stato equipaggiato con sensori per le misure di temperatura, pressione e concentrazione di ossigeno. L'ingresso e lo scarico dei gas per le operazioni di saturazione dell'ambiente interno sono progettati in modo tale da garantire una omogenea diffusione dei gas all'interno del volume.

Visto l'ingente consumo di gas richiesto dal prototipo si è preferito realizzare una soluzione più semplice che prevedesse un volume interno ridotto, tempi di realizzazione più brevi rispetto alla precedente e una completa integrazione tra la sorgente di plasma e il volume controllato. Sono stati trascurati i sensori per il monitoraggio dei parametri operativi e i volumi di calma per il riempimento della camera di reazione.

Il progetto prevede un dispositivo a geometria cilindrica in materiale plastico con stantuffo e base metallici, rispettivamente come elettrodo in alta tensione e elettrodo di terra. Le operazioni di saturazione della camera avvengono tramite il tubo metallico cavo, che tramite la derivazione in dielettrico, mette in comunicazione l'interno della camera con l'esterno. Questa configurazione è particolarmente indicata per i trattamenti con gas più densi dell'aria (es. azoto) che stratificano depositandosi sul fondo. L'elettrodo in alta tensione è alimentato collegando lo stantuffo metallico al generatore tramite un morsetto; la messa a terra invece, avviene per contatto.

Ne è stato realizzato un prototipo ma viste le difficili operazioni di saturazione e la superficie ridotta degli elettrodi si è optato per un'altra soluzione.

È stato progettato un dispositivo con geometria rettangolare avente volume fissato, distanza tra gli elettrodi regolabile e ingresso e uscita dei gas indipendenti. L'elettrodo di alta tensione è costituito da un foglio in

materiale metallico ricoperto da una lastra di dielettrico e il tutto è fissato su di una lastra rigida in materiale dielettrico. L'elettrodo di terra è realizzato con un foglio in materiale metallico incollato ad un supporto in materiale plastico. L'uniformità del plasma generato da questa sorgente è stata verificata con prove specifiche e sarà discussa nel capitolo successivo. Gli elettrodi sono messi in tensione tramite sottili strisce conduttive a cui è possibile attaccarsi con cavetti con morsetto a coccodrillo. (fig. 18)

- |                    |                         |                                 |
|--------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 1) gas flow        | 4) camera               | 7) controelettrodo              |
| 2) elettrodo in HV | 5) gas flow             | 8) connessione di alta tensione |
| 3) dielettrico     | 6) connessione di terra | 9) supporto controelettrodo     |

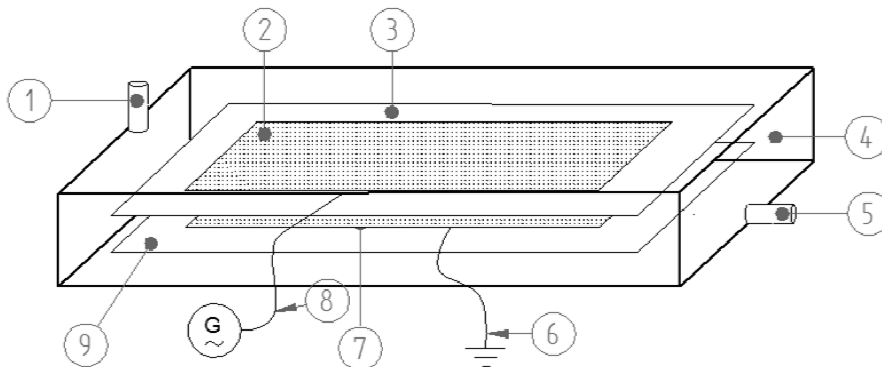


Figura 18: schema della sorgente realizzata

Per effettuare le prove di polimerizzazione sono stati realizzati due ulteriori prototipi dotati di un numero maggiore di ingressi per i gas e con la possibilità di sfruttare anche un diffusore. Questo è stato costruito in due configurazioni: una con l'uscita costituita da una serie di fori in linea (modello *shower head*), l'altra con l'uscita costituita da una fessura (*slot*). Uno di questi prototipi presenta il controelettrodo di terra realizzato in modo tale da consentire il trattamento in *after-glow* del substrato con la possibilità di regolare la distanza tra la parte conduttiva e il supporto porta campione; a causa di limiti temporali non è stato possibile testare questa configurazione.

## **3.2 Strumenti utilizzati**

### **3.2.1 Alimentazione elettrica della sorgente**

#### *- Generatore nano pulsato*

Caratterizzato da una tensione di picco compresa fra 7 e 20 kV con un'impedenza di carico tra 100 e 200 $\Omega$ , una frequenza di ripetizione dell'impulso di compresa fra 50 e 1000 Hz, da una larghezza d'impulso (50%) di 12 ns e da un tempo di salita pari a 3ns.

#### *- Generatore micro pulsato*

Questo generatore è in grado di fornire in uscita una tensione di picco compresa fra 10 e 30 Kv in funzione del carico applicato, ha una frequenza di ripetizione compresa fra i 50 e i 3500 Hz (50 – 100 – 250 – 500 – 1000 – 1500 - .. – 3500 Hz) ed è possibile regolare la larghezza dell'impulso da 1 a 10  $\mu$ s (1 – 2 – 3 ... 10  $\mu$ s).

#### *- Amplificatore di tensione*

L'amplificatore presenta un guadagno di 300V/V con una velocità di risposta superiore a 550 V/  $\mu$ s, fornisce in output una tensione compresa fra 0 e 30 kV DC oppure di picco in AC e una corrente compresa fra 0 e 20 mA DC o di picco AC.

#### *- Generatore di forma d'onda*

Il generatore di forma d'onda è in grado di riprodurre quattro diversi tipi di segnale ciascuno caratterizzato da una propria frequenza massima: onda sinusoidale (f. max. 3.1 MHz), onda quadra (f. max. 3.1MHz), a dente di sega (f. max. 10 kHz) e triangolare (f. max. 10 kHz); il tempo di salita, dal 10% al 90% del valore dell'ampiezza impostato, nel caso di onda quadra è minore a 15 ns  $\pm$  5ns mentre nel caso di onda triangolare o a dente di sega è di 200 ns. L'ampiezza del segnale in uscita è compreso tra 50 mVpp e 10 Vpp con una impedenza in uscita di 50 $\Omega$ .

### 3.2.2 Analisi del trattamento

#### - *Misure di angolo di contatto*

Le misure di angolo di contatto sono state eseguite seguendo il metodo “*sessile drop*” che prevede la deposizione di una singola goccia (acqua demineralizzata nel nostro caso) sulla superficie da analizzare. L’angolo formatosi tra la superficie del campione e il profilo della goccia è l’angolo

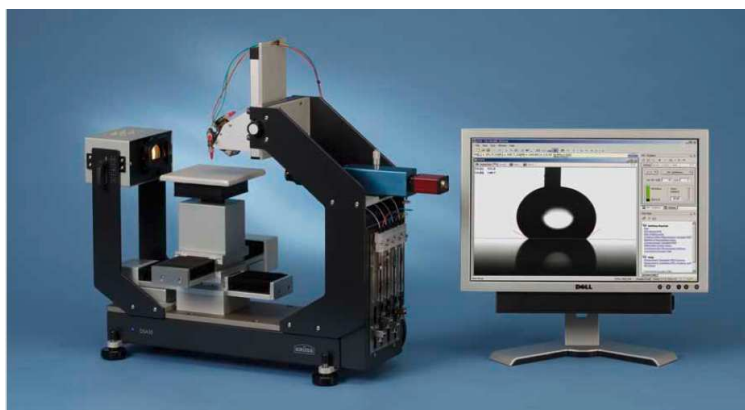


Figura 19: strumento utilizzato per le misure di angolo di contatto

di contatto. Per l’analisi è stato utilizzato un “*Drop Shape Analysis System*” (mod. Kruss - DSA30) equipaggiato con un sistema ottico ad alta definizione per l’acquisizione dell’angolo (fig. 19).

#### - *Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)*

La analisi del materiale polimerico depositato sui campioni durante i test di polimerizzazione è stata effettuata tramite la spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier. Lo strumento utilizzato è stato uno spettrometro infrarosso (mod. Agilent – Cary 660 FTIR Spectrometer) dotato con il modulo ATR (Attenuated Total Reflectance) (fig. 20)

Le bande caratteristiche dei materiali polimerici oggetto d'analisi (PEG: PoliEtilenGlicole  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$  e DEGME: Diethylene Glycol



Figura 20: strumento utilizzato per l'analisi spettroscopica

Monomethyl Eter  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{OH}$  sono (in giallo i principali):

Tabella 1: numeri d'onda caratteristici del DEGME e del PEG polimerizzato<sup>(100)</sup>

tipo di vibrazione e legame	DEGME	PEG polimerizzato
$\nu$ (OH)	3200 – 3600	3200 – 3600
$\nu_{\text{as}}$ (CH <sub>2</sub> )	2947	2946
$\nu_{\text{s}}$ (CH <sub>2</sub> )	2884	2879
$\nu$ (C=O)	-	1711
$\nu$ (C=C)	-	1602
$d_{\text{as}}$ (CH <sub>2</sub> )	1467	1458
$w_{\text{s}}$ (CH <sub>2</sub> ) + $\nu$ (CC)	1359	1352
$w_{\text{as}}$ (CH <sub>2</sub> )	1341	-
$t_{\text{s}}$ (CH <sub>2</sub> ) + $t_{\text{as}}$ (CH <sub>2</sub> )	1280	1286
$t_{\text{as}}$ (CH <sub>2</sub> )	1241	1247
$\nu$ (CC)- $\nu_{\text{as}}$ (COC)	1147	-
$\nu_{\text{as}}$ (COC)	1103	1100
$\nu_{\text{as}}$ (COC) + $r_{\text{s}}$ (CH <sub>2</sub> )	1060	-
$r_{\text{s}}$ (CH <sub>2</sub> )- $\nu_{\text{as}}$ (COC)	960	-
$r_{\text{as}}$ (CH <sub>2</sub> )	844	-

V= stretching; d= bending; w= wagging; t= twisting; r=rocking; s=simmetrico; as=asimmetrico

### - Caratterizzazione elettrica

Le misure elettriche sono necessarie per la determinazione della potenza dissipata durante i trattamenti e dell'energia irradiata a cui vengono sottoposti i campioni; per fare ciò, sono acquisiti i valori di tensione e corrente durante il processo e dall'elaborazione dei dati raccolti si determinano la potenza dissipata durante il trattamento e l'energia depositata sul campione.

Per le misure è stata utilizzata una sonda di tensione (Tektronix mod. P6015A) con tensione massima in ingresso di 20 kV (DC o RMS) oppure di 40 kV (lunghezza d'impulso massima di 100ms); attenuazione pari a 1000X e tempo di salita pari a 4ns.

La sonda di corrente (Tektronix mod. TCP030A) ammette una corrente massima in ingresso pari a 30 A in DC o RMS; è caratterizzata da un'ampiezza di banda compresa tra DC e AC a 120 MHz, sensibilità di 1 mA e ritardo del segnale in uscita di 14,5 ns.

L'oscilloscopio (Tektronix mod. DPO-4034) utilizzato per l'analisi dei segnali è caratterizzato da 4 ingressi analogici, ampiezza di banda di 350 MHz, tempo di salita pari a 1 ns, frequenza di campionamento di 2.5 GS/s (giga sample/second) e tensione massima ammissibile in ingresso di 5 Vrms (fig. 21).



Figura 21: strumenti utilizzati per la caratterizzazione elettrica. Partendo da sinistra: sonda di tensione, sonda di corrente e oscilloscopio

### **3.3 Set-up e procedure operative**

#### *- Saturazione del volume interno*

Il protocollo per le operazioni di riempimento della sorgente è stato determinato sulla base del volume della camera interna. Prima del trattamento la camera è stata sottoposta ad un lavaggio per l'eliminazione dell'aria presente all'interno e per la saturazione del volume con il gas scelto (azoto o argon). Inizialmente il flussaggio è avvenuto mantenendo lo spurgo chiuso, successivamente questo è stato aperto e il flussaggio è continuato nelle medesime condizioni di portata. Il protocollo è stato modificato per le prove di polimerizzazione per consentire una migliore distribuzione della miscela di gas (carrier del monomero + gas primario) all'interno del volume di reazione tra gli elettrodi. Inizialmente si è flussato il gas primario (argon puro) con lo scarico chiuso successivamente è stato aperto lo spurgo e il flussaggio è continuato con la medesima portata. Durante questa seconda fase il gas carrier (argon fatto gorgogliare attraverso il monomero) è stato flussato in camera. I due gas sono giunti in camera premiscelati tramite una posta derivazione posta in ingresso. Durante il trattamento, la portata del gas primario è stata aumentata mentre quella del gas carrier è rimasta costante.

Queste procedure sono necessarie per eliminare l'aria dal volume di lavoro ed eseguire i trattamenti plasma in un'atmosfera satura d'azoto o argon.

#### *- Set-up utilizzato per la caratterizzazione elettrica*

L'acquisizione delle misure elettriche durante i trattamenti è stata effettuata tramite gli strumenti descritti.

Per garantire una misura corretta dei valori di tensione è necessario che la sonda sia connessa il più vicino possibile all'elettrodo in alta tensione; in caso contrario, bisogna calcolare il ritardo del segnale in funzione della lunghezza del collegamento tra la sonda e l'elettrodo in HV.

La sonda di corrente è collegata al cavo di terra; per avere una misura più precisa è preferibile connettere la sorgente al ritorno del generatore (a potenziale nullo).

Per evitare dispersioni del segnale, è importante che i cavi delle sonde non si intreccino e che non siano a contatto con superfici metalliche (fig. 22).

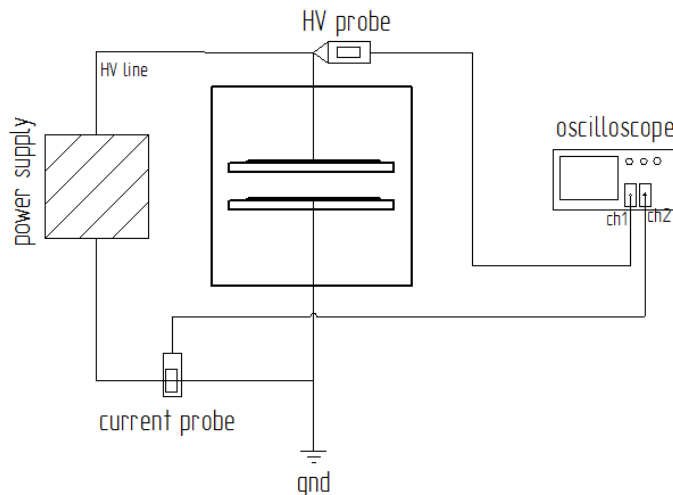


Figura 22: schema del set-up utilizzato per la caratterizzazione elettrica

#### *-Set-up utilizzato durante i test di polimerizzazione*

I processi di polimerizzazione plasma assistita sono stati eseguiti tutti all'interno di una *glovebox* per evitare il contatto diretto dell'operatore con il monomero utilizzato durante il trattamento .

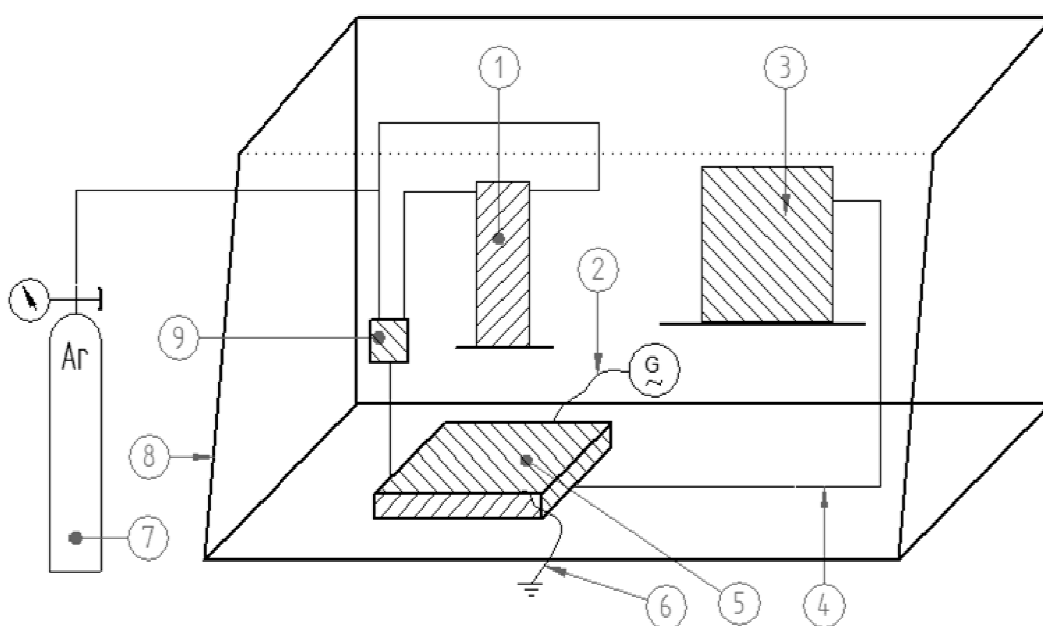
Lo scopo delle prove di polimerizzazione è di depositare uno strato con proprietà *antifouling* sul substrato. Per fare ciò è stato scelto come monomero il DEGME (Diethylene Glycol Monomethyl Ether;  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{OH}$  fornito dalla Sigma-Aldrich), liquido a temperatura ambiente, e precursore del polimero PEG (PoliEtilenGlicole;  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ) il quale presenta ottime proprietà *antifouling*, grazie alla sua particolare struttura e composizione chimica (rif. capitolo successivo, paragrafo 4.3). Il monomero viene trasportato in camera di reazione da argon saturo (carrier) fatto gorgogliare attraverso il DEGME liquido. Il monomero è riscaldato per consentire una migliore saturazione del gas



carrier. I tubi sono coibentati per limitare la condensazione del monomero durante il trasporto in camera.

Lo spurgo della camera di reazione è collegato ad una trappola per condensa in modo che il gas in uscita venga purificato da un eventuale residuo.

La sorgente è saturata in argon secondo il protocollo descritto in precedenza; terminato il trattamento il campione viene prelevato e sottoposto all'analisi spettroscopica. Il dispositivo è stato alimentato con il generatore nanopulsato in condizioni di tensione e frequenza massime.



- |                                 |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| 1) gorgogliatore                | 6) connessione di terra |
| 2) connessione in alta tensione | 7) Argon                |
| 3) sistema di scarico           | 8) Glovebox             |
| 4) scarico                      | 9) snodo di derivazione |
| 5) sorgente                     |                         |

Figura 23: schema del set-up utilizzato per le prove di polimerizzazione

## ***4. Analisi dei dati***

---

Nel seguente capitolo sono descritte tutte le prove svolte per la caratterizzazione della sorgente da me realizzata (cap. 3) durante la presente attività di tesi e i risultati ottenuti. Nella prima parte viene proposta la verifica dell'uniformità dei trattamenti eseguiti. Inizialmente è discussa la ricerca del tempo minimo di trattamento necessario ad aumentare la bagnabilità superficiale del substrato fino al raggiungimento del suo valore asintotico. Successivamente si è verificata l'uniformità del processo plasma assistito sul campione e l'emissione luminosa della scarica al variare delle condizioni operative. La sezione termina con l'analisi energetica e il calcolo della densità di energia depositata durante il trattamento.

La seconda parte del capitolo è dedicata alla ricerca delle condizioni operative ottimali per il funzionamento del dispositivo in modalità pulsata nelle diverse configurazioni realizzate. Successivamente si è svolta l'analisi energetica della sorgente funzionante nelle diverse condizioni operative testate. .

Il capitolo si conclude con lo studio dei test di polimerizzazione plasma assistita, presentando una breve introduzione sugli obiettivi delle prove e la descrizione delle procedure operative; la sezione termina con l'analisi chimica dei campioni trattati e il confronto tra i risultati derivanti dalle diverse condizioni operative adottate.

## **4.1 Effetto del tempo di trattamento e verifica dell'uniformità del processo plasma**

### **4.1.1 Effetto del tempo di trattamento**

Gli effetti del trattamento operato dalla sorgente DBD realizzata sono stati valutati tramite test di bagnabilità superficiale su di un substrato polimerico. Nel caso specifico, si è voluto determinare la durata minima del trattamento, necessaria affinché la bagnabilità superficiale del campione raggiunga il suo valore asintotico<sup>(41)</sup> come descritto in letteratura. Il plasma è stato generato, sfruttando il generatore di forma d'onda e l'amplificatore di tensione, nelle seguenti condizioni operative: onda quadra con ampiezza pari a 10.5 kV, frequenza pari a 100 Hz, distanza fra gli elettrodi fissata a 1 mm e atmosfera satura di azoto. Le operazioni di saturazione della camera hanno seguito il protocollo descritto nel capitolo 3 all'interno della sezione "Set-up e procedure operative".

L'individuazione della durata minima del trattamento è stata eseguita testando la bagnabilità superficiale come parametro di riferimento, questa infatti è un ottimo indice dell'efficacia del processo plasma e decresce all'aumentare del tempo di esposizione del campione fino al raggiungimento di un valore asintotico<sup>(41)</sup>. Come campione è stato utilizzato un film in polietilene (PE) avente dimensioni pari a 10x10 cm. Le misure della bagnabilità superficiale sono state ripetute sullo stesso substrato in tre punti distinti della zona centrale, come mostrato in figura (fig. 24)

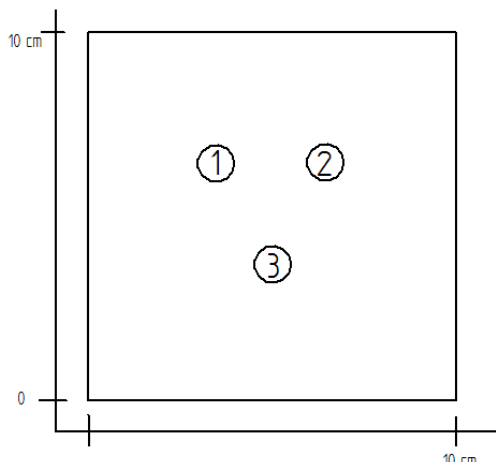


Figura 24: schema di campionatura per le prove di verifica dell'effetto del tempo di trattamento



Figura 25: campione trattato e sottoposto alle prove di bagnabilità superficiale

I dati riportati nella tabella seguente (Tab.2) dimostrano come già dopo 10 secondi di trattamento l'angolo di contatto diminuisca sensibilmente, passando da circa 87.3° di media del campione non trattato a circa 67°, per stabilizzarsi e raggiungere un valore asintotico dopo 30 secondi di trattamento. Nel grafico seguente è mostrato l'andamento dell'angolo di contatto in funzione del tempo di trattamento; in ascissa è indicata la durata del processo mentre in ordinata il valore di WCA (Water Contact Angle) (fig. 26).

Tempo di trattamento	Misura 1	Misura 2	Misura 3	Media delle misure
Bianco	91°	87°	84°	87.3° ± 2.9°
10 secondi	64°	66°	71°	67° ± 2.9°
15 secondi	57°	56°	60°	57.6° ± 1.7°
30 secondi	45°	45°	45°	45° ± 0°
60 secondi	44°	40°	45°	43° ± 2.16 °
120 secondi	44°	45°	46°	45° ± 0.8°

Tabella 2 : misure di angolo di contatto per la verifica dell'effetto del tempo di trattamento

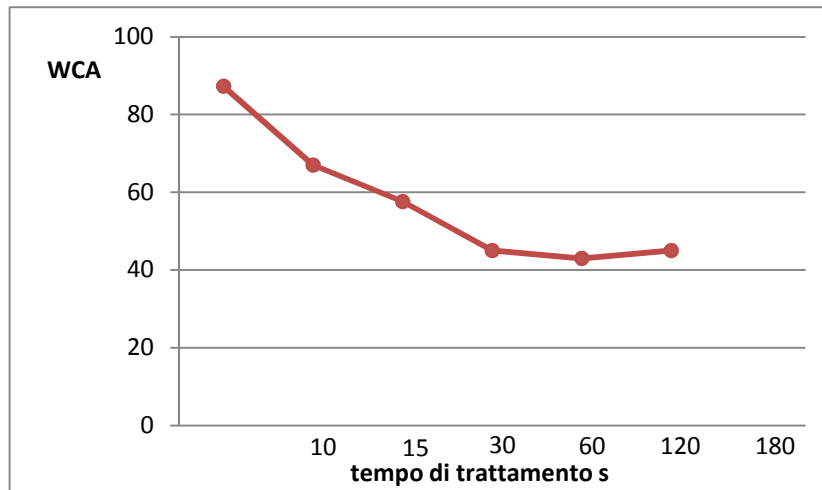


Figura 26: andamento del WCA al variare del tempo di trattamento

Il valore asintotico dell'angolo di contatto raggiunto dopo 30 secondi di trattamento è confrontabile con i dati riportati in letteratura.

#### 4.1.2 Verifica dell'uniformità del trattamento

Le prove di uniformità sono state eseguite trattando i campioni per 1 minuto e saturando la camera con azoto secondo la procedura descritta in precedenza (cap. 3.3). È stata analizzata l'efficacia del processo al variare della frequenza di ripetizione e per fissato valore di tensione.. Contemporaneamente è stato monitorato lo stato del plasma verificandone l'effettiva accensione, sono stati acquisiti i valori di tensione e corrente ed è stata calcolata l'energia depositata sul substrato durante il funzionamento.

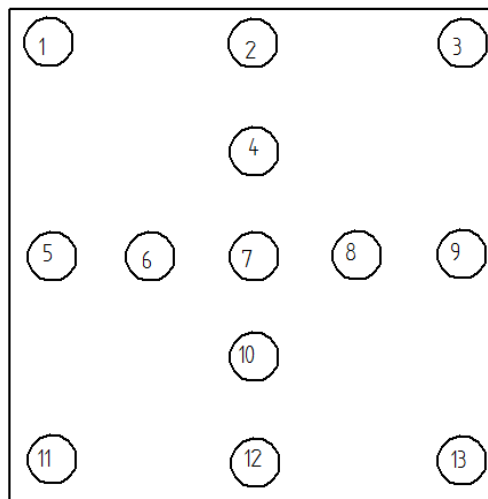
Si è scelto di partire dalle medesime condizioni operative individuate per la ricerca della durata minima del trattamento usando però la forma d'onda sinusoidale e non più quella quadra, per consentire una più semplice scalabilità industriale del dispositivo, in modo da facilitare la connessione della sorgente alla rete elettrica nazionale.. Per avere un confronto qualitativo tra le due forme d'onda, quadrata e sinusoidale, è stato eseguita una prova per entrambe le forme d'onda a 50 Hz e 10.5 kV di picco.

Le prove hanno seguito il seguente schema (Tab. 3):

Prova	Tensione	Frequenza	Tempo di trattamento	Forma d'onda	Plasma presente	Emissione luminosa
1	10.5 kV	50 Hz	1 minuto	Sinusoidale	Si	intensa
2	10.5 kV	50 Hz	1 minuto	Quadra	Si	intensa
3	10.5 kV	100 Hz	1 minuto	Sinusoidale	Si	intensa
4	10.5 kV	500 Hz	1 minuto	Sinusoidale	Si	molto intensa
5	10.5 kV	1000 Hz	1 minuto	Sinusoidale	Si	molto intensa
6	10.5 kV	2000 Hz	1 minuto	Sinusoidale	Si	molto intensa
7	10.5 kV	5000 Hz	1 minuto	Sinusoidale	Si	debole
8	10.5 kV	10000 Hz	1 minuto	Sinusoidale	No	assente
9	10.5 kV	15000 Hz	1 minuto	Sinusoidale	No	assente

**Tabella 3: prove eseguite per la verifica dell'uniformità del trattamento**

L'uniformità del trattamento è stata valutata su un foglio in PE 10x10 cm mediante prove di bagnabilità in 13 punti sulla superficie del campione, secondo lo schema riportato in figura (fig. 27)



**Figura 27: schema della campionatura per le misure di WCA**

Per ogni prova è stata eseguita la media dei valori misurati e ne è stata calcolata la deviazione standard. Gli angoli che si sono discostati dal valore medio di una o più deviazioni standard sono stati considerati “fuori media”. Di questi ne è stata esaminata la dislocazione sul campione durante i diversi test, in modo tale da evidenziare eventuali non uniformità del trattamento. Infatti, se i risultati anomali fossero stati tutti concentrati in una zona del campione, si sarebbe potuto ipotizzare un trattamento non

omogeneo, la cui causa più probabile sarebbe potuta essere un gap non uniforme tra gli elettrodi.

La media dei valori acquisiti durante le nove prove eseguite e la relativa deviazione standard sono riportate nella seguente tabella (Tab. 4)

	Frequenza	Media angoli	Dev. standard	Punti fuori media
Bianco	-	96°	± 2.9°	-
Prova 1	50 Hz	46°	± 5.2°	6, 12
Prova 2	50 Hz	49°	± 5.8°	1, 3, 11, 13
Prova 3	100 Hz	58°	± 7.0°	7, 12
Prova 4	500 Hz	59°	± 5.5°	5, 11.
Prova 5	1000 Hz	49°	± 5.4°	3, 9, 10
Prova 6	2000 Hz	53°	± 4.1°	2
Prova 7	5000 Hz	87°	± 19.5°	5, 11
Prova 8	10000 Hz	102°	± 2.9°	-
Prova 9	15000 Hz	101°	± 3.2°	-

Tabella 4: WCA misurati al variare delle condizioni operative

I risultati mostrano come le condizioni operative più efficaci siano quelle a 50 Hz, 1000 Hz e 2000 Hz. I test eseguiti a 100 Hz e 500 Hz presentano valori di WCA superiori a quelli ottenuti nelle precedenti prove di circa 10 gradi. Le prove eseguite hanno dimostrato una buona omogeneità del trattamento. Alla luce delle campionature eseguite sul bianco, le discrepanze rilevate nei punti fuori media possono essere attribuite ai difetti del materiale utilizzato come substrato.

#### 4.1.3 Analisi energetica del trattamento

In seguito, verificata l'uniformità del trattamento, è stata effettuata l'analisi energetica del dispositivo.

La tecnica più comune per la caratterizzazione elettrica di una sorgente DBD, consiste nella misura della tensione applicata agli elettrodi e della risultante corrente di scarica; L'immagine seguente mostra le forme

d'onda della sorgente DBD operante a pressione atmosferica satura di azoto con il campione in PE collocato sul controlettrodo. La tensione applicata è sinusoidale (10.5 kV di ampiezza); la corrente misurata in uscita consiste invece in numerosi picchi di brevissima durata, i quali indicano un'intensa attività di microscariche (fig. 28). Se ne deduce che il DBD utilizzato in queste condizioni operative presenta una scarica streamerosa.

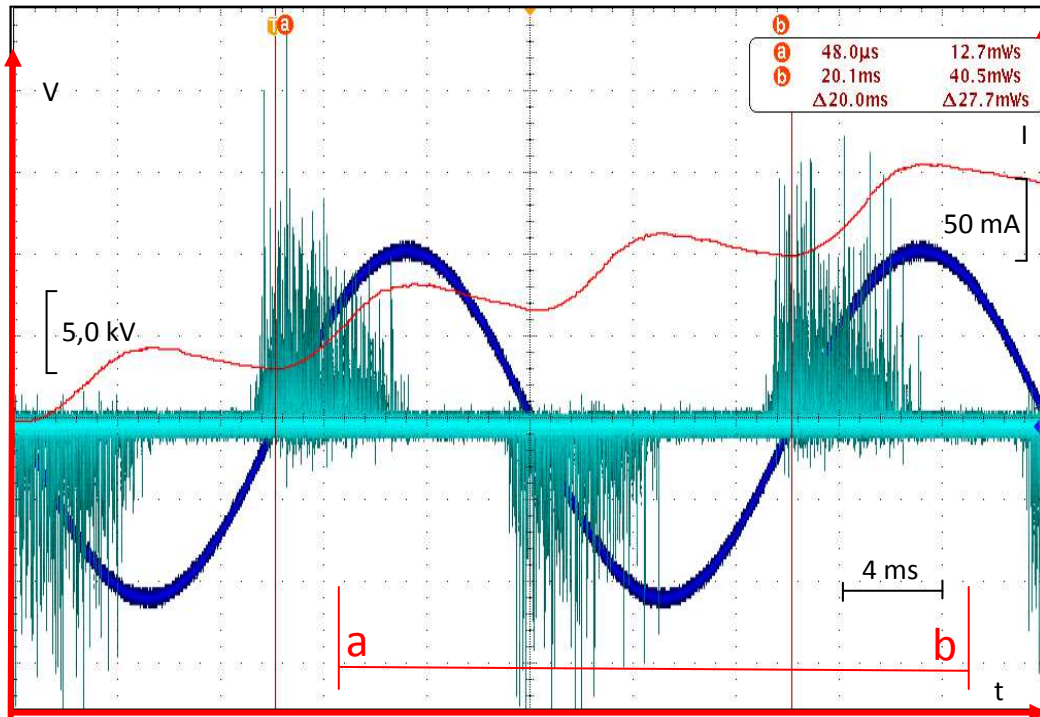


Figura 28: forma d'onda della tensione (blu), andamento della corrente (azzurro), integrale dell'energia (rosso)

Nella tabella seguente sono riportati i valori di corrente e densità di energia rilasciata nelle diverse condizioni operative. L'energia rilasciata durante il trattamento ( $E_{tot}$ ) è calcolata moltiplicando quella emessa durante un periodo ( $E_p$ ) per la frequenza ( $f$ ) e il tempo di trattamento ( $\Delta t$ ). L'energia  $E_p$  è ricavata integrando lungo il periodo (a-b nel grafico) la potenza istantanea calcolata come il valore assoluto del prodotto dei valori di tensione e corrente, quest'ultimo diminuito del valore medio su tutto il periodo. Questa correzione sul valore della corrente è necessaria per ridurre l'impatto del rumore che potrebbe imporre un offset.

$$E_{tot} = E_p * f * t$$



$$E_p = \int_a^b P(t)dt$$

$$P(t) = |v(t) * (i(t) - (mean(I)))|$$

Il valore di energia totale depositata così ottenuto è stato diviso per la superficie (S) del contro elettrodo ricavando la densità di energia ( $\rho_E$ ).

$$\rho_E = \frac{E_{tot}}{S}$$

	Frequenza (Hz)	$\Delta V$ impostata (kV)	$\Delta V$ effettiva (kV)	Corrente max. (mA)	Densità di energia per il trattamento (mJ/ cm <sup>2</sup> )
Prova 1	50	10.5	11.5	201	0.69
Prova 2	50	10.5	12.7	210	1.1
Prova 3	100	10.5	11.5	190	1.44
Prova 4	500	10.5	11.7	203	6.8
Prova 5	1000	10.5	13.2	92	14.75
Prova 6	2000	10.5	8.4	68.4	12.7
Prova 7	5000	10.5	6	61	3.9
Prova 8	10000	10.5	4.48	27	0
Prova 9	15000	10.5	3.76	31	0

Tabella 5: tabella riassuntiva delle misure elettriche acquisite e della densità di energia superficiale depositata durante un trattamento. Degli ultimi due casi non è stata fatta l'analisi energetica poiché il plasma non si è acceso e il trattamento non è avvenuto. Nelle prove evidenziate in giallo il plasma non si è acceso

Le prove 7, 8, 9, (con tensione fissata a 10.5 kV e frequenze impostate rispettivamente a 5000, 10000, 15000; Tab. 5) hanno permesso di dedurre che la mancata generazione della scarica potrebbe essere attribuita a un limite tecnico dell'amplificatore di tensione; infatti, all'aumentare della frequenza, questo non è più in grado di raggiungere i valori di tensione impostati. La differenza di potenziale misurata in questi casi risulta nettamente inferiore ai 10.5 kV voluti, assumendo valori nell'ordine dei 4 kV, non sufficienti alla ionizzazione del gap di gas tra gli elettrodi e quindi

alla generazione della scarica plasma. La corrente che viene rilevata dalla sonda è attribuibile alla sola corrente di spostamento e risulta essere di un ordine di grandezza inferiore rispetto ai valori misurati durante le prove con il plasma acceso. Questo fenomeno è riscontrabile già nel caso della prova 6 in cui, a fronte di una tensione applicata di 10.5 kV, ne viene misurata una effettiva di 8.4 kV.

I valori di tensione e corrente misurati durante la prova 7 possono giustificare il debole bagliore visto durante il trattamento come una scarica per effetto corona lungo i bordi dell'elettrodo posto in alta tensione.

L'analisi tramite spettroscopia fotoelettronica ai raggi X (XPS) eseguita su un tappetino elettrofilato in acidopolilattico (PLLA e diametro delle fibre pari a 30-40  $\mu\text{m}$ ), trattato a 10.5 kV e 100 Hz per 10 min, ha rivelato una concentrazione superficiale di azoto pari al 3% attribuibile alla presenza sulla superficie di gruppi amminici e ammidici.

#### **4.2 Ricerca delle condizioni operative ottimali per il trattamento di substrati elettrofilati**

Con queste prove sono state ricercate le combinazioni di tensione e frequenza per cui le sorgenti realizzate generassero un plasma omogeneo e diffuso in argon senza la presenza di scariche tra gli elettrodi; sono stati testati nel dispositivo sia un contro elettrodo non traforato che uno traforato. In entrambi i casi il gap tra gli elettrodi è stato fissato a 1 mm. Le prove sono state eseguite sia con il generatore nanopulsato sia con il generatore micropulsato; il riempimento della camera ha seguito la procedura standard descritta nel terzo paragrafo del capitolo 3.

I substrati utilizzati per la verifica dell'efficacia del trattamento, tramite prove di bagnabilità, sono tappetini elettrofilati in acido polilattico con diametro delle fibre pari a 30-40  $\mu\text{m}$  e dimensioni di 10x20 mm. Vista l'elevata porosità della superficie, non è possibile analizzare la modifica della bagnabilità superficiale tramite misure di angolo di contatto; è stato quindi utilizzato un metodo che prevede l'immersione completa del

campione in acqua<sup>(101)</sup>. In questo modo si è avuto un riscontro qualitativo immediato sull'efficacia del trattamento.

#### 4.2.1 Generatore micropulsato – contro elettrodo non traforato

Questo set di test è stato eseguito alimentando la sorgente, nella configurazione con l'elettrodo non traforato, tramite il generatore micropulsato variando i parametri di tensione e frequenza rispettivamente tra 2.4 e 4.2 kV e fra 250 e 1000 Hz. Le prove sono state eseguite secondo lo schema riportato nella tabella seguente (Tab. 6) .

Test	Frequenza	Tensione	Plasma Presente	Scariche Presenti	Emissione Luminosa
1	250 Hz	2.4 kV	No	No	assente
2	250 Hz	3.5 kV	Si	No	debole
3	250 Hz	4.2 kV	Si	Si	Debole
4	500 Hz	2.4 kV	Si	No	Debole
5	500 Hz	3.5 kV	Si	No	intensa
6	500 Hz	4.2 kV	Si	Si	Intensa
7	1000 Hz	2.4 kV	Si	No	Debole
8	1000 Hz	3.5 kV	Si	Si	molto Intensa
9	1000 Hz	4.2 kV	Si	Si	Molto Intensa

**Tabella 6: analisi dell'emissione luminosa al variare delle condizioni operative – generatore micropulsato, contro elettrodo non traforato**

Di seguito è riportata l'analisi energetica della sorgente alimentata a 3.5 kV e 250 Hz. Tramite un foglio di calcolo sono stati elaborati i valori di tensione e corrente istantanea acquisiti durante il funzionamento. In primo luogo, al fine di alleggerire i calcoli e minimizzare l'effetto del rumore, è stata individuata una zona di interesse (intervallo  $t_1 - t_2$ ) all'interno del periodo ( $t_1 - t_3$ , durata 4 ms) che comprende soltanto l'impulso e il suo successivo smorzamento (riquadro rosso in fig. 29), in modo da non considerare ai fini del calcolo l'intervallo di tempo in cui l'impulso di tensione non è presente e il valore di tensione è prossimo a zero (intervallo  $t_2 - t_3$  fig.29). Nel caso in esame sono considerati i primi 500  $\mu$ s

del periodo (intervallo  $t_1$ - $t_2$ ; la durata dell'impulso da *datasheet* del generatore è di  $2 \mu\text{s}$ ).

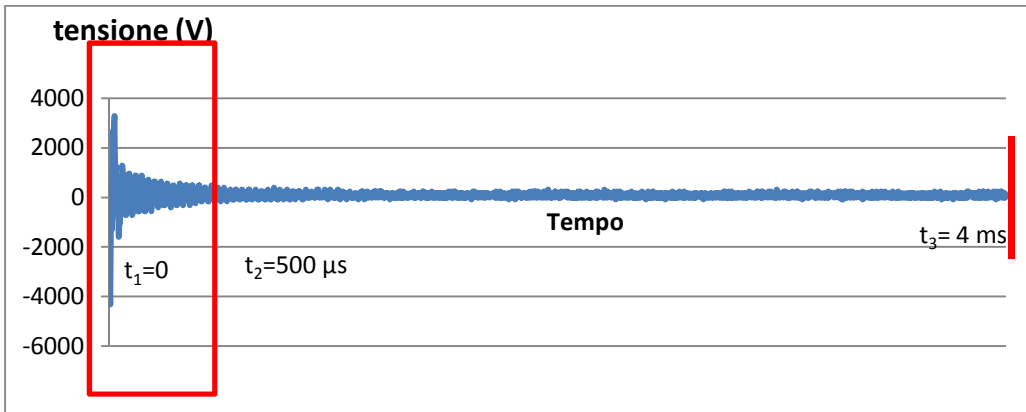


Figura 29: andamento della tensione durante il periodo considerato

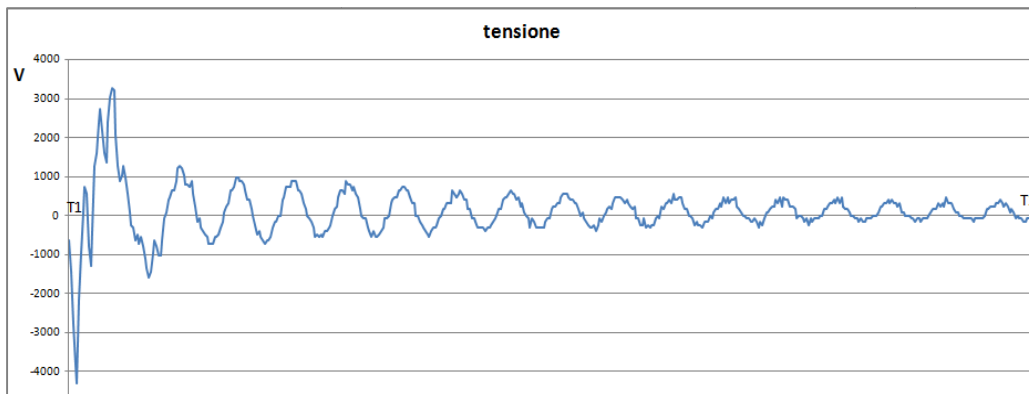


Figura 30: andamento della tensione durante l'intervallo considerato T1-T2

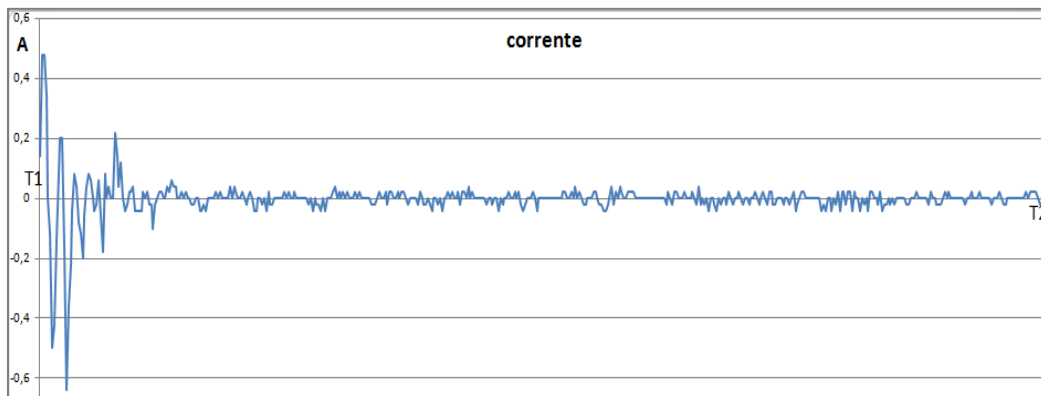


Figura 31: andamento della tensione durante l'intervallo considerato T1-T2

La potenza istantanea dissipata dalla sorgente è calcolata moltiplicando i valori di tensione e corrente diminuendo quest'ultima del suo valore medio ottenuto mediandola lungo tutto il ciclo, misurati durante il periodo. Il risultato così ottenuto viene considerato in valore assoluto. La potenza

assorbita durante un periodo, invece, è ottenuta come media matematica delle potenze istantanee.

$$P(t) = |v(t) * (i(t) - (mean(I)))|$$

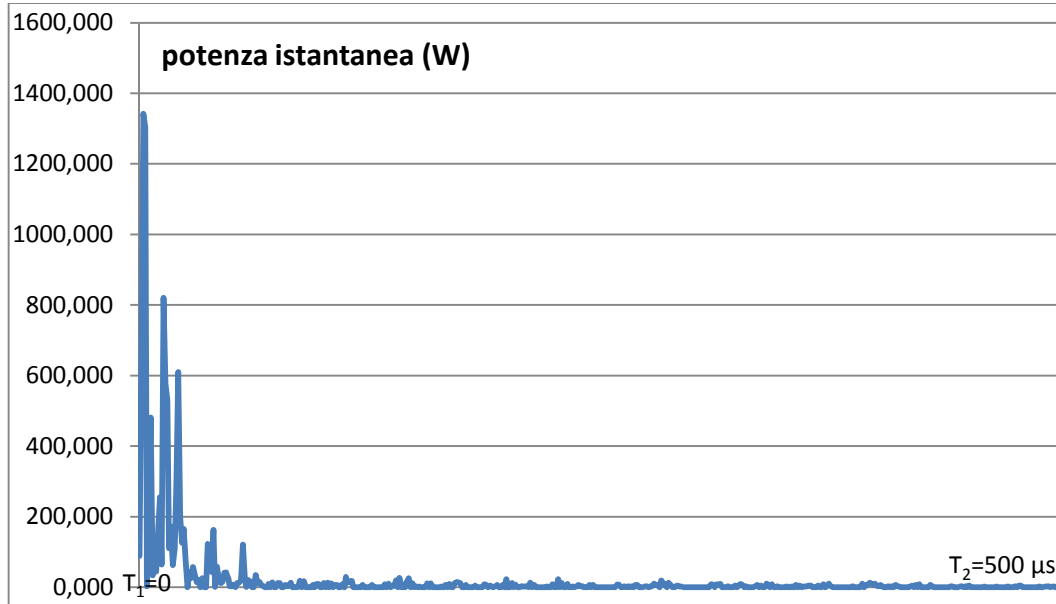


Figura 32: andamento della potenza istantanea durante l'intervallo T1-T2

La potenza così calcolata viene integrata lungo l'intervallo di tempo considerato ( $t_1 - t_2$ ) per determinare l'energia totale depositata sul contro elettrodo durante il singolo impulso:

$$E = \int_{t_1}^{t_2} P(t) dt$$

La densità superficiale di energia depositata per singolo impulso è ricavata dividendo il valore totale ottenuto per la superficie dell'elettrodo<sup>(102)</sup>.

Nel caso in esame, il massimo picco di potenza istantanea è di 1342,10 W, la potenza media è di 3.57 W mentre l'energia è pari a 110 mJ; a cui corrisponde una densità di 0.92 mJ/cm<sup>2</sup>.

Per determinare l'energia totale rilasciata durante il trattamento ( $E_{tot}$ ) si moltiplica la quantità di energia ( $E$ ) trasferita nel periodo per la frequenza d'esercizio ( $f$ ) per la durata del trattamento ( $\Delta t$ ):

$$E_{tot} = E * f * \Delta t$$

Sul campione, a fine processo sarà depositata una quantità di energia ( $E_c$ ) pari a:

$$E_c = (E_{tot}/S_1) * S_2$$

In cui  $E_{tot}$  indica l'energia totale trasferita durante il trattamento,  $S_1$  è la superficie del controlettrodo mentre  $S_2$  è la superficie del substrato trattato.

L'insieme dei valori misurati durante l'intervallo  $t_1 - t_2$  considerato sono mostrati nei grafici precedenti (fig.30-31)

I valori di potenza, energia e densità superficiale ricavati dall'analisi delle altre condizioni operative sono riportati nella seguente tabella riassuntiva (Tab. 7).

Test	Frequenza (Hz)	Tensione (kV)	P istantanea di picco durante il periodo (W)	P media durante il periodo (W)	E rilasciata durante l'impulso (mJ)	densità di energia durante l'impulso (mJ/cm <sup>2</sup> )
1	250	2.4	-	-	-	-
2	250	3.5	1342.1	3.6	110.0	0.92
3	250	4.2	2056.0	5.0	167.0	1.39
4	500	2.4	805.4	6.0	71.0	0.59
5	500	3.5	1608.0	6.8	120.0	1.00
6	500	4.2	2025.7	9.2	165.0	1.38
7	1000	2.4	844.1	5.9	48.4	0.40
8	1000	3.5	2095.0	16.1	131.0	1.09
9	1000	4.2	2373.8	21.5	196.5	1.64

**Tabella 7: valori di densità di energia ed energia rilasciata durante l'impulso al variare delle condizioni operative – generatore micropulsato e controlettrodo non traforato**

I test di bagnabilità sono stati eseguiti in due combinazioni intermedie in cui il plasma era visibile senza la presenza di scariche: 500 Hz – 2.4 kV; 500 Hz – 3.5 kV. In entrambi i casi, il campione, dopo due minuti di trattamento, si bagna completamente.

Sulla base delle osservazioni precedenti, sui tappetini in PLLA sfruttati per le prove di bagnabilità sono stati irraggiati circa 70 J nel primo caso e 135 J nel secondo.

#### 4.2.2 Generatore micropulsato – controelettrodo traforato

Questo set di test è stato eseguito alimentando la sorgente, nella configurazione con l'elettrodo a maglia fine, tramite il generatore micropulsato variando i parametri di tensione e frequenza rispettivamente tra 2.1 kV e 3.8 kV e fra 100 Hz e 1000 Hz. Le condizioni testate e il relativo stato del plasma sono riportate nella seguente tabella (Tab. 8)

Test	Frequenza	Tensione	Plasma Presente	Scariche Presenti	Emissione Luminosa
1	100 Hz	2.1 kV	Si	No	Debole
2	100 Hz	3.2 kV	SI	No	Debole
3	100 Hz	3.8 kV	Si	No	Debole
4	250 Hz	2.1 kV	Si	No	Intensa
5	250 Hz	3.2 kV	Si	No	Intensa
6	250 Hz	3.8 kV	Si	No	Intensa
7	500 Hz	2.1 kV	Si	No	Intensa
8	500 Hz	3.2 kV	Si	No	Molto Intensa
9	500 Hz	3.8 kV	Si	Si	Molto Intensa
10	1000 Hz	2.1 kV	Si	Si	Molto Intensa
11	1000 Hz	3.2 kV	Si	Si	Molto Intensa
12	1000 Hz	3.8 kV	Si	Si	Molto Intensa

**Tabella 8: analisi dell'emissione luminosa al variare delle condizioni operative – generatore micropulsato, controelettrodo traforato**

Le prove di bagnabilità sono state eseguite con le condizioni operative dei casi 1 e 8: 100 Hz – 2.1 kV; 500 Hz – 3.2 kV. I tappetini sono stati posizionati sul porta campione, 1 mm al di sotto della griglia metallica, e, dopo due minuti di trattamento, hanno conservato entrambi il comportamento idrofobo.

I valori di energia rilasciata e di densità di energia superficiale calcolati per le diverse prove, sono riportati nella tabella seguente (Tab. 9).

Test	Frequenza (Hz)	Tensione (kV)	P istantanea di picco durante il periodo (W)	P media durante il periodo (W)	E rilasciata durante l'impulso (mJ)	densità di energia durante l'impulso (mJ/cm <sup>2</sup> )
1	100	2.1	915.5	1.3	69.4	0.39
2	100	3.2	1819.5	3.7	147.1	0.82
3	100	3.8	2119.6	1.9	222.7	1.24
4	250	2.1	867.3	1.1	68.4	0.38
5	250	3.2	1719.3	3.0	147.7	0.82
6	250	3.8	2383.2	4.6	209.4	1.16
7	500	2.1	867.8	2.1	64.5	0.36
8	500	3.2	1739.9	5.8	154.6	0.86
9	500	3.8	2617.5	8.8	202.9	1.13
10	1000	2.1	883.7	4.1	55.5	0.31
11	1000	3.2	1763.7	11.6	130.3	0.72
12	1000	3.8	5442.9	9.9	114.6	0.64

**Tabella 9: valori di densità di energia ed energia rilasciata durante l'impulso al variare delle condizioni operative – generatore micro pulsato, controlettrodo traforato**

#### 4.2.3 Generatore nanopulsato - controlettrodo non traforato

In questo caso, la sorgente è stata alimentata con il generatore nanopulsato verificando il funzionamento del dispositivo nelle diverse combinazioni possibili. La sorgente è stata dotata del controlettrodo non traforato. Le diverse condizioni testate e il relativo stato del plasma sono riportate nella tabella successiva (Tab. 10).

Test	Frequenza	Tensione	Plasma Presente	Scariche Presenti	Emissione Luminosa
1	¼ f. max.	½ V max.	No	No	Nessuna
2	½ f. max.	min.	Si	No	Debole
3	½ f. max.	¼ V max.	Si	No	Debole
4	½ f. max.	½ V max.	Si	No	Debole
5	½ f. max.	¾ V max.	Si	No	Intensa
6	½ f. max.	max.	Si	No	Intensa
7	¾ f. max.	min.	Si	No	Intensa



8	$\frac{3}{4}$ f. max.	$\frac{1}{4}$ V max.	Si	No	Debole
9	$\frac{3}{4}$ f. max.	$\frac{1}{2}$ V max.	Si	Si	Intensa
10	$\frac{3}{4}$ f. max.	$\frac{3}{4}$ V max.	Si	Si	Molto Intensa
11	$\frac{3}{4}$ f. max.	max.	Si	Si	Molto Intensa
12	f. max.	min.	Si	Si	Molto Intensa
13	f. max.	$\frac{1}{4}$ V max.	Si	Si	Molto Intensa
14	f. max.	$\frac{1}{2}$ V max.	Si	Si	Molto Intensa
15	f. max.	$\frac{3}{4}$ V max.	Si	Si	Molto Intensa
16	f. max.	max.	Si	Si	Molto Intensa

**Tabella 10: analisi dell'emissione luminosa al variare delle condizioni operative - generatore nanopulsato, controelettrodo non traforato**

La verifica dell'efficacia del trattamento è stata eseguita in una condizione intermedia:  $f = \frac{1}{2}$  f. max. –  $V = \frac{1}{2}$  V max.; dopo due minuti di trattamento il campione si bagna completamente.

### **4.3 Test di polimerizzazione plasma assistita**

#### **4.3.1 Introduzione**

Il dispositivo realizzato è stato utilizzato per prove di polimerizzazione volte a depositare sul campione uno strato polimerico avente proprietà *antifouling* (lett. anti incrostazioni); questi trattamenti sono di grande interesse per prevenire la corrosione e la biodegradazione di materiali e superfici risolvendo un grave problema tecnologico<sup>(103)</sup>. Infatti, l'assorbimento non specifico di proteine su di una superficie, e la conseguente adesione di materiale biologico, sono una delle principali cause di fine vita di molti strumenti e infrastrutture in diversi ambiti (ad esempio: impianti e attrezzature biomedicali, infrastrutture sottomarine, scafi di navi, attrezzature per industria alimentare, ecc...). Inoltre, numerose applicazioni biotecnologiche come lenti a contatto, cateteri, sistemi a diretto contatto col sangue, biosensori, ecc.. sono affette dal problema del *bio-fouling*; l'assorbimento di proteine sulla superficie di un biomateriale può portare alla formazione di biofilm che può causare

infiammazioni, infezioni o rigetto del materiale o dell'impianto inseriti nel paziente<sup>(104)</sup>. Lo sviluppo di superfici polimeriche non tossiche con caratteristiche antifouling può quindi evitare un accumulo indesiderato di cellule o l'assorbimento di proteine.

Risulta particolarmente indicato a questo scopo il polimero glicole polietilenico (PEG;  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ) anche chiamato ossido di polietilene (PEO) il quale ha la caratteristica di resistere all'adesione di cellule e proteine grazie alla sua particolare struttura e composizione chimica. La presenza dell'ossido di etilene fa sì che le catene del polimero si associno tramite legami a idrogeno alle molecole d'acqua, generando un film protettivo che fa da schermo ai possibili centri per l'adesione delle proteine<sup>(100)</sup>. L'utilizzo del PEO per la protezione di strumenti e superfici è però limitata dalla sua buona solubilità in ambienti acquosi; la stabilità dello strato polimerico depositato può essere aumentata immobilizzando con legami covalenti le macromolecole del PEG al substrato<sup>(100)</sup>. Questo può essere realizzato tramite la deposizione plasma assistita che garantisce, oltre ad un coating più stabile, un processo senza residui, asciutto e non dannoso per l'uomo e l'ambiente<sup>(104)</sup>.

#### 4.3.2 Condizioni operative

Sulla base della letteratura esistente e mediante la collaborazione della prof.ssa Farzaneh Arefi-Khonsari (*Laboratoire de Génie des Procédés Plasma et Traitement de Surface, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France*) con il gruppo "Applicazioni Industriali dei Plasmi" dell'Università di Bologna durante il mio periodo di tesi, sono stati svolti test di polimerizzazione superficiale, in atmosfera satura in argon, utilizzando come monomero precursore il DEGME (Diethylene Glycol Monomethyl Eter;  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{OH}$ ) fornito dalla Sigma-Aldrich.

Il processo è stato eseguito interamente all'interno di una glovebox per evitare di entrare in contatto con i vapori del monomero in quanto potenzialmente dannoso per la salute. Il protocollo di riempimento adottato è descritto nel capitolo 3 nella sezione "Set – up e procedure operative". Le condizioni operative scelte sono state: tempo di trattamento di 15 min, gap fra gli elettrodi fissato a 1 mm, sorgente alimentata con generatore

nanopulsato a frequenza e tensione massime. La portata di monomero in camera di reazione è stata di 0.19 cc/min.

Come descritto nel capitolo 3, sono stati realizzati due diffusori interscambiabili per consentire una distribuzione più omogenea del monomero all'interno della scarica plasma.

La caratterizzazione chimica degli strati depositati sul substrato è avvenuta tramite prove di spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR).

Lo spettro del DEGME (fig. 33), ricavato da un campione del monomero acquistato, contiene le vibrazioni di stretching dei gruppi ossidrilici (-OH 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ ) e dei gruppi -CH<sub>2</sub>, una di minor intensità (stretching asimmetrico) con numero d'onda pari a 2947  $\text{cm}^{-1}$  e una più marcata a 2884  $\text{cm}^{-1}$  (stretching simmetrico); sono individuabili inoltre, le bande delle frequenze di deformazione dei gruppi -CH<sub>2</sub> comprese fra 844  $\text{cm}^{-1}$  e 1467  $\text{cm}^{-1}$  <sup>(100)</sup> (bending asimmetrico 1467  $\text{cm}^{-1}$ , wagging 1359 – 1341  $\text{cm}^{-1}$ , twisting simmetrico e asimmetrico a 1280 – 1241  $\text{cm}^{-1}$  e rocking simmetrico e asimmetrico 960 – 844  $\text{cm}^{-1}$  <sup>(100)</sup>).

Il PEG (fig. 34), presenta gli stessi picchi caratteristici del precursore ma con un aumento considerevole delle intensità delle bande di deformazione (844  $\text{cm}^{-1}$  e 1467  $\text{cm}^{-1}$ ). Il PEO depositato tramite polimerizzazione plasma assistita presenta uno spettro simile con un allargamento delle bande; compare inoltre un nuovo picco di assorbimento a 1724  $\text{cm}^{-1}$ , tipico del legame C=O, indice dell'ossidazione del polimero depositato <sup>(100)</sup>.

Il substrato da utilizzare durante il processo di deposizione è stato scelto tra tre possibili alternative in base ai loro spettri IR. La scelta è ricaduta sull'alluminio (fig.35) in quanto non presenta picchi caratteristici in corrispondenza delle bande di risonanza tipiche del DEGME e del PEG a differenza del PE (fig. 36) e dei vetrini copri oggetto borosilicati (fig.37).

I campioni, tagliati in fogli di 12,5x9  $\text{cm}^2$ , sono stati fissati sul contro elettrodo e puliti da possibili impurità con un lavaggio in etanolo.

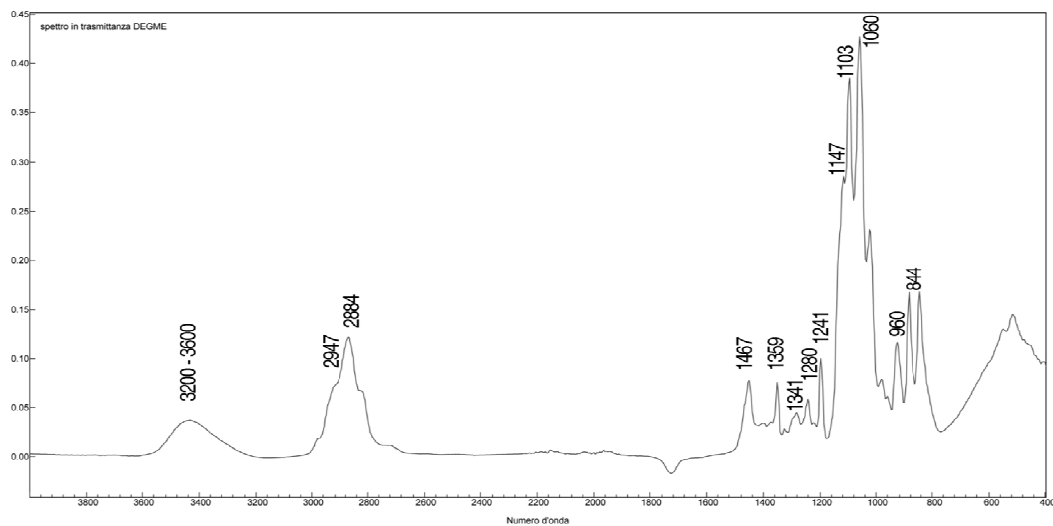


Figura 33: spettro DEGME liquido

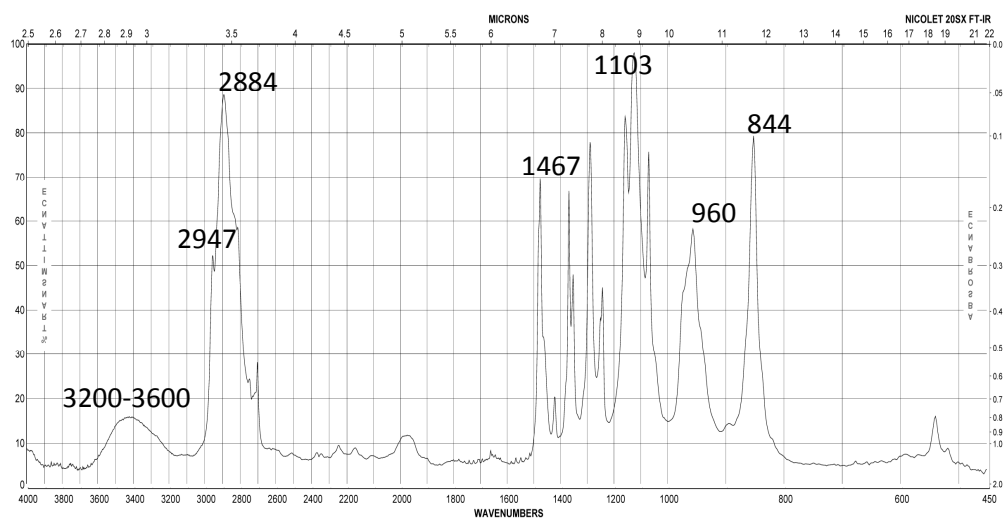


Figura 34: spettro PEG da *datasheet* Sigma-Aldrich

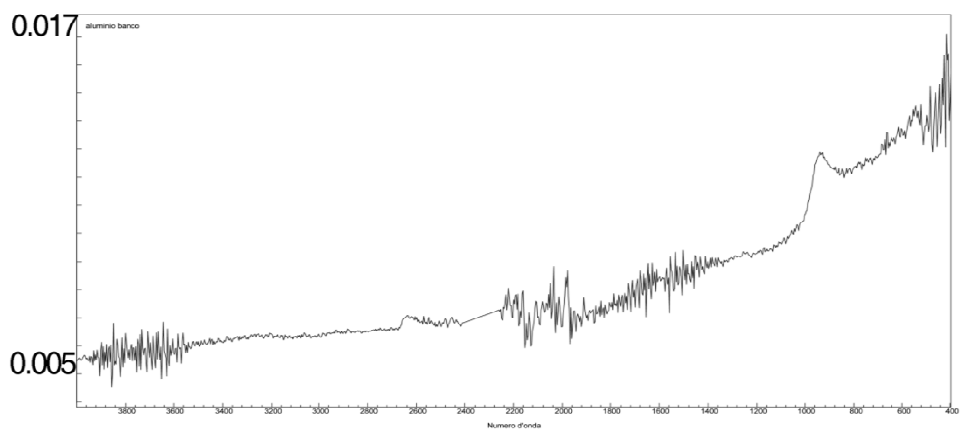


Figura 35: spettro alluminio (Al)

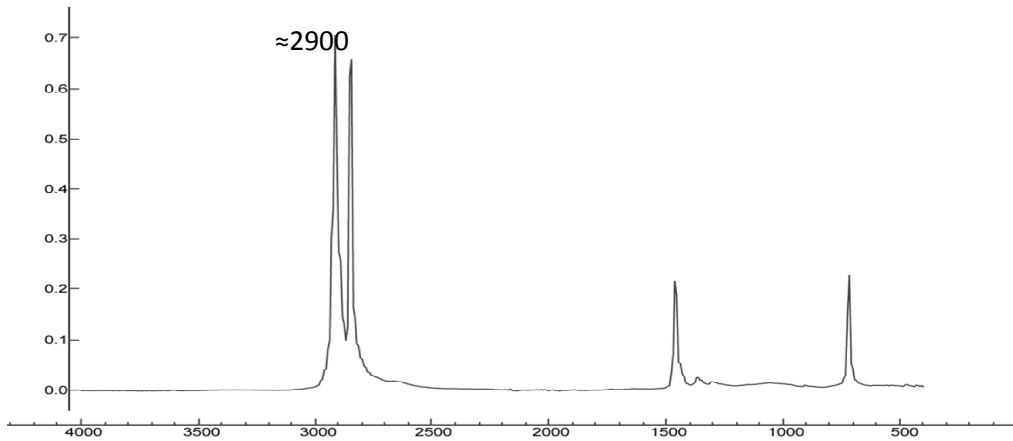


Figura 36: spettro polietilene (PE)

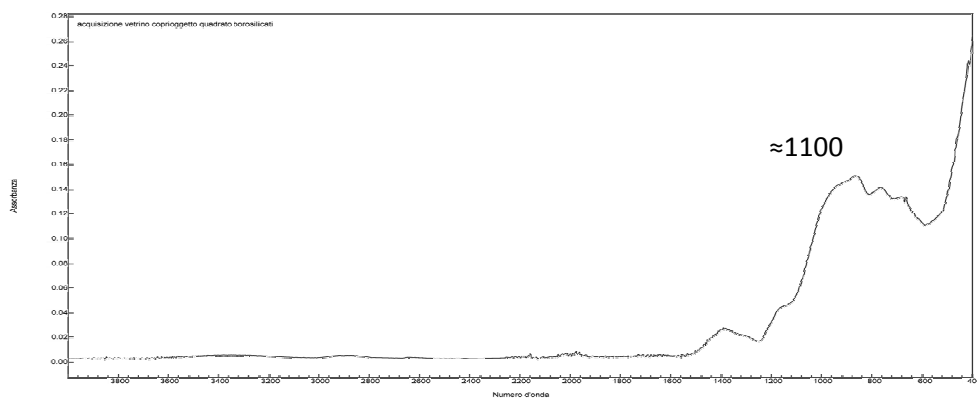


Figura 37: spettro vetrino copri-oggetto borosilicato

I valori di assorbanza dallo mostrati nello spettro dell'alluminio risultano essere trascurabili e i picchi raggiunti non sono definiti; in virtù di ciò, si può affermare che l'alluminio rifletta la radiazione infrarossa senza assorbirla.

Le misure sono state eseguite in diversi punti del campione seguendo lo schema in figura per poter verificare l'uniformità del trattamento o un eventuale gradiente dello spessore dello strato di polimero depositato (fig.38).

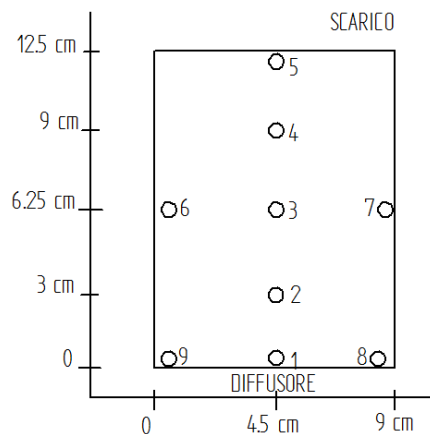


Figura 38: schema della campionature per le prove di spettroscopia IR

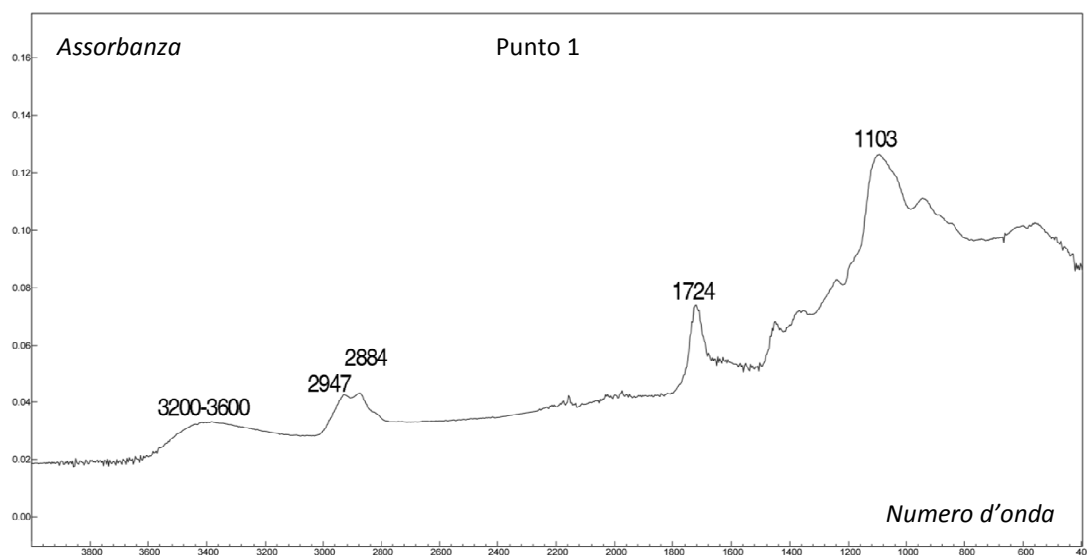
### 4.3.3 Analisi spettrografica

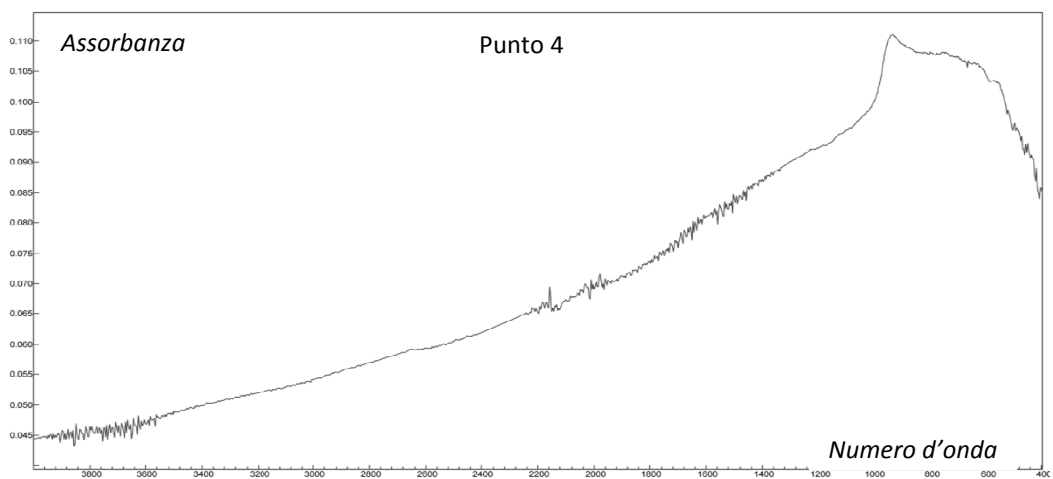
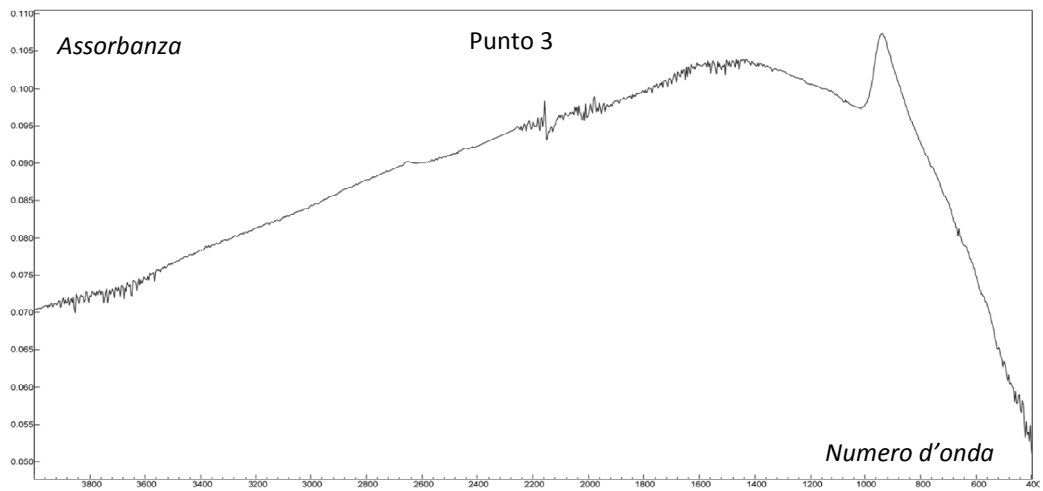
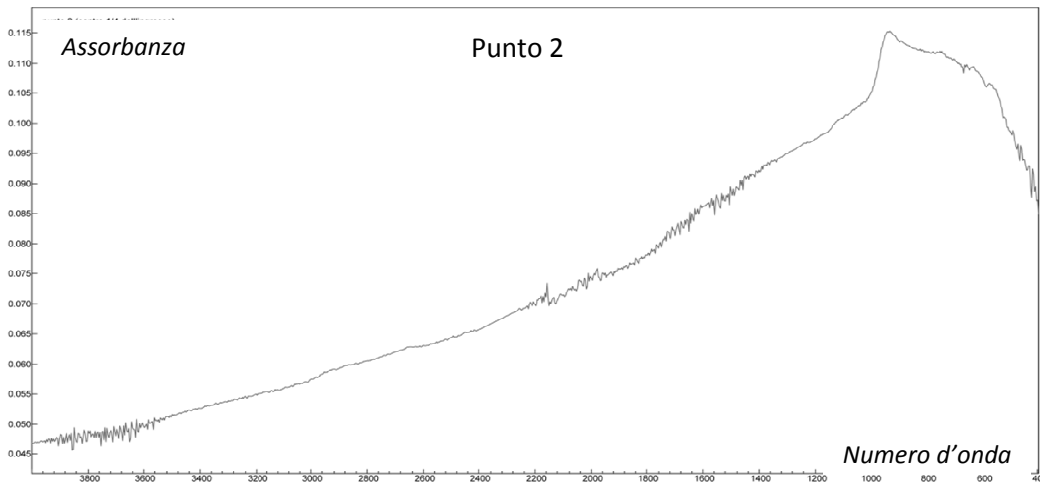
Di seguito sono riportati i risultati acquisiti in tre diverse prove. Nel primo caso, sulla sorgente è stato montato il diffusore modello “*shower head*”; il secondo test è stato eseguito mantenendo lo stesso diffusore, ma variando il diametro del condotto in ingresso alla sorgente, mentre per l'ultima prova è stato utilizzato il diffusore modello “*s/ot*” con diametro della derivazione in ingresso pari al precedente

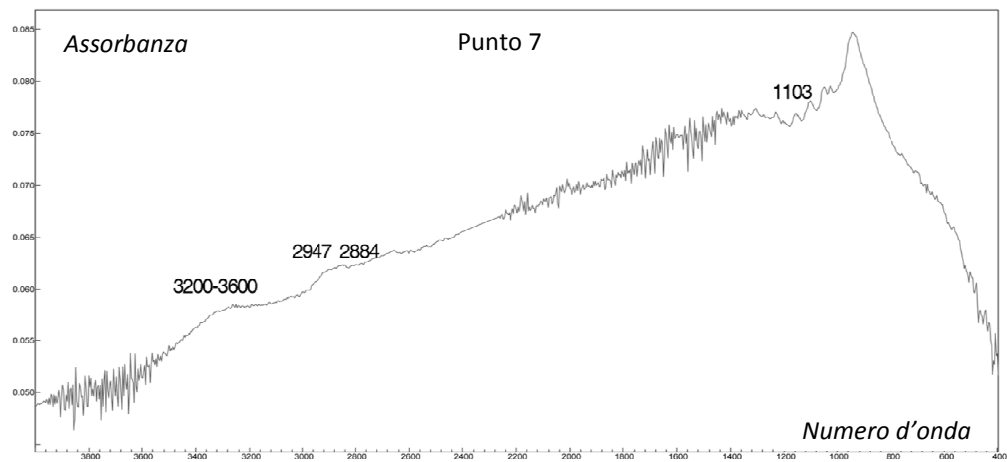
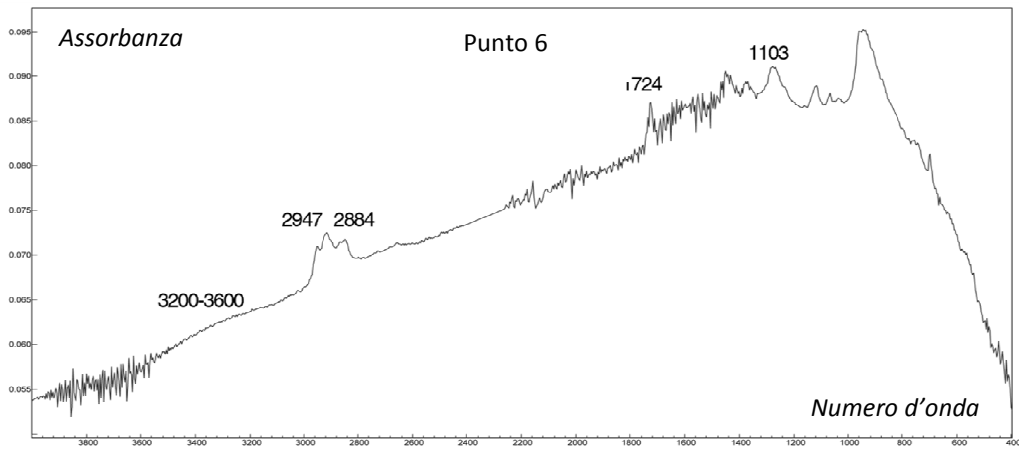
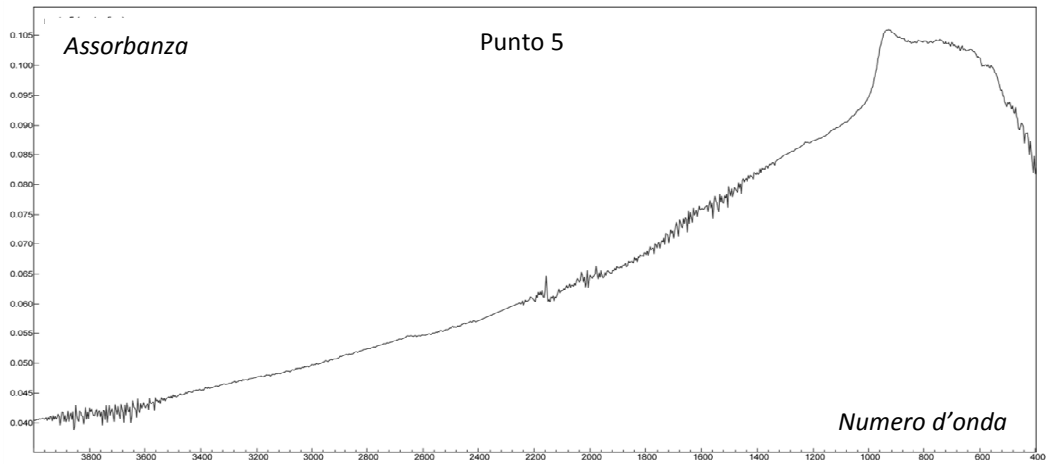
#### 4.3.3.1 Prova 1

Il test è stato svolto equipaggiando la sorgente con il diffusore modello “*shower head*” mentre il protocollo di saturazione della camera adottato è quello descritto nel capitolo 3 al paragrafo 3.

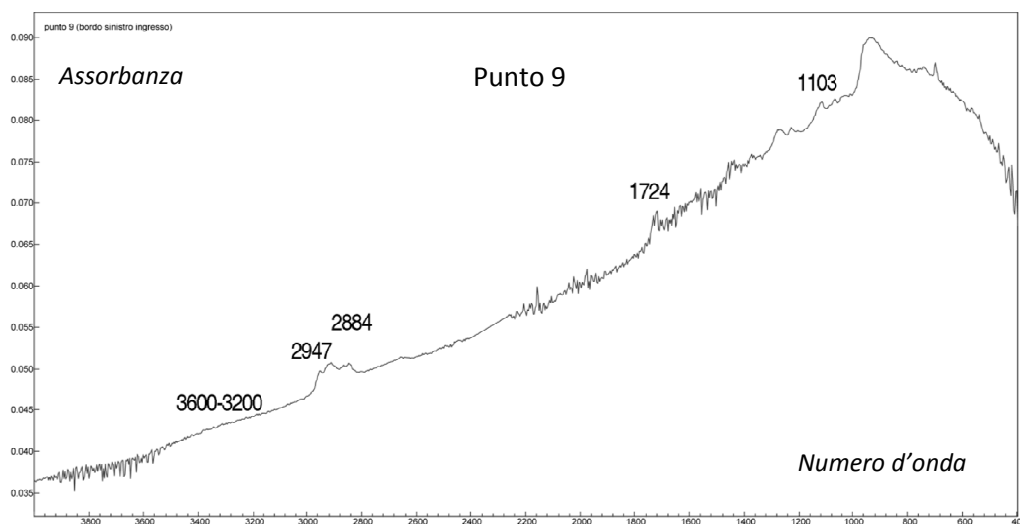
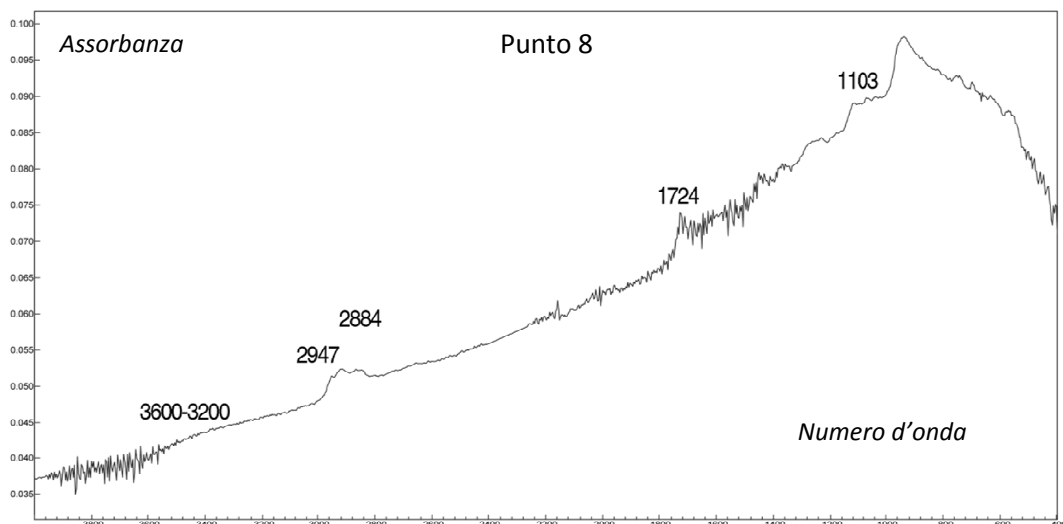
I grafici seguenti rappresentano gli spettri acquisiti nei punti indicati. I picchi caratteristici del PEG (3200-3600, 2947, 2884, 1103 e 1724  $\text{cm}^{-1}$  nel caso di ossidazione del polimero) sono individuabili chiaramente nel punto 1 mentre nei punti 6, 7, 8 e 9 questi sono solo debolmente accennati. Gli spettri acquisiti nei punti restanti non indicano nessuna traccia del polimero depositato







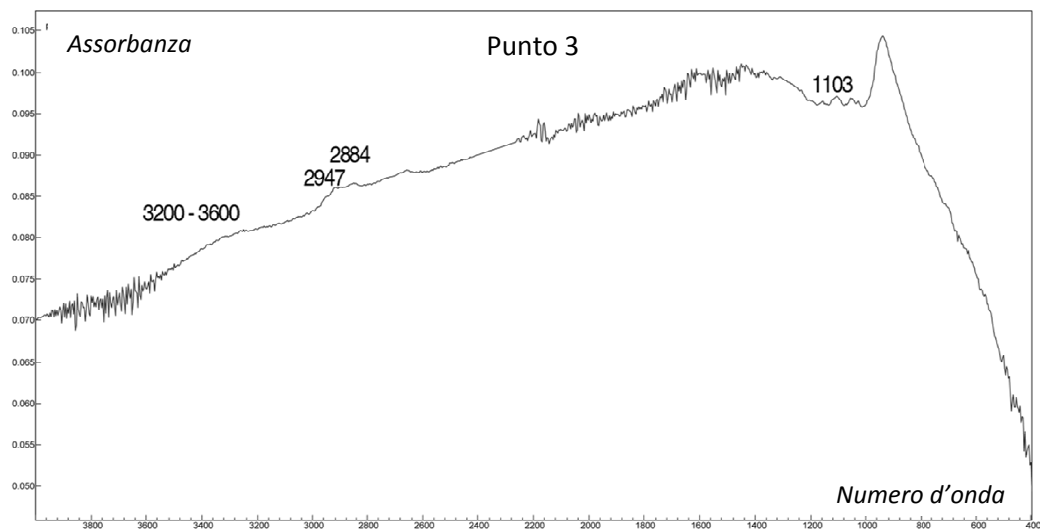
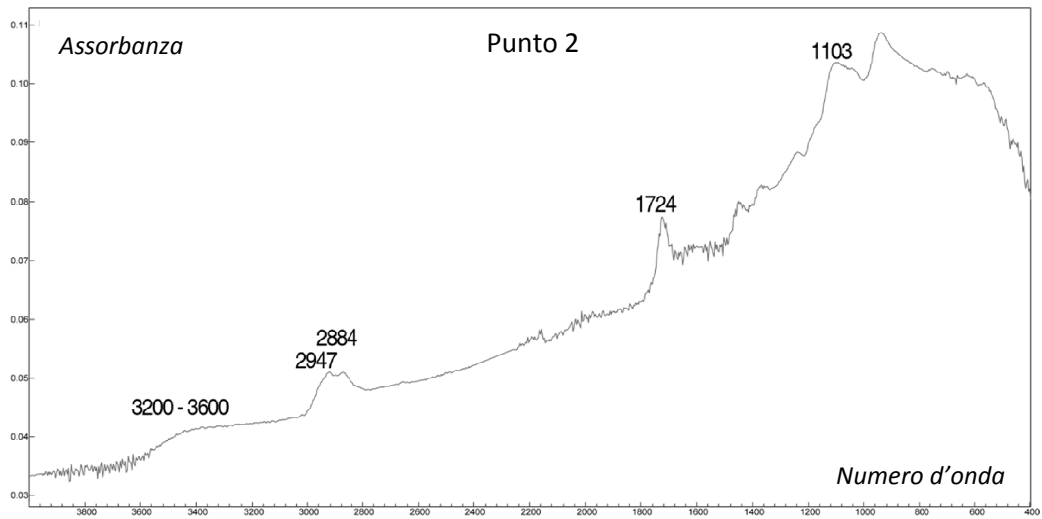
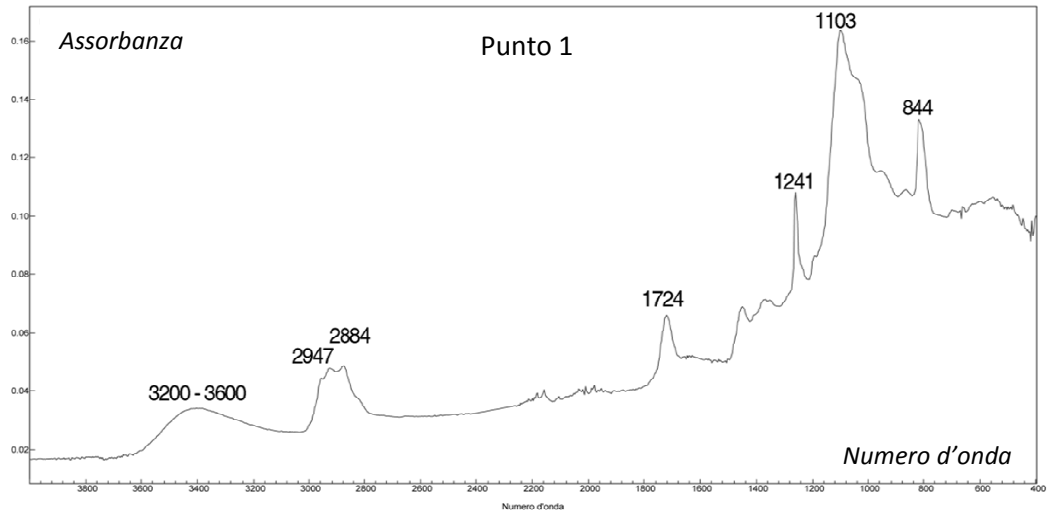


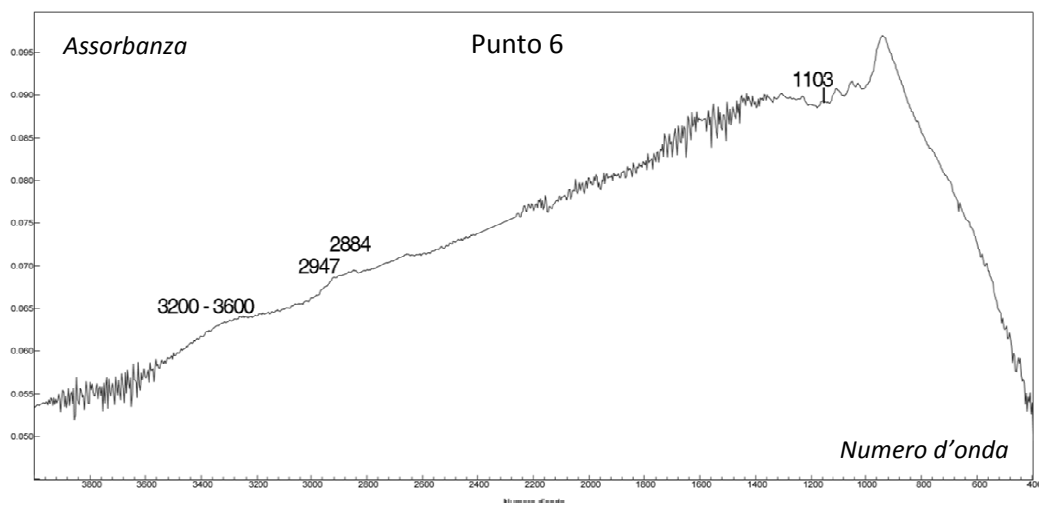
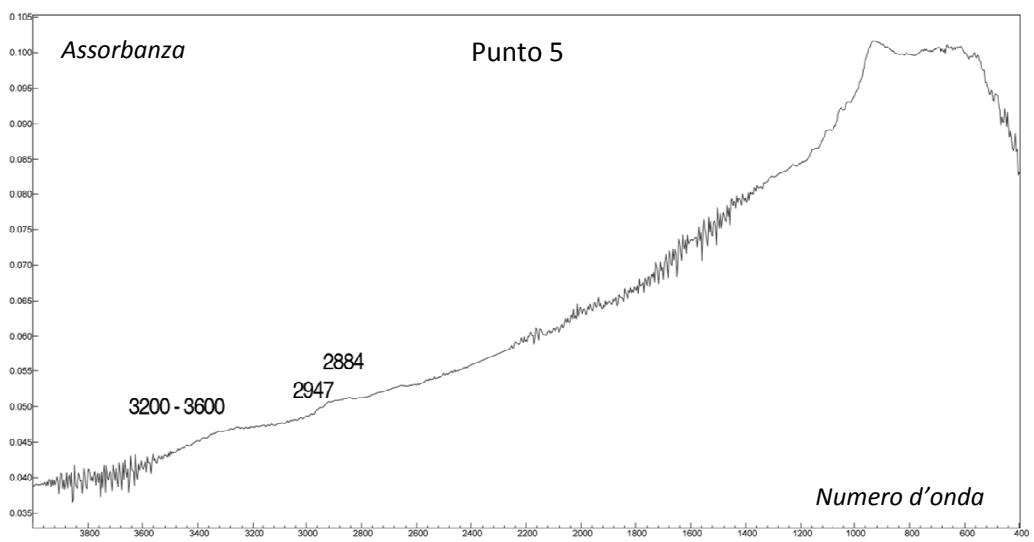
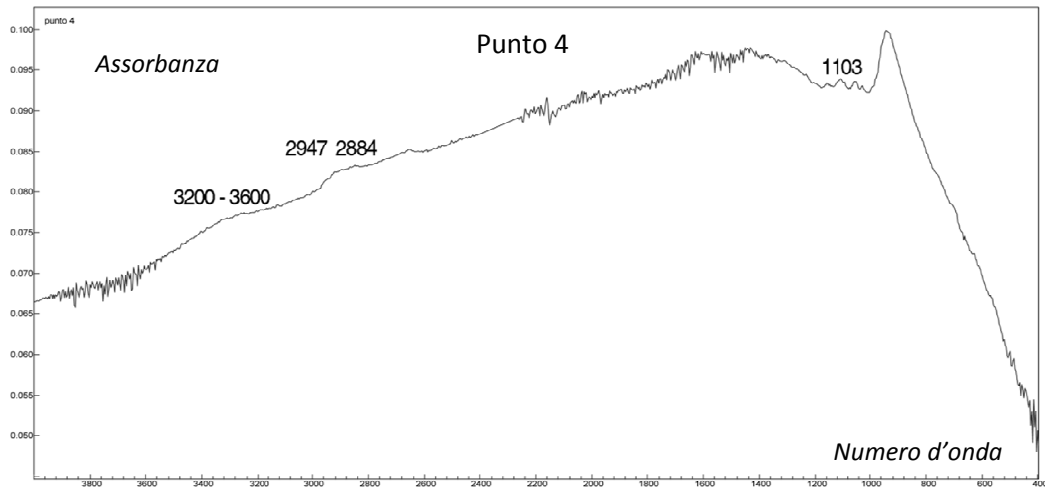


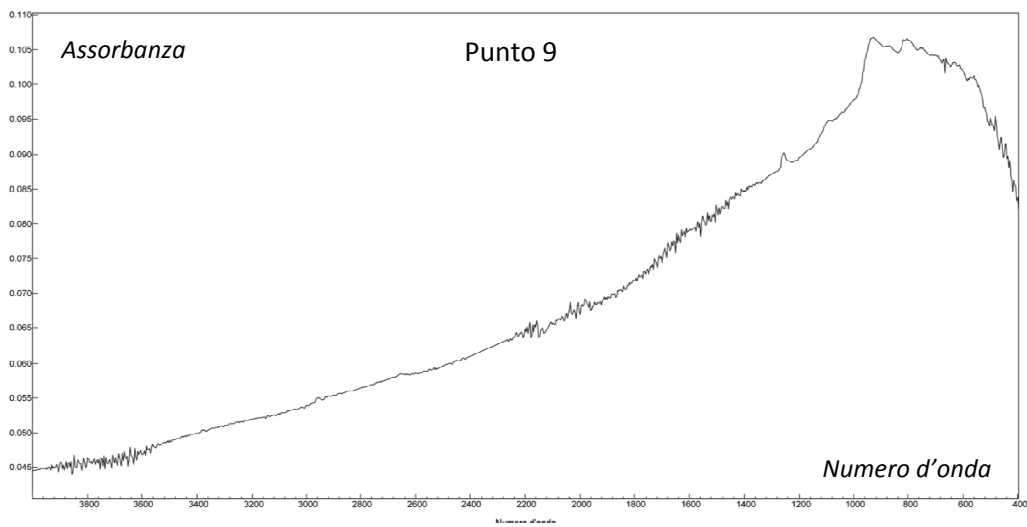
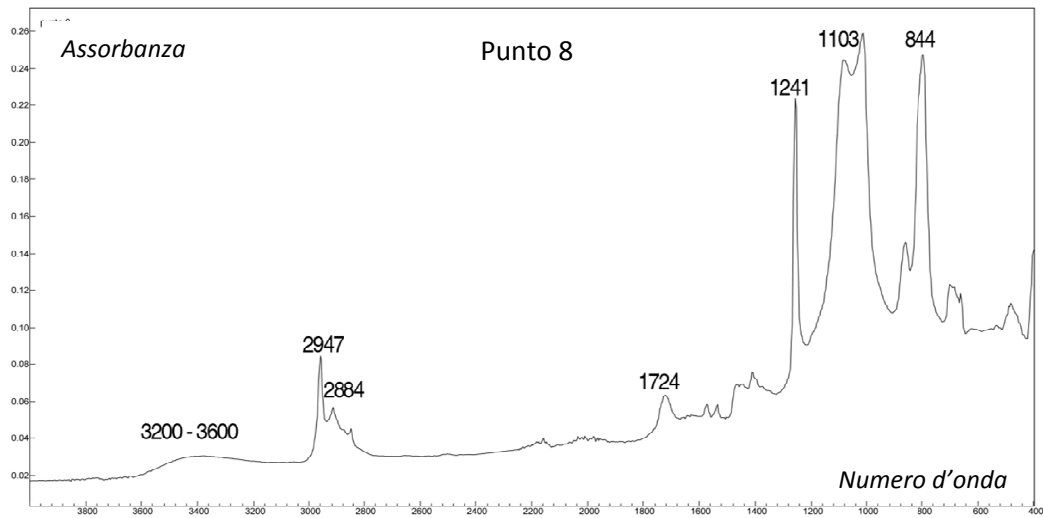
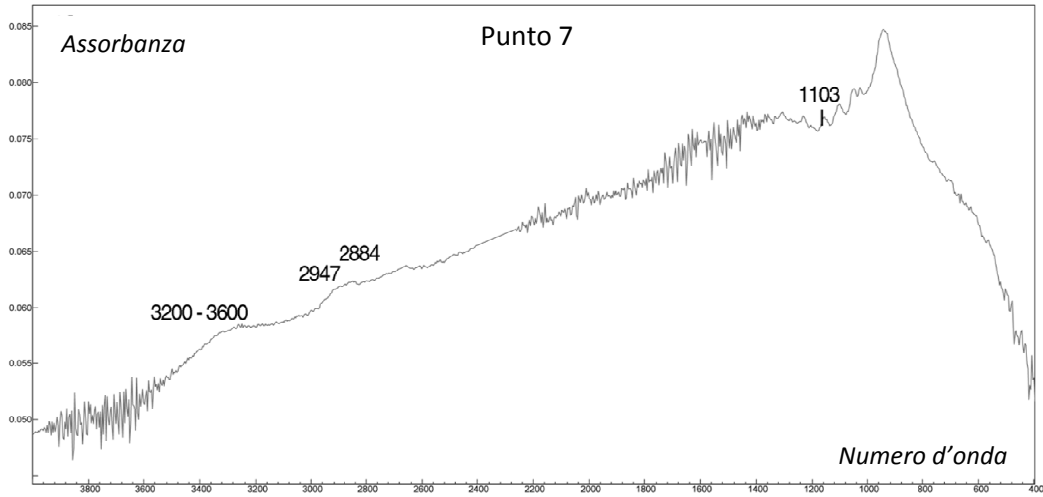
I grafici riportati nelle immagini precedenti rappresentano gli spettri ottenuti dalle analisi FTIR nei diversi punti del campione trattato durante la prova 1

#### 4.3.3.2 Prova 2

Per il secondo test si è continuato ad utilizzare il diffusore “*shower head*”, ma è stata variata la sezione del tubo di collegamento tra lo snodo di derivazione e l’ingresso in camera di reazione. La procedura di riempimento della sorgente è rimasta invariata. I grafici seguenti rappresentano gli spettri acquisiti nei punti indicati. I picchi caratteristici del PEG (3200-3600, 2947, 2884, 1103 e 1724  $\text{cm}^{-1}$  nel caso di ossidazione del polimero) sono chiaramente visibili nei punti 1, 2 e 8 mentre nei rimanenti questi sono solo debolmente accennati o non presenti come nel caso del punto 9.





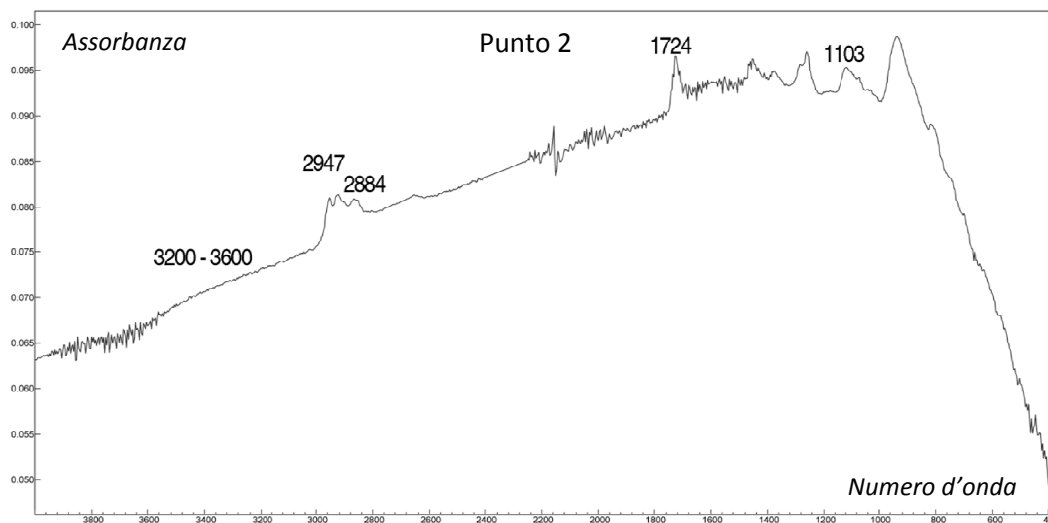
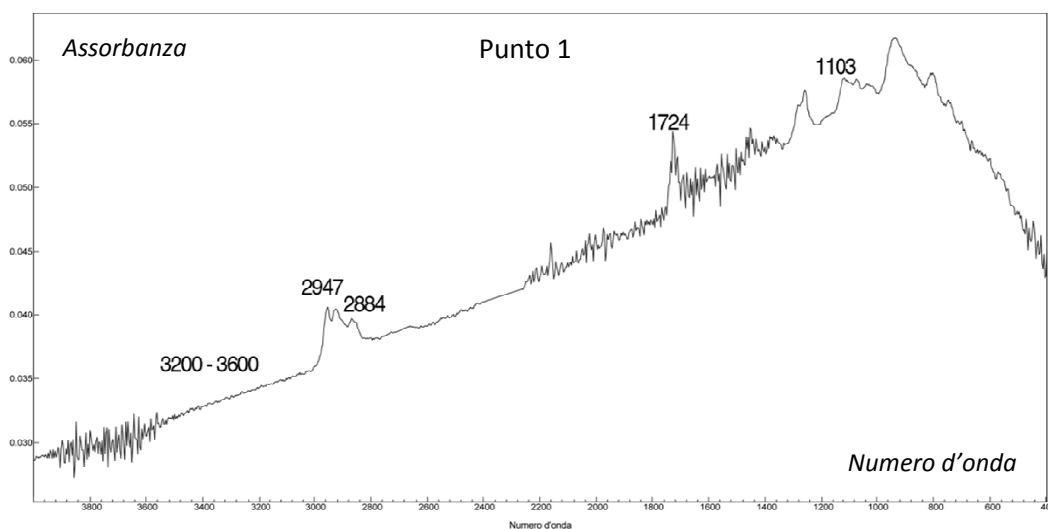


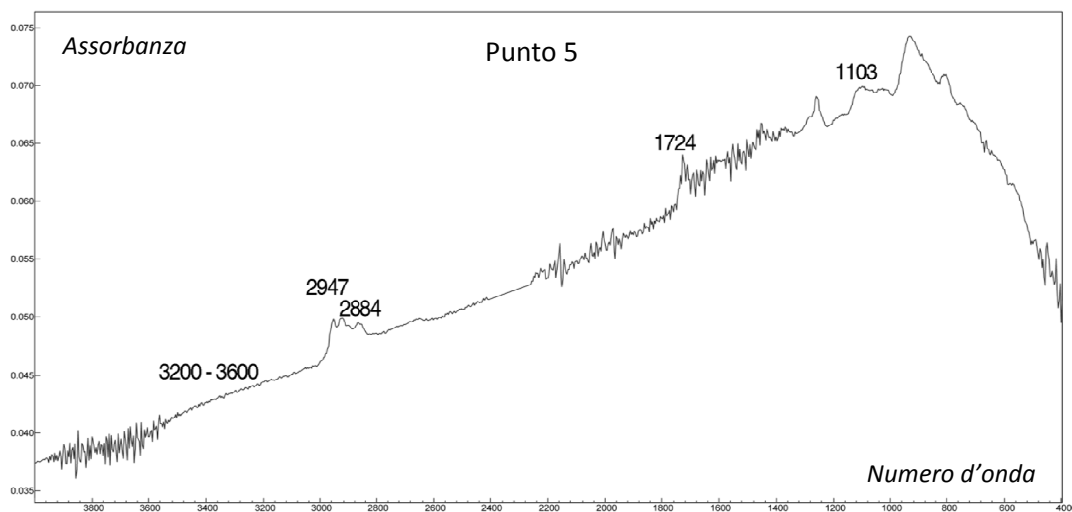
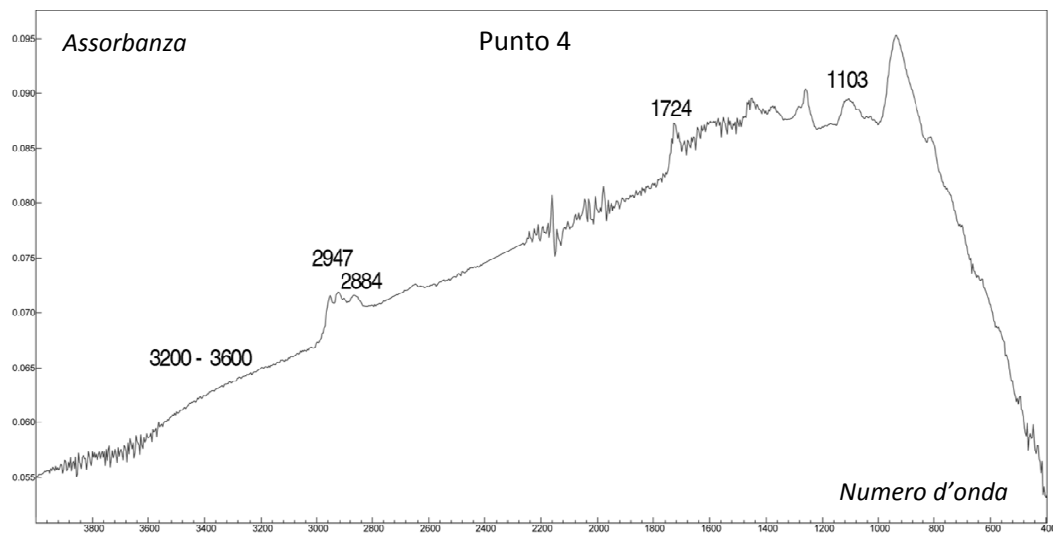
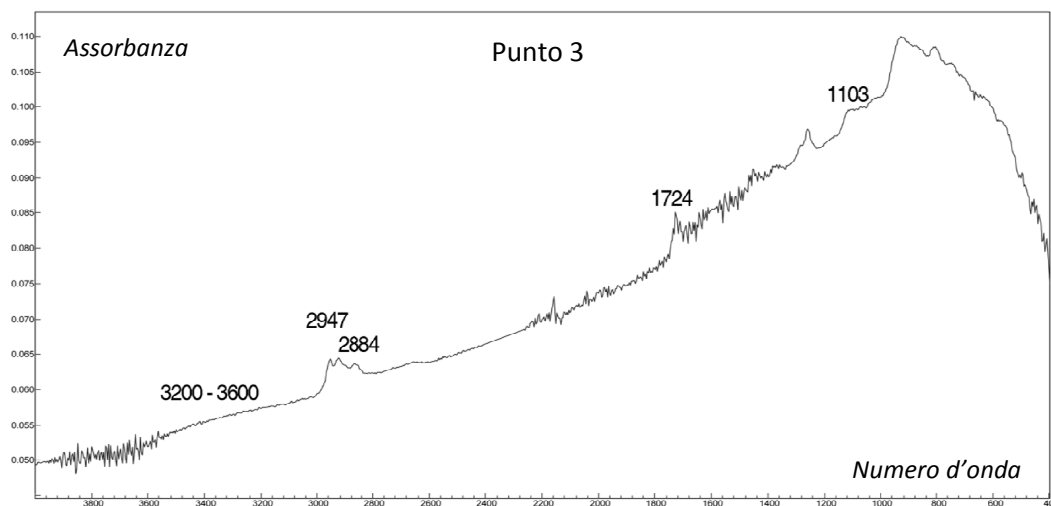
I grafici riportati nelle immagini precedenti rappresentano gli spettri ottenuti dalle analisi FTIR nei diversi punti del campione trattato durante la prova 2

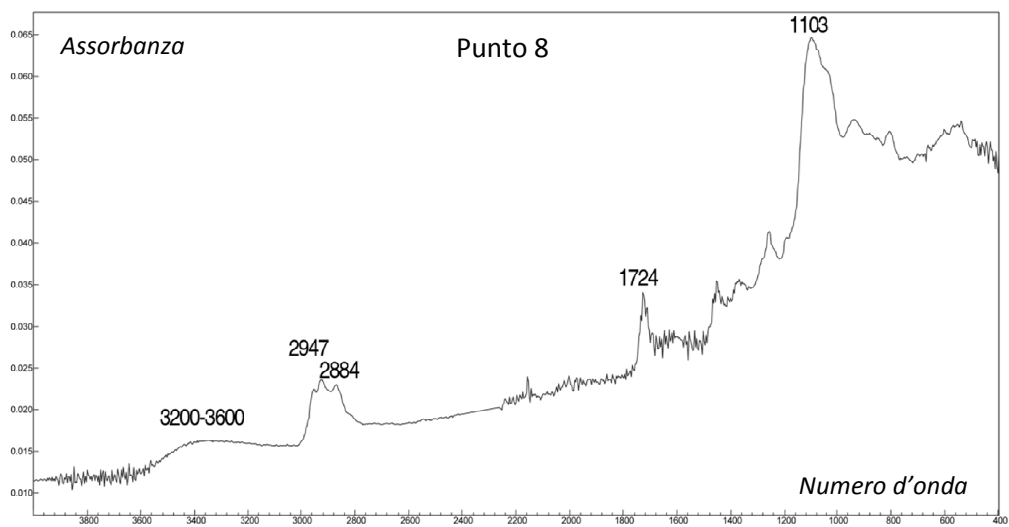
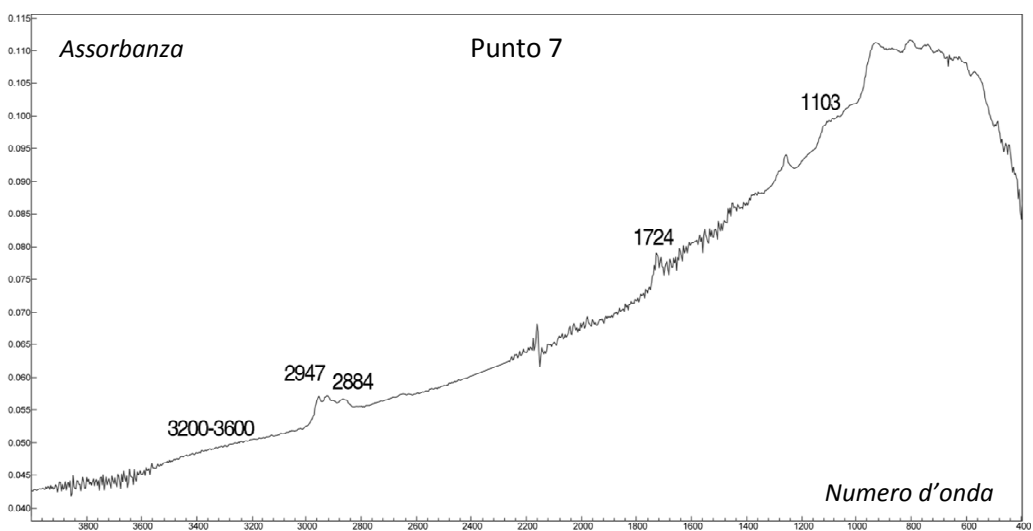
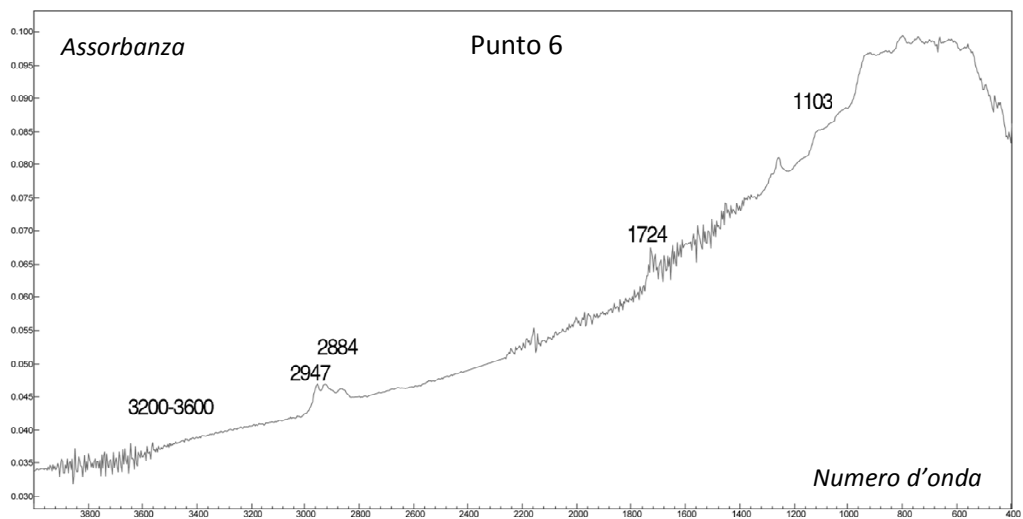
### 4.3.3.3 Prova 3

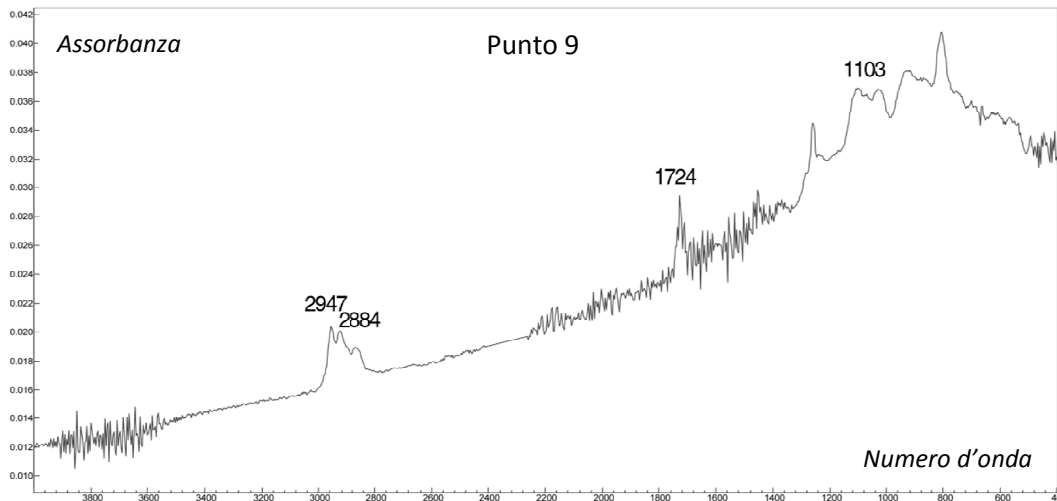
Per eseguire l'ultima prova è stato sostituito il diffusore "shower head" con il modello "slot" mantenendo la sezione del tubo in ingresso alla camera pari a quella utilizzata nella prova 2. Le condizioni di riempimento della camera sono rimaste inalterate.

I grafici seguenti rappresentano gli spettri acquisiti nei punti indicati durante il test. I picchi caratteristici del PEG (3200-3600, 2947, 2884, 1103 e 1724  $\text{cm}^{-1}$  nel caso di ossidazione del polimero) sono distinguibili nei punti 1 e 8 mentre nei rimanenti questi sono solo debolmente accennati. Dal confronto tra gli spettri ricavati, le condizioni operative adottate per eseguire questa prova sono risultate essere le peggiori.









I grafici riportati nelle immagini precedenti rappresentano gli spettri ottenuti dalle analisi FTIR nei diversi punti del campione trattato durante la prova 3

Gli spettri acquisiti nelle diverse prove mostrano come la deposizione del polimero non sia omogenea e segua la distribuzione delle velocità in uscita dal diffusore; infatti, i picchi caratteristici del PEG possono essere individuati con chiarezza soltanto nelle campionature eseguite in prossimità della zona di iniezione, in particolare nel punto 1.

#### 4.3.4 Confronto tra diversi lay-out di sorgente

Il diffusore più efficace risulta essere il modello “*shower head*” in quanto consente una diffusione più omogenea del flusso lungo l’asse trasverso. La configurazione migliore è quella adottata per eseguire il secondo test poiché il restringimento di sezione della derivazione in ingresso alla camera genera, a parità di portata e trascurando eventuali perdite, un aumento di velocità della miscela di un fattore 2.7.

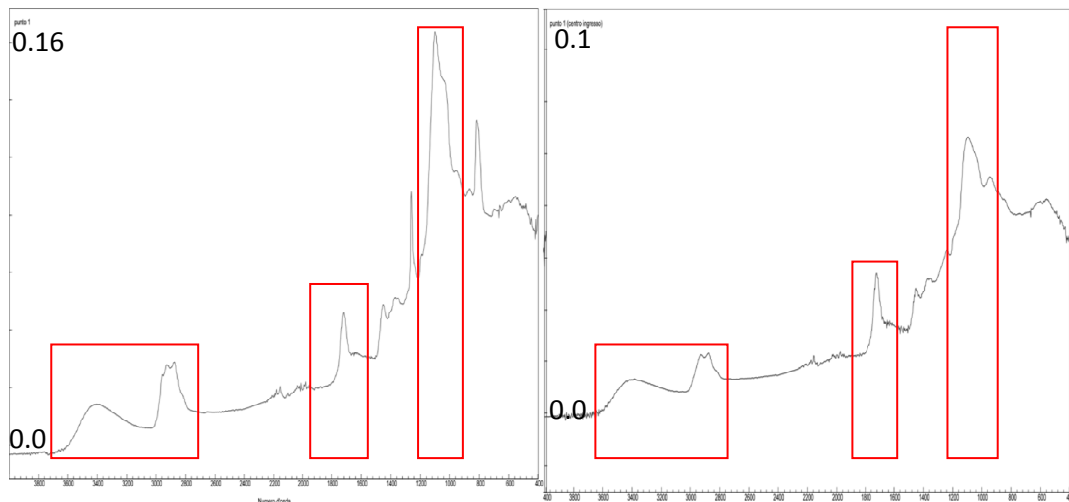
$$Q = V_1 A_1 = V_2 A_2$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{A_1}{A_2} = 2.7$$

Come dimostrato dall’analisi FTIR, ciò consente di avere una migliore deposizione in prossimità del diffusore e una maggiore profondità di penetrazione, attraverso il gap tra gli elettrodi, della miscela contenente il monomero (fig 40). La presenza di picchi ben distinti in corrispondenza

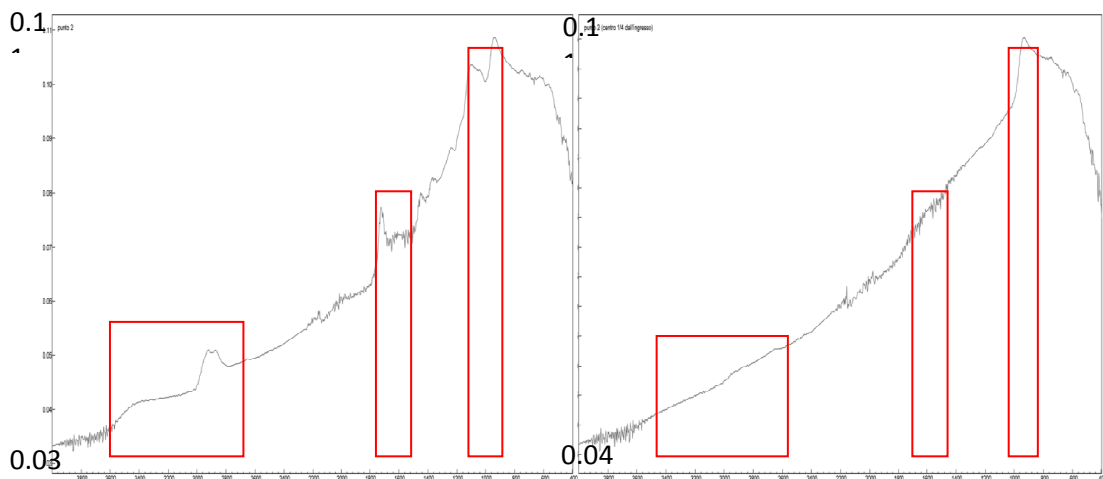


delle bande di assorbimento tipiche del PEG (fig. 39) indica una buona qualità dello strato depositato.



**Figura 39: confronto tra gli spettri acquisiti in corrispondenza del punto 1 durante la prova 1 (a destra) e la prova 2 (a sinistra)**

L'immagine successiva (fig. 40) mette in evidenza come la configurazione adottata durante la prova 2 consenta di ottenere tracce di polimero anche in punti distanti dal diffusore; ciò non è stato riscontrato durante la prova 1.



**Figura 40: confronto tra gli spettri acquisiti in corrispondenza del punto 2 durante la prova 1 (a destra) e la**

I risultati ottenuti mostrano come il set-up utilizzato durante il secondo test sia il migliore dei tre poichè garantisce una maggiore profondità di penetrazione del monomero. Tuttavia, anche con questa configurazione, il trattamento rimane disomogeneo e presenta un evidente gradiente

decescente di deposizione in direzione del flusso entrante. Questo limite può essere superato modificando la geometria del diffusore e ricercando una combinazione ottimale tra le portate del carrier e del gas primario.

## ***5. Conclusioni e sviluppi futuri***

---

Durante il presente lavoro di tesi è stata realizzata una sorgente plasma operante a pressione atmosferica e in ambiente controllato, in grado di eseguire processi per la funzionalizzazione superficiale e per la polimerizzazione di substrati polimerici. Il prototipo realizzato è stato successivamente ottimizzato per migliorare la qualità dei processi effettuati.

L'efficacia e l'omogeneità dei trattamenti eseguiti sono stati valutati tramite misura dell'angolo di contatto. La caratterizzazione elettrica ha consentito di determinare i valori di densità di energia superficiale trasferita sui substrati al variare delle condizioni operative.

Lo strato depositato durante il processo di polimerizzazione è stato analizzato qualitativamente tramite l'analisi chimica in spettroscopia infrarossa.

L'analisi delle prove di funzionalizzazione dimostra l'uniformità dei processi plasma eseguiti; inoltre i valori dell'angolo di contatto misurati in seguito ai trattamenti risultano confrontabili con la letteratura esistente. Lo studio dei substrati trattati in atmosfera satura d'azoto ha rivelato una concentrazione superficiale di azoto pari al 3% attribuibile alla presenza di ammine, ammine protonate e gruppi ammidici; ciò conferma la bontà della soluzione realizzata e dei protocolli operativi adottati per la funzionalizzazione delle superfici.

L'analisi spettroscopica dei trattamenti di polimerizzazione, ha fornito spettri IR confrontabili con la letteratura esistente indicando una buona qualità del polimero depositato (PEG). Nonostante i buoni risultati ottenuti dalla prove di polimerizzazione, questo trattamento presenta ancora alcuni limiti. Infatti, è stato riscontrato un gradiente di deposizione decrescente dello strato polimerizzato a partire dal lato del substrato affacciato al diffusore; lo strato depositato quindi non è omogeneo.

Le criticità emerse suggeriscono chiare indicazioni per l'ottimizzazione del dispositivo al fine di raggiungere un trattamento uniforme su tutta la superficie. Sulla base di ciò sono in fase di analisi nuove configurazioni della sorgente plasma e una nuova geometria del diffusore. Oggigiorno sono in programma nuovi test sulla sorgente realizzata che prevedono la variazione delle portate del gas *carrier* e del gas primario al fine di aumentare la velocità della miscela di gas in ingresso alla camera plasma e limitare il gradiente di deposizione.

I valori misurati durante la caratterizzazione elettrica della sorgente realizzata risulteranno fondamentali in futuro per l'ottimizzazione del dispositivo. I dati raccolti infatti, determineranno le linee guida per il *tailoring* dei trattamenti plasma e per lo sviluppo della sorgente.

Il presente lavoro di tesi, pur prendendo in esame una piccola parte delle applicazioni industriali dei plasmi non termici, conferma quanto queste siano pervasive nei comuni processi industriali evidenziandone le potenzialità e i numerosi campi d'applicazione. La tecnologia plasma è destinata ad essere imprescindibile per la ricerca di soluzioni innovative ai limiti dei processi tradizionali.

1. K. T. Compton, I. Langmuir, *Rev. Mod. Phys.* 1930, 2, 123.
2. A. Fridman, *Cambridge University Press*, 2008  
“Plasma Chemistry”
3. B.T. Gill et al., *Material Science and Technology*, 1986, 3, 207
4. M. G. Kong et al, *New Journal of Physics*, 2009, 11, 115012
5. M. Laroussi, *Plasma Process. Polym.* 2005, 2, 391-400
6. P.L. Girard-Lauriault et al., *Plasma Process. Polym.*, 2005, 2, 263
7. C. Chen et al., *Carbon*, 48, 2010, 263
8. N. A. Bullet et al., *Applied Surface Science*, 2004, 235, 395
9. D.W. Hutmacher, *Biomaterials*, 2000, 21, 2529
10. G. Wei et al., *Biomaterials*, 2004, 25, 4749 (4)
11. K. Rezwan et al., *Biomaterials*, 2006, 27, 3413
12. A. S. P. Lin et al., *Biomaterials*, 2003, 24, 481
13. E. Stoffels et al., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2008, 36
14. N. De Geyter et al., *Annual Review of Biomedical Engineering*,  
2012, 14, 255
15. D. Dobrynin et al., *New Journal of Physics*, 2009, 11, 115020
16. Chul-Ho Kim et al, *Journal of Biotechnology*, 150, 2010,
17. S. Kalghatgi et al, *PLoS ONE* 6 (1)
18. G. Fridman et al., *Plasma Process. Polym.* 2006,
19. G. Fridman et al., *Plasma Process. Polym.* 2008, DOI:  
10.1002/ppap.200700154
20. M. Laroussi et al., *Plasma Process. Polym.*, 2005, 2, 391
21. S. U. Kalghatgi et al., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2007, 35, 1559
22. A. M. Shulutko et al., *Surgery*, 2004, 12, 43
23. V. M. Zaitsev et al., *Otorinolaringol.*, 2003, 1, 58
24. M. A. Bogle et al., *Arch. Dermatol.*, 2007, 143, 168
25. G. Nardo et al., *Fertil. Steril.*, 2005, 83, 735

26. R. Nuccitelli et al., *Biochem. Biophys., res. Commun.*, 2006, 343, 351
27. L. Xinpei et al., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2009, 37, 668
28. E. Stoffels et al., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2004, 32
29. H. W. Lee et al., *Plasma Process. Polym.* 2010, 7, 274
30. G. Liloyd et al., *Plasma Process. Polym.* 2010, 7, 194
31. J. Du et al., *Food Microbiol.* 2003, 20, 583
32. M. Tannino et al., *International Journal of Plasma Enviromental Science and Technology*, 2007, 1, 1
33. J. Vartainen et al., *Packag. Technol. Sci.*, 2005, 18, 243
34. M. Vleugels et al., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2005, 33, 824
35. M. Selcuk et al., *Bioresource Technology*, 2008, 99, 5104
36. J. Schneider;  
     "Applications of plasma technology in food packaging"
37. M. Lehochy et al, *Vacuum*, 2013, 43
38. M. Walker et al, *Plasma Process. Polym.*, 2009, 4, S700
39. J. Schneider et al, *Plasma Process. Polym.* 2007, 4, S155
40. L. Bãrdos et al., *Thin Solid Films*, 2010, 518, 6705
41. H.-E. Wagner et al., *Vacuum*, 2003, 71, 417
42. C. Sarra-Bournet at al., *Plasma Process. Polym.*, 2006, 3, 506
43. J. H. Choi et al., *Journal of Electrostatics*, 2006, 64, 17
44. K.D. Weltmann et al, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2011, 55, 13807
45. G.Chen et al., *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2006, 15, 603
46. I. E. Kieft et al., *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2005, 33, 771
47. K.D. Weltmann et al, *Pure Appl. Chem.*, 2010, 82, 1223
48. K.D. Weltmann et al., *Contrib. Plasma Phys.*, 2009, 49, 631
49. J. Lademann et al., *Clinical Plasma Medicine*, 2013, 1, 5
50. L. Jablonowsky et al., *IADR/AADR/CADR 89<sup>th</sup> general session and exhibitions*, March 16-19, 2011, San Diego "Elimination of *E. fecalis* by an atmospheric pressure plasma jet"
51. M. Laroussi et al. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 113902
52. M. Laroussi et al., *Plasma Process. Polym.*, 2007, 4, 777
53. X. Lu et al. *J. Appl. Phys.* 2006, 100, 063302
54. I. Alexeff, *IEEE. Int. Conf. Plasma Sci.* 1999

55. F. Massines et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1998, 31, 3411
56. H. Ayan et al., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2007
57. G. Fridman et al., *Plasma Science*, 2005, IEEE conference record
58. G. Fridman et al., *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2006
59. K.D. Weltmann et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, 44,
60. H. E. Wagner et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, 41,
61. M. Cernak et al., *Chem. Listy*, 2008, 102, 1452
62. M. Cernak et al., *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2013, 23, 201
63. P. Esena et al., *Surf. Coat. Technol.*, 2005, 200
64. R. Forch et al, *Plasma Process. Polym.* 2005, 2, 351
65. F. Truica-Marasescu et al, *Thin Solid Films*, 2008, 516, 7406
66. B. Nebe et al., *Biomolecule Engineering*, 2007, 24, 447
67. K. S. Siow et al, *Plasma Process. Polym.* 2006, 3, 392
68. D. Hegemann et al., *Plasma Process. Polym.* 2007, 4, 229
69. I. L. J. Dogue et al, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*  
1995, 105, 164
70. F. Mwale et al, *Tissue Engineering*, 2006, 12, 2639
71. Q. Chen et al, *Chem. Mater.* 2004, 16, 614
72. L. Bardos et al, *Vacuum*, 2009, 83, 522
73. F. Paschen, *Annalen der Physik*, 1889; 37:69
74. M.F.S. Dubreuil et al, *Surf. Coat. Technol.*, 2011, 206, 1439
75. C. Gebner et al, *Thin Solid Films*, 2004, 459, 118
76. B. Eliasson et al, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 1991, 19, 309
77. F. Massines et al, *Surf. Coat. Technol.* 2003, 8, 174
78. J. Petersen et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 1072
79. E. Panousis et al, *Plasma Sources Sci. Technol.* 2006, 15, 828
80. F. Truica-Marasescu et al., *Plasma Process. Polym.*, 2008, 5, 44
81. A.A. Meyer Plath et al., *Vacuum*, 2003, 71, 391
82. DF. Williams in: de putter C. editor. *Advances in biomaterials.*  
*Elsevier*, 1988, 11
83. Peng X-T et al., *J. Sep. Sci.*, 2011, 34, 3123
84. Yeom J. et al., *Bioconjugate Chem.*, 2010, 21, 240
85. M.R. Wertheimer et al, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2013, 33,  
147

86. R.M. Rasale et al., *Progress in polymer science*, 2010, 35, 338
87. D. Pappas et al., *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 201, 4384
88. A.A. Meyer Plath et al., *Surf. Coat. Technol.*, 2003, 174, 877
89. P. Favia et al., *Plasma Polym.* 1996, 1, 91
90. M. Bryjak et al., *Eur. Polym. J.*, 2002, 2, 263
91. A. Contreras-García et al., *Plasma Chem. Plasma Process.* 2013, 33, 147
92. R.C. Chatelier, et al., *Langmuir*, 1995, 11, 2585
93. H.J. Griesser et al., *Langmuir*, 1991, 7, 2484
94. T. R. Genenbach et al., *Plasmas Polym.* 1997, 2, 91
95. P. Favia et al., *Plenum Press*, New York, 1996
96. T. M. Ko et al., *Appl. Polym. Sci.* 1993, 47, 1601
97. J. Yeom et al., *Bioconjugate Chem.*, 2010, 21, 240
98. M. Sira et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, 38, 621
99. F. Fanelli et al., *Plasma Process. Polym.*, 2010, 7, 535
100. A. Choukourov et al., *Plasma Process. Polym.* 2010, 7, 455
101. R. Morente et al., *Surf. Coat. Technol.*, 2008, 202, 3427
102. N. De Geyter et al., *Surf. Coat. Technol.*, 2007, 201, 7066
103. M. Faimali, ismar CNR, Biofouling e Antifouling (nuovi approcci per lo sviluppo di tecnologie sostenibili) Roma, 12 dic. 2012
104. S. Bhatt et al., *Langmuir*, 2011, 27, 14570