

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA  
DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA  
"GALILEO GALILEI"

CORSO DI LAUREA IN FISICA  
Anno Accademico 2016/2017

# CARATTERIZZAZIONE DI SORGENTI DI PLASMA PER APPLICAZIONI BIOMEDICHE

*Laureanda*  
Cecilia Piferi  
1099283

*Relatore*  
Dr. Emilio Martines

*Correlatori*  
Dr. Gianluca De Masi  
Dr. Barbara Zaniol  
Dr. Matteo Zuin



### Riassunto

Lo scopo di questo scritto è quello di caratterizzare dal punto di vista elettrico e spettroscopico due sorgenti di plasma per applicazioni biomediche. Le sorgenti utilizzate sono una sorgente a radiofrequenza per la disinfezione oculare e una con scarica a barriera dielettrica per l'accelerazione dei processi di coagulazione sanguigna. Fondamentale per l'utilizzo di queste sorgenti in campo biomedico è la loro applicazione a pressione atmosferica e in presenza di aria.

La caratterizzazione elettrica ha l'obiettivo di stabilire i regimi di miglior applicabilità dei dispositivi mentre quella spettroscopica di individuare le specie chimiche attive che si vengono a formare all'interno del plasma e che poi concorrono a dare origine all'effetto biologico. Inoltre si è data una prima stima della temperatura rotazionale dell'OH e dell' $N_2$ . Questa è la prima volta che una analisi di questo tipo viene condotta sulla sorgente con scarica a barriera dielettrica.



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Sorgente a radiofrequenza</b>	<b>9</b>
2.1	Risonanza . . . . .	10
2.2	Tensione di accensione e spegnimento del plasma . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Sorgente con scarica a barriera dielettrica</b>	<b>17</b>
3.1	Risultati ottenuti . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Analisi spettroscopica</b>	<b>27</b>
4.1	Presentazione dei dati minispettrometro . . . . .	28
4.2	Presentazione dei dati spettrometro alta risoluzione . . . . .	31
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>35</b>



# Capitolo 1

## Introduzione

In questo scritto si vuole esporre il riassunto di una serie di analisi sperimentali condotte presso il consorzio RFX di Padova riguardanti le applicazioni biomediche di sorgenti di plasma a pressione atmosferica.

La *plasma medicine* è una disciplina emergente relativa all'uso di un plasma freddo prodotto a pressione atmosferica (CAP, *Cold Atmospheric Plasma*) come strumento per interagire con la materia vivente per scopi terapeutici. Il termine plasma freddo indica un gas parzialmente ionizzato in cui gli elettroni hanno una temperatura elevata, mentre gli ioni e le particelle neutre sono a temperatura vicina a quella ambiente. Gli effetti desiderati si ottengono per via chimica grazie alla produzione all'interno del plasma di specie chimiche reattive che interagiscono con le cellule [4,5]. Il plasma con le caratteristiche desiderate può essere infatti generato facendo variare, oltre al tipo di sorgente, la frequenza, la tensione, la corrente, la forma d'onda o il gas in ingresso. Dal momento che le sorgenti di plasma producono generalmente dei getti di plasma dal diametro di qualche millimetro, le specie chimiche derivate dal plasma sono facilmente localizzabili nella zona interessata per il trattamento, evitando una diffusione più ampia o sistemica. Superando la comune resistenza agli antibiotici, le specie chimiche reattive agiscono anche sui batteri resistenti ad essi senza generare dei sottoprodotti tossici grazie al loro rapido decadimento in condizioni ambientali normali [7,8]. Alcune delle applicazioni in fase di sperimentazione della *plasma medicine* sono la disinfezione della materia vivente, la guarigione accelerata delle ferite, la coagulazione del sangue non termica e la terapia anti-tumorale.

Le sorgenti che sono state utilizzate per il lavoro di tesi sono una a radiofrequenza (sorgente RF) e l'altra con scarica a barriera dielettrica (sorgente DBD). Per quanto riguarda i gas immessi per la creazione del plasma si sono utilizzati elio per la prima e sia elio che argon per la seconda.

Oltre ad un differente modo per innescare il plasma, queste due sorgenti differiscono anche per il campo in cui dovranno essere applicate. La sorgente RF serve per la disinfezione oculare, mentre quella DBD per la coagulazione accelerata del sangue.

I tipi di analisi condotte sono stati di caratterizzazione dal punto di vista elettrico e dal punto di vista spettroscopico. Per quanto riguarda la caratterizzazione elettrica della sorgente a radiofrequenza si è analizzato come variano le caratteristiche circuitali in presenza e in assenza di plasma. Per la sorgente a corrente impulsata invece non era presente il problema dell'accensione del plasma e quindi si sono caratterizzate tensione e corrente al variare di frequenza e tempo di apertura del circuito, cercando di stabilire quali siano le situazioni più favorevoli per un'applicazione in campo ospedaliero. L'analisi spettroscopica

invece aveva come obiettivo l'identificazione delle specie chimiche attive che si vengono a creare nel momento in cui il plasma interagisce con l'aria circostante, allo scopo di poter poi stabilire con studi più approfonditi quali siano gli elementi che attivano il processo desiderato e di dare una prima stima della temperatura rotazionale dell'OH e dell' $N_2$  nei processi studiati. Prima d'ora non era stata condotta alcuna misura spettroscopica sulla sorgente DBD, pertanto i risultati che verranno qui presentati saranno utili per capire quali potranno essere degli studi futuri su tale sorgente.

Si procede ora con l'esposizione del lavoro svolto presentando in capitoli separati la trattazione della caratterizzazione circuitale sorgente RF e di quella DBD, si passerà poi a trattare in un capitolo unico l'analisi spettroscopica.

# Capitolo 2

## Sorgente a radiofrequenza

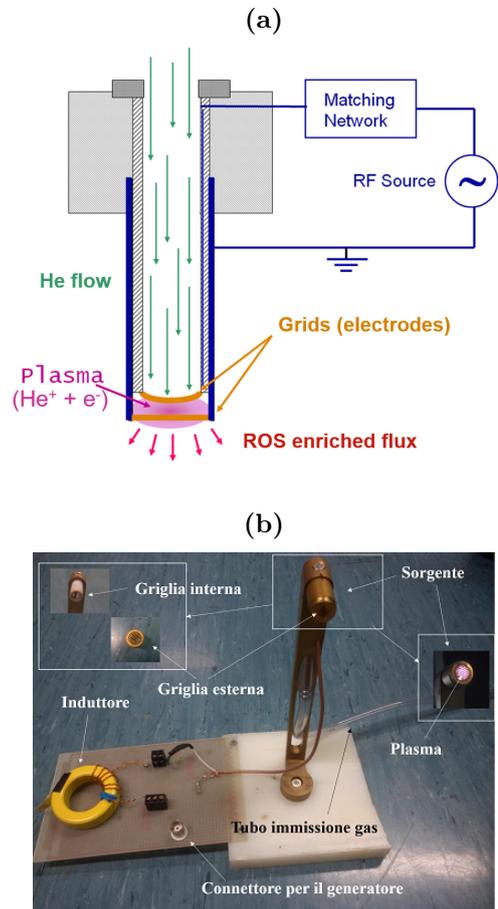
L'apparato sperimentale per la presa dati, rappresentato in (Figura 2.1), è costituito da un generatore di tensione a radiofrequenza ICOM IC-7300, un circuito di accoppiamento, formato da un induttore che insieme alla capacità parassita del sistema costituisce un circuito risonante, e una sorgente di plasma a radiofrequenza collegato ad una bombola di elio con flusso in uscita regolabile. Per effettuare le misure di tensione e corrente si è collegato il circuito tramite delle sonde ad un oscilloscopio Yokogawa DL9040.

La sorgente di plasma a RF è costituita da due griglie a facce piane e parallele con distanza regolabile. La griglia interna ha un diametro di 10 mm, è costituita da fili di ottone con un diametro di 0.3 mm regolarmente separati ogni 0.6 mm, è posta alla fine del tubo di plastica per l'immissione del gas ed è collegata al generatore di tensione. La griglia esterna ha invece un diametro di 12 mm, i fili di ottone hanno un diametro di 0.4 mm e sono regolarmente separati ogni 1.6 mm. Tale griglia ha un lato che è messo a potenziale di terra tramite un tubo di rame con medesimo diametro [5].

La distanza fra queste due griglie è regolabile ruotando la ghiera che connette quella esterna al supporto. Ad ogni giro corrisponde a variare la distanza di 1 mm. La distanza minima raggiungibile è stata misurata tramite l'utilizzo di un calibro ed è  $d_0 = 1.5$  mm, mentre quella massima corrisponde ad effettuare quattro giri completi della ghiera ( $d_4 = 5.5$  mm). Tale limite è imposto dalla fine della scanalatura della vite.

Le induttanze usate sono costituite da un core ferromagnetico in cui sono state avvolte tante spire quante erano quelle richieste per ottenere che la risonanza del circuito fosse pressoché nella regione desiderata. Si sono esplorate quattro regioni di frequenze di risonanza:  $\sim 3.5$  MHz,  $\sim 7$  MHz,  $\sim 15$  MHz e  $\sim 25$  MHz.

Figura 2.1: Schema sorgente RF



Le altre due quantità che sono state fatte variare nel corso dell'attività sperimentale sono la potenza erogata dal generatore e il flusso di gas immesso nella sorgente. Per quanto riguarda la prima non si può dire a priori quali sono state usate poiché tali valori venivano cambiati in modo da regolare la qualità del plasma generato, evitando che la scarica producesse un arco o che non si formasse la scarica a bagliore. In generale la potenza erogata dal generatore è stata variata da circa 1 a circa 30W, ma in ogni caso la potenza dissipata sul plasma era molto minore. I flussi utilizzati invece sono stati regolati da un flussometro circolare e come valori si sono scelti  $\sim 1.75$  l/min e  $\sim 3$  l/min. Il gas utilizzato è l'elio.

In ogni differente situazione i dati che si sono raccolti sono una scansione completa in frequenza a partire da un valore minimo ad uno massimo nei pressi della risonanza, una scansione dal valore massimo a quello minimo e la ricerca fine della frequenza e della tensione che permettono l'innesco e lo spegnimento del plasma, sia partendo da una frequenza minore della risonanza che da una maggiore. Per fare un esempio esplicativo più concreto se si pone che la frequenza di risonanza sia a circa 15 MHz, allora la scansione completa viene eseguita da 11 fino a 18 MHz, valori in cui si è verificato che la curva di risonanza fosse pressoché piatta, e viceversa. Per quanto riguarda la ricerca della regione in cui il plasma è attivo si parte da un valore inferiore a 15 MHz in cui non è presente il plasma e si aumenta la frequenza fintanto che non viene innescata la scarica. A questo punto si prende nota del valore della frequenza e della tensione in quella situazione. Dopodiché si continua ad aumentare la frequenza fino a quando il plasma non si spegne, registrando anche in questo caso i valori di frequenza e tensione. Si ripete la stessa procedura partendo però da una situazione in cui, a plasma spento, la frequenza è maggiore dei 15 MHz di risonanza e la si diminuisce.

I problemi da tenere in considerazione in questa configurazione sono la possibilità di generazione di scarica ad arco e il limite opposto in cui invece il plasma non si accende o si accende solo debolmente. Si è cercato di evitare queste due situazioni variando la potenza del generatore, ma non è sempre stato possibile. La creazione di una scarica ad arco prolungata nel tempo rovina la superficie delle griglie modificandone la configurazione e quindi l'attitudine a generare delle scariche a bagliore. Il caso in cui invece il plasma non si innesca non ha effetti distruttivi sull'apparato ma non permette di ottenere l'obiettivo prefissato, cioè la presenza di una scarica che ha come scopo ultimo la disinfezione oculare.

Quello che si vuole ottenere tramite queste misure è la frequenza di risonanza  $f_{res}$ , il guadagno in risonanza  $Q_{res}$  e le tensioni di innesco e disinnesco del plasma nelle varie condizioni sperimentali.

## 2.1 Risonanza

Per trovare la frequenza di risonanza di ciascuna configurazione si è fatta un'interpolazione dei dati raccolti dalla scansione in frequenze, dove in ascissa si è messa la frequenza  $f$  e in ordinata il fattore di guadagno  $Q = V_{out}/V_{in}$ , dove  $V_{out}$  è la tensione fra le griglie e  $V_{in}$  la tensione in uscita dal generatore. La curva di interpolazione considerata è

$$Q = \frac{kf}{\sqrt{a^2 f^2 + (b^2 f^2 - 1)^2}} \quad (2.1)$$

La frequenza di risonanza si ha in corrispondenza del massimo della curva, per cui la si ricava ponendo pari a zero la derivata prima di (2.1), cioè

$$f_{res} = \frac{1}{|b|} \quad (2.2)$$

Di conseguenza, se si è interessati al valore del guadagno in risonanza  $Q_{res}$ , è sufficiente sostituire la (2.2) nella (2.1). Non si riportano tutti i valori di  $f_{res}$  e  $Q_{res}$  analizzati in quanto distoglierebbero l'attenzione dal discorso generale senza aggiungere ulteriori informazioni.

Effettuando queste misure si è notato che in ogni determinata configurazione di induttanza e distanza fra gli elettrodi il guadagno di risonanza con il plasma differisce da quello che si ha nel caso in cui il gas non è presente. Il plasma infatti agisce come elemento circuitale con una propria resistenza. Il  $Q$  nella situazione in cui il plasma è acceso è più basso rispetto alla medesima condizione senza plasma.

Dal momento che non è possibile riportare né tutti i dati analitici né tutti i grafici ottenuti, si riporta un esempio di quanto prodotto. Si considera il caso in cui l'induttanza del circuito sia  $L = 1.4 \mu\text{H}$  e ci si aspetta che corrisponda ad una risonanza attorno ai 25 MHz. La distanza fra gli elettrodi è stata posta a  $d_0 = 1.5 \text{ mm}$ , la potenza del generatore a 8 W e il flusso di gas di elio a 1.75 l/min. La scansione in frequenza è stata fatta da 18 a 31 MHz. Nei grafici di (Figura 2.2) si riportano i dati acquisiti tramite l'oscilloscopio della tensione fra le griglie, della tensione ai capi del generatore e del guadagno in funzione della frequenza. Nei grafici i punti isolati che si discostano notevolmente dalle varie curve sono dovuti ad alcune variazioni momentanee dell'erogazione della frequenza del generatore a causa di cambi di banda interni al generatore RF.

Nelle code si vede che le due curve, quella con e quella senza gas, si sovrappongono perfettamente. Questo è dovuto al fatto che in entrambi i casi il plasma è spento e quindi la capacità del circuito è la medesima. Nel momento in cui si accende il plasma la capacità del sistema con gas cambia da quella senza gas e quindi si vede che i punti si discostano.

In (Tabella 2.1) si riportano i risultati delle interpolazioni.

**Tabella 2.1:** Risultati fit

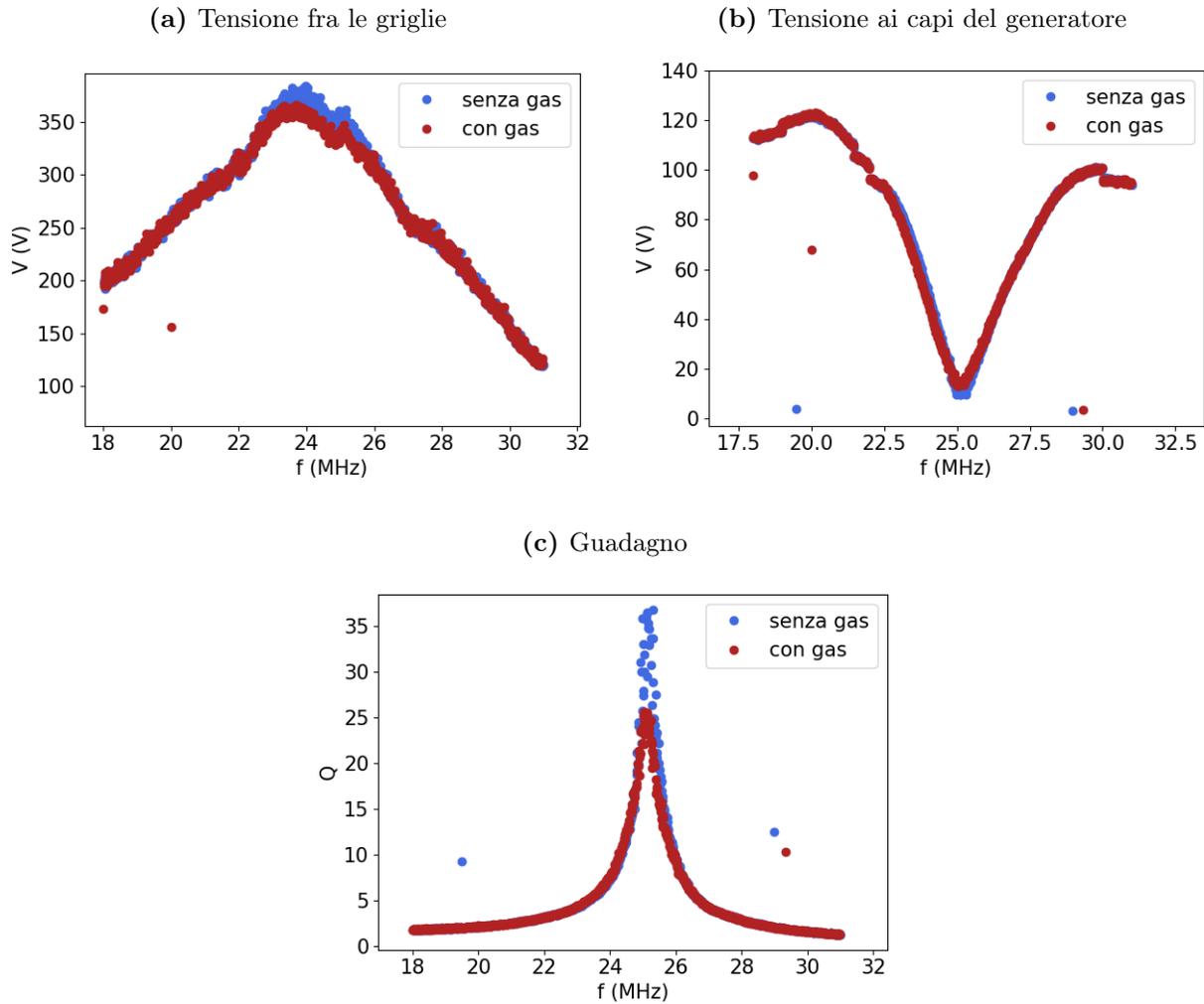
	$a$ (Hz)	$b$ (Hz)	$k$ (Hz)	$f_{res}$ (MHz)	$Q_{res}$
Senza gas	$7.736 \cdot 10^{-10}$	$3.976 \cdot 10^{-8}$	$2.649 \cdot 10^{-8}$	25.148	34.236
Con gas	$1.152 \cdot 10^{-9}$	$-3.986 \cdot 10^{-8}$	$2.773 \cdot 10^{-8}$	25.085	24.069

Dai dati ottenuti si vede che la frequenza di risonanza della situazione con il gas è leggermente più bassa di quella senza gas, mentre il guadagno è sensibilmente diminuito. Ciò è indice del fatto che la scarica a bagliore era ben distribuita fra gli elettrodi ed era ben visibile.

Nonostante la frequenze di risonanza con e senza gas in tutti i casi analizzati sono differenti, effettuando una variazione percentuale

$$\frac{|f_{plasma} - f_{senza\ plasma}|}{f_{senza\ plasma}} \quad (2.3)$$

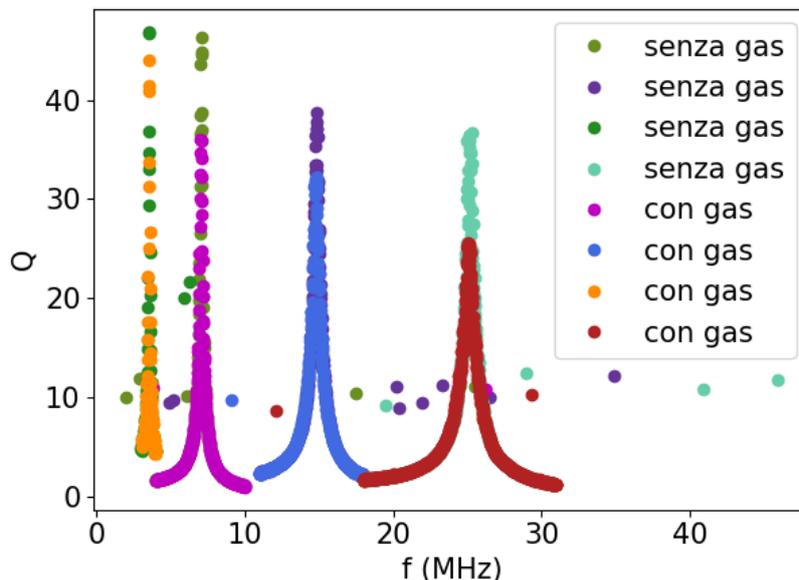
si nota che tali valori sono tutti sotto al 2%, la maggior parte anche al di sotto dello 0.5%. I valori di frequenza di risonanza ottenuti per le differenti situazioni sperimentali, cioè al variare dell'induttore, sono riportati in (Tabella 2.2).

**Figura 2.2:** Grafici dei dati raccolti a distanza 1.45 mm, induttanza 1.4  $\mu\text{H}$  e flusso 1.75 l/min**Tabella 2.2:** Frequenze di risonanza del circuito al variare dell'induttore

Induttore ( $\mu\text{H}$ )	Frequenza di risonanza (MHz)
56.2	3.56
17.2	7.07
3.9	14.88
1.4	25.31

Si riportano in (Figura 2.3) le curve  $Q(f)$  per ogni range di frequenze analizzato. Si è scelto di riportare quelle condizioni in cui la distanza fra gli elettrodi era pari a  $d_0 = 1.45$  mm e il gas era spento o a flusso 1.75 l/min.

Escludendo i punti di fluttuazione, si nota che aumentando la frequenza caratteristica del circuito la curva di risonanza si allarga. Questo fatto condiziona il range di frequenze in cui il plasma resta acceso, cioè più è larga la curva più sarà ampio l'intervallo di frequenze attorno alla risonanza in cui si avrà la scarica a bagliore. Inoltre si nota che il guadagno di picco diminuisce con l'aumentare della frequenza di risonanza.

**Figura 2.3:** Curve del guadagno attorno a tutte le frequenze di risonanza indagate

## 2.2 Tensione di accensione e spegnimento del plasma

La tensione di accensione e quella di spegnimento del plasma sono parametri importanti per stabilire le condizioni di lavoro. Analizzando i dati raccolti si è visto che tali valori di tensione dipendono dalla distanza tra gli elettrodi, dalla regione di frequenze in cui si opera e debolmente dal flusso.

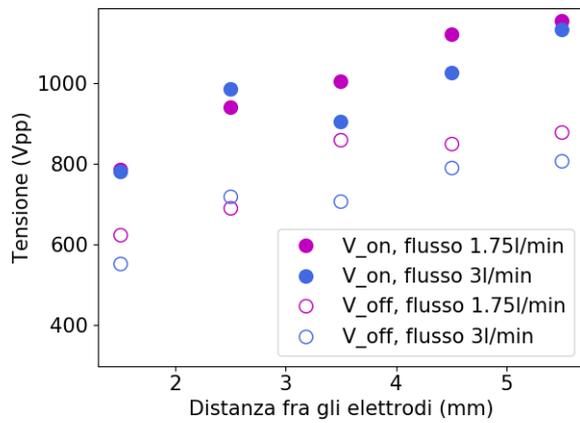
Dei dati raccolti si riportano soltanto i grafici e non si fa un'esposizione in tabella. Le tensioni sono espresse in Volt picco-picco e tali valori sono stati ricavati dalla lettura dell'oscilloscopio. L'errore stimato e associato ad ogni misura è di 5 Vpp.

In (Figura 2.4) sono riportate le tensioni di accensione e di spegnimento del plasma al variare della distanza. Come si vede dai grafici, a parte in alcuni casi dovuti a errori accidentali avvenuti durante la fase di presa dati o ad oscillazioni casuali, le tensioni aumentano all'aumentare della distanza e prevalgono le situazioni in cui quelle acquisite con flusso 1.75 l/min hanno valori maggiori di quelle a flusso 3 l/min. Inoltre la tensione di accensione, a parità di altre condizioni, è sempre maggiore di quella di spegnimento.

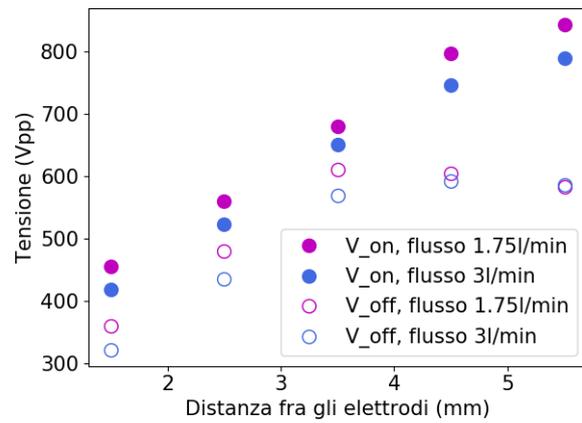
Nei grafici in (Figura 2.5) e (Figura 2.6) sono rappresentati gli andamenti delle tensioni al variare della frequenza di risonanza del circuito in assenza di plasma. Si è scelto questo parametro per le ascisse, e non l'effettiva frequenza a cui si accende o si spegne il plasma, in quanto si tratta di un parametro caratteristico del sistema e rende di più facile lettura i grafici. Osservando tali grafici si nota che la tensione necessaria per l'innescio del plasma diminuisce con l'aumentare della frequenza di risonanza del circuito.

**Figura 2.4:** Tensioni di accensione e spegnimento al variare della distanza degli elettrodi

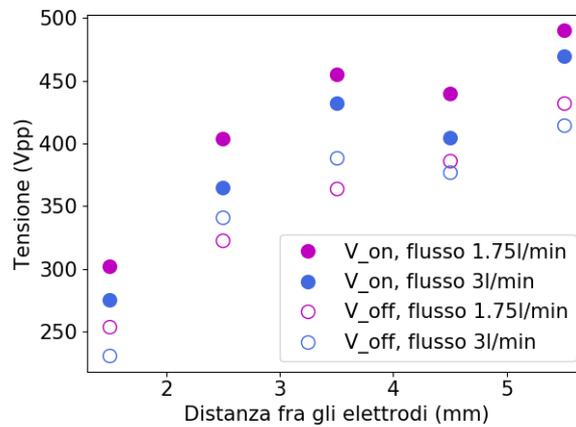
(a) Tensioni dei circuiti con risonanza 3.56 MHz



(b) Tensioni dei circuiti con risonanza 14.89 MHz

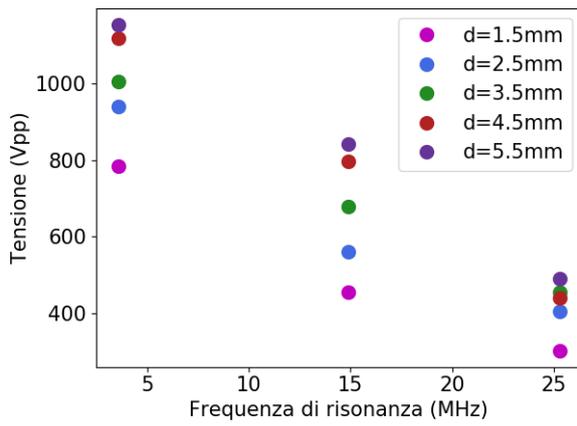


(c) Tensioni dei circuiti con risonanza 25.31 MHz

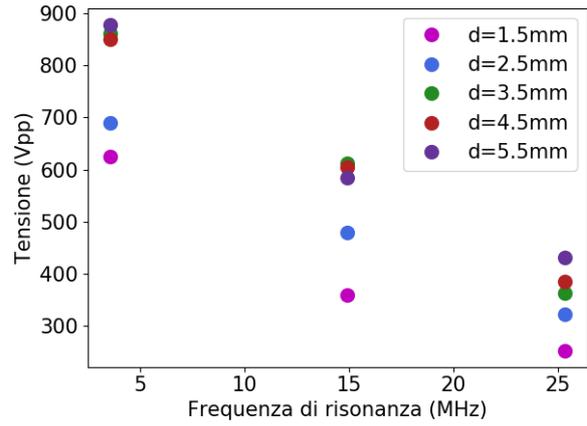


**Figura 2.5:** Tensioni dei circuiti a flusso 1.75 l/min

(a) Tensione di accensione

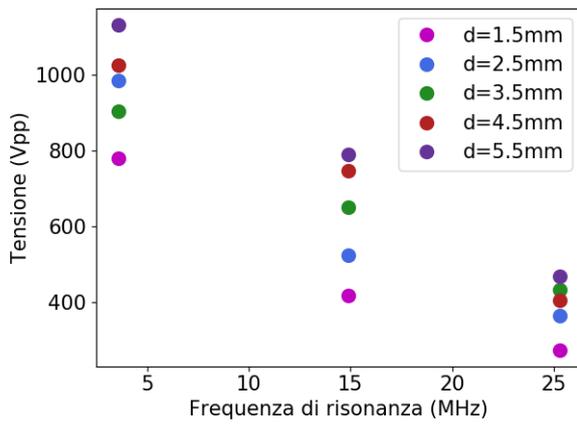


(b) Tensione di spegnimento

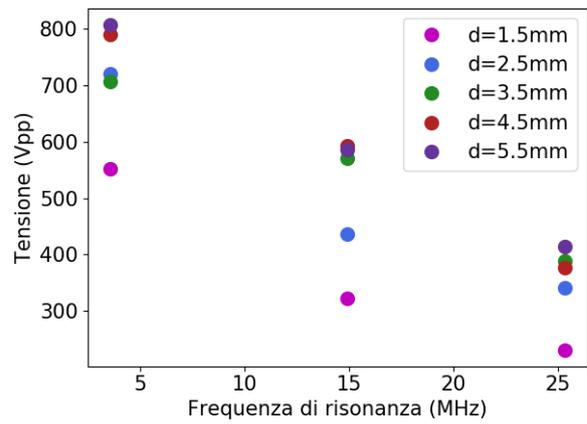


**Figura 2.6:** Tensioni dei circuiti a flusso 3 l/min

(a) Tensione di accensione



(b) Tensione di spegnimento

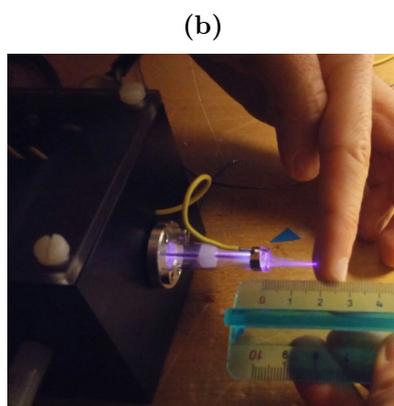
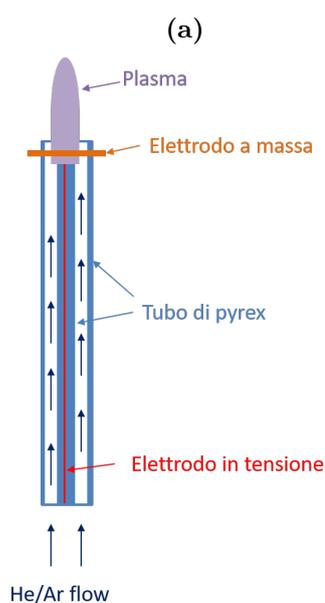




## Capitolo 3

# Sorgente con scarica a barriera dielettrica

Figura 3.1: Schema sorgente DBD



La sorgente con scarica a barriera dielettrica (DBD) è un altro tipo di sorgente di plasma a pressione atmosferica. Generalmente la scarica è generata fra due elettrodi di materiale conduttore tra cui è posto del materiale dielettrico in modo da limitare la scarica in corrente che può fluire a causa della differenza di potenziale applicata fra gli elettrodi. La distanza fra gli elettrodi, così come la loro configurazione spaziale, è fissa e a seconda del dispositivo varia da alcuni micrometri fino a qualche centimetro, in modo da essere ottimale per il tipo di gas utilizzato e la tensione applicata.

A seconda dell'applicazione e della configurazione degli elettrodi è possibile avere una scarica superficiale oppure una scarica di volume. Il maggior vantaggio delle sorgenti DBD è dato dalla facilità con cui avviene l'accensione del plasma, infatti possono essere utilizzate quasi tutte le combinazioni di gas [1].

La configurazione utilizzata in laboratorio è quella riportata in (Figura 3.1), in cui si può identificare un elettrodo centrale in tensione avvolto in un tubo di pyrex e un elettrodo cilindrico ad esso coassiale avvolto parzialmente in un altro tubo di pyrex. La differenza di potenziale fra gli elettrodi è regolata da un circuito controllato da un microcontrollore Arduino Leonardo. Il circuito è in grado di generare impulsi in tensione dell'ordine di qualche centinaio di Volt ed è collegato ad un trasformatore costituito da una bobina con nucleo di ferrite con un rapporto di spire fra primario e secondario di

3/150. Il secondario del trasformatore è collegato all'elettrodo in tensione centrale mentre

l'elettrodo esterno, anche per ragioni di sicurezza, è messo a tensione di massa. Questa modalità di impostazione permette di generare scariche tra gli elettrodi a una tensione di diversi chilovolt. La presenza del materiale dielettrico tra gli elettrodi, limitando il passaggio di corrente, impedisce che si formi una scarica ad arco. La tensione applicata tra gli elettrodi e la frequenza delle scariche (tra 1 e 20 kHz) possono essere regolate dal microcontrollore. Questo settaggio, a differenza della sorgente a radiofrequenza, permette di raggiungere tensioni più elevate, sufficienti a ionizzare gas come elio ed argon nella maggior parte dei parametri operazionali esplorati.

Quello che si è voluto studiare è la tensione di picco applicata sul secondario e la corrente di picco ed efficace al variare delle impostazioni del trasformatore. Le misure sono atte a capire le potenzialità della nostra sorgente, permettendo di studiare quali sono i parametri che facilitano la coagulazione del sangue.

Le grandezze che sono state variate sono la frequenza, da 2 a 15 kHz, il tempo di apertura, da 3 a 50  $\mu\text{s}$ , e in seconda battuta anche il flusso dell'elio, 1.75, 2, 3 l/min. Con tempo di apertura si intende il tempo di conduzione del circuito, cioè la fase di carica del condensatore che ne fa parte, ed è un parametro strettamente legato, come sarà esposto in seguito, alla tensione che fluisce nel circuito.

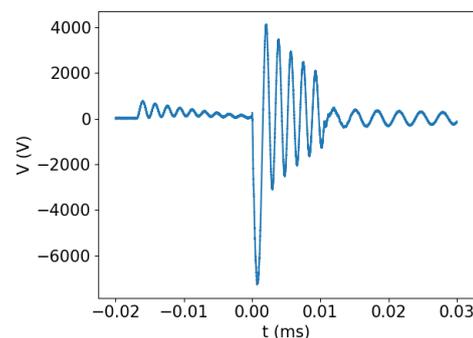
Nel momento in cui il plasma è acceso vengono prodotte varie specie chimiche perché lavorando a pressione atmosferica quello che viene ionizzato è un composto tra il gas principale e le molecole presenti nell'aria. Tra questi vi sono vari composti dell'ossigeno e dell'azoto. Tra i composti dell'ossigeno viene prodotta anche una piccola percentuale di ozono e quindi è sconsigliato un prolungato utilizzo della sorgente.

### 3.1 Risultati ottenuti

Per quanto riguarda la presa dati dei valori di tensione si è collegato l'output del trasformatore, cioè il secondario, ad una sonda per alta tensione 1:1000 collegata a sua volta ad un oscilloscopio Yokogawa DL9040. Tramite l'oscilloscopio è stato quindi possibile visualizzare le forme d'onda della tensione ed estrarne i parametri opportuni al fine del lavoro, in particolare il valore della tensione di picco sul secondario.

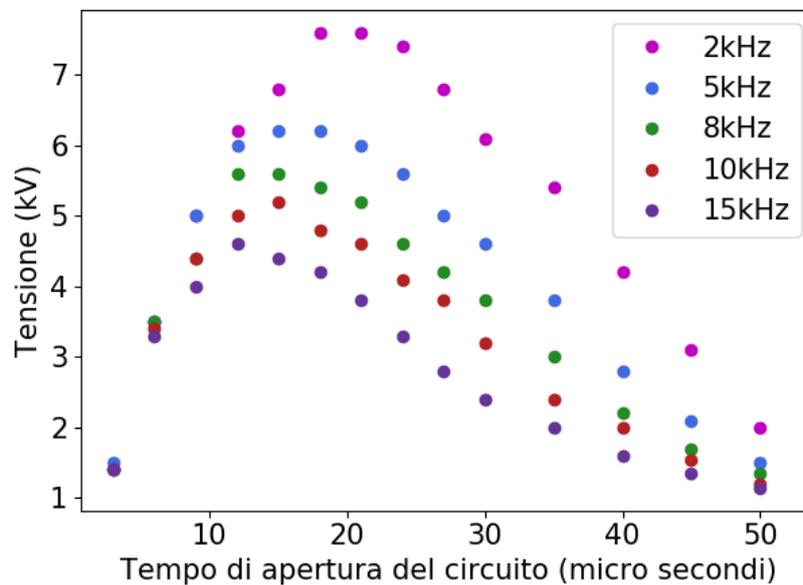
Si riportano in (Tabella 3.1) e in (Figura 3.3) i valori di tensione di picco sul secondario a flusso 2 l/min, mentre in (Figura 3.2) un esempio dell'andamento della tensione in funzione del tempo. Le condizioni impostate nel caso in figura erano frequenza 2 kHz, tempo di apertura 18  $\mu\text{s}$  e flusso 2 l/min. Per le altre condizioni la forma funzionale è pressoché la stessa a differenza dell'altezza dei picchi.

**Figura 3.2:** Tensione in funzione del tempo a frequenza 2 kHz, tempo di apertura 18  $\mu\text{s}$  e flusso 2 l/min



**Tabella 3.1:** Tensioni di picco con flusso a 2 l/min

	2 kHz	5 kHz	8 kHz	10 kHz	15 kHz
Tempo ( $\mu\text{s}$ )	V (kV)				
3	1.40	1.50	1.40	1.40	1.40
6	3.50	3.50	3.50	3.40	3.30
9	5.00	5.00	4.40	4.40	4.00
12	6.20	6.00	5.60	5.00	4.60
15	6.80	6.20	5.60	5.20	4.40
18	7.60	6.20	5.40	4.80	4.20
21	7.60	6.00	5.20	4.60	3.80
24	7.40	5.60	4.60	4.10	3.30
27	6.80	5.00	4.20	3.80	2.80
30	6.10	4.60	3.80	3.20	2.40
35	5.40	3.80	3.00	2.40	2.00
40	4.20	2.80	2.20	2.00	1.60
45	3.10	2.10	1.70	1.55	1.35
50	2.00	1.50	1.35	1.20	1.15

**Figura 3.3:** Tensioni di picco a flusso 2 l/min

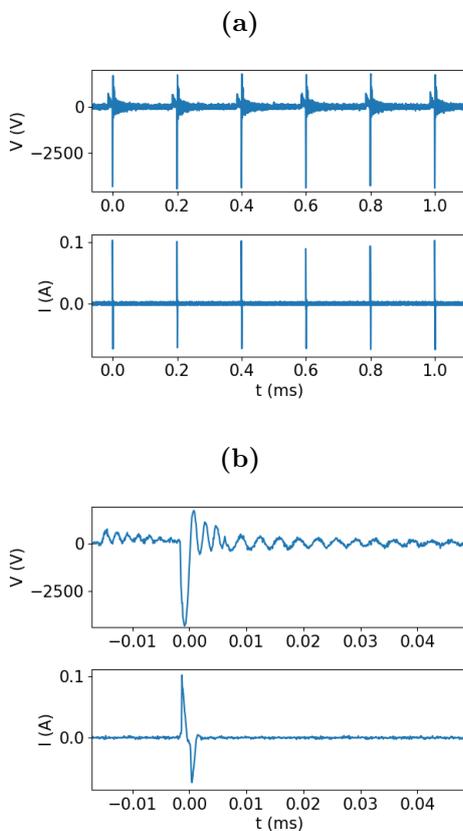
Dal grafico in (Figura 3.3) si evince che la tensione in funzione del tempo di apertura del circuito ha un massimo che dipende dalla frequenza del trasformatore e inoltre che le diverse curve hanno tutte un andamento simile.

Per quanto riguarda le misure successive ci si concentrerà sulle condizioni di tempo di apertura del circuito attorno al massimo della tensione in base alla frequenza utilizzata.

Facendo variare il flusso di gas si è visto che la tensione applicata al secondario in prossimità dei massimi di ciascuna curva di (Figura 3.3) non subisce variazioni sensibili, mentre diverso è il caso della corrente.

Per effettuare le misure di corrente si è fissata la sorgente su una guida mobile con vite micrometrica e si è chiuso il circuito di rilevamento posizionando una lamina metallica di fronte alla fuoriuscita del plasma. Tale lamina è stata collegata sia a massa che a una sonda di corrente collegata a sua volta all'oscilloscopio. I parametri che sono stati variati sono la frequenza del trasformatore, il flusso e la distanza della lamina dagli elettrodi.

**Figura 3.4:** Tensione sul secondario e corrente in funzione del tempo a frequenza 5 kHz, distanza 2 mm e flusso 2 l/min



A titolo esemplificativo si riporta in (Figura 3.4) la forma funzionale salvata tramite l'oscilloscopio della corrente al variare del tempo nelle condizioni di frequenza 5 kHz, distanza 2 mm e flusso 2 l/min. L'andamento della corrente in condizioni differenti è del tutto simile a differenza dell'altezza dei picchi.

Oltre a quantificare la corrente di picco, salvando tramite l'oscilloscopio una finestra temporale sufficientemente ampia e sfruttando il teorema della media, si è potuta calcolare anche la corrente efficace

$$I_{eff} = \sqrt{\int_{t_1}^{t_2} I^2(t) dt} \quad (3.1)$$

dove  $t_2 - t_1 = 1 \text{ ms}$ .

Si riportano solamente i grafici e non la tabella numerica per non appesantire la trattazione. I grafici riportati da (Figura 3.5) a (Figura 3.10) rappresentano l'andamento della corrente di picco, figure (a), e di quella efficace, figure (b), in funzione della frequenza applicata a flussi differenti e a distanza fissata.

Dai grafici si può notare che la corrente di picco a flusso e distanza fissata diminuisce all'aumentare della frequenza del trasformatore. A piccole distanze la dipendenza della corrente dal flusso è minima, mentre aumenta all'aumentare della distanza dove

la corrente è maggiore se è maggiore il flusso.

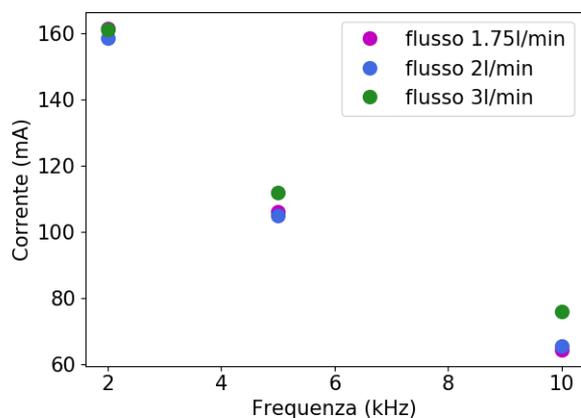
Per la corrente efficace invece non è possibile fare un discorso generale. A distanze maggiori o uguali a 8 mm si vede che l'andamento rispecchia quello della corrente di picco mentre per distanze inferiori si ha la presenza di un massimo in corrispondenza della frequenza di 5 kHz. Questo fatto è dato dal numero di periodi che ci sono nella finestra temporale di 1 ms che varia a seconda delle condizioni fissate e porta ad un aumento o ad una diminuzione della corrente efficace.

Si ha una differenza di circa un ordine di grandezza fra la corrente di picco e quella efficace. Questo fatto è peculiare in quanto mette in luce che nonostante la corrente di picco sia elevata, le quantità effettive depositate su di un soggetto risulta di gran lunga minore.

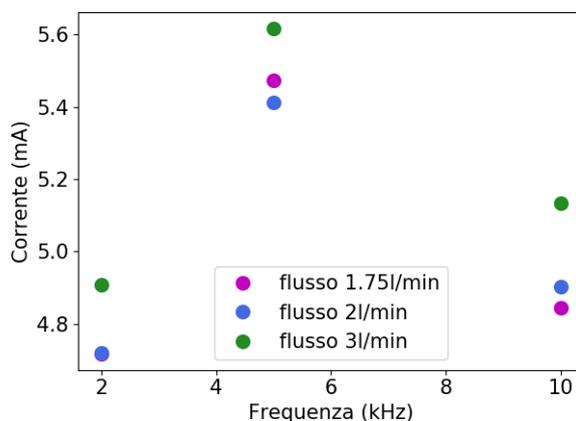
Da (Figura 3.11) a (Figura 3.13) sono rappresentati gli andamenti delle correnti di picco, (a), ed efficaci, (b), a frequenza fissata al variare della distanza. Si osserva che l'andamento della corrente efficace rispecchia quello della corrente di picco e decresce all'aumentare della distanza. Non sono state effettuate misure a distanze maggiori di 12 mm poiché la corrente rilevabile era di intensità paragonabile a quella del rumore di fondo della sonda in corrente stessa.

**Figura 3.5:** Corrente al variare della frequenza applicata a  $d=2$  mm

(a) Corrente di picco

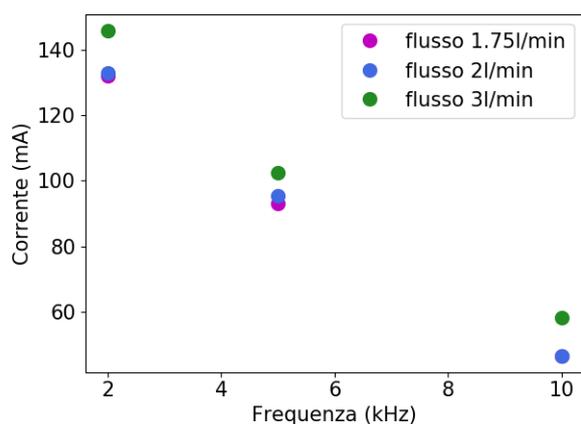


(b) Corrente efficace

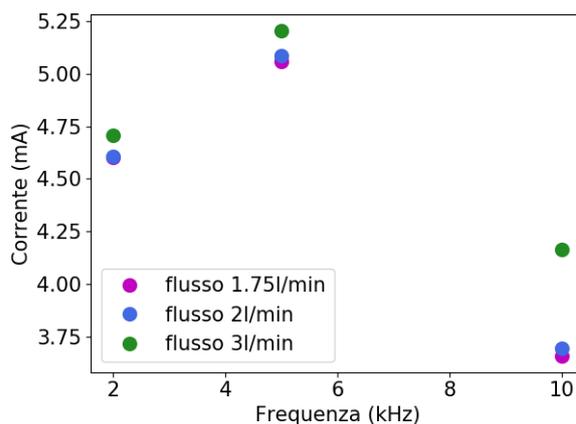


**Figura 3.6:** Corrente al variare della frequenza applicata a  $d=4$  mm

(a) Corrente di picco

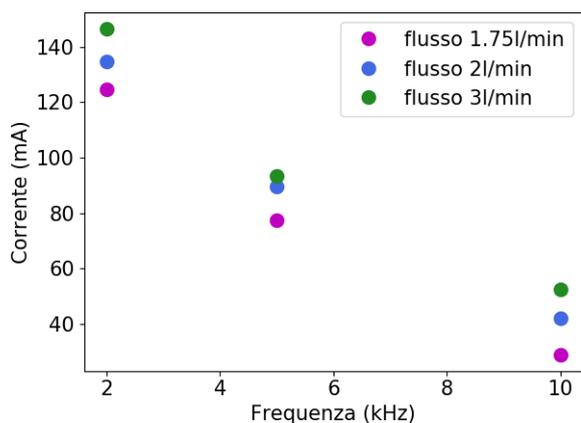


(b) Corrente efficace

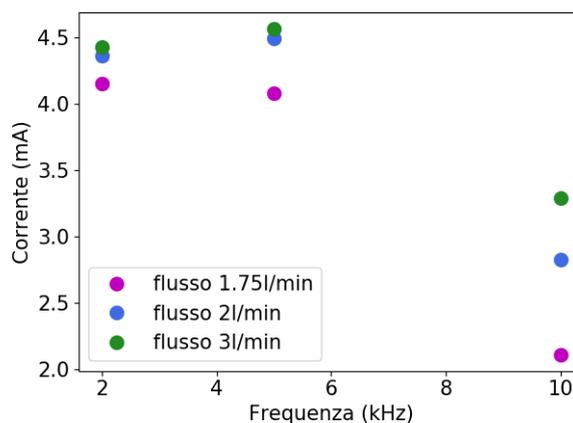


**Figura 3.7:** Corrente al variare della frequenza applicata a  $d=6$  mm

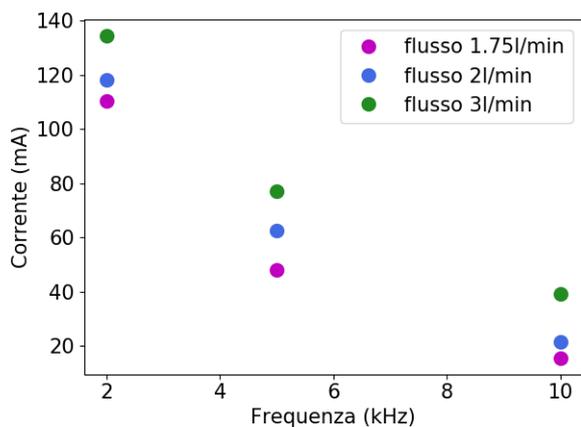
(a) Corrente di picco



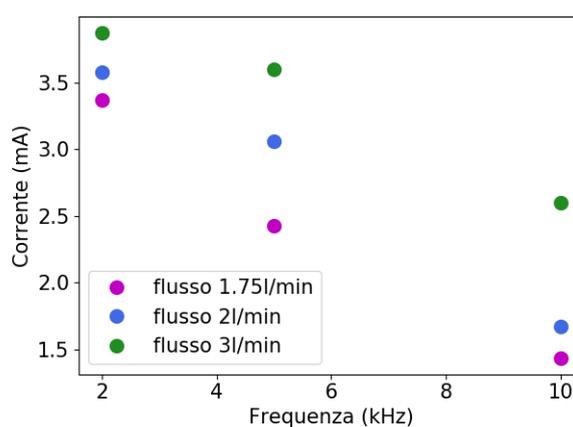
(b) Corrente efficace

**Figura 3.8:** Corrente al variare della frequenza applicata a  $d=8$  mm

(a) Corrente di picco

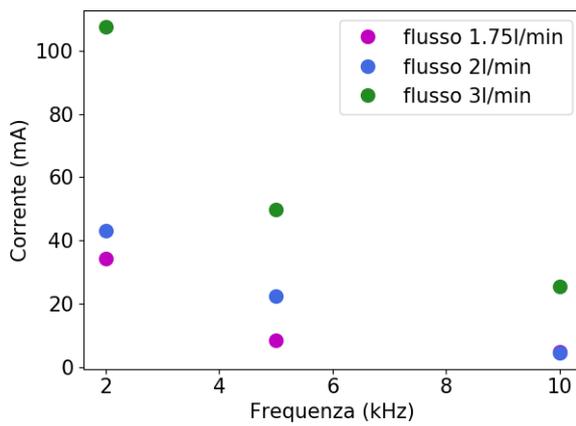


(b) Corrente efficace

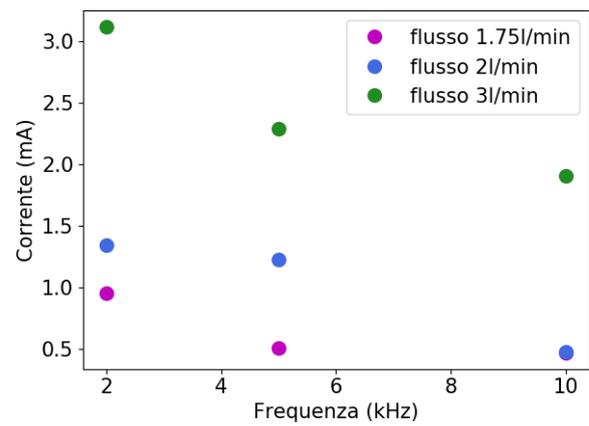


**Figura 3.9:** Corrente al variare della frequenza applicata a  $d=10$  mm

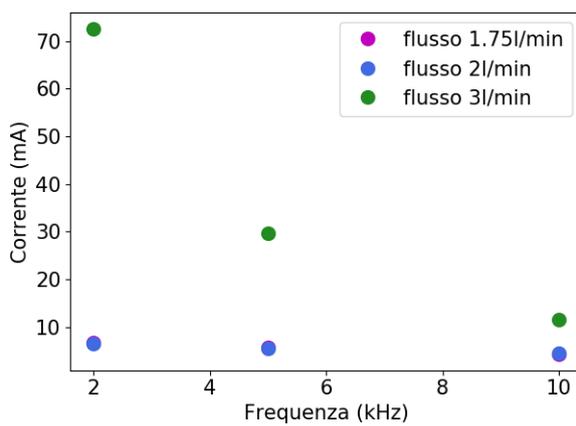
(a) Corrente di picco



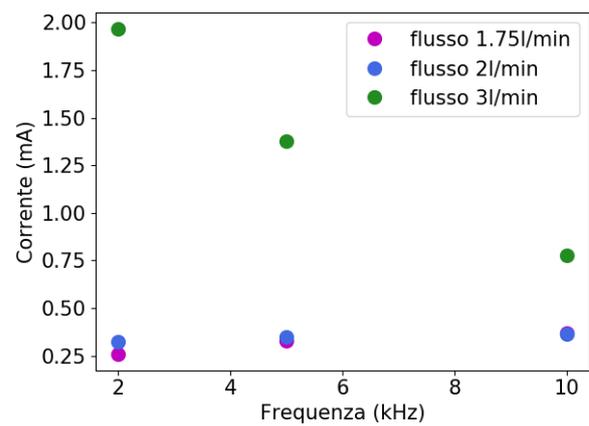
(b) Corrente efficace

**Figura 3.10:** Corrente al variare della frequenza applicata a  $d=12$  mm

(a) Corrente di picco

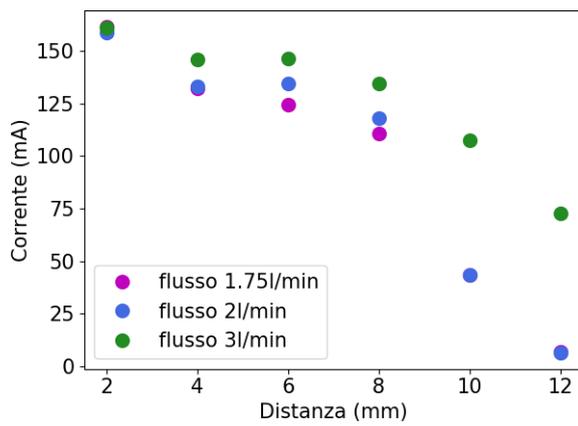


(b) Corrente efficace

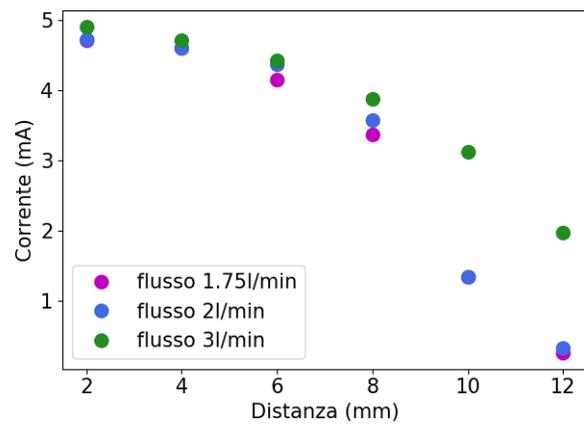


**Figura 3.11:** Corrente al variare della distanza a frequenza 2 kHz

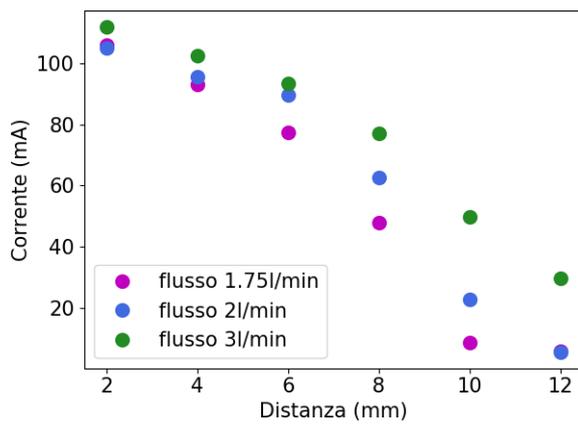
(a) Corrente di picco



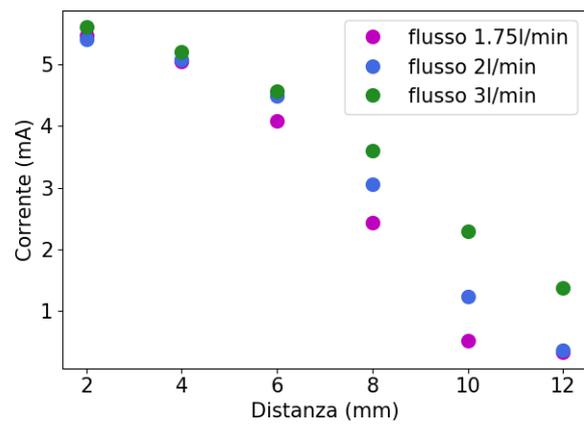
(b) Corrente efficace

**Figura 3.12:** Corrente al variare della distanza a frequenza 5 kHz

(a) Corrente di picco

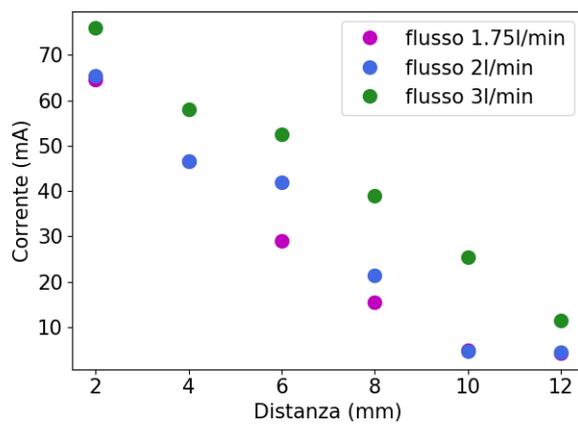


(b) Corrente efficace

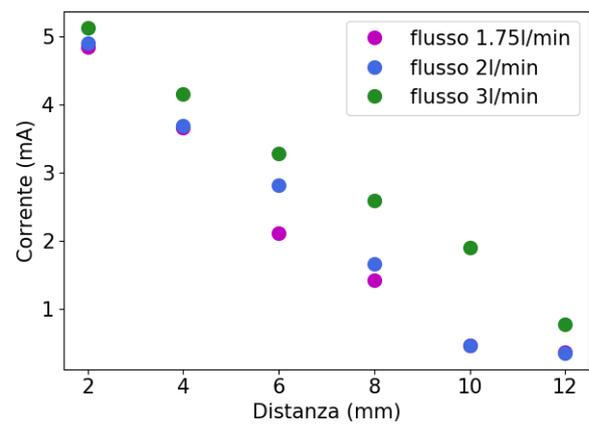


**Figura 3.13:** Corrente al variare della distanza a frequenza 10 kHz

(a) Corrente di picco



(b) Corrente efficace





# Capitolo 4

## Analisi spettroscopica

Le misure di emissione spettroscopiche nell'ambito delle sorgenti di plasma freddi a pressione atmosferica possono essere utilizzate per determinare le tipologie di specie chimiche reattive create e stimare la temperatura rotazionale delle specie prodotte.

Per acquisire i dati sono stati utilizzati due spettrometri differenti, uno a bassa risoluzione e uno ad alta risoluzione. Dai dati del primo si sono potute rilevare le specie chimiche reattive presenti nel plasma, mentre da quelli dello spettrometro ad alta risoluzione le temperature rotazionali del radicale OH e dell'azoto molecolare N<sub>2</sub>.

La luce emessa dal plasma viene raccolta da un telescopio composto da una lente in quarzo di focale 5 cm, diametro 2.54 cm (1 inch) che focalizza la luce raccolta dalla sorgente su una fibra ottica di diametro 1 mm. La fibra ottica all'altra estremità è accoppiata alla fenditura di ingresso dello spettrografo. Nel caso ad alta risoluzione lo spettrografo è un Princeton Instrument Acton750 che ha una focale di 75 cm e monta un reticolo di 1200 gr/mm. Il sensore che registra lo spettro è una CCD a due dimensioni di 512x512 pixel quadrati di 13 μm di lato. La risoluzione finale è di circa 0.04 nm. Invece nel sistema a bassa risoluzione si è utilizzato un minispettrografo integrato Hamamatsu C10082CAH con un range spettrale da 200 a 800 nm e risoluzione 1 nm. La risoluzione di 1 nm permette di acquisire una finestra spettrale molto ampia e di distinguere le righe atomiche e le teste vibrazionali più intense delle molecole. La risoluzione di 0.04 nm invece permette di distinguere le transizioni rotazionali delle molecole ma di acquisire solo piccole porzioni di spettro.

La temperatura rotazionale  $T_{rot}$  di una molecola può essere ricavata dalle caratteristiche spettrali della sua banda rotazionale che nel caso di una molecola diatomica che è dato da [6]

$$I = D_0 k^4 S \exp\left(-\frac{E_r}{k_B T_{rot}}\right) \quad (4.1)$$

dove  $k$  è il numero d'onda,  $S$  la costante dell'oscillatore,  $k_B$  la costante di Boltzmann,  $D_0$  il coefficiente che contiene la funzione di partizione rotazionale e  $E_r$  è il livello dell'energia rotazionale.  $D_0$  e  $E_r$  sono espressi come

$$D_0 = \frac{C(J' + J'' + 1)}{Q_r}$$
$$E_r = B_v h c J'(J' + 1)$$

dove  $C$  è la costante che dipende dalla variazione del momento di dipolo e dal numero totale di molecole nello stato vibrazionale iniziale,  $Q_r$  è la funzione di partizione rotazionale,  $J'$

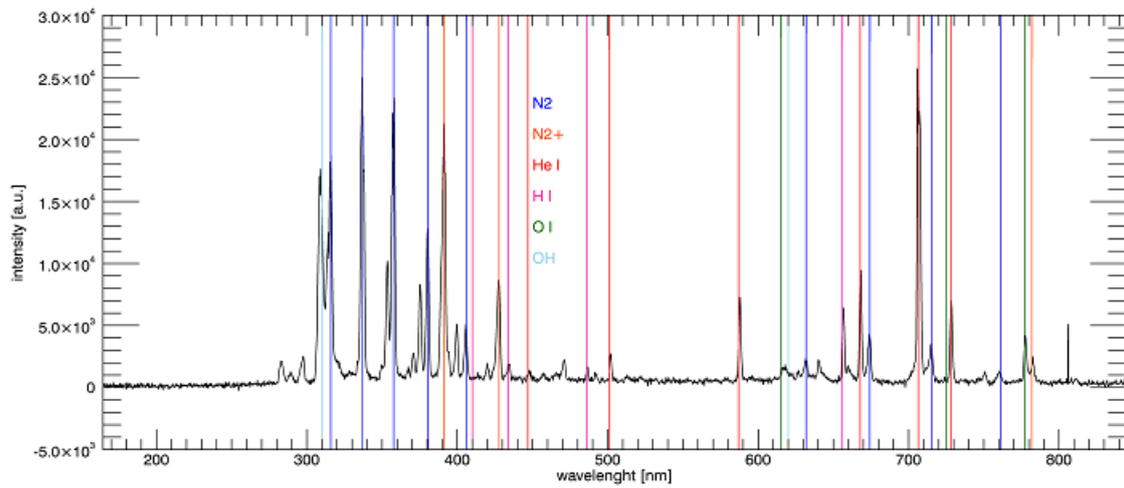
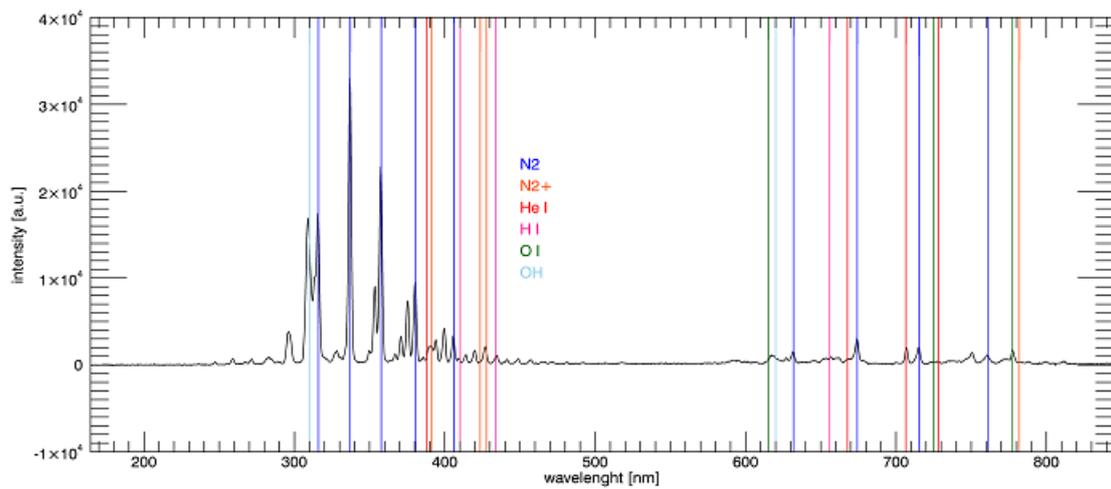
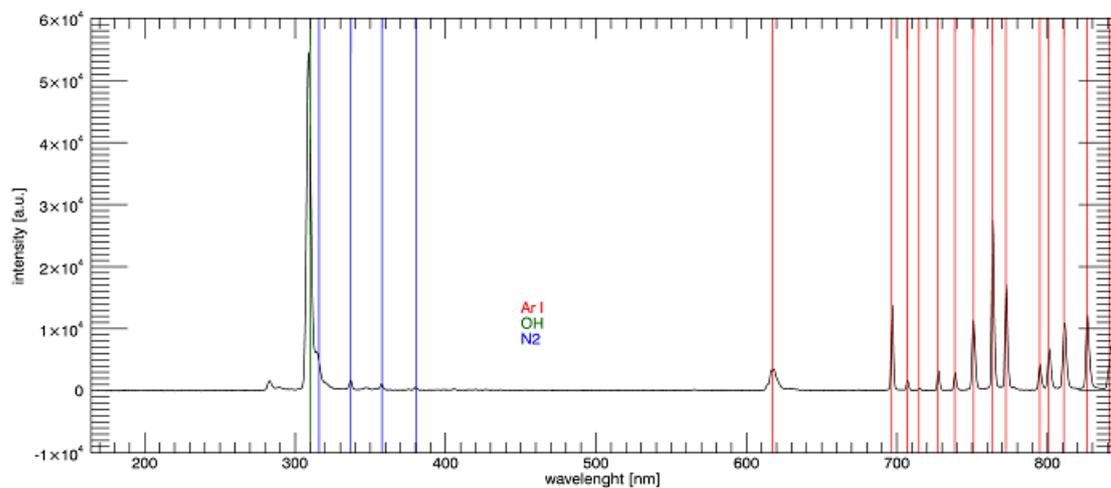
e  $J''$  sono rispettivamente lo stato minimo e massimo,  $B_v$  è la costante rotazionale nello stato vibrazionale di numero quantico  $v$ . Se il plasma a pressione atmosferica è prodotto in presenza di una frazione di aria si osservano la banda molecolare idrossile OH ( $A^2\Sigma^+$ ,  $\nu = 0 \rightarrow X^2\Pi$ ,  $\nu' = 0$ , 306 – 310 nm) e le bande del secondo sistema positivo dell' $N_2$  (con la più intensa pari a  $C^3\Pi_u$ ,  $\nu = 0 \rightarrow B^3\Pi_g$ ,  $\nu' = 0$ , 334 – 337 nm) rispettivamente a causa delle molecole di acqua e dell'azoto presenti nell'aria. Le costanti utilizzate per l'analisi sono state prese da Herzberg per l'OH [3] e Hartmann per l' $N_2$  [2]. In questo modo misurando l'intensità delle righe e invertendo la (4.1) si trova la temperatura rotazionale. Poiché la dispersione dello spettrografo non era comunque sufficiente a risolvere tutte le componenti rotazionali delle bande si è preferito confrontare lo spettro sperimentale ottenuto con lo spettro simulato. In questo caso è necessario tenere in considerazione l'allargamento delle linee nel profilo di intensità causato dallo strumento di misura, dall'effetto Doppler, dovuto al moto termico della radiazione nel plasma, e dall'effetto Stark, dovuto al campo elettrico generato dalle particelle cariche, mentre l'intensità di ciascuna componente spettrale è data dalla (4.1). La temperatura rotazionale del gas studiato viene ottenuta confrontando lo spettro simulato con quello misurato tramite il metodo del  $\chi^2$ .

## 4.1 Presentazione dei dati minispettrometro

Con il minispettrometro sono stati acquisiti spettri sia con la sorgente DBD che con quella RF sostanzialmente nelle stesse condizioni sperimentali di quelle imposte per le caratterizzazioni elettriche. Per quanto riguarda i gas si sono utilizzati elio e argon per la sorgente DBD, mentre soltanto elio per quella RF. Nella sorgente a radiofrequenza infatti non si è riuscito ad innescare il plasma con l'argon poiché sono richieste frequenze di risonanza più elevate di quelle ottenibili con le induttanze presenti in laboratorio. Per ciascun tipo di gas e sorgente si riporta solamente in (Figura 4.1) uno spettro esemplificativo.

Come si nota dalla (Figura 4.1) nella sorgente DBD e RF con elio le specie reattive rilevate dal minispettrometro sono, con differenti intensità a seconda della sorgente e del settaggio impostato, il radicale OH, l'azoto molecolare  $N_2$ , lo ione di azoto molecolare  $N_2^+$ , elio He e idrogeno H. Per quanto riguarda invece la sorgente DBD con argon si rilevano il radicale OH, l'azoto molecolare  $N_2$  molto debolmente e principalmente l'argon Ar.

Dagli spettri riportati si apprende che le righe di maggior incidenza sono quelle riportate in (Tabella 4.1) per la sorgente DBD con elio, in (Tabella 4.2) con argon e in (Tabella 4.3) per la sorgente RF con elio.

**Figura 4.1:** Spettri con il minispettrometro**(a)** DBD, elio, flusso=1.75l/min, frequenza=5kHz, tempo di apertura=15 $\mu$ s**(b)** RF, elio flusso=1.75l/min, distanza=1.5mm**(c)** DBD, argon, flusso=1l/min, frequenza=5kHz, tempo di apertura=15 $\mu$ s

**Tabella 4.1:** Righe principali nella DBD con elio

Specie chimica	Lunghezza d'onda (nm)
OH	310.00
N <sub>2</sub>	337.13
N <sub>2</sub>	380.49
N <sub>2</sub>	405.94
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	427.80
He I	587.00
H I	656.00
He I	667.80
N <sub>2</sub>	674.26
He I	706.50
N <sub>2</sub>	715.38
He I	728.10

**Tabella 4.2:** Righe principali nella DBD con argon

Specie chimica	Lunghezza d'onda (nm)
OH	310.00
N <sub>2</sub>	337.13
N <sub>2</sub>	357.69
N <sub>2</sub>	380.49
Ar I	617.31
Ar I	696.54
Ar I	706.72
Ar I	714.70
Ar I	727.29
Ar I	738.40
Ar I	751.00
Ar I	763.51
Ar I	772.40
Ar I	794.82
Ar I	801.00
Ar I	811.00
Ar I	826.45

**Tabella 4.3:** Righe principali nella RF con elio

Specie chimica	Lunghezza d'onda (nm)
OH	310.00
N <sub>2</sub>	337.13
N <sub>2</sub>	357.69
N <sub>2</sub>	380.49
N <sub>2</sub>	405.94
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	427.80
N <sub>2</sub>	631.86
He I	667.80
He I	706.50
N <sub>2</sub>	715.38

## 4.2 Presentazione dei dati spettrometro alta risoluzione

L'acquisizione dei dati ottenuti con lo spettrometro ad alta risoluzione è stata effettuata soltanto per la sorgente DBD con elio. Per quanto riguarda la sorgente RF si farà cenno a risultati ottenuti in [5].

A causa della risoluzione dello spettrometro i dati sono stati acquisiti con tempi di integrazione elevati, il che ha aumentato molto il rumore termico di fondo. Questo ha inciso sulla precisione con cui si è potuta stimare la temperatura rotazionale. Nel seguito verranno discussi solo i casi in cui l'errore è risultato inferiore al 15%.

Si riportano a titolo di esempio in (Figura 4.2) i grafici ottenuti dal fit nella situazione di flusso 1.75 l/min, frequenza 10 kHz e tempo di apertura 15  $\mu$ s. Per ottenere tali grafici si sono simulati degli spettri della banda rotazionale in esame a varie temperature e tramite il metodo del  $\chi^2$  si è ricavato quello che meglio approssima lo spettro sperimentale. Nel grafico di (Figura 4.2.b) sono rappresentati i residui al variare della temperatura dello spettro simulato. La temperatura migliore è quella posta nel minimo. La banda d'errore è scelta in modo tale che il residuo differisca di meno del 5% del minimo. Si riportano in (Tabella 4.4) i valori della temperatura rotazionale dell'OH misurate al variare del flusso, presi a frequenza 5 kHz e 10 kHz e con tempo di apertura costante a 15  $\mu$ s. Ciò che si nota da tali dati è il fatto che al variare della frequenza a flusso costante la temperatura rotazionale dell'OH non varia. Anche l'aumento in corrispondenza del flusso pari a 2 l/min non è comunque significativo.

**Tabella 4.4:** Temperature rotazionali dell'OH

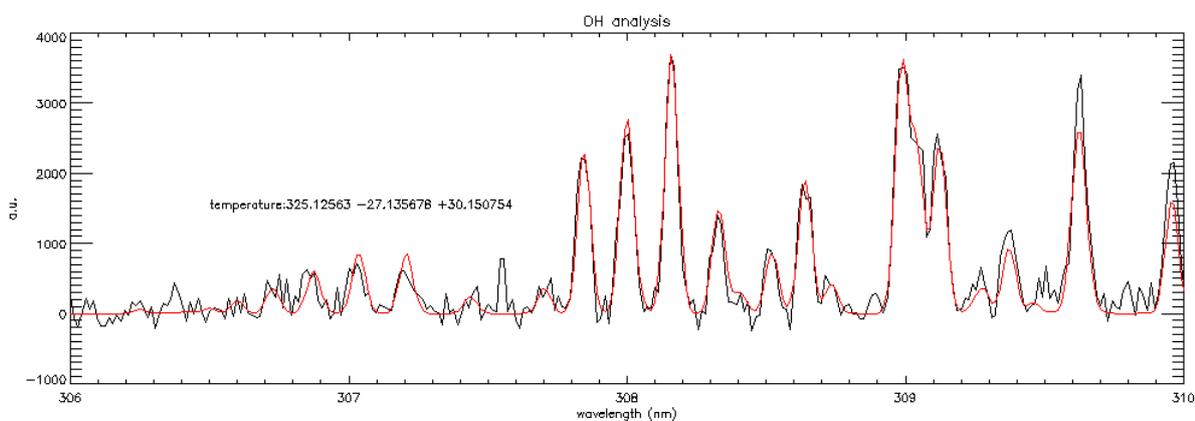
Flusso (l/min)	$T_{OH}$ (K), f=5 kHz	$T_{OH}$ (K), f=10 kHz
1.75	$325 \pm 37$	$325 \pm 29$
2	$340 \pm 40$	$340 \pm 31$
3	$320 \pm 29$	$322 \pm 25$

Gli spettri rotazionali dell' $N_2$  sono affetti da un rumore ancora più elevato di quelli dell'OH e pertanto molti casi sono stati scartati. Il grafico in (Figura 4.3) riporta l'analisi dello spettro ottenuto nelle condizioni di flusso 1.75 l/min, frequenza 10 kHz e tempo di apertura 15  $\mu$ s, da cui si ricava che  $T_{N_2} = (313 \pm 35)$  K, compatibile con le temperature rotazionali ottenute per l'OH in condizioni simili.

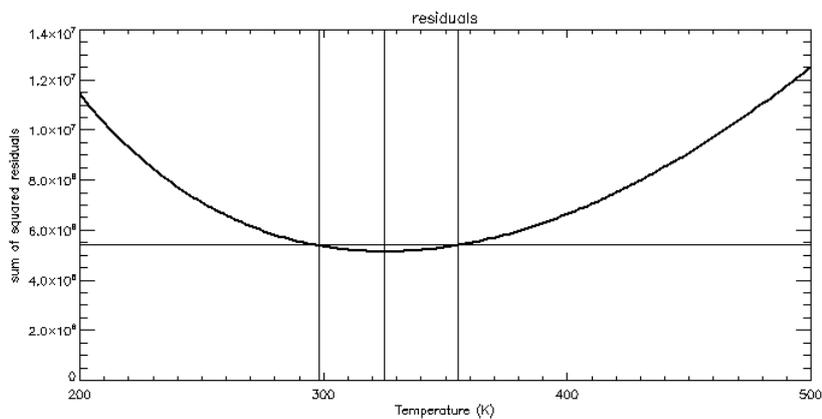
Dalle analisi condotte da [5] sulla sorgente RF in esame si vede che le temperature rotazionali dell'OH e dell' $N_2$  hanno al variare del flusso valori compatibili tra loro e prossimi ai 330 K, con un errore associato di circa 20 K.

**Figura 4.2:** Fit dell'OH ottenuto per flusso 1.75 l/min, frequenza 10 kHz e tempo di apertura del circuito 15  $\mu$ s

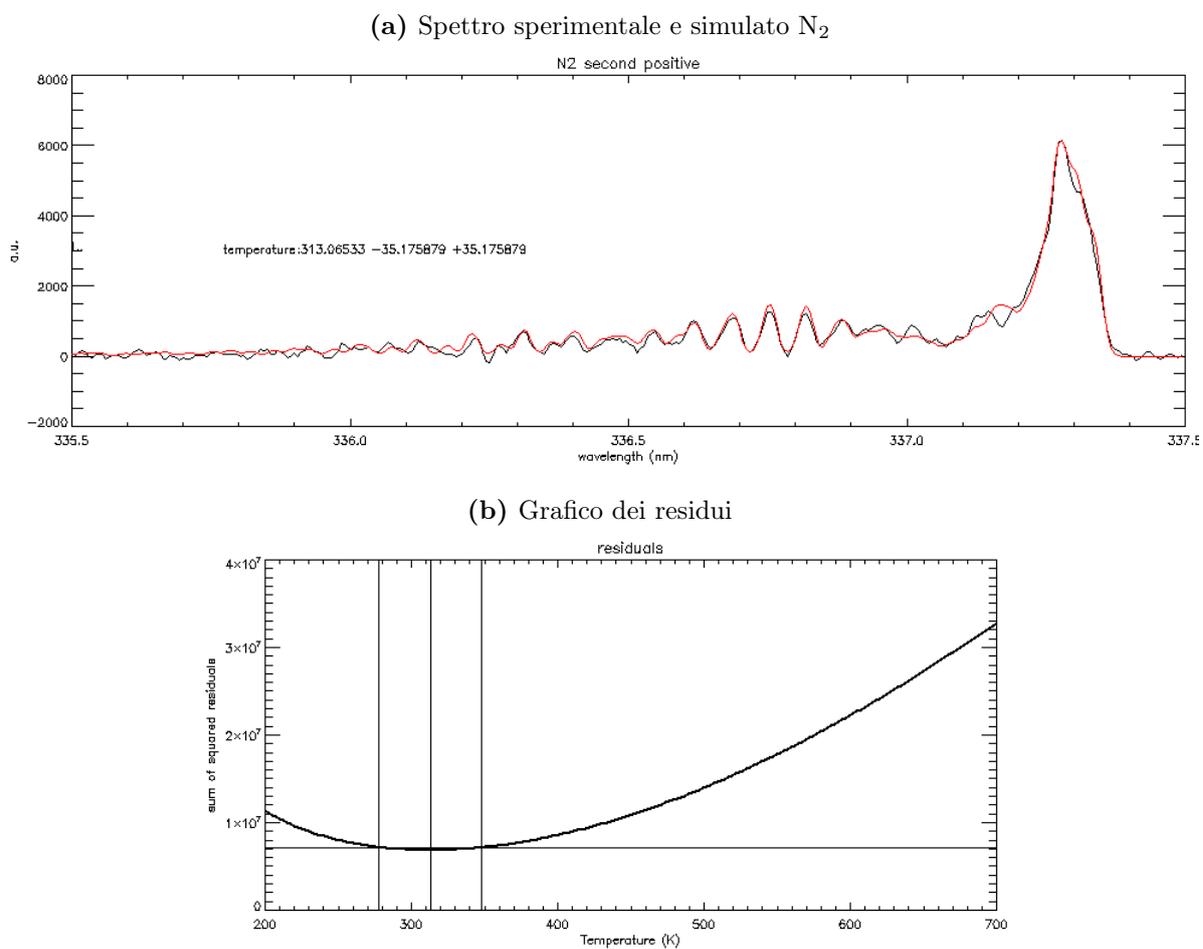
(a) Spettro sperimentale e simulato OH



(b) Grafico dei residui



**Figura 4.3:** Fit dell' $N_2$  ottenuto per flusso 1.75 l/min, frequenza 10 kHz e tempo di apertura del circuito 15  $\mu s$





# Capitolo 5

## Conclusioni

In questo progetto di tesi si sono caratterizzate dal punto di vista elettrico e spettroscopico due sorgenti di plasma per usi biomedici. La prima sorgente basata sull'applicazione di campi a radiofrequenza servirà per la disinfezione oculare di soggetti affetti da cheratiti, mentre la seconda basata su scarica a barriera dielettrica sarà utilizzata per la coagulazione accelerata del sangue.

Per lo studio della sorgente a radiofrequenza ci si è concentrati sull'andamento della tensione di innesco e ricombinazione del plasma al variare della distanza fra gli elettrodi e della frequenza di risonanza caratteristica del circuito. Quello che si è visto è che a flusso del gas di elio fissato sia la tensione di innesco che quella di spegnimento aumentano all'aumentare della distanza fra gli elettrodi, mentre diminuiscono all'aumentare della frequenza di risonanza del circuito. Aumentare la frequenza di risonanza cambiando l'induttanza del circuito permette inoltre di migliorare la diffusione del plasma generato fra gli elettrodi e l'intervallo di frequenze per cui resta sostenuto. Questo fatto è dovuto ad un allargamento della curva di risonanza.

Le grandezze studiate nel caso della sorgente a scarica dielettrica sono la tensione ai capi del secondario del trasformatore e la corrente di picco ed efficace che scorre attraverso il getto di plasma. I parametri di controllo in questa configurazione sono la frequenza del trasformatore, il tempo di apertura del circuito (cioè il tempo in cui si carica la capacità del circuito) e il flusso di elio immesso nella sorgente. Variando opportunamente tali quantità si è osservato che a flusso e frequenza fissata la tensione sul secondario in funzione del tempo di apertura presenta un massimo. Per quanto riguarda la corrente di picco si è trovato che essa diminuisce all'aumentare della frequenza a flusso e distanza della piastra metallica fissati, in corrispondenza dei valori del tempo di apertura del circuito per cui si ha il massimo della tensione. Lo stesso succede se si mantengono fissi il flusso e la frequenza mentre si fa variare la distanza della piastra. L'andamento della corrente efficace è pressoché il medesimo di quello di picco con la differenza delle distanze molto piccole della piastra per cui si ha un massimo nel grafico  $I(f)$ . I valori puntuali dei due tipi di corrente sono nettamente differenti a parità di condizioni sperimentali. La corrente di picco infatti è dell'ordine del centinaio di mA, mentre quella efficace non raggiunge la decina di mA.

Dall'analisi spettroscopica si sono individuate le principali specie chimiche reattive prodotte dalle sorgenti. Sia per la sorgente DBD che per quella RF, se si innesca il plasma con elio come gas principale si producono, con differenti intensità a seconda della sorgente e dei parametri impostati, il radicale OH, l'azoto molecolare  $N_2$ , lo ione di azoto molecolare  $N_2^+$ , elio He e idrogeno H. Per quanto riguarda invece la sorgente DBD con argon si rilevano il

radicale OH, l'azoto molecolare  $N_2$  molto debolmente e principalmente l'argon Ar. Utilizzando uno spettrometro ad alta risoluzione si è calcolata la temperatura rotazionale dell'OH e dell' $N_2$  generato dalla sorgente DBD operante in elio, trovando che  $T_{OH} = (330 \pm 35)$  K e  $T_{N_2} = (313 \pm 35)$  K. Poiché le temperature rotazionali di un gas sono fortemente legate alle sua temperatura cinetica, per l'accoppiamento tra stati rotazionali e traslazionali, queste rappresentano una buona stima della temperatura del gas. Poiché si tratta di temperature prossime a quella ambiente queste misure confermano il fatto che si tratti di plasma freddo. Tale risultato è molto utile in vista delle future applicazioni in campo biomedico.

# Bibliografia

- [1] J Ehlbeck, U Schnabel, M Polak, J Winter, Th von Woedtke, R Brandenburg, T von dem Hagen, and K-D Weltmann. Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(1):013002, 2011.
- [2] G Hartmann and P C Johnson. Measurements of relative transition probabilities and the variation of the electronic transition moment for  $N_2$   $C^3\Pi_u$ - $B^3\Pi_g$  second positive system. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 11(9):1597, 1978.
- [3] Gerhard Herzberg. Molecular spectra and molecular structure. vol. 1: Spectra of diatomic molecules. *New York: Van Nostrand Reinhold, 1950, 2nd ed.*, 1950.
- [4] M G Kong, G Kroesen, G Morfill, T Nosenko, T Shimizu, J van Dijk, and J L Zimmermann. Plasma medicine: an introductory review. *New Journal of Physics*, 11(11):115012, 2009.
- [5] E Martines, C A Borghi, P Brun, R Cavazzana, L Cordaro, G Neretti, C Paradisi, E Marotta, P Seri, M Taglioli, F Tampieri, B Zaniol, and M Zuin. Characterization of a plasma source for biomedical application by electrical, optical and chemical measurements. *to be submitted to Journal of Physics D: Applied Physics*.
- [6] Se Youn Moon and W. Choe. A comparative study of rotational temperatures using diatomic oh, o2 and n2+ molecular spectra emitted from atmospheric plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(2):249 – 257, 2003.
- [7] J H Park, N Kumar, and et al. A comparative study for the inactivation of multidrug resistance bacteria using dielectric barrier discharge and nano-second pulsed plasma. *Sci. Rep.*, 5, 2015.
- [8] K-D Weltmann, E Kindel, T von Woedtke, and et al. Atmospheric-pressure plasma sources: Prospective tools for plasma medicine. *Pure Appl. Chem.*, 82, 2010.