

ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITA' DI BOLOGNA
CAMPUS DI CESENA
SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA BIOMEDICA

STUDIO DELL'INTERAZIONE TRA UN PLASMA JET
NANOPULSATO CON SUBSTRATI METALLICI,
DIELETTRICI E LIQUIDI

Elaborato in:

Ingegneria Clinica

Relatore

Prof. Claudio Lamberti

Presentata da

Luca Fontanili

Correlatore

Prof. Vittorio Colombo

Sessione II

Anno Accademico 2014/2015

Indice

Introduzione	3
Capitolo 1 - I plasmi	4
1.1 – Definizione di plasma.....	4
1.2 – Classificazioni dei tipi di plasma	5
1.3 – Plasma a pressione atmosferica	7
Capitolo 2 – Setup dell’esperimento	8
2.1 – Sorgenti plasma di tipo jet.....	8
2.1.1 – Sorgente <i>Plasma Jet</i> e suo principio di funzionamento	11
2.2 – Preparazione dei campioni	13
2.2.1 – Composizione dei substrati liquidi.....	15
2.3 – Tecniche di acquisizione utilizzate.....	17
2.3.1 – <i>Schlieren Imaging</i>	18
2.3.2 – OES (<i>Optical Emission Spettroscopy</i>)	19
Capitolo 3 – Descrizione dei dati ottenuti mediante le tecniche di acquisizione	21
3.1 – Valutazione delle variazioni di conducibilità indotte dal trattamento con <i>Plasma Jet</i> su substrati liquidi	21
3.2 – Analisi <i>Schlieren</i> del <i>Plasma Jet</i>	24
3.3 – Analisi OES del <i>Plasma Jet</i>	34
Capitolo 4 – Discussione dei risultati.....	41
4.1 – Osservazioni generali.....	41
4.1.1 – <i>Schlieren Imaging</i>	42
4.1.2 – <i>Optical Emission Spettroscopy</i>	45
Capitolo 5 - Conclusione	49
Bibliografia.....	51

Introduzione

Il plasma è denominato quarto stato della materia ed è generalmente definito come un gas ionizzato costituito da elettroni e ioni. In ambito industriale i plasmi hanno trovato impiego per diversi tipi di applicazione quali il trattamento di superfici, la degradazione e lo smaltimento di rifiuti, il taglio di materiali, primi fra tutti i metalli.

In particolare i plasmi atmosferici di non equilibrio, che possiedono la caratteristica di mantenere una temperatura macroscopica paragonabile a quella ambiente, sono studiati anche per applicazioni in campo biomedicale, oltre che in quello industriale. Da alcuni anni sono quindi oggetto di indagine per le caratteristiche di sterilizzazione di fluidi o solidi, per la coagulazione e il trattamento di lesioni e lacerazioni, per trattamenti su superfici quali la pelle, per il trattamento di cellule tumorali e staminali o per interfacce dispositivi biomedicali – corpo umano. Questo nuovo settore di ricerca, in grande sviluppo, viene comunemente definito *Plasma & Medicine*.

Poiché in ambito biomedicale, un trattamento plasma può interessare diverse tipologie di substrati biologici e materiali, è stato scelto come obiettivo della tesi la caratterizzazione di una sorgente di plasma di non equilibrio a pressione atmosferica, denominata *Plasma Jet*, posta ad interagire con substrati di diversa natura (metallico, dielettrico, liquido).

La sorgente utilizzata è in grado di produrre un plasma freddo e biocompatibile, generando diverse specie chimiche che garantiscono effetti molto interessanti (sterilizzazione, accelerazione della coagulazione sanguigna, cura di infezioni) per un utilizzo a contatto con il corpo umano o con componenti ingegneristiche che devono venire ad interagire con esso, quali *stent*, cateteri, bisturi.

La caratterizzazione è stata effettuata mediante l'ausilio di due tecniche diagnostiche: la *Schlieren Imaging*, che permette di studiare la fluidodinamica del gas, OES (*Optical Emission Spectroscopy*), che permette di analizzare la composizione chimica della piuma di plasma e di determinare le specie chimiche che si producono.

Questo elaborato si propone quindi di fornire una breve introduzione sul mondo dei plasmi e sulle loro caratteristiche, citando alcuni dei settori in cui viene utilizzato, industriali e biomedicali, con particolare attenzione per questi ultimi. Successivamente saranno riportati i setup utilizzati per le acquisizioni e una discussione sui risultati ottenuti dalle diverse tecniche diagnostiche utilizzate sul *Jet* durante i trattamenti. In ultimo sono poi riportate le conclusioni in modo da presentare le caratteristiche più importanti del comportamento della sorgente.

Capitolo 1 - I plasmi

1.1 – Definizione di plasma

Il plasma è un gas parzialmente ionizzato che costituisce il quarto stato della materia. Rappresenta più del 99% della materia visibile nell'universo.

Il plasma si può considerare come un sistema complessivamente neutro, costituito da ioni, elettroni e specie neutre che si trovano in stati sia eccitati che fondamentali. Risulta dunque elettricamente conduttivo.

Fornendo energia ad un gas inizialmente non ionizzato è possibile portarlo allo stato di plasma. L'energia necessaria per ottenere la ionizzazione del gas può essere somministrata sotto forma di calore o di potenziale elettrico. Ad esempio la sorgente plasma in esame in questa tesi, e presentata nei capitoli seguenti, permette la generazione del plasma mediante l'applicazione di un forte campo elettrico ad un flusso di gas (elio). Quando il potenziale elettrico fornito arriva a superare la tensione di *breakdown* ($V > V_{\text{breakdown}}$), che definisce il valore di tensione da superare in modo da portare il gas allo stato di plasma, si formano elettroni, con massa trascurabile, e ioni, specie molto più pesanti. Gli elettroni sono accelerati dal campo elettrico. A questo punto il sistema tende a termalizzarsi in quanto gli elettroni cedono la propria energia promuovendo altri processi di ionizzazione di molecole e atomi circostanti. Gli ioni si scaldano (acquisiscono dunque energia perché accelerati) e tendono a raggiungere la temperatura elettronica assestandosi in uno stato di equilibrio termico [1]. Per ottenere plasmi freddi occorre evitare che gli ioni aumentino la loro temperatura in modo da non raggiungere mai questo equilibrio e per questo motivo l'energia viene somministrata mediante generatori a pulsazione (picchi di tensione con pulsazioni predeterminate) ottenendo plasmi denominati appunto plasmi di non equilibrio termodinamico.

1.2 – Classificazioni dei tipi di plasma

I plasmi possono essere classificati in base alla loro T [eV] e densità elettronica, come riportato in Figura 1. Si può osservare che temperatura elettronica e densità degli elettroni, se messi in relazione, permettono di identificare plasmi con caratteristiche macroscopiche simili, quali la temperatura, il tipo di radiazione luminosa emessa, la composizione chimica.

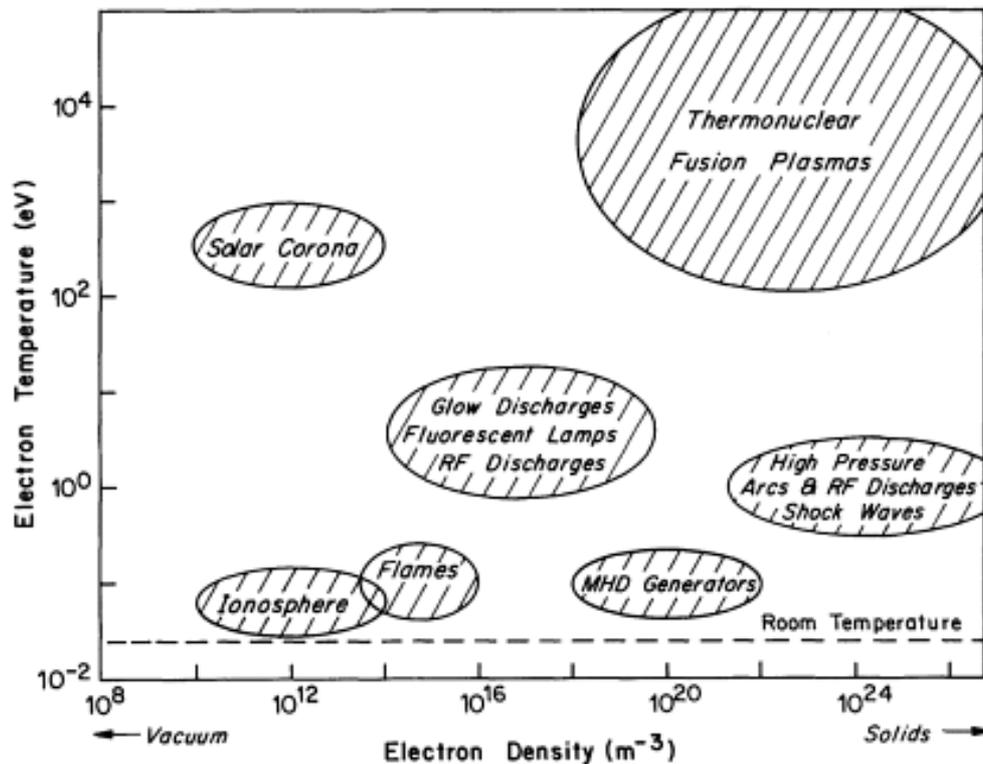


Figura 1 - Classificazione dei plasmi (temperatura elettronica sull'asse y, densità elettronica sull'asse x) [2].

Una classificazione spesso adottata è quella che suddivide i plasmi in due diverse categorie a seconda che le specie pesanti (ioni e neutri) e gli elettroni siano o meno in equilibrio termodinamico. Per equilibrio termodinamico nel campo dei plasmi si intende l'equilibrio tra le temperature delle particelle che costituiscono il plasma stesso.

I plasmi caldi sono anche definiti come plasmi in equilibrio termico locale, denominati LTE (*Local Thermodynamic Equilibrium plasmas*) mentre i plasmi freddi, plasmi di non-equilibrio dunque non-LTE (*Non-Local Thermodynamic Equilibrium plasmas*).

Nei plasmi non-LTE invece la temperatura degli elettroni (T_e) si mantiene considerevolmente maggiore di quella delle specie pesanti (T_h , intorno ai 300 K) garantendo uno stato di non equilibrio. Se la temperatura delle specie pesanti si innalza la differenza di temperatura presente tra T_e e T_h si

riduce portando il plasma in uno stato di equilibrio ed ottenendo quindi l'LTE. In Tabella 1 sono riportate alcune delle principali differenze tra le due tipologie di plasma.

	Plasmi LTE "Plasmi caldi"	Plasmi non - LTE "Plasmi freddi"
Proprietà	$T_e = T_h$ Grande densità elettronica: $10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$ Collisioni anelastiche tra elettroni e particelle pesanti creano le specie reattive mentre le collisioni elastiche scaldano le particelle pesanti (l'energia elettronica è quindi consumata)	$T_e \gg T_h$ Minore densità elettronica: $< 10^{19} \text{ m}^{-3}$ Collisioni anelastiche tra elettroni e particelle pesanti inducono la chimica del plasma. Le particelle pesanti sono leggermente scaldate da un'esigua quantità di collisioni elastiche (questa è la spiegazione del perché l'energia degli elettroni rimane così alta)
Esempi	<i>Arc plasma (core)</i> $T_h \approx 10,000 \text{ K}$	<i>Glow discharge</i> $T_h \approx 300 - 1000 \text{ K}$

Tabella 1 – Principali caratteristiche dei plasmi LTE e non-LTE [1].

1.3 – Plasma a pressione atmosferica

Dal grafico in Figura 2 si può ricavare la differenza tra le temperature degli elettroni e del gas all'interno di un plasma al variare della pressione, da frazioni di Pascal fino a 1000 kPa. La temperatura macroscopica è la media pesata sulla massa di T_h e T_e , ed è dunque prossima a quella delle particelle pesanti, data l'enorme differenza di massa rispetto a quella degli elettroni.

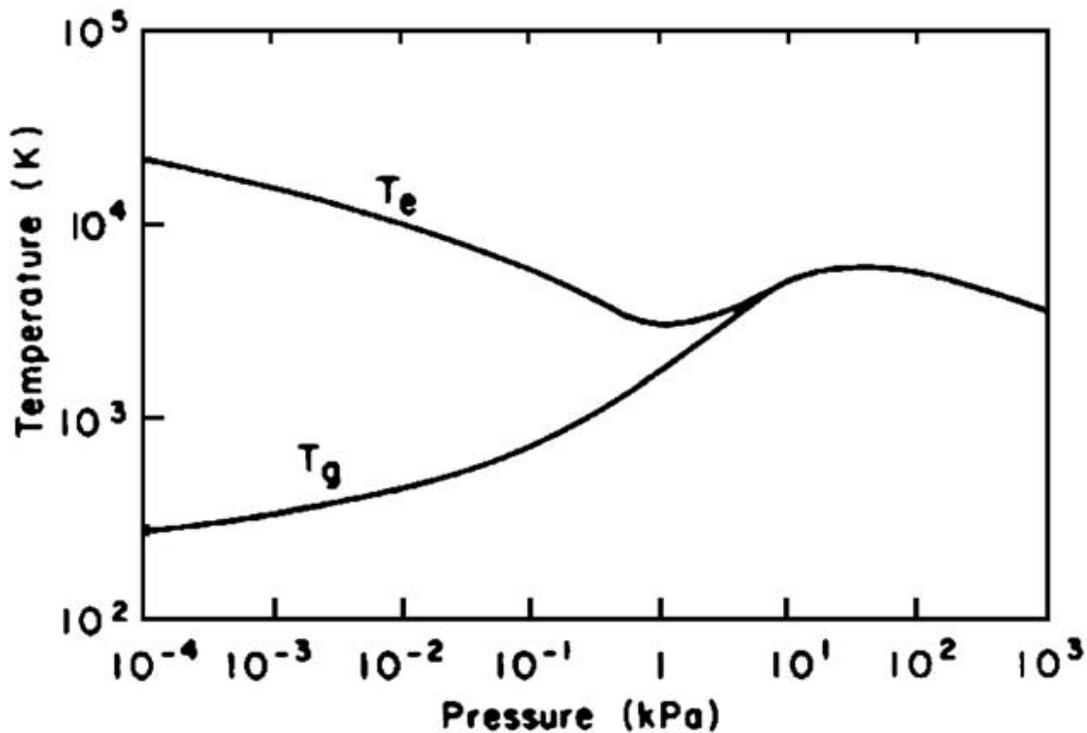


Figura 2 – Evoluzione della temperatura del plasma (elettroni e particelle pesanti) in relazione alla pressione in un arco a plasma con mercurio [1].

Nel caso considerato, i plasmi a bassa pressione, in particolare tra 10^{-4} e 10^{-2} kPa, rientrano nei non-LTE. La temperatura delle particelle pesanti è infatti molto più bassa di quella degli elettroni e le collisioni anelastiche tra questi due sono di tipo eccitativo o ionizzante, ma non innalzano la temperatura. L'aumento della pressione causa un aumento del numero degli urti tra le particelle, andando ad indurre sia modificazioni chimiche nel plasma (collisioni anelastiche) che innalzamenti di temperature (collisioni elastiche) [1]. Quindi la differenza tra T_e e T_h si riduce ed il plasma si avvicina ad essere LTE.

Un'alta densità di energia, che si può ottenere con un'alimentazione DC (*Direct Current*), induce la formazione di plasmi LTE, mentre con una densità di energia minore, prodotta da generatori pulsati, si avranno plasmi di non equilibrio [1].

I plasmi LTE e non-LTE hanno trovato applicazione in diverse tecnologie in campi industriali [1] e biomedicali [6].

Capitolo 2 – Setup dell'esperimento

In questo capitolo sarà approfondita la struttura della sorgente *Plasma Jet* e verranno esposti i meccanismi di funzionamento dei sistemi di diagnostica utilizzati durante gli esperimenti. Sarà inoltre riportata la preparazione dei substrati liquidi che saranno poi analizzati nel capitolo 3.

2.1 – Sorgenti plasma di tipo jet

Negli ultimi anni le sorgenti plasma di tipo *Jet* a pressione atmosferica (*Atmospheric Pressure Plasma Jets*, APPJs) hanno suscitato un grande interesse scaturito dall'ampia possibilità di utilizzo. Una delle ragioni del diffuso interesse dei APPJs è anche la loro grande versatilità, garantita dalla possibilità di sfruttare diverse combinazioni di parametri operativi elettrici (tensione, frequenza), di gas utilizzati e di architetture delle sorgenti di plasma [6].

APPJs sono anche ampiamente studiati per terapie mediche plasma-assistite [6].

Alcuni degli APPJs rilevanti per la loro architettura caratteristica o per la grande estensione dei campi di applicazione sono *plasma needle* (Figura 3) [1], *plasma pencil* (Figura 4) [8], *kINPen* (Figura 5) [9], *plasma jet array* o *Gatling jet* o sorgente multi-jet (Figura 6) [10] e in ultimo il *Plasma Jet* con uno strato di allumina porosa tra l'anodo e il catodo [1]. Alcuni dei dispositivi citati sono riportati nelle figure seguenti.

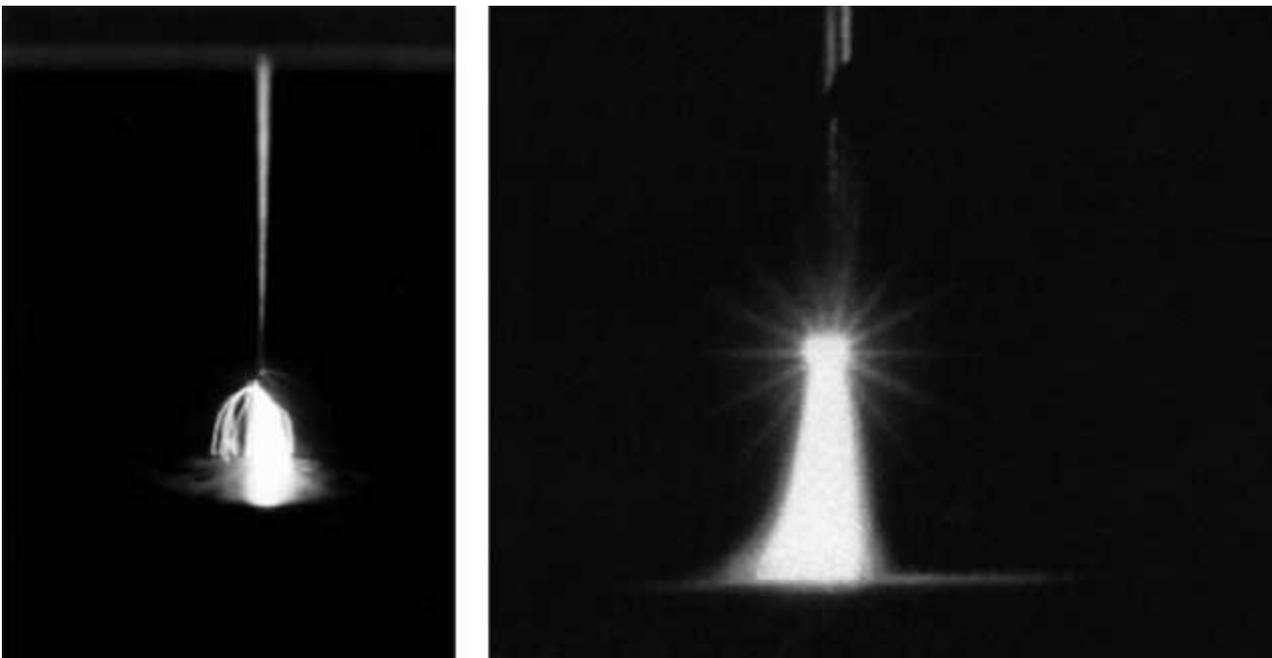


Figura 3 - *Hollow needle to plate discharge* (sinistra: positive needle, destra: negative needle) [1].

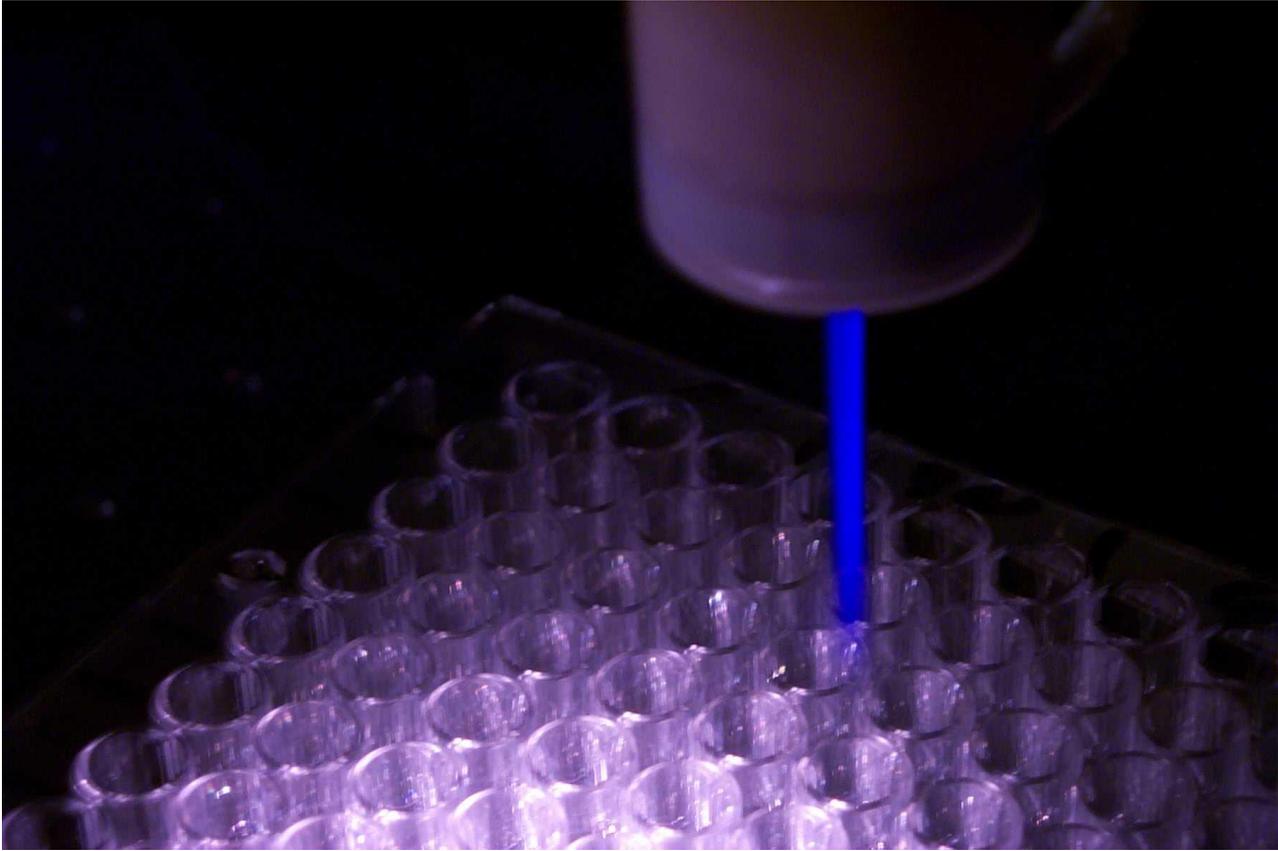


Figura 4 – *Plasma pencil* [8].



Figura 5 – *KINpen* [9].

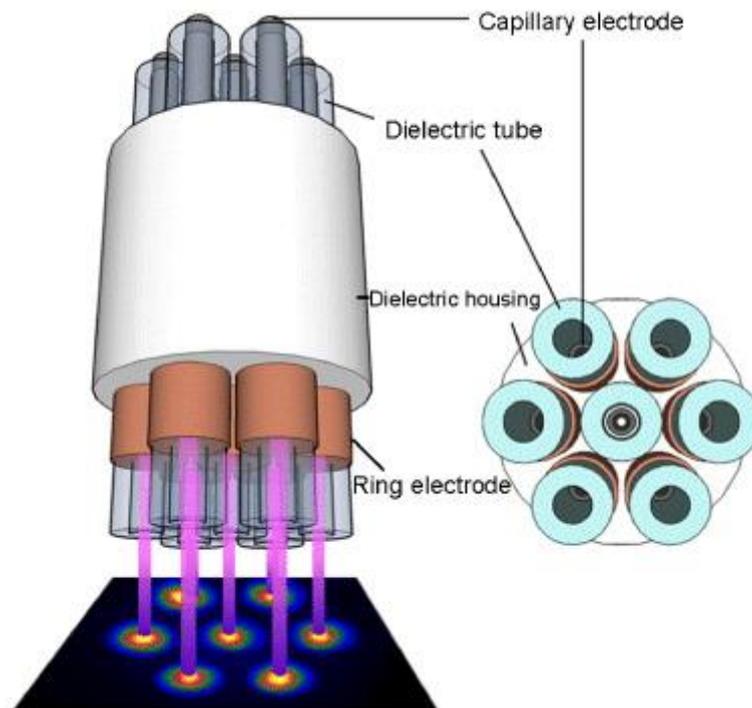


Figura 6 – Sorgente multi-*jet* [10].

Il *Plasma Jet* utilizzato per lo studio di caratterizzazione è composto da un solo elettrodo posto in alta tensione (*single electrode plasma jet*, SE plasma jet) alimentata da un generatore nanopulsato. Di seguito viene descritto il funzionamento.

2.1.1 – Sorgente *Plasma Jet* e suo principio di funzionamento

La sorgente plasma analizzata in questo elaborato produce un plasma non-LTE a pressione atmosferica. Viene alimentata con impulsi di tensione con tempo di salita nell'ordine dei nanosecondi e durata di alcune decine di nanosecondi. Una sezione tridimensionale della sorgente è mostrata in Figura 7a, mentre nella Figura 7b è possibile osservare un'immagine della sorgente in funzione. L'elettrodo è un *needle* metallico in acciaio inossidabile filiforme, lungo 19.5 mm con un diametro di 0.3 mm. L'elettrodo emerge da un capillare in quarzo (diametro esterno di 1 mm) di 3 mm. In questa sorgente un gas primario quale Ar, He o aria è introdotto per sostenere il plasma, mentre un secondo gas (O_2 , N_2 , gas in fase monomerica) può essere introdotto se richiesto per particolari applicazioni.

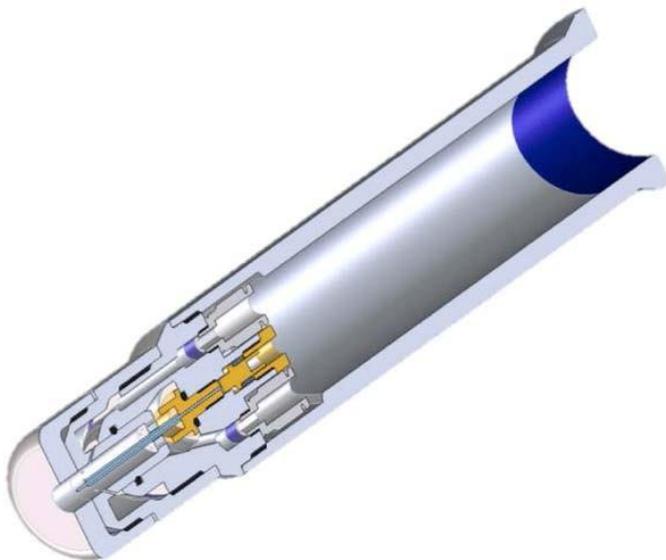


Figura 7a - Rappresentazione tridimensionale in sezione [11].

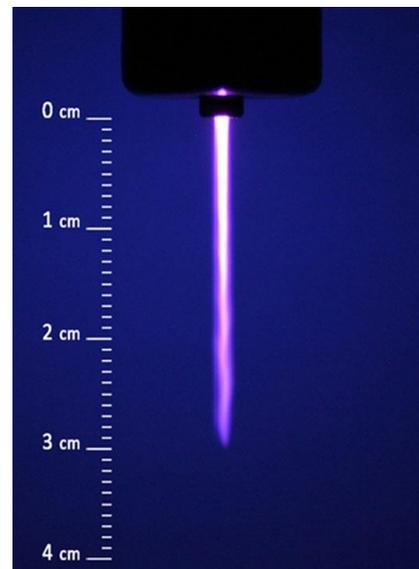


Figura 7b - SE plasma jet [12].

Il gas primario è immesso attraverso un diffusore con 12 canali (0.3mm di diametro) in modo da garantire un flusso laminare e uniforme lungo l'elettrodo e da sostenere la *plasma discharge*, mentre il gas secondario è introdotto nella regione di *discharge* a valle della punta dell'elettrodo lungo un *12-hole diffuser* (0.3mm di diametro) inclinato rispetto all'asse della sorgente di plasma. Esso viene espulso attraverso un foro di 1 mm di diametro.

In questa esperienza il gas che è stato utilizzato come primario è He mentre il gas secondario non è stato inserito. Come generatore di tensione per alimentare la sorgente è stato utilizzato un generatore

nanopulsato presente in commercio (FID GmbH—FPG 20–1NMK) capace di produrre impulsi ad alto voltaggio e velocità di salita del picco di alcuni kV per nanosecondo, con durata degli impulsi intorno ai 30 ns, tensione di picco (*peak voltage*, PV) di 7 – 20 kV ed energia per pulsazione di 50 mJ al massimo voltaggio con una impedenza di carico di 100-200 Ohm, con una frequenza massima di ripetizione degli impulsi (*pulse repetition frequency*, PRF) di 1000 Hz . Il generatore e la sorgente sopra citata sono già stati oggetto di studi in due articoli scientifici [11] [12].

In Figura 8 è possibile visionare una delle forme d'onda utilizzate per le esperienze.

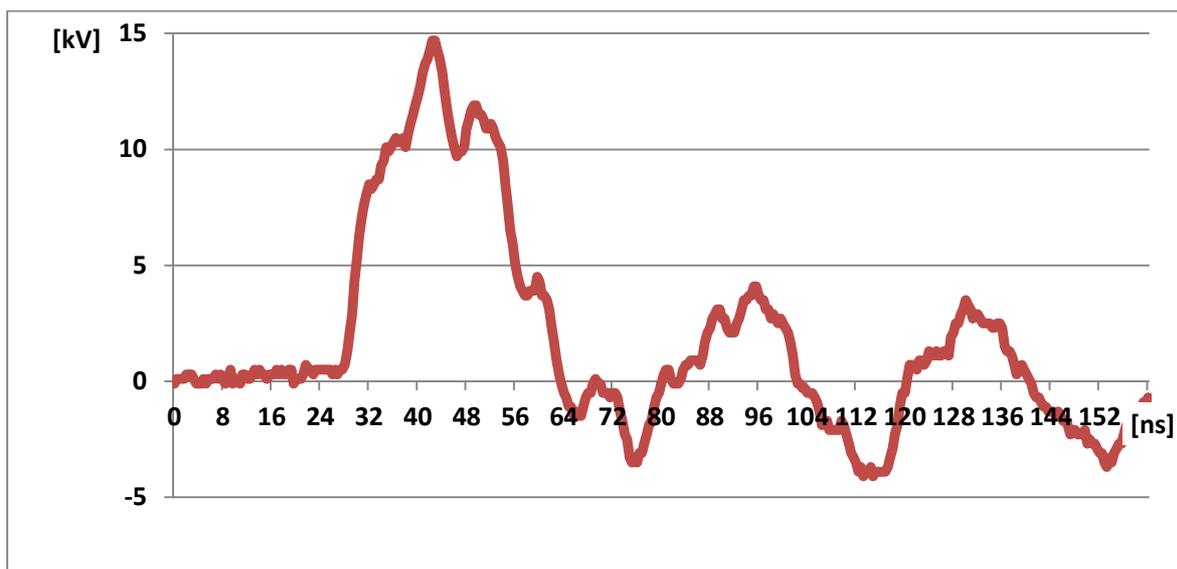


Figura 8 – Forma d'onda prodotta dal generatore, ampiezza 15 kV.

2.2 – Preparazione dei campioni

In questa tesi si è investigato come la sorgente *Plasma Jet* interagisce con substrati di diverso tipo. I risultati si rivelano interessanti per comprendere in modo approfondito sia l'influenza del substrato sulle specie reattive prodotte, che viceversa l'influenza del plasma sulle caratteristiche del substrato [12]. Il setup utilizzato per le acquisizioni è descritto in Figura 9.

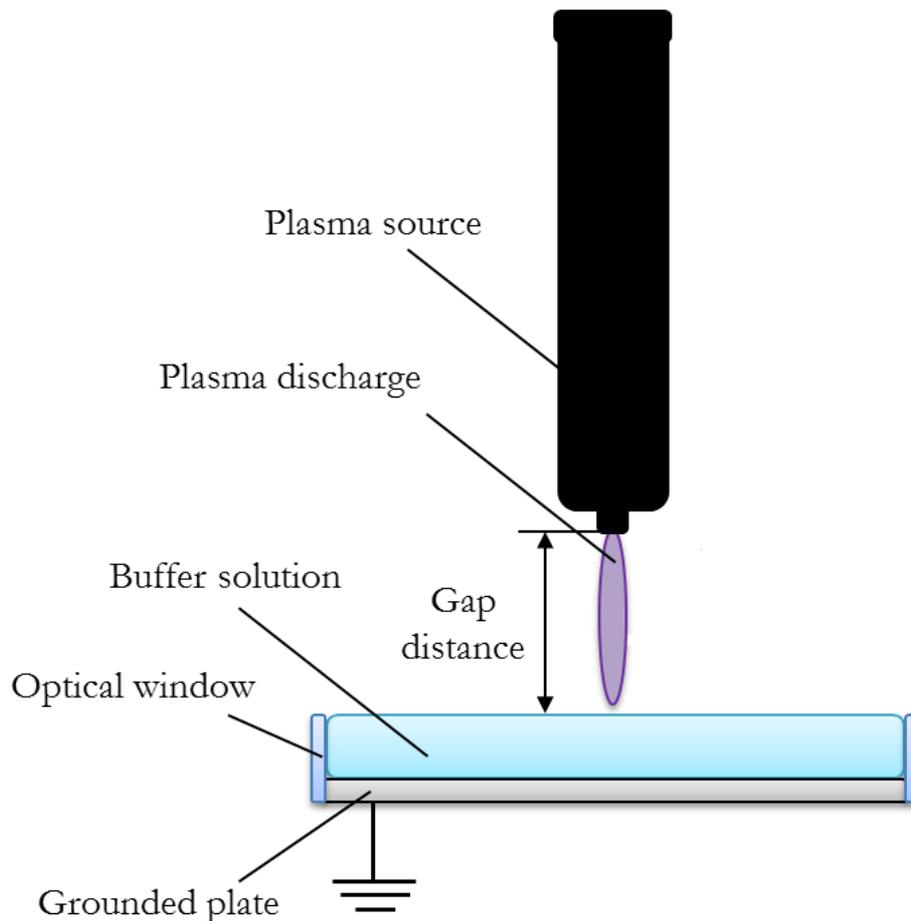


Figura 9 – Schema del setup sperimentale. Il dielettrico e il metallico all'occorrenza sostituiscono il *vessel* contenente la soluzione.

Come si può notare l'asse della sorgente è stato disposto in modo da risultare perpendicolare alla superficie dei substrati dielettrico, metallico ed al pelo libero della soluzione. La distanza dal substrato è stata variata per verificare i diversi comportamenti.

Nelle acquisizioni che sono descritte il plasma prodotto interagisce con una serie di target di 3 diversi tipi: un substrato dielettrico composto da una lastra di plexiglass di spessore intorno ai 6 mm, un substrato metallico di alluminio anodizzato di spessore 10 mm e quattro soluzioni tampone.

Il substrato dielettrico viene posto sopra un conduttore metallico in modo che si possa effettuare un

collegamento a terra, mentre il substrato metallico viene connesso direttamente a terra.

Le quattro soluzioni sono invece contenute in un *vessel* come quello riportato in Figura 9, con base composta da una lastra metallica, che costituisce l'elettrodo di terra, e 4 pareti composte in vetro. Il *vessel* può contenere 120 ml di soluzione, che rappresenta la quantità utilizzata in tutti e quattro i casi per effettuare le acquisizioni.

Nel prossimo paragrafo la composizione dei substrati di tipo liquido sarà meglio descritta.

2.2.1 – Composizione dei substrati liquidi

Lo scopo perseguito nella preparazione dei substrati liquidi è ottenere quattro soluzioni a conducibilità fissa e ampiamente diversa tra loro, che non cambi in seguito al trattamento con *Plasma Jet*.

Per ottenere le quattro soluzioni si è perciò deciso di utilizzare acqua distillata e diverse concentrazioni di un sale, HNa_2PO_4 , miscelati con una soluzione tampone fosfato. Le quattro conducibilità ottenute sono riportate in Tabella 2.

Soluzione	σ media [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Deviazione standard [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
A	1033.5	3.5
B	356.5	3.5
C	119.3	0.9
D	63.3	0.2

Tabella 2 – Misure della conducibilità dei campioni.

La misurazione è stata fatta prelevando 5 ml da ogni soluzione ed immergendovi poi un conduttimetro a elettrodi ricoperti in platino, distanti tra loro 1 cm. Lo strumento fornisce il valore della conducibilità della soluzione misurando la conduttanza, quindi l'inverso della resistenza, per centimetro della soluzione. Le misure sono state ripetute due volte per ogni soluzione, in modo da poter poi fare la media e ottenere un valore più preciso. E' stata inoltre calcolata la deviazione standard che identifica il *range* di variazione delle conducibilità, quindi l'errore accettato.

Al fine di valutare in modo più preciso la variazione della conducibilità in funzione della concentrazione di sale è stata preparata anche una soluzione a concentrazione doppia rispetto ad A. Nel Grafico 1 sono riportati i dati ottenuti.

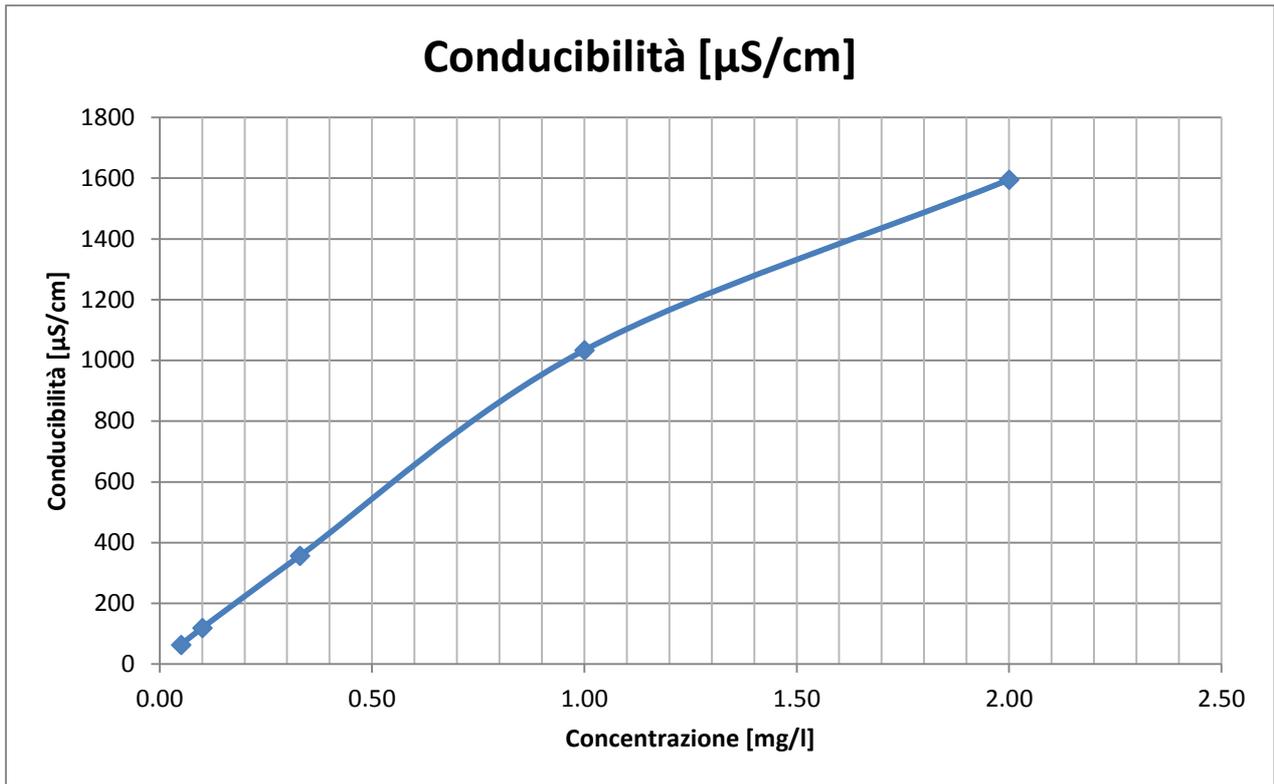


Grafico 1 – Conducibilità in funzione della concentrazione di HNa_2PO_4 .

2.3 – Tecniche di acquisizione utilizzate

Le tecniche di diagnostica utilizzate per le esperienze sono di due tipi. La prima denominata *Schlieren Imaging* si basa sul gradiente dell'angolo di rifrazione dei raggi luminosi, mentre la seconda, OES (*Optical Emission Spectroscopy*), si basa sull'emissione delle specie eccitate del plasma per acquisire gli spettri UV, VIS, NIR.

La tecnica di immagine *Schlieren* permette di visualizzare in tempo reale lo sviluppo e il movimento del flusso di gas durante la discesa dal *nozzle* fino all'espansione sulla superficie dopo l'impatto. La radiazione luminosa, quando attraversa un mezzo con densità diversa rispetto al mezzo precedente, subisce il fenomeno della rifrazione e viene deviata. L'angolo di rifrazione dipende dunque da tutti i parametri che variano la densità di un fluido, quali temperatura e pressione, ma anche dalla variazione di specie chimica. Una perturbazione di qualsiasi tipo di questi parametri provoca quindi una variazione dell'angolo di rifrazione cambiando la direzione dei raggi. Tramite un *knife edge* parte dei raggi deviati vengono bloccati e questo fenomeno provoca zone di luce e ombra sull'immagine captata dalla telecamera. La tecnica OES si basa invece sull'emissione di energia a cui gli atomi o molecole eccitati sono soggetti quando avviene il fenomeno della diseccitazione. Ogni molecola o atomo emette una radiazione, corrispondente alla perdita di energia, sotto forma di fotoni. Ogni fotone ha una propria e determinata lunghezza d'onda univocamente associabile alla specie chimica da cui proviene. La fibra ottica canalizza il fascio luminoso all'interno di un monocromatore. Esso scompone la luce in uno spettro che viene convertito dal sensore CCD o iCCD in un segnale digitale che il computer è in grado di leggere. Si può dunque raccogliere lo spettro di emissione del plasma ed in base alle lunghezze d'onda si può risalire alla composizione chimica dello stesso. L'intensità dei picchi associati alle lunghezze d'onda permette poi di fare valutazioni qualitative e quantitative degli elementi presenti.

2.3.1 – Schlieren Imaging

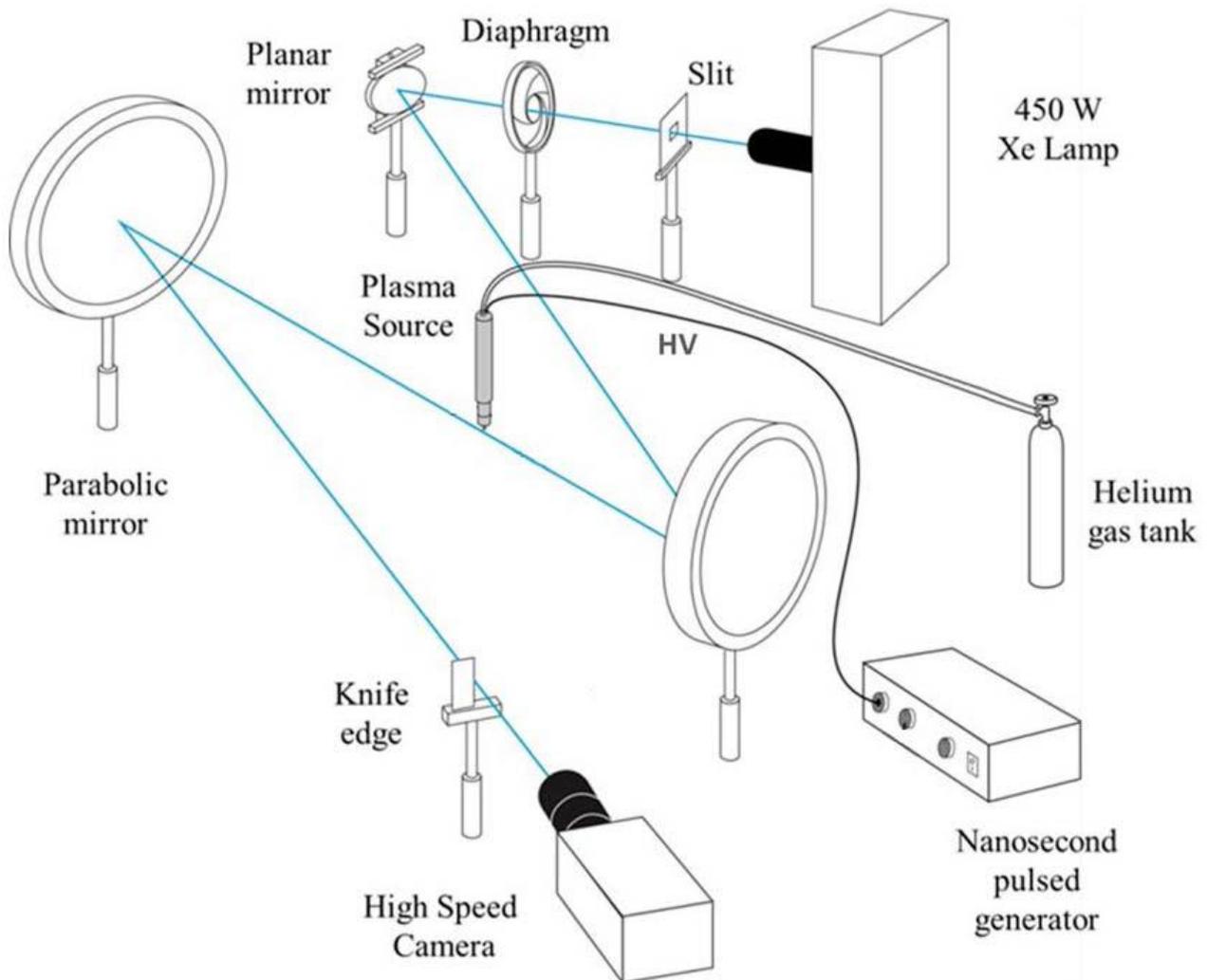


Figura 10 – Setup sperimentale in configurazione Z utilizzato per le acquisizioni *Schlieren* [12].

Il comportamento fluidodinamico del *Plasma Jet* è stato studiato attraverso l'utilizzo della tecnica *Schlieren Imaging* che permette la visualizzazione di gradienti dell'indice di rifrazione in mezzi trasparenti. Nei test svolti nell'ambito della tesi si è utilizzato un setup *Schlieren* in configurazione Z, schematicamente rappresentata in Figura 10 e presentata più nel dettaglio in lavori precedenti [12], composta da una lampada allo xenon con potenza 450 W (Newport-Oriel 66355 Simplicity Arc Source), una fenditura e un diaframma ad iride, due specchi parabolici con una lunghezza focale di 1 m, il *knife edge* posizionato verticalmente e una *High speed camera* che registra l'immagine con un'alta frequenza di frame per secondo.

Il *Plasma Jet* e l'eventuale substrato vengono posizionati tra i due specchi in modo che vengano attraversati da un fascio luminoso a raggi paralleli.

Per effettuare le acquisizioni si è deciso di adottare un *frame rate* della telecamera ad alta velocità di 8000 fps, con un tempo di acquisizione di 5 μ s.

2.3.2 – OES (*Optical Emission Spectroscopy*)

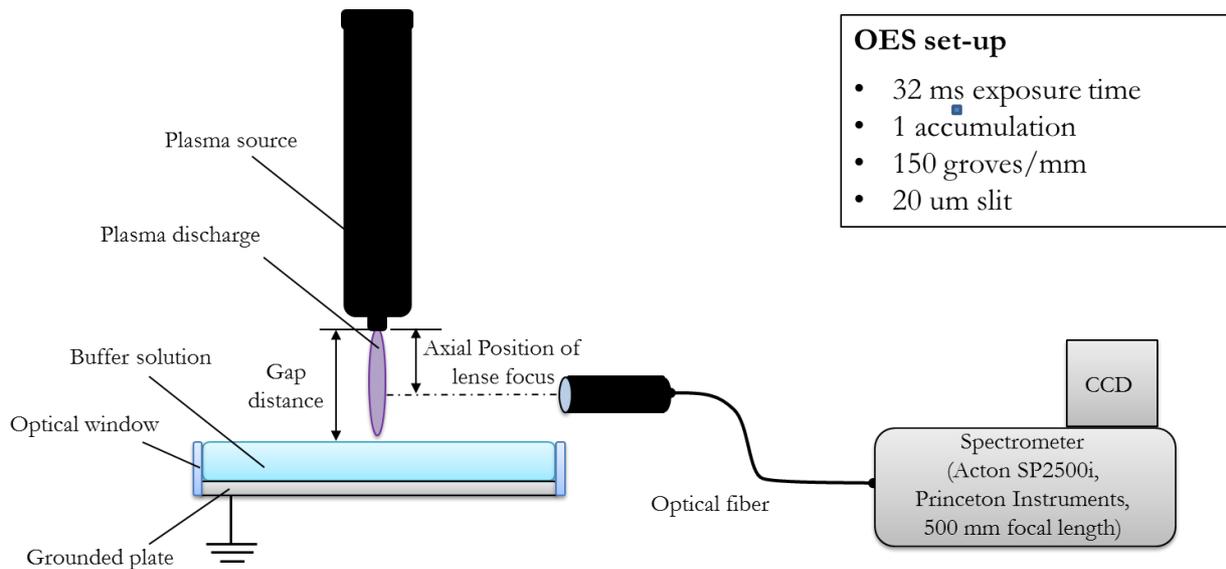


Figura 11 – Setup sperimentale utilizzato per le acquisizioni OES.

La tecnica OES è stata utilizzata per acquisire gli spettri ottici di emissione nel campo degli UV (*Ultra Violet*), VIS (*VISible*) e NIR (*Near Infrared Region*) mediante il setup schematicamente descritto in Figura 11 e già utilizzato in precedenza in altri lavori [11]. Per fare ciò è stata impiegata una iCCD camera (PIMAX3, Princeton Instruments, Figura 12) montata su uno spettrometro da 500 mm (Acton SP2500i, Princeton Instruments).



Figura 12 – iCCD camera, PIMAX3, Princeton Instruments.

Le misurazioni sono state effettuate mediante l'uso di una lente con lunghezza focale pari a 30 mm e una fenditura da 20 μm per acquisire lo spettro nella regione compresa tra l'uscita del plasma alla sorgente e il substrato con una risoluzione spaziale di 0.1 mm e una

risoluzione spettrale di 0,17 nm. Il tempo di esposizione è stato regolato a 32 ms con un'unica acquisizione da parte del sensore CCD.

Capitolo 3 – Descrizione dei dati ottenuti mediante le tecniche di acquisizione

3.1 – Valutazione delle variazioni di conducibilità indotte dal trattamento con *Plasma Jet* su substrati liquidi

La conducibilità del substrato influenza in modo importante le caratteristiche del plasma. Se si considera una possibile applicazione medica su tessuti viventi questo dato non è da sottovalutare. Sapendo che il plasma modifica il substrato nel tempo e che la conducibilità del substrato agisce sul plasma alterandolo a sua volta si è inserito all'interno della soluzione utilizzata per i test un tampone fosfato per impedire eventuali variazioni di caratteristiche interne.

Al fine di indagare possibili modificazioni indotte sul liquido a seguito di trattamenti con diverse durate temporali, sono state monitorate le conducibilità delle soluzioni con la più alta e la più bassa concentrazione di sale, precedentemente preparate. Nella seguente Tabella 3 sono riportate la metodologia di preparazione delle soluzioni e la loro conducibilità iniziale.

Soluzione	Metodologia di preparazione	Quantità tot. [ml]	Conducibilità [$\mu\text{S/cm}$]
A	10 ml di soluzione tampone fosfato miscelati a 20 mg di sale HNa_2PO_4 , a cui sono stati aggiunti 90 ml di acqua distillata	100	1033.5
D	0.6 ml di soluzione tampone fosfato miscelati ad 1.2 mg di sale HNa_2PO_4 , a cui sono aggiunti 119.4 ml di acqua distillata	120	63.3

Tabella 3 – Metodologia di preparazione delle soluzioni e loro conducibilità iniziale.

Questi due substrati rappresentano i casi limite delle soluzioni a conducibilità nota che sono state preparate e identificano quindi due estremi, uno a minore ($63.3 \mu\text{S/cm}$) e l'altro a maggiore ($1033.5 \mu\text{S/cm}$) conducibilità. Le soluzioni A e D sono state preparate in modo tale che avessero conducibilità prossime a quelle di alcuni fluidi comuni quali per esempio l'acqua di rubinetto (inferiore ai $1500 \mu\text{S/cm}$) o l'acqua distillata ($45\text{-}70 \mu\text{S/cm}$). Dunque dovrebbero essere rappresentativi del comportamento delle soluzioni a conducibilità corrispondente alle due prese in esame nel caso di un trattamento con *Plasma Jet*.

Il *Plasma Jet* durante i trattamenti è stato mantenuto a parametri elettrici costanti: $\text{PV} = 15 \text{ kV}$, $\text{PRF} = 125 \text{ Hz}$ mentre il flusso di gas He a 3 slpm . La distanza scelta tra *nozzle* e substrato è stata fissata a 10 mm , mentre i tempi di esposizione al plasma sono stati fissati a $10, 20, 30 \text{ minuti}$. La misurazione

è stata fatta prelevando 5 ml dalle soluzioni trattate e immergendovi poi un conduttimetro a elettrodi ricoperti in platino, distanti tra loro 1 cm. L'errore (rappresentato da ε) presente nelle tabelle è calcolato rispetto alla conducibilità (rappresentata da σ) media iniziale, cioè rappresenta la differenza rispetto al valore iniziale:

$$\varepsilon = \sigma_{\text{finale}} - \sigma_{\text{iniziale}}$$

In Tabella 4 sono invece riportati i risultati corrispondenti ai trattamenti effettuati sulla soluzione A.

Soluzione	τ tratt.	σ Pre [$\mu\text{S/cm}$]	σ Post [$\mu\text{S/cm}$]	ε [$\mu\text{S/cm}$]
A	10 min	1033.5	1018	15.5
	20 min		1017	16.5
	30 min		1019	14.5
	40 min		1032	1.5

Tabella 4 – Misure della conducibilità della soluzione A in seguito al trattamento con *Plasma Jet* per diversi tempi di esposizione. In colonna σ Pre è riportata la conducibilità misurata prima del trattamento, mentre nella σ Post sono riportate quelle misurate in seguito ai trattamenti.

In Tabella 5 sono riportati i risultati del trattamento al plasma sulla soluzione D.

Soluzione	τ tratt.	σ Pre [$\mu\text{S/cm}$]	σ Post [$\mu\text{S/cm}$]	ε [$\mu\text{S/cm}$]
D	10 min	63.3	63.3	0
	20 min		64.4	1.1
	30 min		64.9	1.6

Tabella 5 – Misure della conducibilità della soluzione D in seguito al trattamento con *Plasma Jet* per diversi tempi di esposizione. In colonna σ Pre è riportata la conducibilità misurata prima del trattamento, mentre nella σ Post sono riportate quelle misurate in seguito ai trattamenti.

Nei grafici inseriti successivamente possiamo notare gli andamenti della conducibilità in funzione del tempo di trattamento.

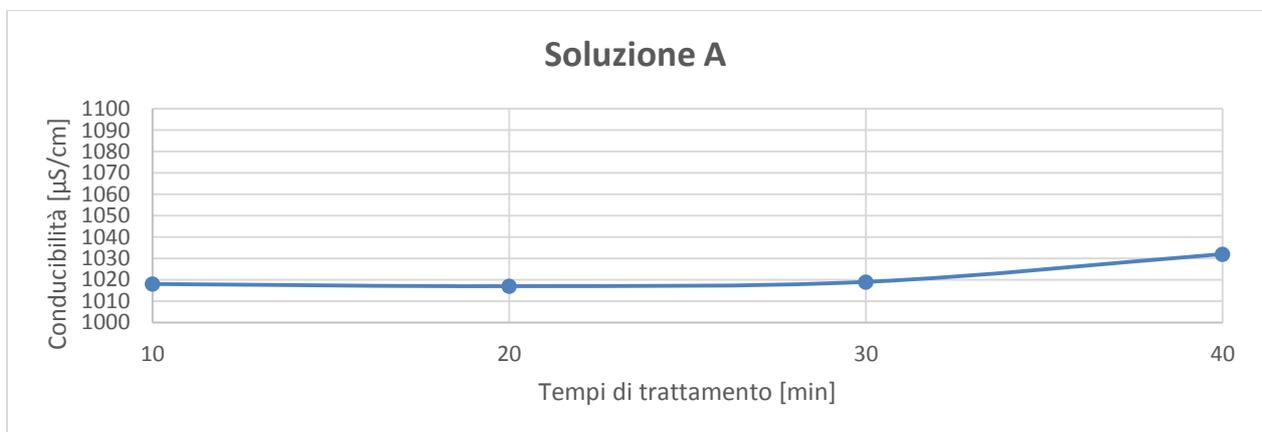


Grafico 2 – Evoluzione della conducibilità della soluzione A in funzione dei tempi di trattamento.

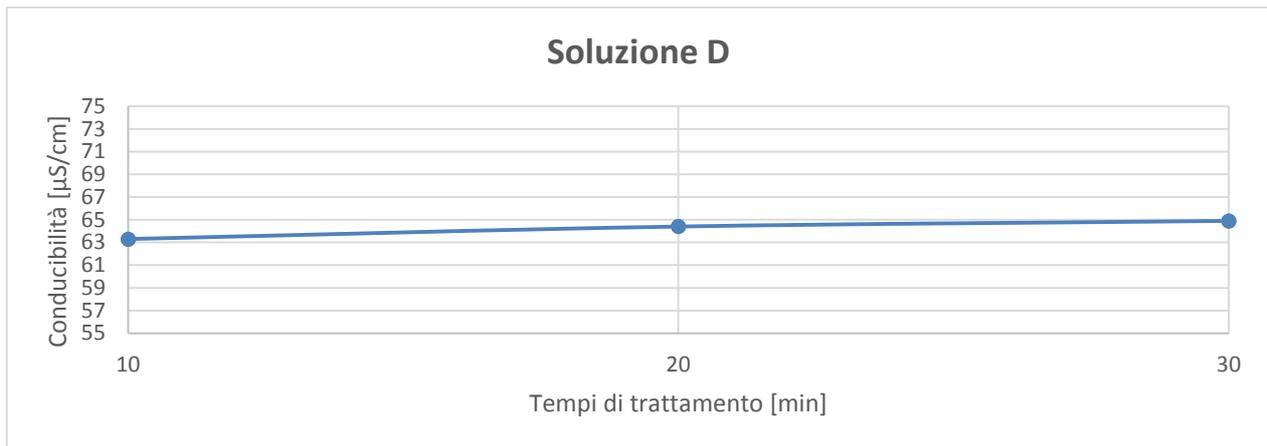


Grafico 3 – Evoluzione della conducibilità della soluzione D in funzione dei tempi di trattamento.

Dai grafici non si nota nessuna significativa differenza tra la conducibilità iniziale e quelle misurate in seguito ai trattamenti. L'innalzamento della conducibilità, rapportato al valore totale, risulta essere non rilevante in tutti e due i casi. E' importante notare che i tempi di trattamento necessari per le acquisizioni OES e *Schlieren* sono nell'ordine di pochi minuti. E' dunque possibile considerare che la conducibilità delle soluzioni rimanga costante durante le prove effettuate mediante il *Plasma Jet*. Dai dati rilevati si evince che l'esposizione al plasma non va quindi a modificare la conducibilità della soluzione tamponata usata durante i test. Tuttavia non si può però escludere che si siano formate specie reattive in fase liquida a seguito dell'esposizione del substrato liquido al plasma. Ciò risulta infatti probabile ipotizzabile, in quanto è stato verificato che trattamenti plasma, quale quello con sorgente *DBD water* come riportato in letteratura [13], vadano ad influire sulla composizione chimica del liquido e ne modifichino le caratteristiche interne.

Le esperienze descritte nella tesi avevano come obiettivo l'analisi e la diagnostica del comportamento del *Plasma Jet* che va ad interagire con un substrato liquido. Per perseguire questo obiettivo risultava fondamentale che il plasma mantenesse inalterate le sue caratteristiche e dunque che le proprietà elettriche della soluzione non si modificassero durante le acquisizioni. Infatti se la soluzione avesse mutato nel tempo i suoi parametri di conducibilità allora anche il plasma ne avrebbe risentito rendendo impossibile realizzare esperimenti ripetibili. Le analisi presentate in questo paragrafo hanno dimostrato come l'utilizzo di una soluzione tamponata possa rendere possibile la realizzazione di un sistema sorgente-soluzione liquida relativamente stabile nel tempo. A seguito di queste verifiche si è quindi proceduto alle analisi *Schlieren* e OES adoperando le soluzioni tamponate come substrato.

3.2 – Analisi *Schlieren* del *Plasma Jet*

Di seguito sono riportate le acquisizioni fatte con tecnica *Schlieren Imaging* sia per il caso in *freeflow* che per quanto riguarda i casi con i vari substrati. Per ogni caso sono anche riportate le condizioni operative mantenute durante le acquisizioni, quali il gap *Plasma Jet*-substrato e i parametri elettrici del generatore. Tramite questo tipo di analisi è possibile indagare il comportamento e lo sviluppo del flusso di gas a seguito dell'evento di scarica. Le condizioni operative sono riportate in seguito nei vari paragrafi.

Di seguito viene inserito un elenco dei casi studiati:

Freeflow

In questo caso il plasma è lasciato libero di fluire in aria in modo da indagare il suo comportamento senza influenze da parte dei substrati.

Dielettrico

Qui viene posto un substrato dielettrico (una lastra di policarbonato, la cui conducibilità è molto bassa, idealmente nulla) al di sotto del *Plasma Jet*, mantenendo un gap costante a 10 mm fra l'ugello della sorgente e la superficie del dielettrico e condizioni elettriche di funzionamento fisse a $PV = 15$ kV, $PRF = 125$ Hz e He a 3 slpm.

Metallico

Il substrato in questo caso è un metallo (una lastra di alluminio, la cui conducibilità si può idealmente considerare infinita) e di nuovo il gap è costante a 10 mm così come le condizioni elettriche e il flusso di gas, costanti a $PV = 15$ kV, $PRF = 125$ Hz, He 3 slpm.

Liquido a gap costante

In questo caso viene utilizzata come target la soluzione a conducibilità intermedia ($\sim 114 \mu S/cm$) e sono di nuovo mantenuti costanti gap, a 10 mm, $PV = 15$ kV, $PRF = 125$ Hz, He a 3 slpm.

Liquido a gap variabile

La soluzione funge da substrato ($\sim 114 \mu S/cm$) e i parametri elettrici e del gas sono costanti come nelle situazioni precedenti: $PV = 15$ kV, $PRF = 125$ Hz, He a 3 slpm. In questo caso il gap è stato variato e si sono investigate condizioni pari a 5, 10, 15, 20 mm.

Di seguito sono riportate le acquisizioni *Schlieren* per ogni caso sopra elencato.

Freeflow

Durante le acquisizioni riportate in Figura 13 non è presente alcun tipo di substrato al di sotto del *Plasma Jet*. E' quindi possibile osservare lo sviluppo del gas e la sua propagazione in aria. In Figura 13 ogni frame corrisponde ad un'immagine acquisita con tempo di esposizione pari a $5 \mu\text{s}$, il cui inizio è indicato dall'istante riportato in basso nel frame. Quest'ultimo rappresenta l'intervallo di tempo trascorso dalla generazione del plasma all'acquisizione del fotogramma.

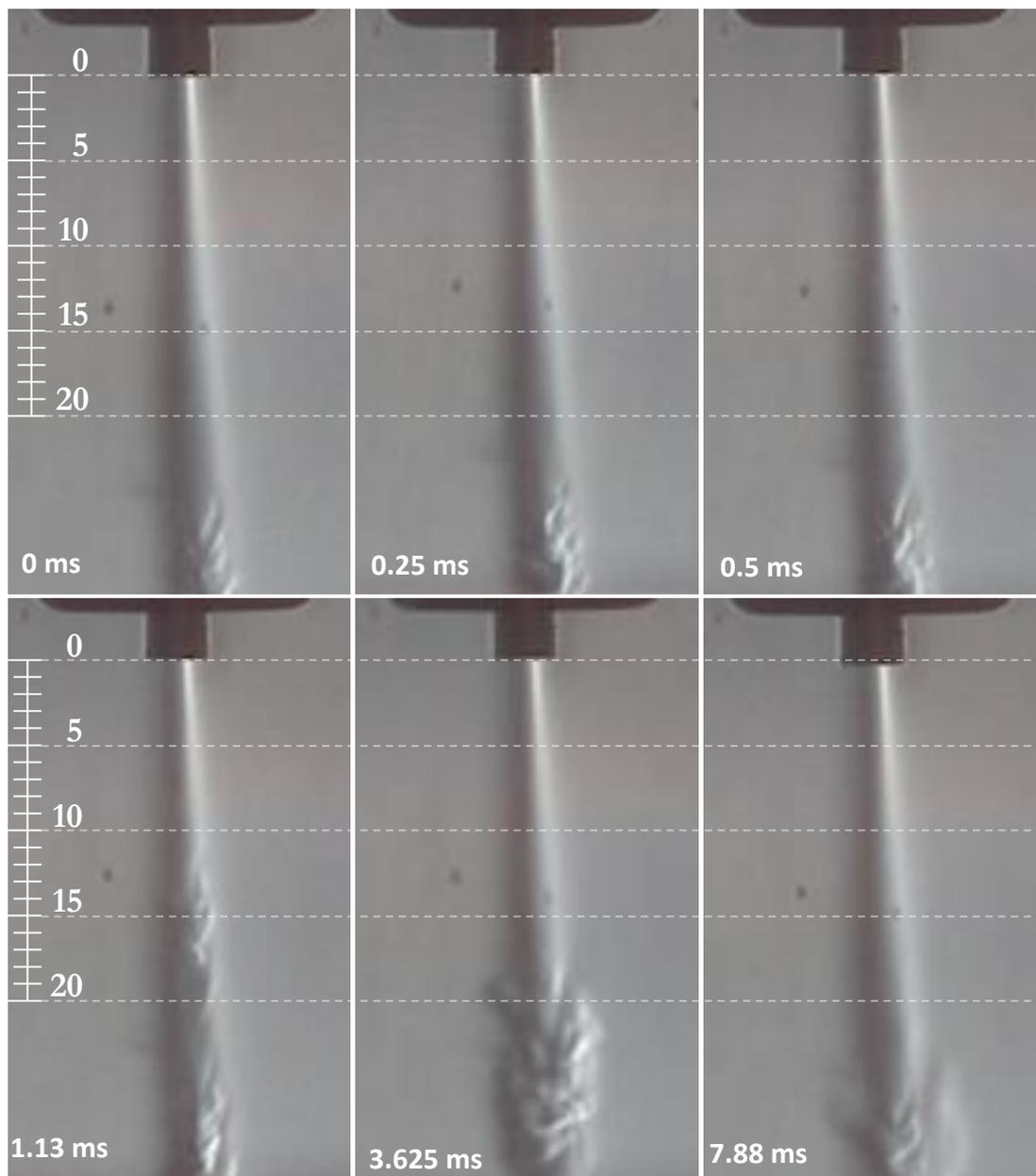


Figura 13 – Sviluppo del flusso nel caso *freeflow* con He a 3 slpm. Sulle figure sono riportati i vari istanti di inizio dell'acquisizione (definiti come gli intervalli di tempo trascorsi dalla generazione del plasma).

Al frame 0 ms è presente tutto l'evento di scarica, in cui si ha la generazione di plasma, della durata complessiva di poche centinaia di ns. Ciò che si evidenzia è un flusso con uno sviluppo principalmente laminare. La turbolenza presente nell'ultimo tratto è causata dalla perdita di velocità del flusso e dal mescolamento con l'aria circostante.

Successivamente si nota, dopo molti μ s dalla generazione del plasma, la propagazione della turbolenza che avviene solo dopo la fine della generazione del plasma. E' interessante valutare che le variazioni fluidodinamiche del flusso avvengono appunto a plasma spento. A 1.13 ms si può osservare la propagazione del fronte turbolento dopo l'impulso di tensione.

Nel frame finale, all'istante 7.88 ms, è possibile osservare che a seguito del passaggio del fronte turbolento la situazione risulta essere corrispondente a quella presentata nel frame iniziale a 0 ms. Il nuovo evento di scarica quindi incontrerà un regime di flusso essenzialmente inalterato identico a quanto visto dalla scarica precedente.

Substrato dielettrico

In Figura 14 è riportata l'evoluzione temporale del flusso del gas nel caso di substrato dielettrico.

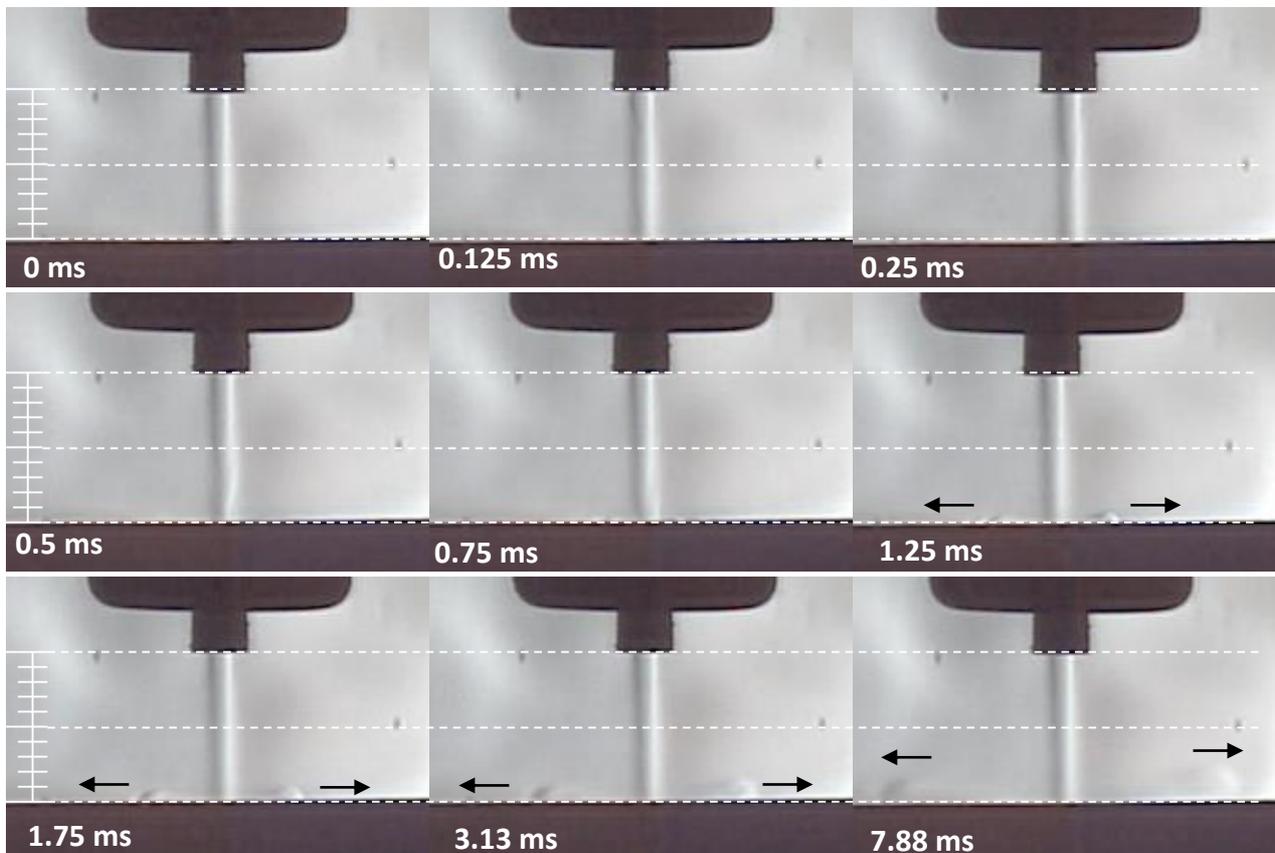


Figura 14 – Sviluppo del flusso nel caso di substrato dielettrico con He a 3 slpm. Sulle figure sono riportati i vari istanti di inizio dell'acquisizione (definiti come gli intervalli di tempo trascorsi dalla generazione del plasma).

In questa configurazione è evidente come il flusso risulti prevalentemente laminare nella discesa, tanto da rendere difficoltosa l'individuazione di un fronte turbolento. Inoltre durante l'impatto con il substrato la propagazione si mantiene radiale sulla superficie del dielettrico.

Substrato metallico

In Figura 15 è riportata l'evoluzione temporale del flusso del gas nel caso di substrato metallico.

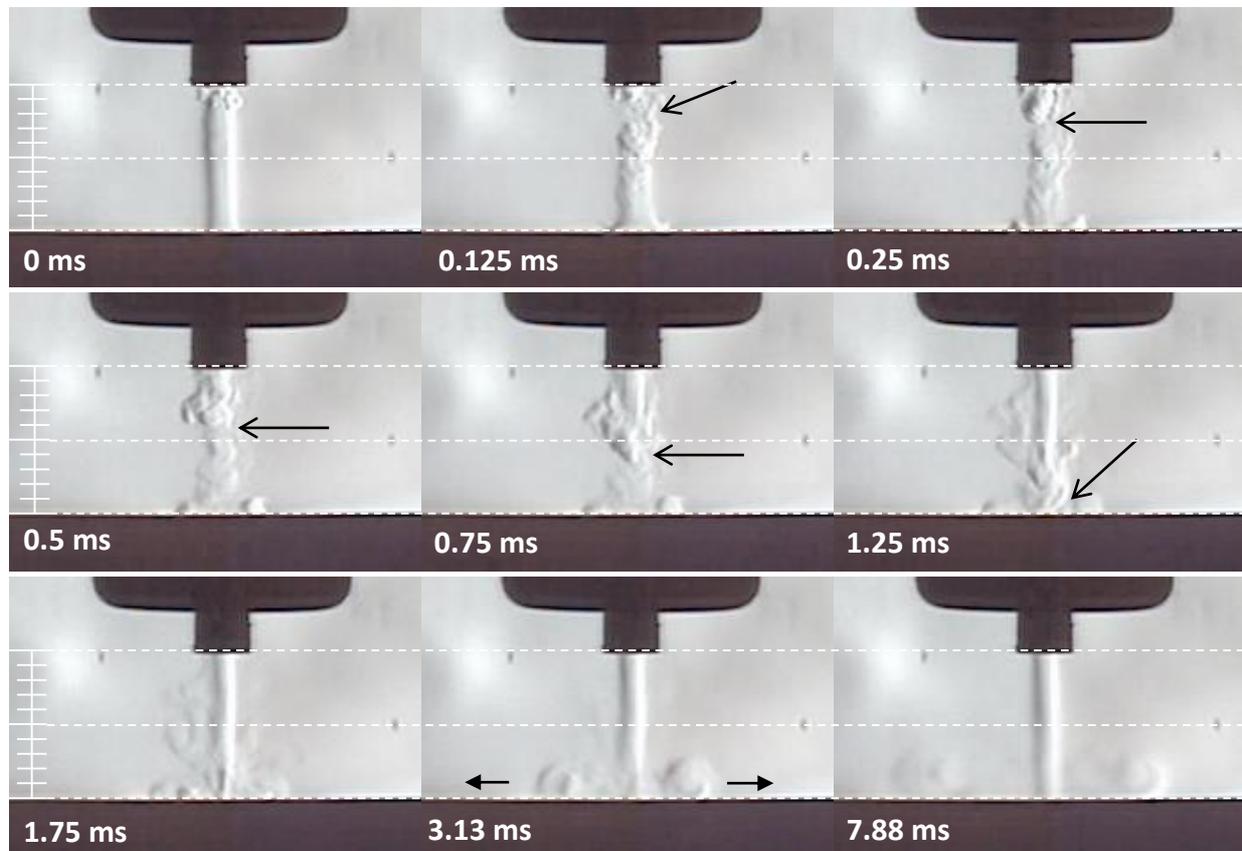


Figura 15 – Sviluppo del flusso nel caso di substrato metallico con He a 3 slpm. Sulle figure sono riportati i vari istanti di inizio dell'acquisizione (definiti come gli intervalli di tempo trascorsi dalla generazione del plasma).

Si nota in modo evidente la propagazione del fronte turbolento durante la discesa. In particolare a 0.125 ms è possibile osservare il fronte turbolento del flusso di gas.

Dal frame 1.25 ms in poi si notano evidenti turbolenze, successive all'impatto del fronte turbolento con la superficie del substrato, che si espandono in modo radiale, non presenti in modo così marcato nel caso del substrato dielettrico. E' quindi possibile dedurre che il metallo fornisce una minore resistenza al passaggio della scarica ionizzante riducendo la conducibilità del tratto *nozzle*-lastra di alluminio sottostante il substrato.

Tutto ciò è evidente confrontando le propagazioni sulla superficie, come mostrato in Figura 16a e 16b.

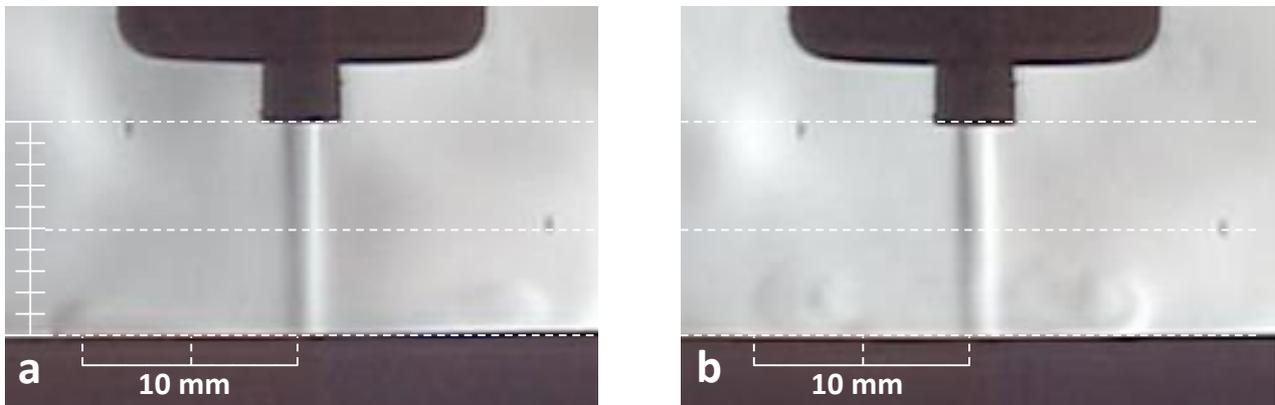


Figura 16 – Evoluzione del flusso nel caso di substrato dielettrico (a) e substrato metallico (b) posto al di sotto del *Plasma Jet* all'istante 7.88 ms.

Lo sviluppo della turbolenza sulla superficie dopo l'impatto del fronte è maggiormente analizzabile in queste immagini. Il flusso si espande infatti fino a 12-13 mm nel caso del dielettrico (Figura 16a), mentre per il metallico l'espansione raggiunge solo i 10 mm (Figura 16b).

Substrato liquido

L'analisi del substrato liquido è stata compiuta dapprima mantenendo un gap fisso. In seguito sono stati mantenuti costanti i parametri elettrici ed è stato modificato il gap presente tra il *nozzle* e la superficie della soluzione. Il substrato utilizzato per tutte le acquisizioni presentava una conducibilità pari a $\sim 114 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Durante la prima esperienza il gap è stato fissato a 10 mm, mentre i parametri elettrici sono stati fissati a 15 kV e 125 Hz. Il flusso di He nel *Plasma Jet* è stato portato a 3 slpm.

In Figura 17 è mostrata l'evoluzione temporale del flusso dall'uscita del *nozzle* fino alla propagazione sulla superficie della soluzione.

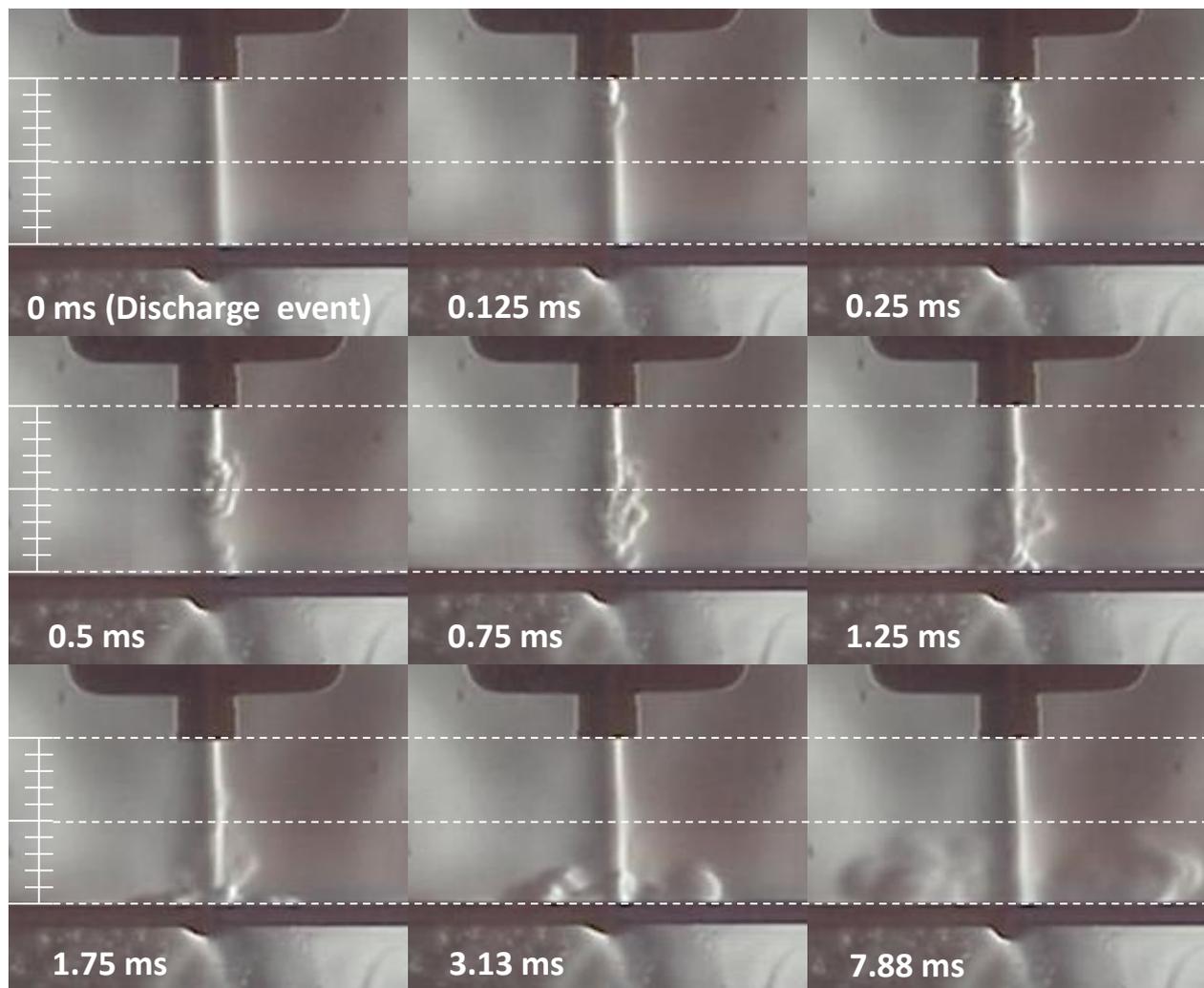


Figura 17 – Sviluppo del flusso nel caso di substrato liquido con He a 3 slpm. Sulle figure sono riportati i vari istanti di inizio dell'acquisizione (definiti come gli intervalli di tempo trascorsi dalla generazione del plasma).

Non è evidente nessuna generazione di turbolenza durante il fenomeno di scarica. Il fronte turbolento si mostra alcuni microsecondi dopo, ben distinguibile nelle prime fasi della discesa. All'istante 1.25

ms si nota il momento dell'impatto del fronte turbolento con la superficie della soluzione e successivamente lo sviluppo orizzontale del flusso. In questa fase si può osservare un'ampia zona di espansione, anche verticale, del gas.

Nella seconda acquisizione è stato variato il gap, mantenendo costanti i parametri elettrici e del gas: 15 kV e 125 Hz, flusso di elio 3 slpm.

Sono state scelte quattro diverse distanze: 5, 10, 15, 20 mm dal *nozzle* in modo da andare ad indagare i vari comportamenti e capire che importanza ha questo dato sullo sviluppo e la produzione del plasma e sulla sua composizione (come sarà possibile notare durante l'analisi OES).

In Figura 18 si possono confrontare le diverse distanze indagate.

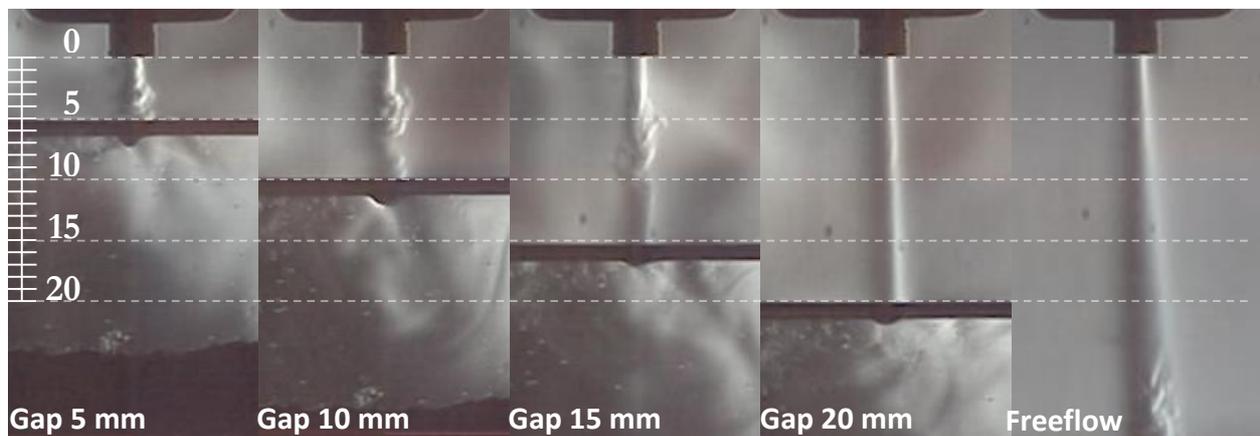


Figura 18 – Confronto tra le diverse distanze tra *nozzle* e superficie della soluzione. Tutti i frame corrispondono all'istante di acquisizione 0.5 ms.

I diversi frame sono tutti corrispondenti al medesimo istante di acquisizione: 0.5 ms. Si nota chiaramente la turbolenza al *nozzle* per il caso di 5, 10, e 15 mm di gap.

In Figura 19 sono riportati in modo più chiaro i frame associati a gap 20 mm e *freeflow*.

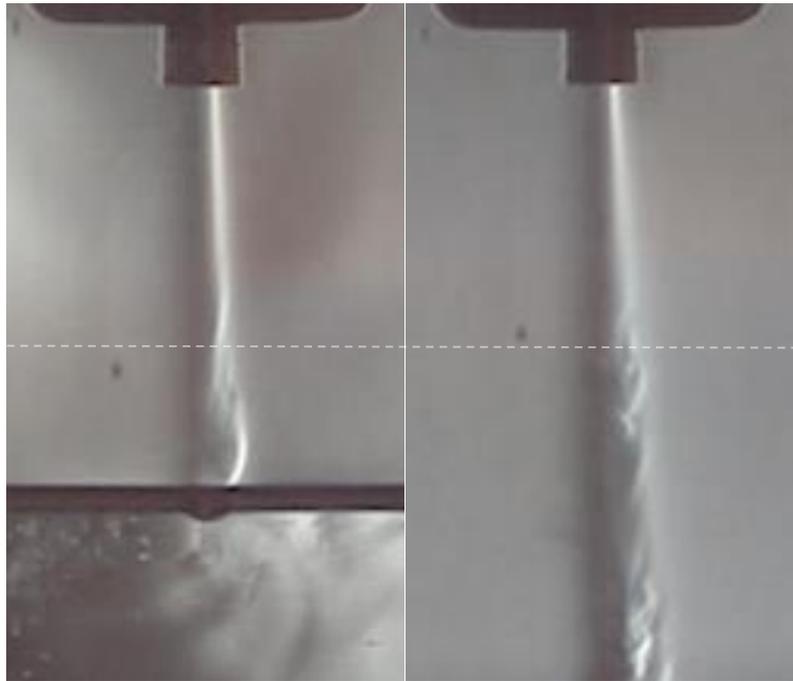


Figura 19 – Confronto tra il caso a gap 20 mm e *freeflow*, in cui la linea tratteggiata bianca mostra il passaggio dal regime laminare a turbolento a circa 12 – 13 mm di distanza dal *nozzle*, in tutti e due i casi (istante 1.13 ms).

Nei casi a gap 20 mm e *freeflow* si può notare che a una distanza compresa tra i 12 – 13 mm (come indicato dalla linea tratteggiata bianca in Figura 19, all'istante 1.13 ms) avviene la transizione da zona lineare a turbolenza.

Per tutti i casi considerati si nota che la velocità di propagazione è simile e confrontabile. Risulta inoltre essere paragonabile alla velocità del gas [12].

Durante le esperienze sul substrato liquido si è notato che la conca prodotta dal flusso di gas che preme sulla superficie si modifica in termini di altezza in seguito all'evento di scarica e alla successiva variazione di pressione lungo in percorso del gas.

In Figura 20 è possibile osservare il confronto tra gli istanti 0 ms e 2.125 ms.

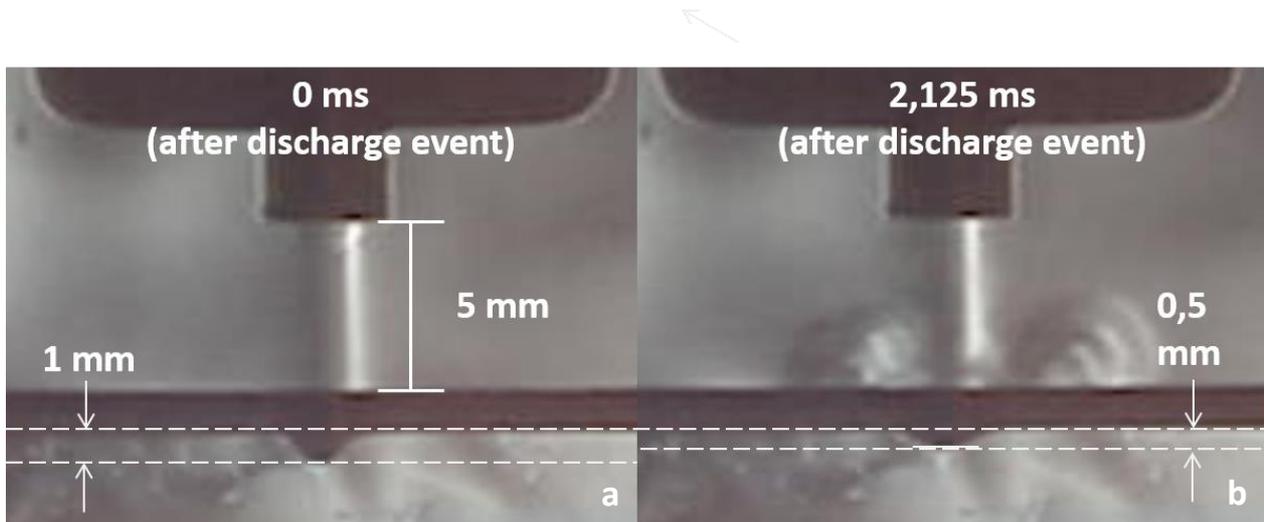


Figura 20 – Variazione della profondità della conca subito dopo l'evento di scarica (a) e dopo 2,125 ms (b).

Si nota la variazione dell'altezza della conca in particolare nel caso di gap 5 mm. La conca presenta la profondità massima nella Figura 20a, nell'istante di scarica, mentre riduce al minimo la sua profondità all'istante 2.125 ms, in Figura 20b. Si può osservare che la profondità diminuisce della metà.

3.3 – Analisi OES del *Plasma Jet*

Di seguito sono inseriti gli spettri ottenuti mediante tecnica OES sia per il caso di *freeflow* che per il substrato liquido ($\sim 114 \mu\text{S}/\text{cm}$). Per ogni caso sono riportate le condizioni operative sfruttate per le acquisizioni. I singoli spettri sono sovrapposti in modo da confrontare direttamente la qualità e le intensità dei picchi delle specie che si sono prodotte. I singoli spettri forniscono solo un'indicazione qualitativa del tipo di particelle presenti all'interno del plasma e generate dall'interazione con la soluzione.

Il campo di lunghezze d'onda indagate si estende tra 250 e 850 nm.

Freeflow

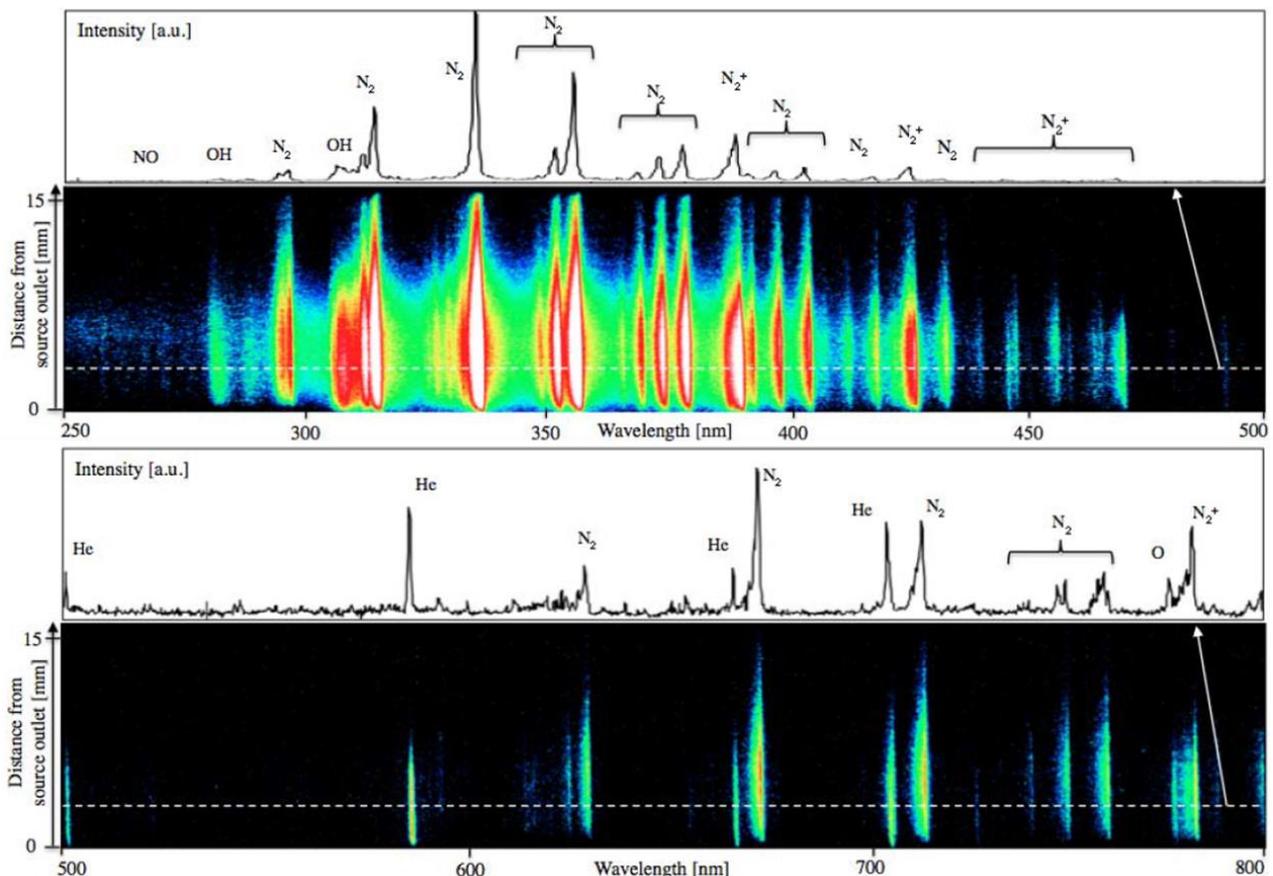


Figura 21 – Spettro ottico di emissione in UV, VIS (sopra) e VIS, NIR (sotto) del plasma jet in caso *freeflow* in relazione alla lunghezza d'onda e alla distanza dal *nozzle*. Il PV è settato su 20 kV, la frequenza su 125 Hz ed il *flow rate* dell'He su 3 slpm [11].

In Figura 21 è possibile osservare un'analisi OES del *Plasma Jet* in *freeflow*, osservata in un precedente studio [11]. La sorgente durante le acquisizioni aveva queste condizioni operative: PV = 20 kV, PRF = 125 Hz ed He = 3 slpm. È possibile notare come lo spettro risulti più intenso nella regione UV (Ultra Violet), VIS, dove tra lunghezze d'onda comprese tra 280 e 450 nm è possibile

osservare picchi corrispondenti a N_2 . L' N_2^+ è invece evidenziato a 391, 427 e 470 nm. Si nota inoltre la presenza di OH localizzati in particolare a 307 nm e di radicali NO tra 250 e 280 nm.

Nella regione VIS, NIR (dunque il grafico inferiore nella Figura 21) sono presenti solo poche linee rappresentanti He e O e una diffrazione di second'ordine di N_2 ed N_2^+ .

L'He emette a 501, 587, 667 e 706 nm. L'emissione dell'ossigeno atomico invece corrisponde ai 777 nm.

Sono presenti anche bande tra i 675 e i 760 nm che sono generate da diffrazioni di secondo ordine del monocromatore e sono correlate alle bande di emissione di N_2 .

Le emissioni a maggiore intensità per N_2 , OH, NO si osservano ad una distanza approssimativa dal *nozzle* pari a circa 6 mm, come indicato in Figura 21 dalla linea tratteggiata bianca. Questo fenomeno è spiegabile dal fatto che l'intensità di emissione dipende da due fattori: il primo, la concentrazione delle molecole in stato non eccitato, il secondo, il *rate* dell'eccitazione delle molecole. Mentre la concentrazione delle molecole in stato non eccitato aumenta all'allontanarsi dall'uscita della sorgente (come conseguenza dell'aumento della quantità di aria diffusa all'interno del gas), il *rate* dell'eccitazione delle molecole diminuisce all'allontanarsi dal *nozzle* (a causa della diminuzione dell'intensità del campo elettrico locale e alla decrescita della concentrazione degli elettroni dovuta all'aumento della frazione molare di aria). Questo comportamento opposto dei due fattori può essere ritenuto responsabile della maggiore intensità di emissione localizzata ad una distanza dal *nozzle* che è stata sperimentalmente definita a 6 mm per le condizioni operative impostate [11]. La velocità del flusso del gas va riducendosi nel momento in cui esso viene a contatto con l'aria circostante la sorgente, che è ferma ed ostacola il procedere del fronte anche diffondendosi nel gas.

Spettri di emissione con gap variabile

Questa acquisizione mostra gli spettri ottenuti mantenendo la fibra ottica perpendicolare all'asse della sorgente, a coordinata verticale 0 mm dal *nozzle*. Vengono messi dunque in evidenza gli spettri ricavati in corrispondenza dell'uscita del *Plasma Jet*. Le condizioni operative elettriche sono mantenute fisse a 15 kV, 125 Hz, mentre il flusso del gas He è settato a 3 slpm. Sono invece fatti variare i gap presenti tra il substrato liquido ed il *Plasma Jet*. In Figura 22 sono riportati gli spettri ottenuti da queste acquisizioni. E' presente anche il caso di *freeflow* in modo da avere un confronto con i vari gap.

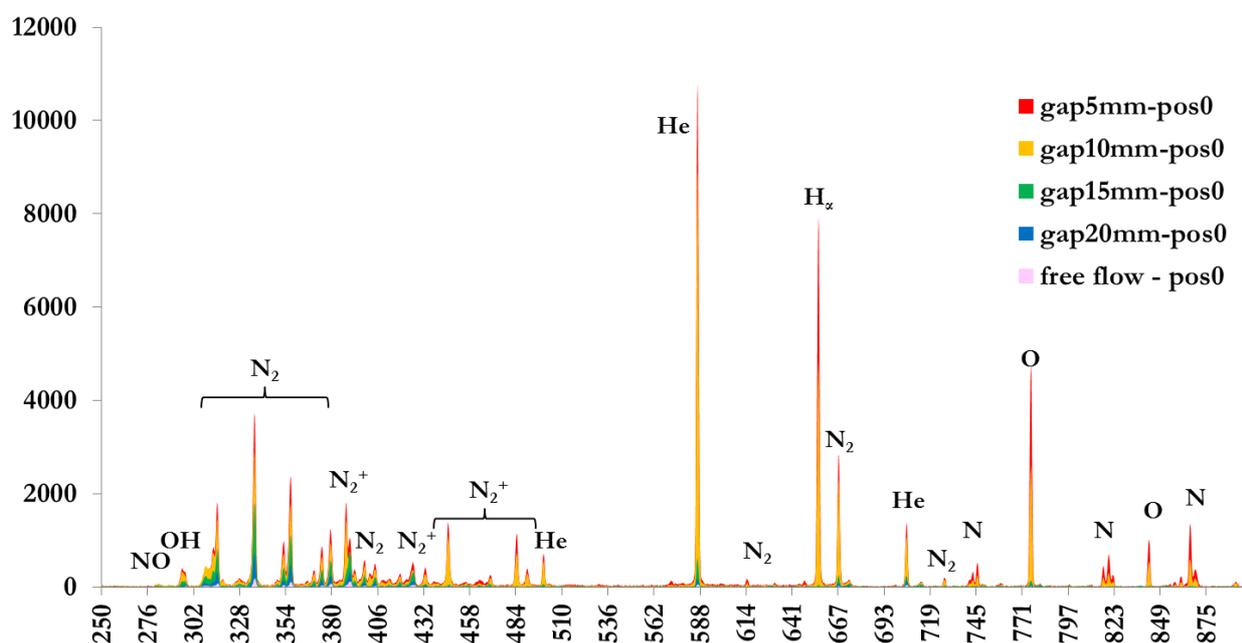


Figura 22 – Confronto tra gli spettri associati ai vari gap, mantenendo sempre la fibra ottica diretta sull'uscita della sorgente, in posizione 0 mm.

Si nota una maggiore intensità dei picchi nella configurazione a gap 5 mm (indicato dal colore rosso), che va a ridursi allontanando il substrato dal *Plasma Jet*.

Nello spettro VIS e NIR (dai 500 nm in crescendo) si può osservare una drastica riduzione dell'intensità dei picchi quando il gap è portato da 10 a 15 mm incrementando la distanza (10 mm = giallo, 15 mm = verde).

Andando ad ingrandire la regione dello spettro VIS ed UV, come riportato in Figura 23, si nota una significativa emissione delle specie OH e di N_2 , rispettivamente a 300, 309 nm ed a 336-377, 389, 399 nm.

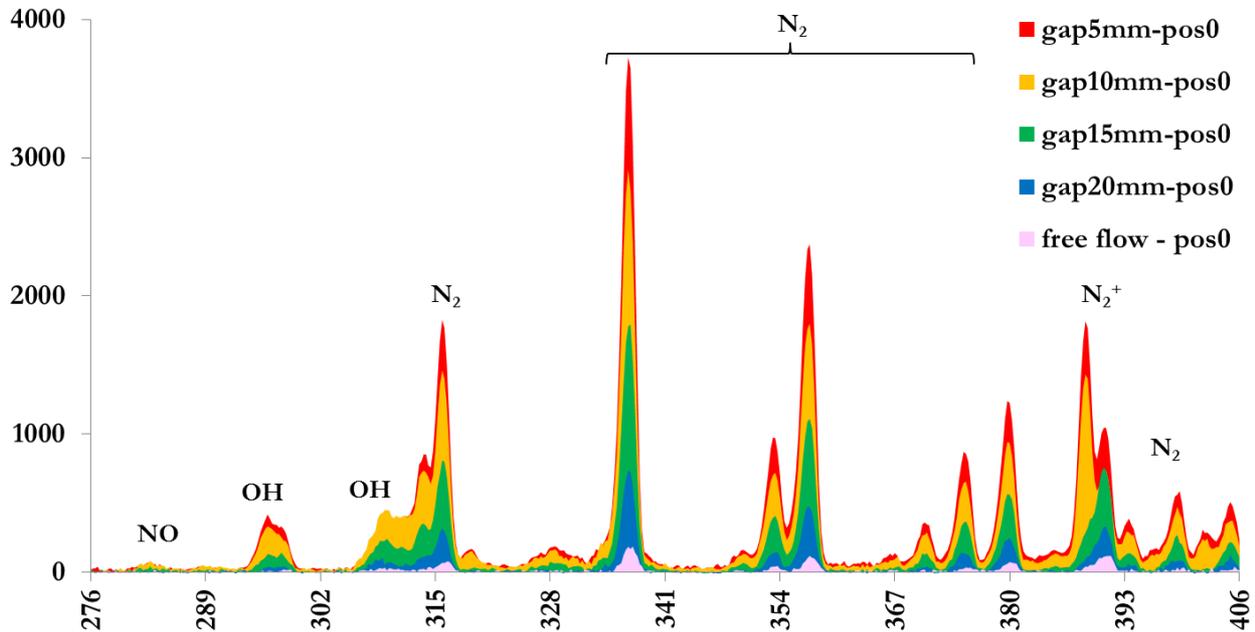


Figura 23 – Zoom sulla regione UV, VIS nel caso di acquisizione con gap 5, 10, 15, 20 mm e *freeflow*. La fibra ottica si mantiene in posizione 0 mm.

L'intensità dell'emissione degli OH prodotta nei casi a gap pari a 5 e 10 mm risulta essere confrontabile, mentre nel caso di gap 15 mm essa mostra una significativa diminuzione. E' presente anche un picco legato a NO intorno ai 282 nm.

Si nota dunque come l'allontanarsi del substrato comporti una variazione, importante per alcuni casi (come tra 15 e 20 mm), delle caratteristiche del plasma.

Spettri di emissione con gap fisso

Per questa acquisizione viene mantenuto costante il gap presente tra la superficie della soluzione e l'uscita del *Plasma Jet*, a 10 mm. E' stata variata la coordinata verticale della fibra ottica rispetto al *nozzle*, analizzando le distanze 0, 5, 10 mm. Sono mantenuti fissati anche i parametri elettrici e del gas: 15 kV, 125 Hz e He a 3 slpm.

In Figura 24 è presente lo spettro di emissione ottenuto.

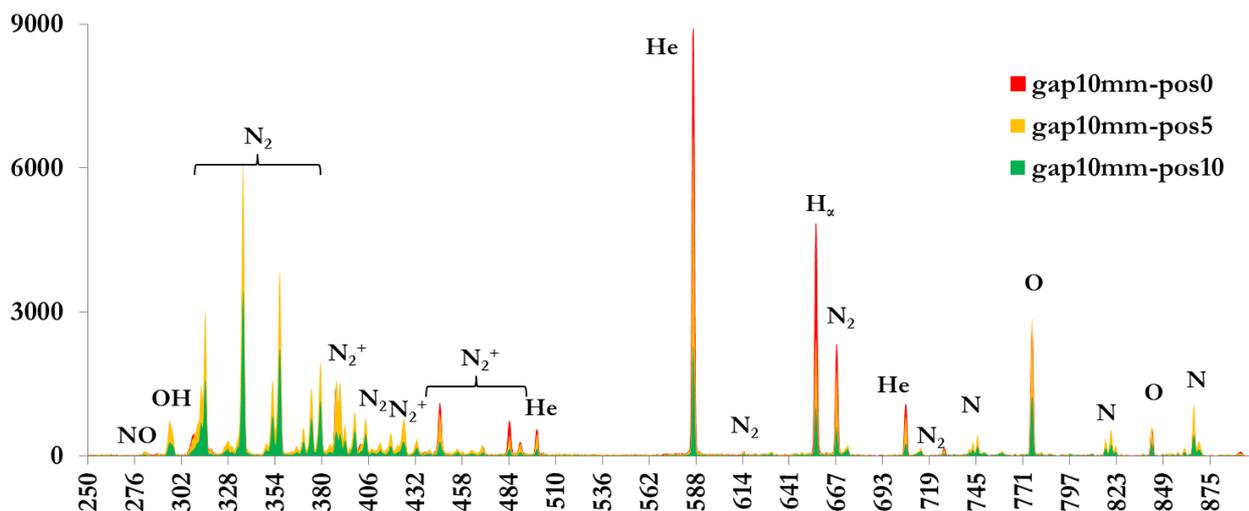


Figura 24 – Spettro di emissione a gap fisso (10 mm) e variazione della distanza della fibra ottica rispetto al *nozzle*.

Spostando la fibra a posizione 5 mm, quindi distante 5 mm dal *nozzle*, si registra un calo di intensità nella linea dell'He. Inoltre spostandosi dalla sorgente sono registrati incrementi di intensità per OH, NO e N₂, in particolare in posizione 5 mm, in parte dovuti al mescolamento tra il gas in uscita dal *Jet* e l'aria circostante (ma dovuto anche ad altri fattori di tipo chimico-energetico non evidenti in questa caratterizzazione), che aumenta la sua concentrazione a discapito di quella del gas. Infatti in posizione 10 mm i picchi associati all'He risultano molto bassi.

Spettri di emissione con parametri elettrici variabili

In questo caso sono fatti variare tensione e frequenza per osservare eventuali variazioni all'interno degli spettri di emissione. Il gap è fissato a 10 mm così come la posizione della fibra ottica, di nuovo a 10 mm. Anche il flusso di elio è fissato a 3 slpm.

In Figura 25 viene riportato lo spettro di emissione a frequenza costante.

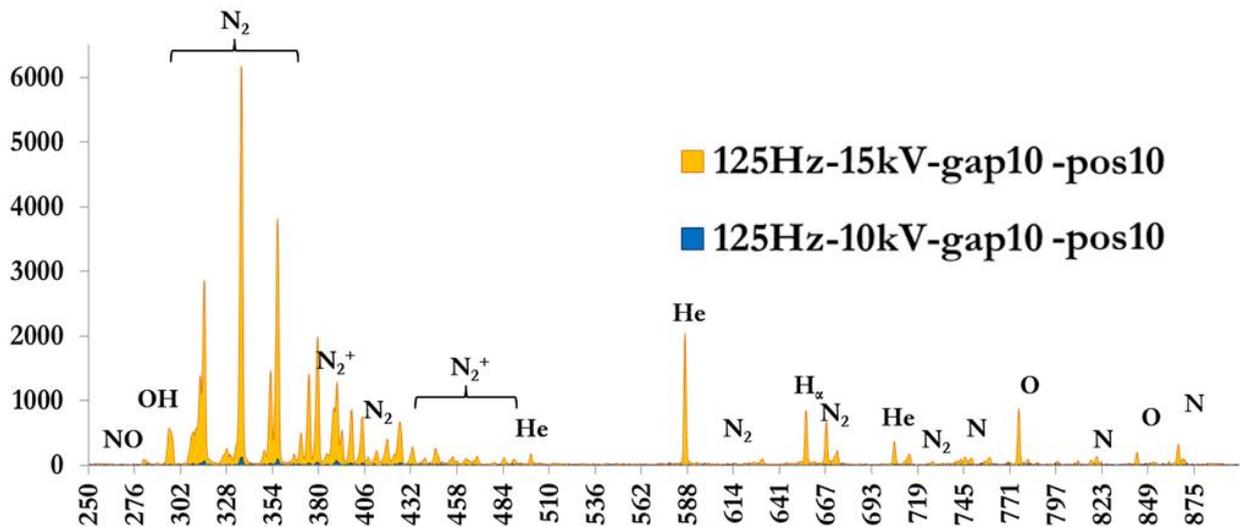


Figura 25 – Spettro di emissione ricavato mantenendo costante la frequenza, con gap fisso a 10 mm e posizione della fibra ottica 10 mm.

Come si può osservare, nel caso di PV ad intensità 15 kV (giallo), l'emissione di OH, N, N₂, N₂⁺, O risulta molto maggiore rispetto al caso 10 kV (blu). Questo risultato testimonia che una maggior ampiezza del PV risulta influire in maniera molto marcata sulle caratteristiche del plasma rendendolo maggiormente reattivo e favorendo la produzione delle specie chimiche citate.

In Figura 26 è riportato lo spettro acquisito mantenendo costante la tensione, ma variando la frequenza di ripetizione dei picchi.

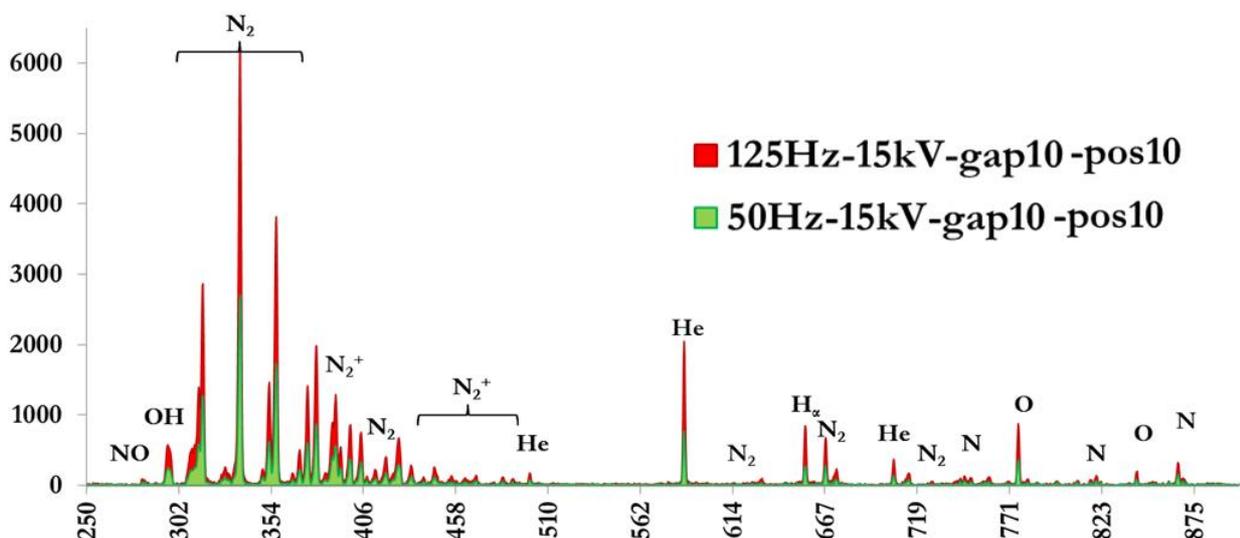


Figura 26 - Spettro di emissione ricavato a tensione costante, gap fisso a 10 mm, fibra ottica in posizione 10 mm.

Non si manifesta nessuna significativa differenza andando a modificare la frequenza dei picchi di tensione: la minore intensità nel caso di 50 Hz è dovuta al minor numero di picchi rilevati in ogni acquisizione, considerando che la frequenza di ripetizione è inferiore. Infatti le forme dei picchi in Figura 26 risultano confrontabili a meno dell'intensità.

Capitolo 4 – Discussione dei risultati

In questo capitolo sarà riportata una rielaborazione dei dati presentati nei capitoli precedenti e sarà effettuato un confronto tra i risultati ottenuti mediante le diverse tecniche diagnostiche.

4.1 – Osservazioni generali

Durante gli esperimenti compiuti per la stesura di questa tesi è stata investigata l'interazione della sorgente *Plasma Jet* con diversi substrati nelle seguenti condizioni operative:

- $PV = 15 \text{ kV}$, $PRF = 125 \text{ Hz}$;
- $PV = 10 \text{ kV}$, $PRF = 125 \text{ Hz}$;
- $PV = 15 \text{ kV}$, $PRF = 50 \text{ Hz}$

In ogni configurazione si è potuto osservare un comportamento stabile della sorgente plasma. Ogni diversa configurazione, come precedentemente esposto e come sarà spiegato meglio successivamente, presenta un plasma diverso in termini di caratteristiche fisiche e chimiche.

La complessiva stabilità del plasma prodotto in condizioni ambientali non controllate (umidità, pressione e temperatura), quali quelle presenti in laboratorio durante gli esperimenti, suggerisce in linea teorica il possibile impiego della sorgente in ambienti di qualsiasi tipo come ad esempio sale operatorie, laboratori di analisi, ambulatori.

L'architettura ancora prototipale e non ottimizzata della sorgente *Plasma Jet* sfruttata per gli esperimenti, non permette un facile accesso in cavità quali quelle dentali o prodotte da un'operazione chirurgica in laparoscopia.

Una futura ingegnerizzazione dell'architettura della sorgente di plasma freddo permetterà di poterla sfruttare in diversi possibili ambiti medici, come in parte già avvenuto per alcune sorgenti di plasmici di tipo termico [6].

4.1.1 – *Schlieren Imaging*

Dalle analisi *Schlieren* risultano evidenti quattro diversi regimi fluidodinamici della sorgente plasma, osservati nei quattro diversi casi analizzati (*freeflow*, substrato dielettrico, substrato metallico, substrato liquido) che possono essere indicativi di diverse caratteristiche fisiche e chimiche.

Nel caso di *freeflow* in Figura 13 all'istante 0 ms il gas presenta un flusso di tipo laminare fino a diversi millimetri dall'uscita dell'ugello (12 – 13 mm) dove si inizia ad osservare una transizione ad un regime turbolento. Dopo l'attivazione ha luogo la generazione del plasma e si osservano modifiche nel regime fluidodinamico, osservabili tramite la *Schlieren Imaging* sotto forma di fronte turbolento. Il fronte turbolento avanza lungo il getto di elio nella direzione del flusso di gas andando ad esaurirsi in una zona in cui anche senza generazione di plasma il flusso imperturbato diventa turbolento.

Nei casi investigati, in cui al di sotto della sorgente è posto un substrato ad una distanza di 10 mm dal *nozzle*, si nota che il regime del flusso di gas imperturbato risulta completamente laminare.

In Figura 22 sono riportati alcuni frame acquisiti con tecnica *Schlieren* dei tre casi in cui i substrati dielettrico, metallico, liquido sono posizionati al di sotto del *Plasma Jet*. E' possibile confrontare nello specifico l'effetto della generazione del plasma sul regime fluidodinamico del flusso di elio in uscita dalla sorgente. E' possibile notare differenze lungo tutto il tratto compreso tra ugello e substrato, durante tutta l'evoluzione temporale del flusso, prima e dopo l'impatto del fronte turbolento con la superficie del substrato. Ad esempio al frame 0.25 ms è già possibile identificare una grande differenza nello sviluppo del fronte che appare molto più marcato e caotico nel caso del substrato metallico. Nel caso del substrato liquido si presenta un fronte turbolento più compatto ma comunque evidente. Nel caso del dielettrico invece il fronte risulta essere presente, ma in modo molto meno marcato rispetto agli altri casi.

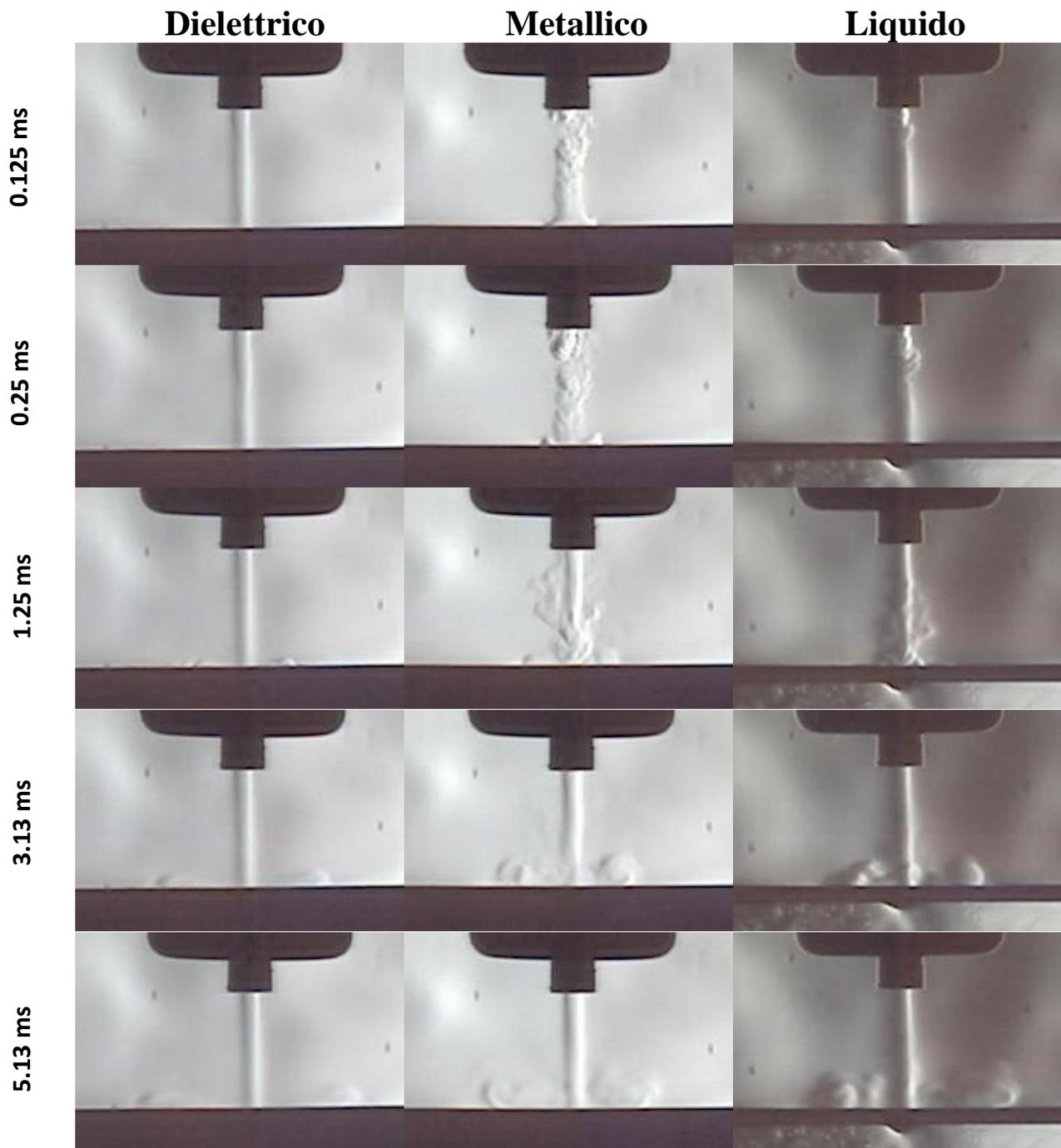


Figura 22 – Confronto tra le evoluzioni temporali dei flussi di gas per i diversi substrati a condizioni operative fissate ($PV = 15 \text{ kV}$, $PRF = 125 \text{ Hz}$, $\text{He } 3 \text{ slpm}$) e gap di 10 mm . I tempi riportati si riferiscono all'istante temporale in cui i frame sono stati acquisiti, rispetto all'evento di scarica.

E' possibile notare dunque come rispetto agli altri due il substrato dielettrico presenti un flusso generalmente laminare in cui risulta comunque presente l'effetto del plasma, osservabile in particolare al frame 1.25 ms , testimoniato dalla presenza di vortici sulla superficie. Le velocità di discesa dei fronti turbolenti lungo l'asse del *Plasma Jet* risultano comparabili nei tre casi, nonostante il flusso per il caso metallico e liquido risulti più turbolento e l'espansione sul substrato sia maggiormente pronunciata. E' possibile dedurre che la velocità del fronte turbolento non risente della

composizione del target ed è inoltre paragonabile alla velocità del flusso di gas He.

Un substrato solido generalmente contiene al suo interno legami di tipo covalente che non permettono oscillazioni e variazioni di forma della propria superficie, se lo sforzo si mantiene entro il *range* sopportabile dal materiale prima di arrivare a deformazione e rottura.

In seguito alla loro struttura il substrato dielettrico e metallico si mostrano dunque meno soggetti a vibrazioni della superficie rispetto al substrato liquido. Di conseguenza in quest'ultimo caso il flusso a seguito dell'impatto è influenzato anche dalla capacità della soluzione di assorbire l'urto e della sua predisposizione a rispondere con maggiore ritardo alla sollecitazione. Di fatti la conca presente nel liquido mostra un'oscillazione evidente, già analizzata nel capitolo 3. Ciò provoca uno slittamento nel tempo dell'espansione radiale del flusso di gas sulla superficie nel caso di substrato liquido, che nel frame 1.25 ms della Figura 22 risulta evidenziato dall'assenza delle onde ai lati del punto di impatto presenti invece nelle altre due immagini allo stesso istante temporale. L'espansione radiale del gas provocata dalle onde riflesse all'istante 5.13 ms si mostra maggiore, a parità di istante temporale, nel caso di substrato liquido rispetto a dielettrico e metallico.

In Figura 23 è possibile notare l'andamento delle velocità in funzione della distanza del *nozzle* dal substrato. Si evidenzia una diversa evoluzione del flusso, in particolare si nota che le velocità di diffusione del fronte turbolento lungo l'asse del *Jet* variano in modo non lineare.

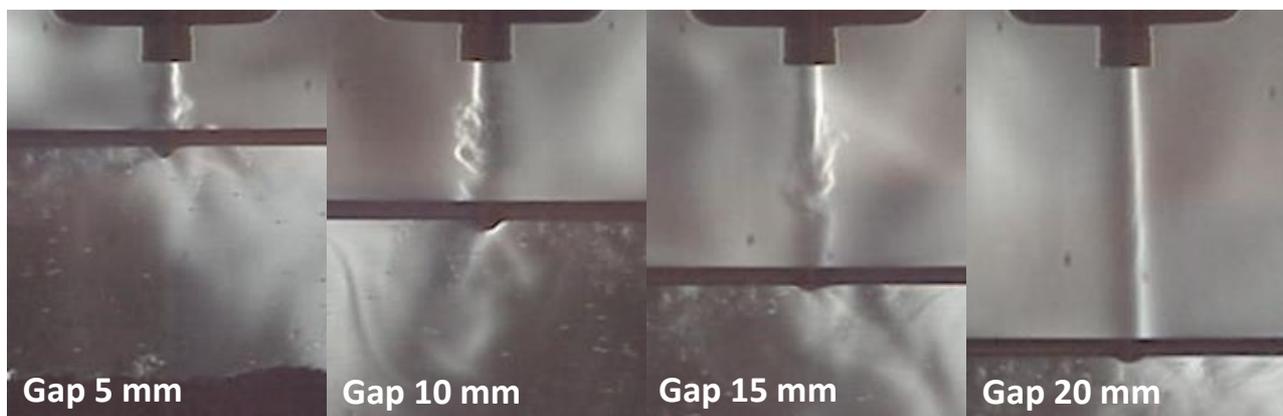


Figura 23 – Confronto tra gli sviluppi del flusso nel caso delle tre diverse distanze analizzate, all'istante 0.625 ms.

Dai 5 ai 10 mm si nota un aumento considerevole della velocità, che continua a crescere in modo meno marcato tra i 15 e 20 mm. Dalle immagini si osserva che il gap influisce molto sulle caratteristiche del plasma e sul comportamento cinetico del fronte turbolento in uscita dal *nozzle*. La maggiore turbolenza può far ipotizzare che una maggiore penetrazione dell'aria circostante all'interno del gas di plasma si abbia con il gap di 10 mm.

4.1.2 – Optical Emission Spectroscopy

Con questo metodo di analisi è stato possibile identificare qualitativamente gli elementi e le specie reattive presenti durante la produzione di plasma.

Una volta ricavato uno spettro indicativo degli elementi presenti in caso di *freeflow* è poi stato possibile indagare e confrontare altre configurazioni con la presenza di substrati.

In Figura 11, presente nel capitolo 2, è possibile osservare la disposizione assiale della fibra ottica durante le acquisizioni. Quest'ultima è mantenuta sempre perpendicolare al flusso di gas.

In Figura 25 è riportato il grafico ottenuto, secondo il setup OES già presentato nel capitolo 2, puntando la fibra ottica all'uscita del *nozzle* (distanza 0 mm secondo quanto riportato nel capitolo 2) e andando a variare la distanza fra sorgente e substrato.

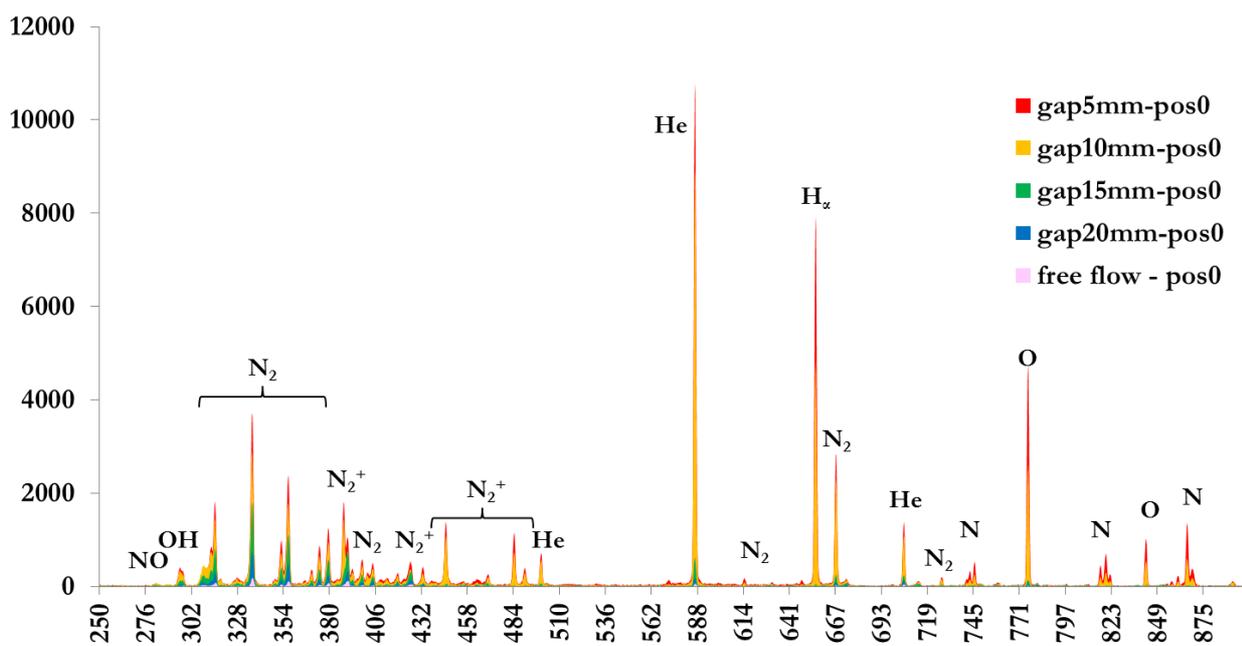


Figura 25 – Spettro di emissione a gap variabili, mantenendo la fibra ottica a distanza 0 mm dal *nozzle*.

E' possibile notare una maggiore intensità dei picchi nella configurazione con gap 5 mm. Aumentando il gap tra il substrato ed il *Plasma Jet* è possibile osservare un calo dell'intensità degli spettri. Raggiunti i 20 mm di gap lo spettro risulta notevolmente ridotto di intensità, avvicinandosi molto a quello ottenuto in condizioni di *freeflow*. Gli spettri acquisiti per i casi 20 mm e *freeflow* hanno intensità paragonabile e presentano specie simili chiaramente identificabili quasi esclusivamente nel *range* UV, VIS, come mostrato in Figura 26.

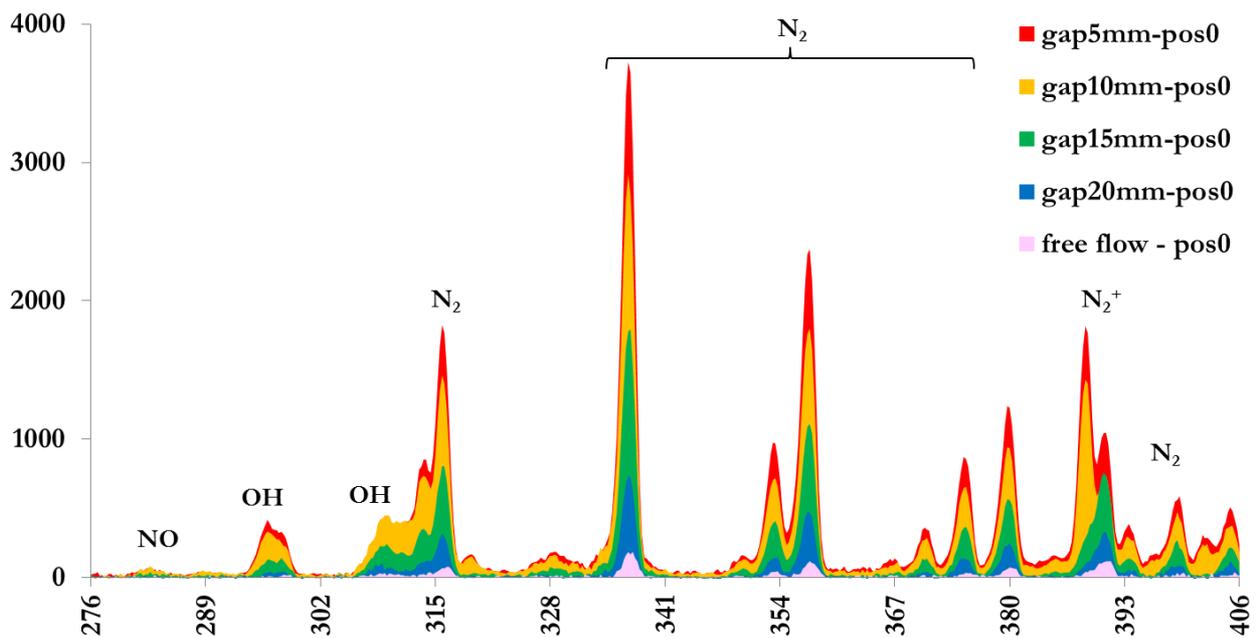


Fig. 26 – Spettro nella regione UV, VIS, fino a 406 nm. Sono variati i gap, mentre la fibra ottica si mantiene in posizione 0 mm.

In configurazione 10 mm di gap si ha la più alta formazione di gruppi OH. E' ancora presente una evidente quantità di He che si riduce poi drasticamente aumentando il gap, indicando il mescolamento del gas e dei suoi prodotti con l'aria circostante. Anche il gruppo NO, a 10 mm di gap, mantiene uno spettro simile al gap 5 mm calando poi di intensità a distanze maggiori.

Si deduce dunque che l'allontanarsi del substrato provoca un generico calo dell'intensità degli spettri. Questa variazione delle specie prodotte al variare del gap andrà tenuta presente e possibilmente sfruttata per le varie applicazioni a seconda delle caratteristiche desiderate per il plasma generato (es: maggiore azione disinfettante, penetrazione delle specie reattive all'interno del liquido e così via), ricordando ad esempio che per un'azione disinfettante occorre avere un'alta percentuale di specie reattive, avendo però cura di bilanciare l'effetto di disinfezione sulle cellule batteriche con l'eventuale effetto citotossico.

In Figura 27 è riportato il grafico per il caso a gap fissato a 10 mm, con variazione della posizione verticale della fibra ottica.

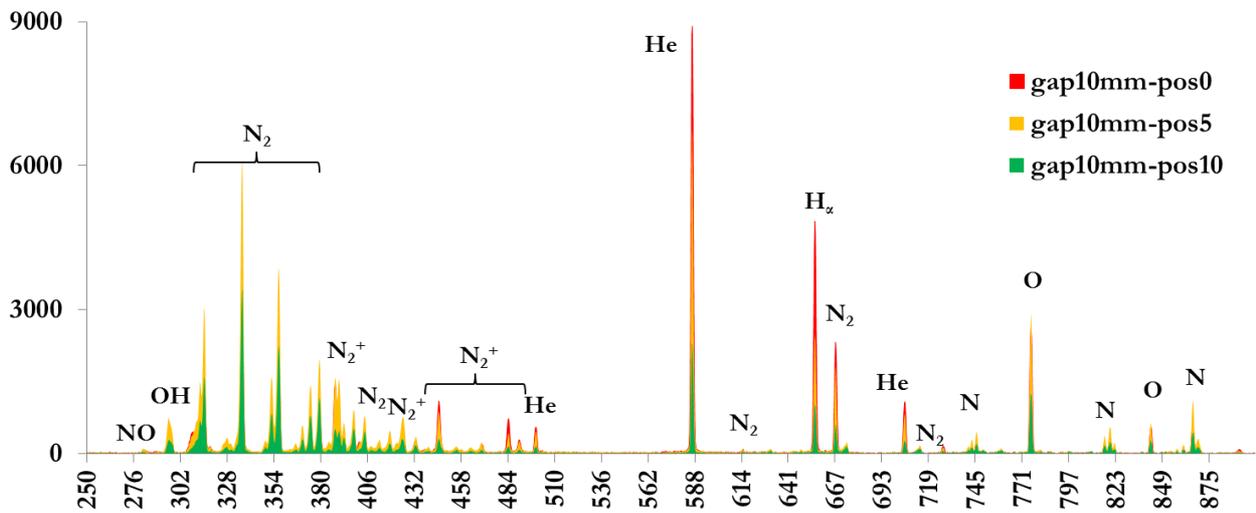


Figura 27 – Spettro di emissione a gap fisso (10 mm) e variazione della distanza della fibra ottica rispetto al *nozzle*.

Si osserva che in posizione 0 mm si ha prevalenza di atomi propriamente appartenenti al gas con cui è alimentata la sorgente, quindi di He, mentre spostandosi a posizione 5 mm si ha la prevalenza di altre componenti proprie dell'interazione tra plasma in He e aria circostante, come specie reattive dell'ossigeno, dell'azoto e dovute all'interazione con l'umidità dell'aria (O, N₂, N₂⁺, NO, OH). In configurazione 5 mm dal *nozzle*, inoltre, si ha la più alta rilevazione di queste specie, e lo spettro risulta di maggiore intensità nella zona UV, VIS rispetto alle altre posizioni. A 10 mm si ha una riduzione generale dell'intensità dello spettro, ma si continua ad avere una emissione di He pari a circa 1/4 di quella iniziale a 0 mm. In 5 e 10 mm rimane alta l'emissione di N₂, N₂⁺, NO e OH.

Modificando il voltaggio di picco (PV) ma mantenendo costante frequenza, flusso di gas e gap si nota una decisiva variazione dell'intensità dello spettro. La tensione maggiore corrisponde ad una maggiore ionizzazione del gas e produzione di specie cariche. In Figura 28 è possibile riscontrare quanto detto.

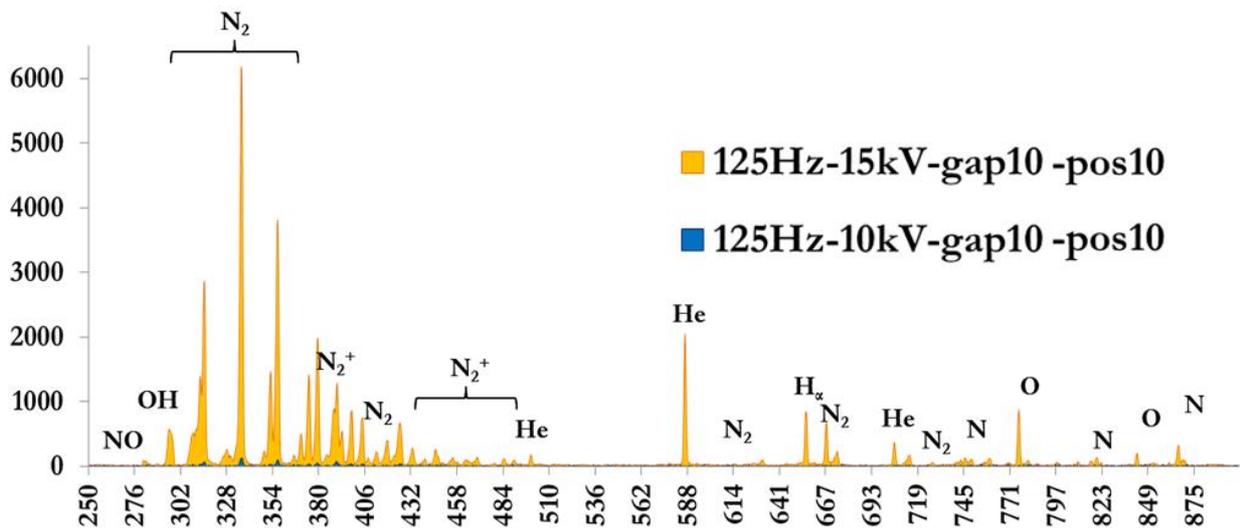


Figura 28 – Spettro di emissione ricavato mantenendo costante la frequenza. Il gap è mantenuto fisso a 10 mm e la fibra ottica fissa in posizione 10 mm.

Il dato di maggiore importanza che si può dedurre da questa esperienza è dunque che la variazione del parametro PV e del gap presente tra *nozzle* e substrato influiscono in modo sostanziale sulle caratteristiche del plasma.

Se invece si va a ridurre la frequenza ciò che si può notare è una diminuzione dell'intensità dello spettro comune a tutte le specie chimiche rilevate. Una minore frequenza dei picchi di tensione, però, causa anche la rilevazione di un minor numero di impulsi e dunque una minore intensità dei picchi a 50 Hz rispetto a 125 Hz. Dunque, osservando la forma dei picchi e degli spettri nei due casi (molto simili a meno dell'intensità), si può interpretare che la frequenza non gioca un ruolo importante nella formazione del plasma e delle specie reattive, risultando quindi non rilevante.

Dunque tensione e gap sembrano essere i parametri di maggiore importanza che influenzano le caratteristiche del plasma almeno per il *range* di condizioni investigato. Inoltre è risultato evidente come anche la natura del substrato possa influenzare in maniera significativa i regimi fluidodinamici che vanno ad instaurarsi durante la generazione del plasma di conseguenza influenzando l'efficacia di possibili future applicazioni.

Capitolo 5 - Conclusione

L'uso dei plasmi freddi a pressione atmosferica è una tecnologia in forte espansione nel campo biomedicale.

La ricerca qui discussa si proponeva di effettuare la diagnostica di una sorgente *Plasma Jet* nanopulsata mediante le tecniche di *Schlieren Imaging* ed OES. Si sta dando grande importanza alla caratterizzazione di questo tipo di sorgenti in tutta la comunità scientifica con il fine di minimizzare i rischi durante eventuali trattamenti plasma, anche su esseri umani, quali possono essere cure di ulcere e lesioni della pelle, melanomi, cellule cancerose, accelerazione della coagulazione [6]. Queste possibilità permetterebbero di fornire valide alternative ai trattamenti convenzionali, nella speranza di ridurre i tempi di cura ma anche rendendo meno invasive le cure per i pazienti.

Un *Plasma Jet* con le caratteristiche di tensione e frequenza corrispondenti a 15 kV e 125 Hz risulta essere una possibile valida sorgente per la generazione di specie reattive in concentrazioni utili ai trattamenti sopra descritti. Le indagini svolte hanno mostrato come un aumento della tensione di picco permetta una maggiore produzione di specie reattive. Questa maggior ricchezza di specie si può tradurre in ambito applicativo con minori tempi di trattamento sui substrati e quindi su superfici corporee danneggiate o affette da patologie (lacerazioni, ferite, infezioni) e maggiore efficacia del processo.

Analogamente a quanto fatto per la tensione di picco durante questa indagine è stato possibile compiere una prima analisi di come cambiano le caratteristiche del plasma al variare della natura del substrato trattato. I risultati hanno mostrato una significativa influenza della natura del substrato su alcune delle caratteristiche del trattamento. Di questo comportamento bisognerà tenere conto per future applicazioni che prevedano il trattamento di materiali biologici oppure di substrati metallici o polimerici.

Anche il gap costituisce un importante parametro che influenza le caratteristiche del plasma. Si osserva in particolare che in configurazione gap 5 mm si ottiene lo spettro con maggiore intensità di emissione, mantenendo la fibra ottica in posizione 0 mm. Aumentando il gap si nota una progressiva diminuzione dell'intensità degli spettri, fino al caso in *freeflow* (quindi con un gap idealmente infinito) in cui si ha la minore emissione spettrale. Si osserva che la differenza tra gli spettri a 5 e 10 mm risulta minore di quella tra 10 – 15 mm e 15 - 20 mm. E' interessante notare che la maggiore emissione degli ioni OH eccitati si ha con gap 10 mm. Grazie alla caratterizzazione compiuta sulla sorgente è stato possibile identificare le diverse composizioni e i vari comportamenti del plasma nelle configurazioni indagate.

Nonostante nell'interazione tra il plasma e i substrati liquidi si sia verificata la produzione di specie reattive quali nitriti, nitrati e perossidi di idrogeno i parametri di conducibilità stabiliti si sono mantenuti costanti. Il tampone utilizzato per la composizione delle soluzioni si è rivelato dunque efficace permettendo di ottenere una soluzione la cui conducibilità non è alterata dal trattamento plasma. Questo dato risulta essere molto importante per la diagnostica poiché ha permesso di analizzare un sistema che si è mantenuto il più possibile stabile nel tempo evitando che un cambio di conducibilità andasse a variare le caratteristiche del plasma durante le analisi.

Le analisi che grazie alla soluzione preparata si sono potute effettuare su substrati liquidi sono un buon punto di partenza per lo studio di trattamenti su tessuti corporei, come ad esempio la pelle. Questo perché il corpo umano, come i tessuti biologici, è composto per il 60% di acqua. Spesso i tessuti quali la pelle sono ricoperti da un film che interagendo con il plasma produce specie reattive che poi vanno ad agire sul tessuto sottostante.

Bibliografia

- [1] - Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., & Leprince, P. (2006). Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(1), 2-30.
- [2] - Boulos, M. I., Fauchais, P., & Pfender, E. (2013). *Thermal plasmas: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media.
- [3] - von Woedtke, T., Jünger, M., Kocher, T., Kramer, A., Lademann, J., Lindequist, U., & Weltmann, K. D. (2010, January). Plasma medicine-therapeutic application of physical plasmas. In *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, September 7-12, 2009, Munich, Germany* (pp. 82-83). Springer Berlin Heidelberg.
- [4] - Magureanu, M., Mandache, N. B., & Parvulescu, V. I. (2015). Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water research*, 81, 124-136.
- [5] - Marković, M., Jović, M., Stanković, D., Kovačević, V., Roglić, G., Gojgić-Cvijović, G., & Manojlović, D. (2015). Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen. *Science of the Total Environment*, 505, 1148-1155.
- [6] - Fridman, G., Friedman, G., Gutsol, A., Shekhter, A. B., Vasilets, V. N., & Fridman, A. (2008). Applied plasma medicine. *Plasma Processes and Polymers*, 5(6), 503-533.
- [7] - Grund, K. E., Storek, D., & Farin, G. (1994). Endoscopic argon plasma coagulation (APC) first clinical experiences in flexible endoscopy. *Endoscopic surgery and allied technologies*, 2(1), 42-46.
- [8] - Laroussi, M., Hynes, W., Akan, T., Lu, X., & Tendero, C. (2008). The plasma pencil: a source of hypersonic cold plasma bullets for biomedical applications. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 36(4), 1298-1299.

- [9] - Vandersee, S., Lademann, J., Richter, H., Patzelt, A., & Lange-Asschenfeldt, B. (2013). Comparison of tissue damage caused by various laser systems with tissue tolerable plasma by light and laser scan microscopy. *Laser Physics Letters*, 10(10), 105602.
- [10] - Nie, Q. Y., Cao, Z., Ren, C. S., Wang, D. Z., & Kong, M. G. (2009). A two-dimensional cold atmospheric plasma jet array for uniform treatment of large-area surfaces for plasma medicine. *New Journal of Physics*, 11(11), 115015.
- [11] - Boselli, M., Colombo, V., Gherardi, M., Laurita, R., Liguori, A., Sanibondi, P. & Stancampiano, A. (2015). Characterization of a Cold Atmospheric Pressure Plasma Jet Device Driven by Nanosecond Voltage Pulses. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 43(3), 713-725.
- [12] - Boselli, M., Colombo, V., Ghedini, E., Gherardi, M., Laurita, R., Liguori, A. & Stancampiano, A. (2014). Schlieren high-speed imaging of a nanosecond pulsed atmospheric pressure non-equilibrium plasma jet. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 34(4), 853-869.
- [13] - Laurita, R., Gherardi, M., Colombo, V., & Lukes, P. Chemical analysis of reactive species and phenol degradation induced in static water by a DBD reactor driven by nanosecond pulses. In press on *Clinical Plasma Medicine*, 2015