

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00811

(22) Data de depozit: 14/12/2022

(41) Data publicării cererii:
28/06/2024 BOPI nr. 6/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI - INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR
NR. 409, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• IONIȚĂ EUSEBIU ROSINI, STR.PAICA A II
A, NR.75, SAT. PODENII VECHI, COMUNA
BĂLȚEȘTI, PH, RO;

• IONIȚĂ MARIA DANIELA, STR.PAICA A II
A, NR.75, PODENII VECHI, COMUNA
BĂLȚEȘTI, PH, RO;
• DUMITRESCU LUMINIȚA- NICOLETA,
STR.MIHAIL SEBASTIAN, NR.21, BL.S13,
SC.2, ET.3, AP.43, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• LAZEA STOYANOVA ANDRADA,
STR.SAPIENȚEI, NR.3B, ET.3, AP.8-9,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• EPURESCU GEORGE- NICOLAE,
STR.MITROPOLIT FILARET, NR.19,
CORP C, AP.1, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) METODĂ DE ÎMBUNĂTĂȚIRE A PROPRIETĂȚILOR
DE SUPRAFAȚĂ A CAOLINITULUI PRIN PROCESARE
CU PLASMĂ DE PRESIUNE ATMOSFERICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o sursă de plasmă și la o metodă de îmbunătățire a proprietăților de suprafață a caolinitului prin procesare cu plasmă la presiune atmosferică. Sursa de plasmă, conform invenției, cuprinde: un corp exterior, constituit dintr-o componentă (6) reprezentând un capac metallic detașabil având și rol de ecran electromagnetic și dintr-o componentă (7) ce are rol de suport pentru restul componentelor, dar ține loc și de electrod de masă, un electrod (8) "cald", pe care se aplică tensiunea, ambii electrozi (7 și 8) fiind plan-paraleli și având formă trapezoidală, cu baza mică într-o zonă de evacuare a jetului de plasmă, între cei doi electrozi (7 și 8) fiind montate niște componente (9 și 10) reprezentând bariere dielectrice, ceramice, de formă trapezoidală, orientate la fel ca electrozii (7 și 8), distanțate printr-o altă componentă (11), în acest fel fiind realizat spațiul (12) de descărcare, o componentă (13) la care se conectează un furtun de gaz, în acest caz argon, o componentă (14) constând dintr-un conector standard pentru alimentare în siguranță cu înaltă tensiune a electrodului (8), alimentarea sursei cu energie electrică putând fi realizată în mai multe moduri: în curent continuu pulsant de înaltă tensiune, în curent alternativ de înaltă tensiune și frecvență joasă sau în curent alternativ de radiofrecvență, în domeniul frecvențelor înalte, iar alimentarea cu gazul de lucru fiind făcută prin intermediul unui controler al debitului de gaz. Metoda de îmbunătățire a proprietăților de suprafață a filmelor de caolinit, conform invenției constă în utilizarea unei surse cu jet de

plasmă, la presiune atmosferică, generată într-o configurație de descărcare cu barieră de dielectric, realizată conform invenției, procesarea fiind făcută prin baleierea cu jetul de plasmă pe suprafața filmului.

Revendicări: 2
Figuri: 3

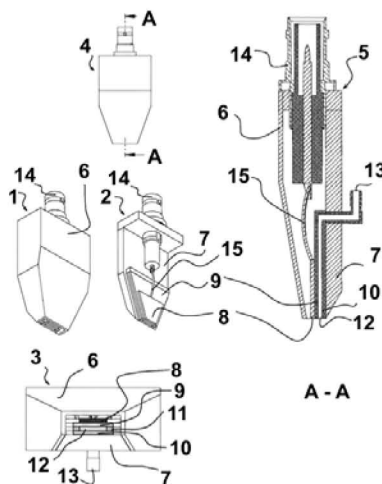


Fig. 2



DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENȚIE:

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 2022 0811</u>
Data depozit <u>14.12.2022</u>

Domeniul invenției

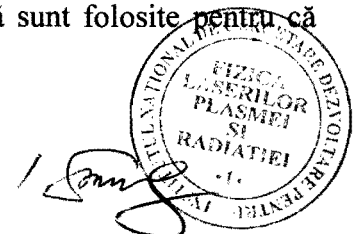
Invenția se referă la o metodă de procesare pentru îmbunătățire a proprietăților suprafețelor filmelor subțiri de caolinit lamelar depuse prin tehnici laser - Depunere Laser Pulsată (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) și la un sistem care are la bază o sursă de plasmă de radiofrecvență cu funcționare la presiune atmosferică, utilizată la modificarea proprietăților de suprafață a acestor materiale.

În general, pentru modificarea suprafețelor materialelor se folosește plasma de presiune joasă. Pentru că este un proces costisitor în care este nevoie de un sistem de vidare, folosește de un timp relativ mare în ceea ce privește timpul de procesare și depinde de limita spațială a incintei de vidare, metoda prezentată aici folosește plasmă de presiune atmosferică cu gaz de lucru argonul.

Baza invenției

Caolinitul este un mineral argilos care are formula chimică $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ și o structură lamelară. Cea mai importantă proprietate a acestui material constă în capacitatea de adsorbție a unei game largi de molecule, care poate avea loc la suprafață, la marginea lamelilor sau în spațiile inter-lamelare. Este folosit în diverse aplicații, de exemplu în industria farmaceutică și cosmetică, în fabricarea hârtiei sau ca adsorbant în tratarea apei și a apelor uzate [T. Leiviskä, et al. Cent. Eur. J. Eng. 2012, 2, 2, 239–247, DOI:10.2478/s13531-011-0067-9] etc. Pentru a putea fi folosit în mai multe aplicații, acest material argilos depus prin tehnici cu laser, are nevoie de îmbunătățirea proprietăților de suprafață mai precis de îmbunătățirea umectabilității.

Modificarea proprietăților de suprafață ale filmelor de caolinit are loc atunci când acestea intră în contact cu plasma. Plasma generată/rezultată este rece (netermică), capabilă să genereze în atmosferă specii chimice active care conduc la modificarea proprietăților de suprafață a materialelor. Sursele de plasmă cu funcționare la presiune atmosferică sunt folosite pentru că

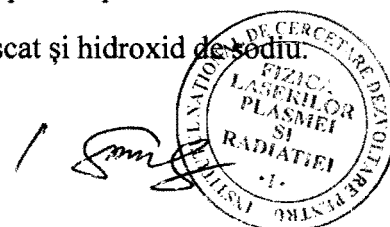


modifică doar proprietățile de suprafață ale materialelor, materialele păstrându-și proprietățile nemodificate în volum. Astfel de surse de plasmă cu funcționare la presiune atmosferică sunt folosite în schimbarea proprietăților suprafețelor sensibile din punct de vedere termic cum sunt de exemplu materialele polimerice, la modificarea suprafețelor materialelor ceramice pentru îmbunătățirea aderenței prin schimbarea rugozității în vederea etichetării acestor suprafețe, în schimbarea umectabilității suprafețelor, în corodarea suprafețelor semiconductoare, la curățarea, activarea și funcționalizarea suprafețelor etc.

Se cunoaște faptul că acest material mineral argilos are un caracter hidrofilic moderat, unghiul de contact al apei (*Water Contact Angle, WCA*) având o valoare de aproximativ 46° [W. Wu, Clay Clay Min. 2001,49, 5, 446-452, DOI:10.1346/CCMN.2001.0490511; X. Yin, et al. Adv. Colloid Interface Sci. 2012, 179–182, 43–50, DOI: 10.1016/j.cis.2012.06.004]. Este bine cunoscut din literatura de specialitate că o valoare a unghiului de contact mai mică de 90° indică un nivel mare de udare și o bună hidrofilie a suprafeței solide studiate (suprafețe hidrofile) iar un unghi de contact mai mic de 10° sau unghi care nu se poate măsura (0°) indică o afinitate specială pentru apă a suprafeței investigate (lichidul udă complet suprafața), aceste suprafețe numindu-se super-hidrofile. Suprafețele care au unghi de contact măsurat mai mare de 90° sunt hidrofobe iar cele cu unghi de contact mai mare de 150° sunt suprafețe super-hidrofobe (de exemplu frunza de Lotus).

Au fost efectuate mai multe studii referitor la modificarea suprafețelor materialelor argiloase și activarea lor, tehnici care sunt bazate pe metode chimice. Mai jos sunt relatate câteva exemple care au condus la modificarea proprietăților caolinitului prin tratamente chimice cu metode bazate pe acizi și substanțe reactive chimic, pe activare termică și procesare cu plasmă, în special plasmă netermică de presiune joasă.

Pentru îmbunătățirea hidrofiliei caolinitului, în [B. Sop Tamo, et al. Plasma Chem. Plasma Process 2016, 36, 1449–1469, DOI: 10.1007/s11090-016-9731-4] s-a folosit plasmă generată de pulsuri de curent continuu de înaltă tensiune (40 kHz, 9–10 kV, 100 mA). S-au folosit două proceduri de tratare, procesare directă și procesare post descărcare. Timpul de procesare a fost variat de la 30, 60, 90 la 120-minute și s-a lucrat folosind aer umed, aer uscat și hidroxid de sodiu.



În [I. Krásny', et al. Compos. B: Eng. 2014, 59, 293–299, DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.12.019] s-a folosit plasma de aer la presiune joasă pentru a studia proprietățile fizice și chimice induse de plasmă asupra materialelor compozite caolinit/polietilenă. S-a observat îmbunătățirea rezistenței mecanice (*mechanical strength*) și rezistența la rupere.

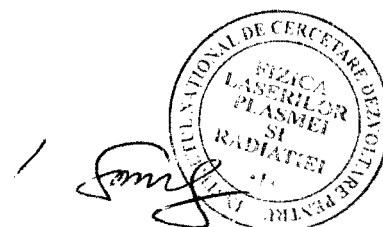
O alta metodă de modificare a proprietăților caolinitului în vederea îmbunătățirii capacității de adsorbție folosind caolinit activat cu acid și nanoparticule de TiO₂ este descrisă în [Y. Hai, et al. Appl Clay Sci. 2015, 114, 558–567, DOI:10.1016/j.clay.2015.07.010].

În [H. Meftah Elgubbi, et al. Int. J. Eng. Res. Technol. 2020, 4, 850-856, DOI: 10.14419/IJET.V9I4.31088], proprietățile caolinitului au fost modificate folosind surfactantul cationic, clorura de benziltriethylamoniu.

Modificarea suprafeței caolinitului folosind plasmă de argon, azot, heliu, aer și D₂O (apă grea), la presiune joasă este descrisă în [H. Ming, et al. J. Phys. Chem. B . Phys. Chem. B 2001, 105, 16, 3196–3203, DOI:10.1021/jp0031496; Hui Ming, et al. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 3, 694–702, DOI:10.1021/jp025803i] și ne arată că suprafața caolinitului se modifică din punct de vedere chimic prin apariția unor grupări funcționale noi. În [Hui Ming, Clay Minerals 2004, 39, 3, 349–362, DOI:10.1180/0009855043930140] se prezintă o metodă de modificare a caolinitului prin deuterare hidrotermală.

O metodă de activare a caolinitului folosind plasma de presiune joasă este descrisă în [P. B. Razgovorov, et al. High Energy Chem. 2007, 41, 291–295, DOI: 10.1134/S0018143907040145]. Acest tip de activare cu plasmă a condus la îmbunătățirea proprietăților de sorbție (absorbție și adsorbție) ale proteinelor dar și la schimbarea conductivității electrice a materialului studiat.

Pentru modificarea umectabilității caolinitului, în [L. Lapčík, et al. Plasma Chem. Plasma Process. 2012, 32, 845–858, DOI:10.1007/s11090-012-9374-z] s-a folosit plasma de presiune joasă și s-a constatat că plasma generată în aer nu schimbă semnificativ unghiul de contact, valoarea unghiului de contact reducându-se de la 88.7° la 86.3° după 30 minute de tratament.



Se cunoaște din **WO9617021A1** o metodă de modificarea a proprietăților de suprafață a caolinitului cu plasmă de presiune joasă. Procedul de modificare a proprietăților de suprafață presupune expunerea pudrei de caolinit în plasmă de vapori de apă, urmat de un tratament cu un reactiv chimic adecvat pentru a modifica în continuare proprietățile de suprafață. Această metodă de modificare a condus la creșterea intensității grupării hidroxil de la suprafața mineralului.

Prezentarea invenției și avantajele invenției

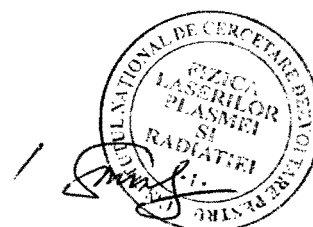
În Fig. 2 este prezentată sursa de plasmă pentru hidrofilizarea suprafețelor de caolinit. Desenul 1 ilustrează aspectul 3D la exterior al sursei, iar desenul 2 aspectul conexiunilor la interior. Desenul 3 ilustrează proiecția duzei de eliberare a jetului de plasmă. Desenul 4 reprezintă proiecția frontală a sursei de plasmă pe care s-a realizat secțiunea longitudinală A-A (desenul 5). Componenta 6 și 7 definește corpul exterior al sursei de plasmă, componenta 6 este un capac metalic (Al) detașabil ce are rol și de ecranare electromagnetică, iar componenta 7 are rol de suport pentru restul componentelor dar ține loc și de electrod de masă. Electrocul „cald” (pe care se aplică tensiunea) este componenta 8. Ambii electrozi sunt plan-paraleli și au formă trapezoidală cu baza mică în zona de evacuare a jetului de plasmă (12). Componentele 9 și 10 sunt bariere plane-paralele dielectrice ceramice de formă trapezoidală orientate similar ca electrozii și aflându-se între ei. Barierele dielectrice plan-paralele sunt distanțate prin componenta 11, realizându-se, între ele spațiul descărcării (12). Admisia gazului se face prin componenta 13 unde se conectează furtunul de gaz (Ar). Componenta 14 este un conector standard pentru alimentare în siguranță cu înaltă tensiune SHV (*Safe High Voltage*). Prin conductorul 15 se face conexiunea electrică a electrodului 8 cu conectorul SHV. Alimentarea sursei cu energie electrică se face în mai multe moduri: în curent continuu (CC) pulsant de înaltă tensiune, în curent alternativ (CA) de înaltă tensiune de joasă frecvență (JF) sau în CA de radio-frecvență (RF) în domeniul frecvențelor înalte. Alimentarea cu gazul de lucru se face prin intermediul unui controler de debit de gaz în domeniul 10-1000 sccm. Avantajele utilizării unei surse de plasmă de presiune atmosferică, în acest caz sursa de plasmă DBD, se referă la faptul că elimină sistemele costisitoare cum sunt cele de vid utilizate în procesarea cu plasmă de presiune joasă, generează specii reactive și radicali liberi care contribuie



la modificarea proprietăților de suprafață, este prietenoasă cu mediul înconjurător etc. Sursa de plasmă prezentată este un dispozitiv versatil în utilizare, funcționează la puteri mici (5-25 W) și nu este nevoie de răcirea electrozilor.

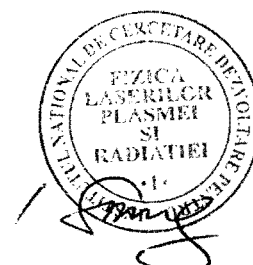
În Fig. 3 este prezentat sistemul experimental pentru modificarea proprietăților de suprafață ale filmelor subțiri de caolinit, pentru creșterea caracterului de umectabilitate. Sistemul are la bază sursa de plasmă 1 și un sistem de rutare XYZ 2 sau un braț robotic 2 solidar cu sursa de plasmă 1 sau solidar cu suportul 3 pe care se plasează substratul 4 ce urmează să fie procesat cu sursa de plasmă. Substratul 4 aici este un senzor ceramic cu electrozi serigrafiați pe care s-a depus un film de caolinit 5. Jetul de plasmă 6 este baleiat peste suprafața filmului de caolinit 5 cu sistemul de rutare 2. Din viteza de deplasare a jetului de plasmă pe suprafață se stabilește timpul de expunere în plasmă. De asemenea, prin baleierea repetată cu jetul de plasmă se crește timpul de expunere a filmului subțire în plasmă. Prin intermediul unui controler de debit de gaz se face alimentarea cu gazul de lucru (Ar sau amestecuri de gaze) prin furtunul 7. Alimentarea cu energie electrică se face prin conectorul SHV 8.

Metoda de procesare cu plasmă rece de presiune atmosferică care conduce la modificarea umectabilității este un proces rapid (timpul de procesare este de ordinul secundelor), are loc prin expunerea directă în plasmă a suprafețelor de caolinit, experimentele au loc în atmosferă deschisă și nu există limită pentru dimensiunea substraturilor, este un proces continuu și sigur, versatil, proprietățile de suprafață ale materialelor pot fi controlate funcție de gazele de lucru și de condițiile experimentale, nu schimbă morfologia suprafețelor și nu modifică proprietățile din volumul materialului iar modificările induse sunt omogene. Metoda de procesare este ușor de realizat, nu folosește substanțe chimice, toxice sau gaze reactive, prin urmare este o metodă uscată și sigură iar costurile de realizare sunt reduse.



Referințe

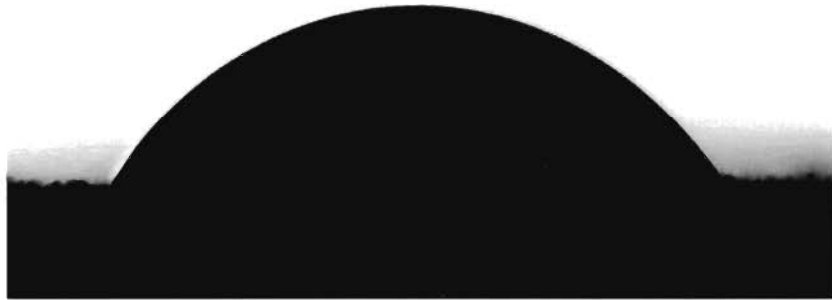
1. Leiviskä, Tiina; Gehör, Seppo; Eijärvi, Erkki; Sarpola, Arja; Tanskanen, Juha; Characteristics and potential applications of coarse clay fractions from Puolanka, Finland Central European Journal of Engineering, 2 (2): 239–247 (2012).
2. Wu, W; Baseline studies of the clay minerals society source clays: Colloid and surface phenomena; Clays and Clay Minerals; 49 (5) 446-452 (2001).
3. Yin, X.; Gupta, V.; Du, H.; Wang, X.; Miller, J.D; Surface charge and wetting characteristics of layered silicate minerals. Advances in Colloid and Interface Science (179–182) 43–50 (2012).
4. B. Sop Tamo; G. Kamgang-Youbi; E. Acayanka; L. Medjo Simo; A. Tiya-Djowe; D. Kuete-Saa; S. Laminsi; L. Tchadjie; Plasma Chemical Functionalisation of a Cameroonian Kaolinite Clay for a Greater Hydrophilicity, Plasma Chemistry and Plasma Processing (36) 1449–1469 (2016).
5. Ivo Krásny'; Lubomir Lapc'ík; Barbora Lapc'íková; Richard W. Greenwood; Klára Šafářová; Neil A. Rowson; The effect of low temperature air plasma treatment on physico-chemical properties of kaolinite/polyethylene composites, Composites: Part B (59) 293–299 (2014).
6. Y. Hai; X. Li; H.Wu; S. Zhao; W. Deligeer; S. Asuha; Modification of acid-activated kaolinite with TiO₂ and its use for the removal of azo dyes, Applied Clay Science (114) 558–567 (2015).
7. Hana Meftah; Siti Salhah Othman; Farah Wahida Harun; Modification of kaolinite clay using benzyltriethylammonium chloride as a surfactant: Preparation and characterization, International Journal of Engineering&Technology, 9 (4) 850-856 (2020).
8. Hui Ming; Kaye M. Spark and Roger St. C. Smart, Comparison of Radio-Frequency-Plasma-and Ion-Beam-Induced Surface Modification of Kaolinite, The Journal of Physical Chemistry B (105) 3196-3203 (2001).
9. Hui Ming and Kaye M. Spark, Radio Frequency Plasma-Induced Hydrogen Bonding on Kaolinite, The Journal of Physical Chemistry B (107) 694-702 (2003).
10. Hui Ming, Modification of kaolinite by controlled hydrothermal deuteration – a DRIFT spectroscopic study, Clay Minerals 39 (3) 349–362 (2004).
11. P. B. Razgovorov; D. V. Sitanov; V. Yu. Prokof'ev; Yu. K. Shchupalov; Activation of Natural Aluminosilicates in the Argon Glow-Discharge Positive Column; High Energy Chemistry (41) 291–295 (2007).
12. Lubomír Lapc'ík; Barbora Lapc'íková; Ivo Krásny; Ivana Kupska'; Richard W. Greenwood; Kristian E. Waters; Effect of Low Temperature Air Plasma Treatment on Wetting and Flow Properties of Kaolinite Powders, Plasma Chemistry and Plasma Processing (32) 845–858 (2012).



Revendicări

1. Sursa de plasmă cu o arhitectură așa cum este ea descrisă mai sus și ilustrată în Fig.2
2. Metodă de modificare a proprietăților de suprafață a filmelor de caolinit folosind sistemul prezentat mai sus și ilustrat în Fig. 3.





a)



b)

Fig. 1



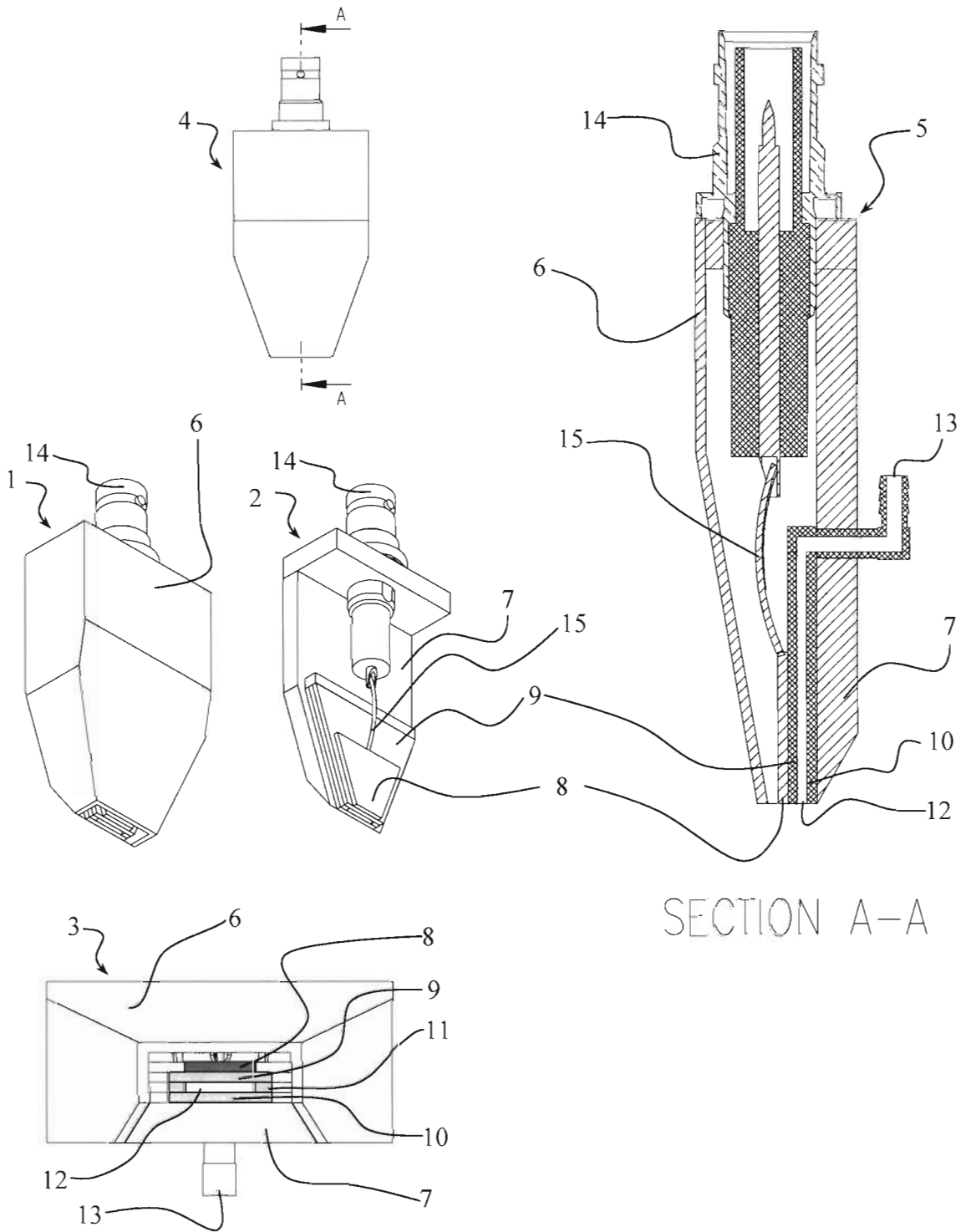


Fig. 2



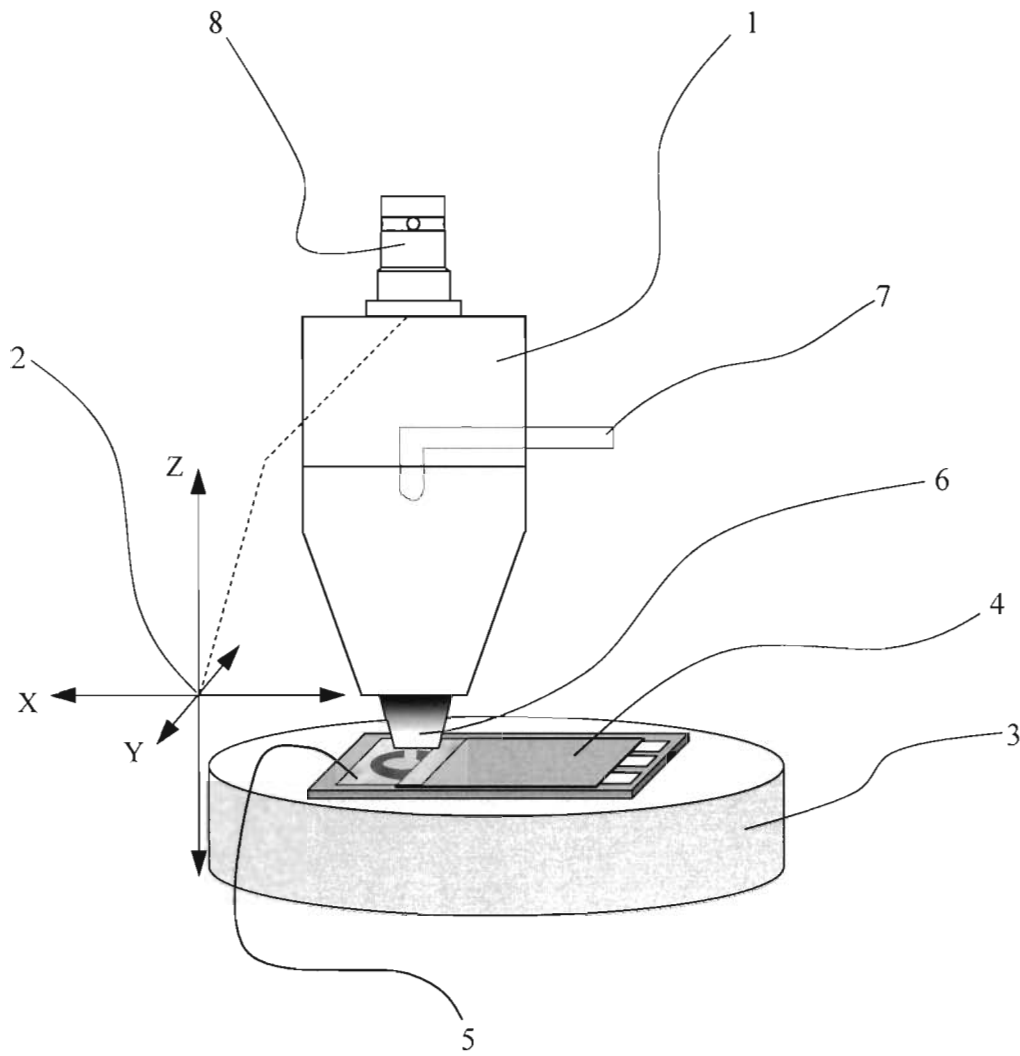


Fig. 3

