



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00533**

(22) Data de depozit: **23/07/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2018** BOPI nr. **3/2018**

(41) Data publicării cererii:
27/11/2015 BOPI nr. **11/2015**

(73) Titular:

- **FRUNZĂ VIORICA**, STR. PĂCURARI NR. 179, BL. B1, ET. 4, AP. 28, IAȘI, IS, RO;
- **IOANID EMIL GHIOCEL**, STR. SĂRĂRIE NR. 43, IAȘI, IS, RO;
- **RUSU DORINA**, STR. VASILE A. URECHIA NR. 4, BL. M6, SC. B, ET. 4, AP. 14, IAȘI, IS, RO;
- **SAVIN GABRIELA ALINA**, STR. RĂZBOIENI NR. 3, BL., 453, SC. A, AP. 2, IAȘI, IS, RO;
- **DUNCA SIMONA ISABELA**, STR. MOARA DE FOC, NR. 14, BL. 407, SC. A, ET. 6, AP. 25, IAȘI, IS, RO;
- **TĂNASE CĂTĂLIN**, STR. PETRE CARAMAN NR. 2, BL. TC, SC.A, AP. 10, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:

- **FRUNZĂ VIORICA**, STR. PĂCURARI NR. 179, BL. B1, ET. 4, AP. 28, IAȘI, IS, RO;
- **IOANID EMIL GHIOCEL**, STR. SĂRĂRIE NR. 43, IAȘI, IS, RO;
- **RUSU DORINA**, STR. VASILE A. URECHIA NR. 4, BL. M6, SC. B, ET. 4, AP. 14, IAȘI, IS, RO;
- **SAVIN GABRIELA ALINA**, STR. RĂZBOIENI NR. 3, BL., 453, SC. A, AP. 2, IAȘI, IS, RO;
- **DUNCA SIMONA**, STR. MOARA DE FOC NR. 14, BL. 407, SC. A, ET. 6, AP. 25, IAȘI, IS, RO;
- **TĂNASE CĂTĂLIN**, STR. PETRU CARAMAN NR. 2, BL. TC, SC. A, ET. 5, AP. 10, IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 122396 B1; RO 129859 A0

(54) **INSTALAȚIE PENTRU DECONTAMINARE ÎN PLASMĂ**



RO 130669 B1

1 Invenția se referă la o instalație de decontaminare a obiectelor bidimensionale de
patrimoniu cultural mobil de maximum 20 x 30 cm, în special hârtie, pergament, fotografii,
3 fără a afecta patina și aspectul original, utilizând în acest scop plasma „afterglow” de tip
spațial.

5 Materialele organice, cum sunt hârtia, pergamentul, etc., sunt deosebit de suscepti-
bile la acțiunea microorganismelor. Ca urmare a metabolismului lor, bacteriile și fungii produc
7 acizi organici (oxalic, fumărie, succinic, citric, etc.), care au ca efect descompunerea fibrelor
celulozice sau proteice prin catalizarea unei reacții de hidroliză, având drept consecință
9 fragilizarea materialului. Prezența produșilor de metabolism colorați conduce la alterarea
aspectului și, în particular pentru hârtie, la scăderea lizibilității textelor.

11 Pentru prezervarea obiectelor de patrimoniu pe suport organic, se impune decontami-
narea acestora, tratament ce se poate efectua prin procedee fizice sau chimice, constând
13 în inactivarea microorganismelor și distrugerea sporilor acestora.

15 În brevetul de invenție **RO 122396 B1**, *”Instalație și procedeu pentru conservarea
obiectelor de patrimoniu”*, se descrie o instalație ce realizează, într-o primă etapă, deconta-
minarea unor obiecte de patrimoniu prin tratamente în plasmă rece de înaltă frecvență. În
17 acest caz, obiectul ce urmează a fi decontaminat este amplasat la mijlocul distanței dintre
doi electrozi verticali, plan paraleli, între care se produce o descărcare electrică într-un gaz
19 de lucru (azot, hidrogen, argon, oxigen sau amestecuri ale acestora). Dezavantajul acestei
metode constă în poziționarea pe verticală a obiectului tratat, inducând în acesta tensiuni
21 mecanice suplimentare. Pe de altă parte, impactul ionilor accelerați produce modificări colori-
metrice semnificative la suprafața obiectelor.

23 Documentul **RO 129859 A0** prezintă o instalație destinată tratamentului de conser-
vare a documentelor papetare în plasmă rece de înaltă frecvență, unde se realizează opera-
25 țiile de decontaminare a documentului, acoperirea acestuia cu o peliculă protectoare de poli-
mer și uscarea în regim termic controlat a polimerului. Instalația este constituită dintr-o
27 incintă etanșă în care este dispus un electrod mobil pe care este așezat documentul, depla-
sabil prin intermediul unui sistem de antrenare și un al doilea electrod cuplat la un generator,
29 pentru producerea unei descărcări în plasmă rece de înaltă frecvență, incinta fiind cuplată
la o pompă de vid și o butelie de gaz, acoperirea documentului cu un strat de polimer și fixa-
31 rea electrostatică fiind realizată prin intermediul unui corotron și unui dispozitiv de acoperire,
incinta fiind încălzită cu o rezistență electrică, la o temperatură controlată printr-un termostat.

33 Descărcarea luminescentă ”afterglow” este o radiație emisă de o descărcare în
plasmă de înaltă frecvență ce se obține prin impulsuri electromagnetice - plasmă temporală,
35 sau la distanță de descărcarea activă - plasmă spațială.

37 Acest tip de plasmă acționează prin intermediul speciilor ionizate extrase din plasma
activă și direcționate spre obiectul de tratat, prezentând avantajul unei degradări minore a
suprafeței comparativ cu procedeul standard, deoarece ionii pierd din energie pe măsură ce
39 se îndepărtează de zona activă a descărcării.

41 O caracteristică a plasmei „afterglow” constă în aceea că speciile generate de plasmă
se dezexcită și participă la reacții chimice secundare, în urma cărora se pot forma specii
stabile.

43 Efectul de decontaminare în plasmă „afterglow” de înaltă frecvență a fost testat pe
o instalație cuplată inductiv la un generator, ce constă într-o cameră de reacție, un sistem
45 de vidare, o sursă de putere (500 W, 13,56 MHz), rețeaua de conexiuni și o butelie cu gazul
de lucru. Camera de reacție este un tub cilindric din sticlă Pyrex, cu lungimea de 1000 mm
47 și diametrul de 45 mm, în care se inițiază descărcarea de înaltă frecvență.

49 Dezavantajul acestei instalații constă în limitarea severă a dimensiunilor obiectelor
tratate datorită diametrului foarte mic al tubului din sticlă Pyrex.

RO 130669 B1

O altă instalație de obținere a plasmei „afterglow”, prezentată de M. Moravej și R. F. Hicks, se bazează pe crearea plasmei într-o incintă separată, speciile active fiind dirijate spre camera de lucru. În acest tip de plasmă, radicalii neutri sunt cei ce reacționează cu suprafața obiectelor.	1 3
Complexitatea construcției și modul de generare a plasmei (microunde), reprezintă un important dezavantaj al acestei instalații pentru utilizarea în decontaminarea obiectelor din patrimoniului cultural.	5 7
O altă variantă de instalație destinată tratării suporturilor papetare a fost propusă de Vohrer. Instalația constă în două camere de tratare, separate printr-o sită de metal. Camera superioară este concepută ca un reactor cuplat capacitiv, cu plăci plan paralele, electrodul superior fiind conectat la o sursă înaltă frecvență de 13,56 MHz și la un sistem de alimentare cu gaz. În această incintă, prin amplasarea hârtiei pe sită, aceasta poate fi tratată direct în zona de plasmă. În incinta inferioară, datorită fluxului de gaz îndreptat în jos, hârtia așezată pe electrodul inferior poate fi tratată în condiții de plasmă „afterglow”.	9 11 13
Dezavantajul acestei instalații constă în modul de producere a plasmei. Se cunoaște că plasma „afterglow” spațială se obține de la o sursă de plasmă aflată la distanță, iar în acest caz hârtia este amplasată direct pe electrodul inferior, doar sita intermediară fiind cea care filtrează speciile active din descărcare.	15 17
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unei instalații ce utilizează plasma de înaltă frecvență „afterglow” pentru decontaminarea biologică a obiectelor de patrimoniu bidimensionale cu un anumit grad de fragilitate.	19 21
Instalația pentru decontaminare în plasmă este alcătuită dintr-un vas de reacție în care se introduce obiectul contaminat microbiologic, vasul de reacție fiind de forma unui clopot de sticlă Pyrex cu axa verticală, așezat etanș pe un platan din oțel inoxidabil, ce permite racordarea la o sursă de gaz, la o pompă de vid, la un vacuummetru, la un debitmetru, la un ventil de aerisire și la un generator de înaltă frecvență de 13,5 MHz. În interiorul vasului de reacție este amplasat un modul detașabil, alcătuit din niște tije de teflon ce susțin doi electrozi circulari coaxiali, din sită de inox, conectați electric la generatorul de înaltă frecvență, în vederea obținerii descărcării în plasmă generatoare de specii reactive (ioni, electroni, radicali liberi), antrenate înafara electrozilor sub formă de plasmă „afterglow” datorită direcționării fluxului de gaz, a construcției și dispunerii electrozilor, spre obiectul supus decontaminării, așezat în acest scop pe un disc de duraluminu, dispus pe modulul detașabil, coaxial cu electrozii, având posibilitatea reglării distanței față de aceștia în vederea poziționării optime, cu ajutorul unui manșon, ce culisează pe una din tijele de teflon, și al unui șurub de fixare.	23 25 27 29 31 33 35
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:	
- inactivarea/eliminarea unui spectru cât mai larg de specii bacteriene și fungice;	37
- reducerea la minimum a operațiilor de manipulare nocive pentru integritatea materialelor fragilizate;	39
- se menține aspectul original, autentic al obiectului tratat;	
- nu se modifică culoarea cernelurilor de tipar.	41
Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...4, care reprezintă:	43
- fig. 1, vedere în perspectivă și secțiune a instalației conform invenției;	
- fig. 2, schema desfășurată simplificată a instalației de tratament în plasmă „afterglow”;	45
- fig. 3, imagini fotografice prezentând decontaminarea bacteriană a unor materiale papetare realizată în instalația conform invenției;	47
- fig. 4, imagini fotografice prezentând decontaminarea fungică a unor materiale papetare realizată în instalația conform invenției.	49

RO 130669 B1

1 Instalația pentru decontaminare în plasmă, conform invenției, este alcătuită dintr-un
2 vas de reacție **1** realizat din sticlă Pyrex, un platan **2** din oțel inoxidabil și un modul detașabil
3 **A** de producere a plamei „afterglow”, amplasat în interiorul vasului de reacție **1**. Vasul de
4 reacție **1** reprezintă una din componentele de bază ale instalației, și anume partea în care
5 se creează condițiile necesare amorsării, producerii și menținerii descărcărilor electrice
6 generatoare de plasmă, fiind totodată subansamblul în care se introduce obiectul supus
7 decontaminării biologice. La partea inferioară, vasul de reacție **1** se sprijină pe platanul **2**,
8 prin intermediul unei garnituri **3** de cauciuc siliconic. Pe platanul **2** sunt montate niște borne
9 de trecere **4, 5** de înaltă tensiune și înaltă frecvență, realizate din teflon cu garnituri de etan-
10 șare din cauciuc siliconic, o conductă **6** din oțel inoxidabil pentru admisia gazului de lucru,
11 un racord **7** pentru cuplarea la pompa de vid **8** rotativă, un ventil **9** pentru admisia aerului în
12 vasul de reacție **1**, un ventil **10** pentru cuplarea la un vacuummetru electronic **11**. Gazul de
13 lucru, ce poate fi aer, argon, azot, hidrogen, etc., sau amestecuri ale acestora, se introduce
14 în interiorul vasului de reacție **1** la partea superioară a acestuia prin conducta **6**, fiind preluat
15 direct din atmosferă, în cazul utilizării aerului, sau din butelii de înmagazinare **12** uzuale,
16 prevăzute cu reductor de presiune **13**, prin intermediul unui debitmetru **14** și a unui robinet
17 cu ac **15**, pentru reglarea fină a presiunii de lucru. Un filtru **16** cu zeoliți este montat pe
18 racordul dintre pompa de vid **8** și vasul de reacție **1**, pentru evitarea impurificării uleiului
19 pompei de vid **8**, cât și a pătrunderii unor urme de vapori de ulei în vasul de reacție **1**.

20 Modulul detașabil **A** este alcătuit din niște electrozi **17, 18**, de formă circulară,
21 realizați din sită de inox, dispuși coaxial în plan vertical la o distanță reglabilă 3...15 cm, cu
22 ajutorul unor tije cilindrice **19, 20, 21**, realizate din teflon, montate pe platanul **2** prin
23 intermediul unor piese de susținere **22, 23, 24** în formă de cupă.

24 În scopul obținerii unui contur precis și stabil al unei descărcări active în plasmă **a**,
25 electrozii **17, 18** sunt prevăzuți pe circumferință cu o ramă cilindrică **25, 26** cu marginile
26 rotunjite, lată de 4 cm, din tablă de oțel inoxidabil. Distanța dintre electrozi poate fi modificată
27 prin deplasarea electrodului inferior **18** pe tija **21** de teflon cu ajutorul unui manșon **27** de
28 teflon, solidar cu electrodul, și al unui șurub de fixare **28**. Tensiunea de înaltă frecvență
29 necesară amorsării și menținerii plamei în spațiul descărcării active **a** este produsă de un
30 generator **G**, conectat electric prin intermediul bornelor de trecere **4, 5** și al unor conductori
31 **29, 30** din cantal, acoperiți cu izolație **31, 32** din teflon, la electrozii **17, 18**.

32 Electrozii **17, 18** au fost construiți din sită de inox pentru a permite trecerea în
33 exteriorul lor a unor specii reactive (electroni, ioni, radicali liberi), antrenate de fluxul de gaz,
34 ce formează o descărcare în plasmă „afterglow” **b**. Concentrația de radicali liberi suferă mici
35 modificări în primii 40 de cm față de zona de descărcare activă în plasmă **a**, în timp ce
36 concentrația electronilor și ionilor descrește rapid cu creșterea distanței, ca urmare a timpului
37 de viață diferit al speciilor reactive, astfel încât, la o distanță de aproximativ 50 cm, prezența
38 acestora devine nesemnificativă.

39 Generatorul **G** de înaltă frecvență, 13,5 MHz, este cuplat capacitiv la vasul de reacție
40 **1** având puterea în sarcină de 100 W și impedanță mică de ieșire, fiind capabil să reziste la
41 variații mari de impedanță de sarcină, asigurând obținerea descărcărilor electrice
42 luminescente într-un gaz la presiune de $2 \cdot 10^{-1} \dots 5 \cdot 10^{-1}$ mbar.

43 Transferul maxim de putere de la generatorul **G** la descărcarea în plasmă activă **a**
44 se face prin modificarea distanței dintre electrozii **17, 18**.

45 În vederea menținerii constante a frecvenței în timpul exploatării, generatorul **G** este
46 realizat dintr-un amplificator de putere alimentat de la un oscilator pilot prin intermediul unui
47 preamplificator.

RO 130669 B1

Un obiect 33 ce urmează a fi supus tratamentului de decontaminare este așezat pe un disc 34 din duraluminiu, prevăzut cu perforații c cu diametrul de 3 cm, amplasat sub electrodul 18 , în spațiul descărcării în plasmă „afterglow” b , la o distanță cuprinsă între 4...20 cm.	1 3
În funcție de natura obiectului 33 și a gradului de contaminare a acestuia, se alege distanța optimă de tratament, prin deplasarea discului 34 în lungul tijei 19 cu ajutorul unui manșon 35 din teflon, solidar cu acesta, și al unui șurub de fixare 36 . Pentru obiectele cu grad mare de contaminare distanța dintre obiect și electrodul inferior va fi de 5...6 cm. Pentru obiectele cu o încărcătură bacteriană și fungică mai mică, cât și pentru obiectele fragile, distanța poate ajunge la 12...15 cm.	5 7 9
Platanul 2 din oțel inoxidabil este montat pe niște suporturi 37 de textolit, cu o lungime de 20 cm, ce permit accesul la elementele montate pe acesta.	11
Conform invenției, după amplasarea obiectului 33 pe discul 34 , se așează vasul de reacție 1 pe garnitura de etanșare 3 a platanului 2 și se videază până la valoarea de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, după care, prin deschiderea buteliei de gaz 12 , se stabilește presiunea de lucru la valoarea $5 \cdot 10^{-1} \dots 6 \cdot 10^{-1}$ mbar, folosind în acest scop debitmetrul 14 , robinetul cu ac 15 și vacuummetrul 11 . Se conectează generatorul G , descărcarea în plasmă activă a produsă între electrozii 17 , 18 fiind menținută un timp prestabilit necesar decontaminării obiectului 33 . La finalul tratamentului se deconectează generatorul G și se introduce aer în vasul de reacție 1 prin ventilul 9 , permițând ridicarea vasului de reacție 1 de pe platanul 2 și preluarea obiectului 33 . Monitorizarea speciilor reactive din spațiul plasmei active a , cât și cel al plasmei „afterglow” b , în scopul optimizării tratamentului, este efectuată cu ajutorul unui spectrofotometru HR 4000 38 , a cărui sondă 39 din fibră optică este amplasată în fața unui orificiu d practicat în platanul 2 și acoperit cu fereastră 40 de cuarț.	13 15 17 19 21 23
Prezentăm în continuare două teste de decontaminare microbiană, realizate în instalația conform invenției, efectuate pe două probe de hârtie, una de fabricație manuală, datată secol XIX, notată H_1 și o hârtie industrială cu vechime de circa 100 de ani, notată H_2 . În ambele cazuri, probele H_1 , H_2 au fost amplasate pe discul 34 , la o distanță de 12 cm față de plasma activă a și tratate 30 minute în atmosferă de azot la presiunea de $5,5 \cdot 10^{-1}$ mbar.	25 27
Studierea caracteristicilor macromorfologice și micromorfologice, precum și testarea proprietăților biochimice, a condus la încadrarea tulpinilor bacteriene izolate din cele două probe de hârtie (H_1 și H_2) în grupul bacililor Gram pozitivi sporulați (genul <i>Bacillus</i>), care au o capacitate ridicată de a produce celuloze și hemiceluloze cu ajutorul cărora degradează hârtia.	29 31 33
Prin analiza caracterelor culturale ale fungilor izolați, din punct de vedere macroscopic (tipul și culoarea coloniilor, prezența exsudatelor, pigmentarea mediului), dar și din punct de vedere microscopic (tipurile și dimensiunile hifelor, micromorfologia conidioforilor și a conidiilor, etc.) au putut fi identificate genurile de fungi (<i>Penicillium</i>). Acești fungi produc enzime hidrolitice, inclusiv celuloze, ce contribuie la degradarea celulozei din componența hârtiei.	35 37 39
Analizele microbiologice efectuate prin tehnici specifice, prezentate în fig. 1 și 2 confirmă caracterul bactericid al plasmei „afterglow” b , 30 min de tratament fiind suficiente pentru inhibarea totală a bacteriilor și fungilor.	41
Evidențierea unor modificări de suprafață ale celor două probe, s-a efectuat prin măsurători ale indicelui de alb, indicelui de galben și luciului, înainte și după tratament. Datele obținute sunt prezentate în tabel.	43 45

RO 130669 B1

1 *Caracteristicile de suprafață ale celor două probe, H₁, H₂, decontaminate*
3 *în plasmă "afterglow" b*

Proba	Indice de alb		Indice de galben		Luciu	
	Inițial	30 min	Inițial	30 min	Inițial	30 min
H ₁	58,89	58,58	23,96	24,74	4,2	3,9
H ₂	-17,07	-17,59	68,61	69,04	8,7	8,3

7
9 Se observă o îngălbenire minoră a suprafețelor după 30 min de tratament. În ceea
ce privește variația luciului, se remarcă scăderea acestuia cu 7,1%, pentru proba H₁ și cu
4,6% pentru proba H₂.

11 BIBLIOGRAFIE

13 E. G. Ioanid, D. Rusu, A. Ioanid, S. Dunca, A. Mureșan, *"Instalație și procedeu pentru*
conservarea obiectelor", Document RO 122 396, 2009.

15 M. Moravej, R. F. Hicks, *"Atmospheric Plasma Deposition of Coatings Using a*
Capacitive Discharge Source", Chem. Vap. Deposition, 2005, 11, 469-476.

17 C. Y. Duluard , T. Dufour, J. Fiubert, F. Reniers, *"Influence of ambient air on the*
flowing afterglow of an atmospheric pressure Ar/O₂ radiofrequency plasma", Journal of
19 Applied Physics 2013, 113,093303.

21 U. Vohrer „, I. Tricka, J. Bernhardt, C. Oehr, H. Brunner, *"Plasma treatment an*
increasing technology for paper restoration?", Surface and Coatings Technology, 2001,
142-144, 1069 -1073.

23 H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels,
"Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities and Challenges" J. Vac.
25 Sci. Technol, 2011, A 29(5), Sep/Oct.

RO 130669 B1

Revendicare

Instalație pentru decontaminare în plasmă, ce inactivează fungii și bacteriile de pe obiecte bidimensionale fragile, în special hârtie, pergament fotografii, amplasate în plasmă de înaltă frecvență de tip spațial, alcătuită dintr-un vas de reacție (1) de forma unui clopot de sticlă Pyrex cu axa verticală, așezat etanș pe un platan (2) din oțel inoxidabil, racordat printr-o conductă (6) la o sursă de gaz (12) prevăzută cu reductor (13), debitmetru (14) și robinet cu ac (15), și la o pompă de vid (8), la un vacuummetru (11), la un ventil de aerisire (9) și la un generator de înaltă frecvență (G) de 13,5 MHz, în interiorul vasului de reacție (1) fiind plasați doi electrozi (17, 18) coaxiali, conectați la generator (G), caracterizată prin aceea că în interiorul vasului de reacție (1) este dispus un modul detașabil (A), realizat din niște tije (19, 20, 21) de teflon pe care sunt fixate două rame cilindrice (25, 26) ce susțin cei doi electrozi (17, 18) confecționați din sită de inox și conectați din fire de kantal (29, 30) acoperite cu izolație (31, 32) de teflon, la generatorul (G), care produce plasma activă (a) între electrozii (17, 18), astfel încât speciile reactive generate să fie antrenate atât de fluxul de gaz, cât și prin construcția și dispunerea electrozilor, ca plasmă de înaltă frecvență de tip spațial (b), spre obiectul (33) supus decontaminării, dispus pe un disc (34) din duraluminu ce are perforații (c) montat sub electrodul inferior (18) și a cărui poziție față de electrod poate fi reglată prin manșonul (35) solidar cu discul (34) care culisează pe una din tijele de teflon (19), atât monitorizarea speciilor reactive din plasma activă (a), cât și a plamei de tip spațial (b), fiind realizată cu un spectrofotometru (38) conectat printr-o sondă (39) cu fibră optică, la o fereastră de cuarț (40) dispusă peste un orificiu (d) practicat în platan (2).

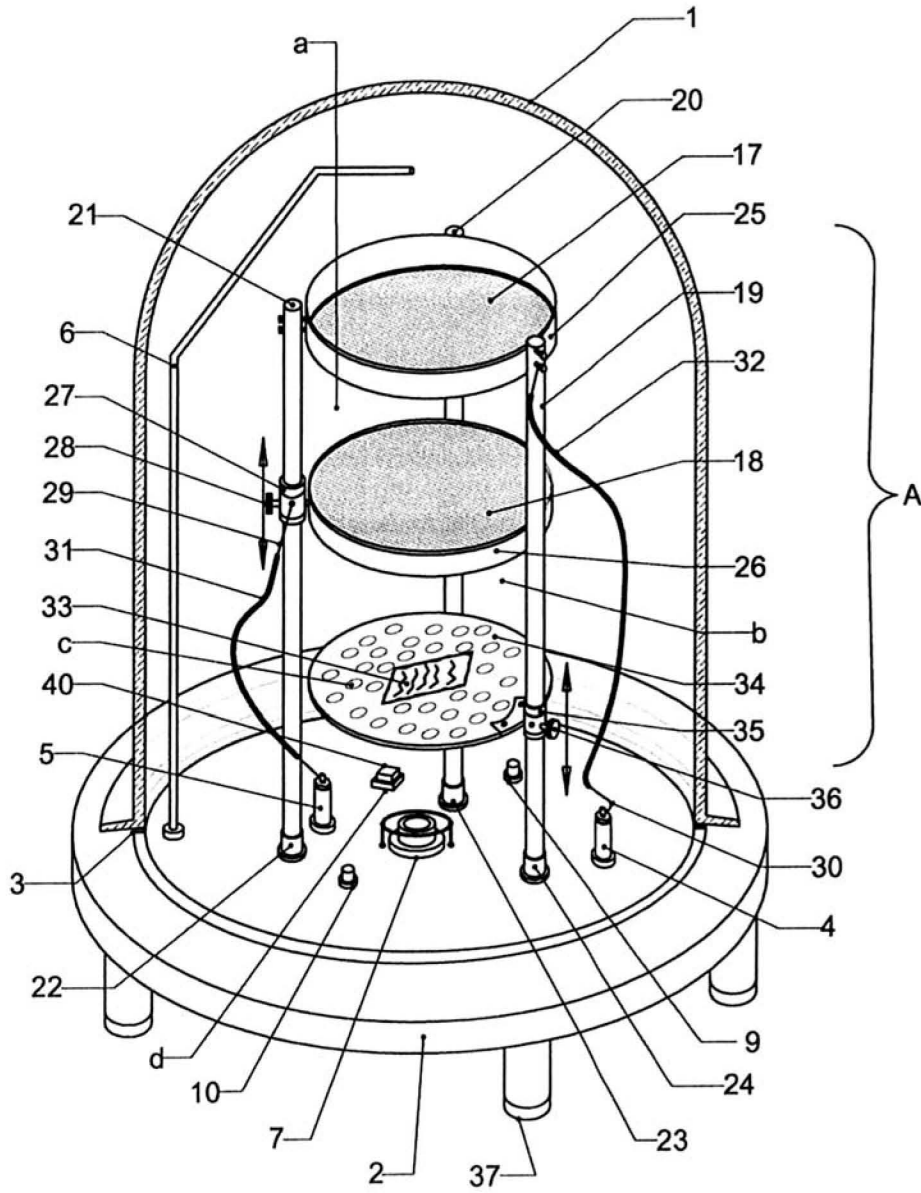


Fig. 1

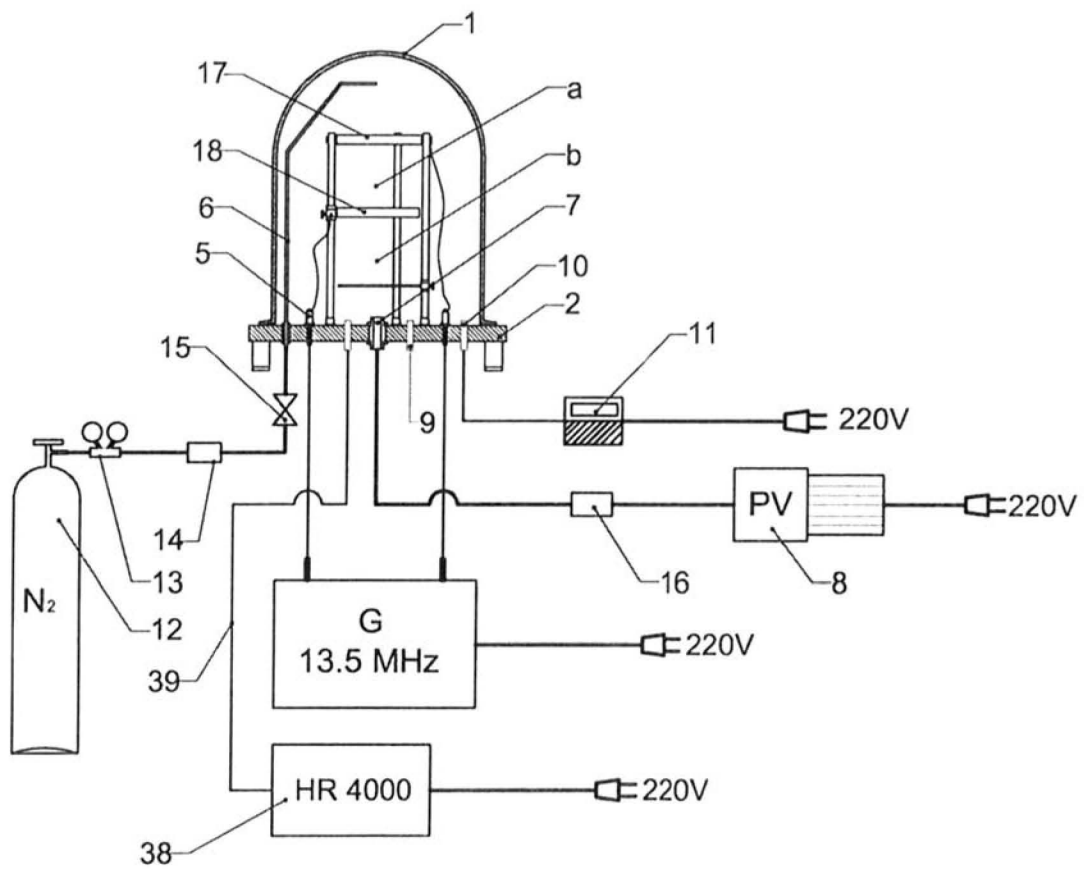


Fig. 2

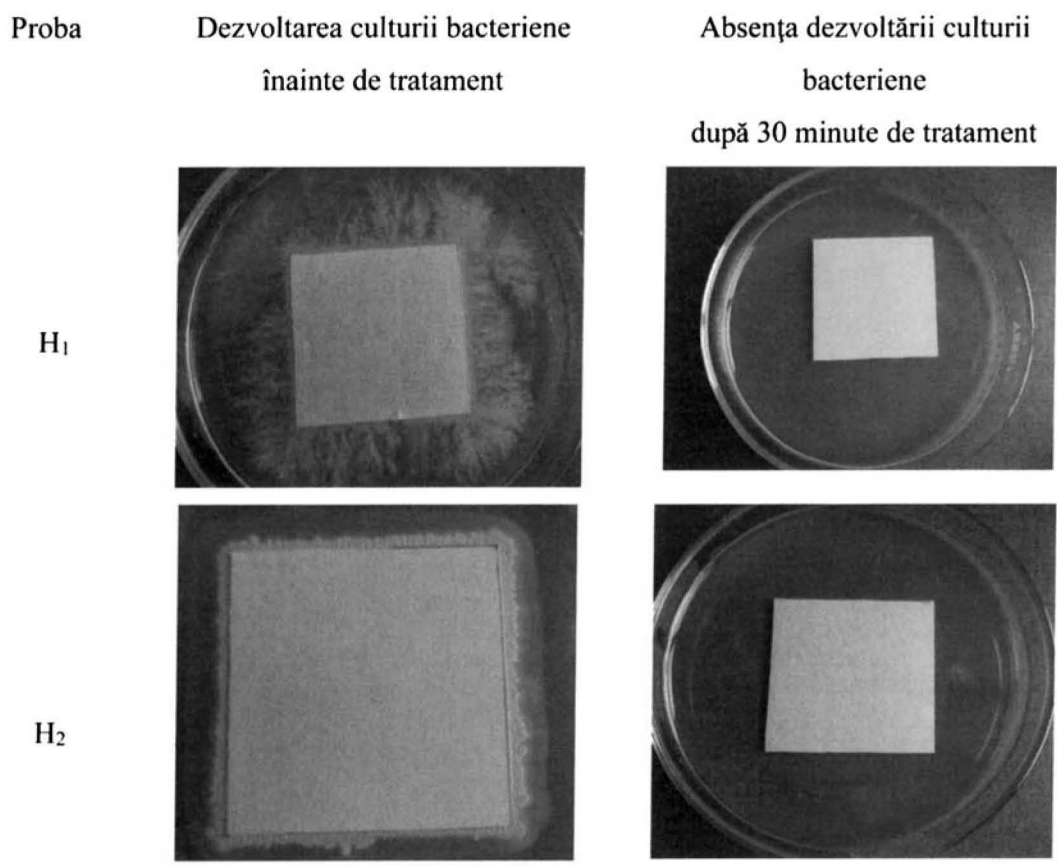


Fig. 3

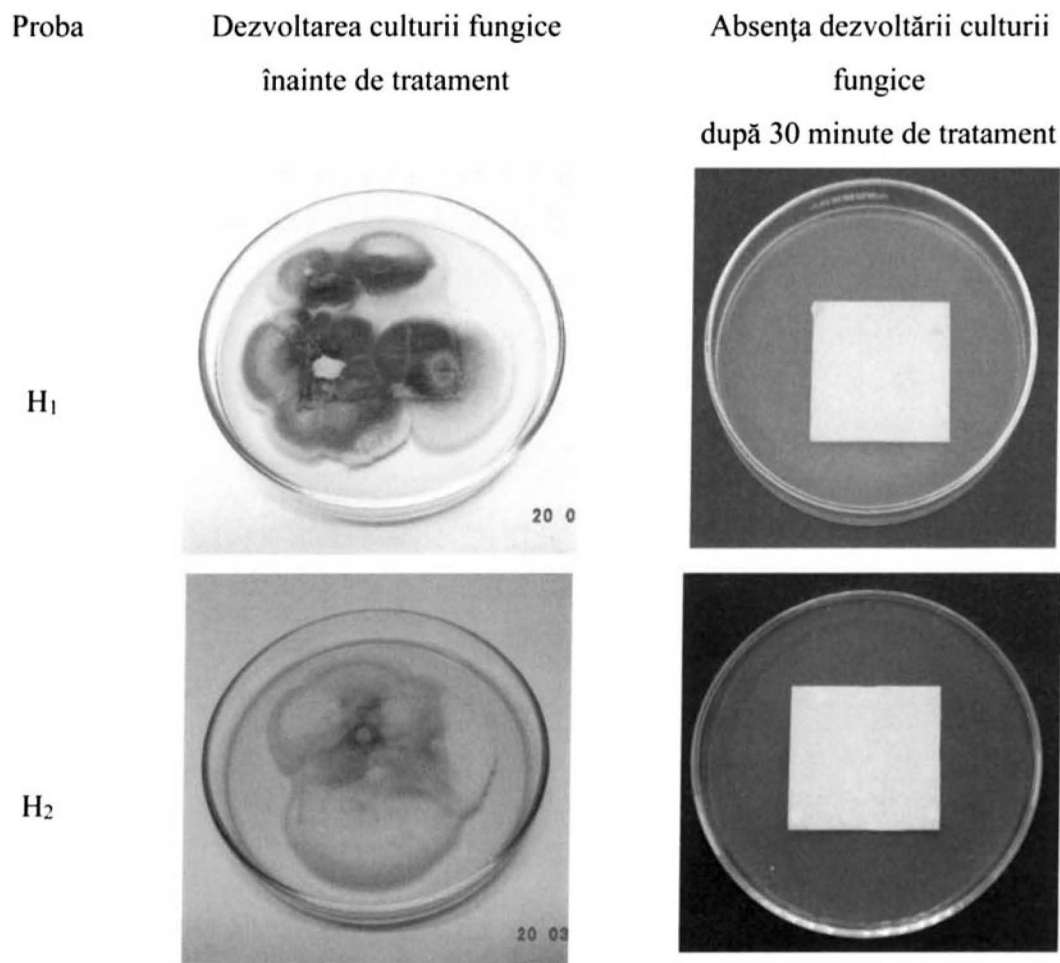


Fig. 4