

## Raport stiintific

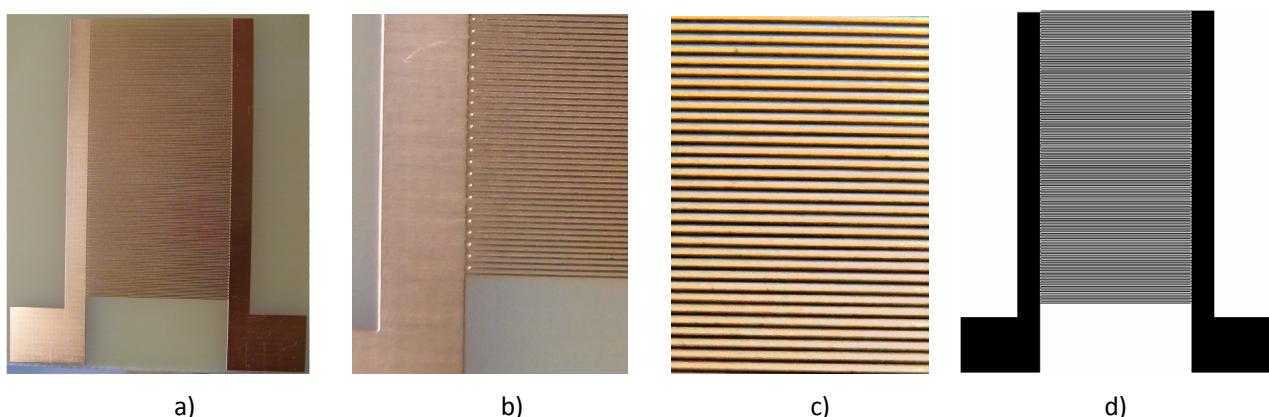
privind implementarea proiectului PN-II-ID-PCE-2011-3-0762, nr. 175/25.10.2011  
„Reducerea emisiilor de nanoparticule prin optimizarea proceselor de filtrare a gazelor reziduale de ardere”  
in perioada ianuarie – decembrie 2014

### **Obiective principale:**

1. Efectuarea experimentelor de captare a nanoparticulelor din gazele de ardere rezultate la incineratorul de deseuri Pro Air Clean Timisoara

Pe baza rezultatelor obtinute in urma modelarilor matematice si simularilor numerice efectuate in etapele anterioare, precum si a proiectarii din etapa 2013, s-a realizat si testat un dispozitiv microfluidic de laborator destinat retinerii in camp electric neuniform, prin dielectroforeza pozitiva, a particulelor nanometrice. Incercarile practice s-au desfasurat asupra sursei de emisie reprezentata de o instalatie pilot de incinerare, prin arderea unor categorii de deseuri specifice activitatii curente a Pro Air Clean Timisoara.

Partea principală, activă a dispozitivului, o constituie placile de depunere realizate prin tehnica PCB (Printed Circuit Board) la Universitatea Offenburg Germania, figura 1a), pe baza diagramei Gerber realizata in etapa 2013 (figura 1d), avand latimea electrozilor si spatiul interelectrozi  $d=l=100\mu\text{m}$ .



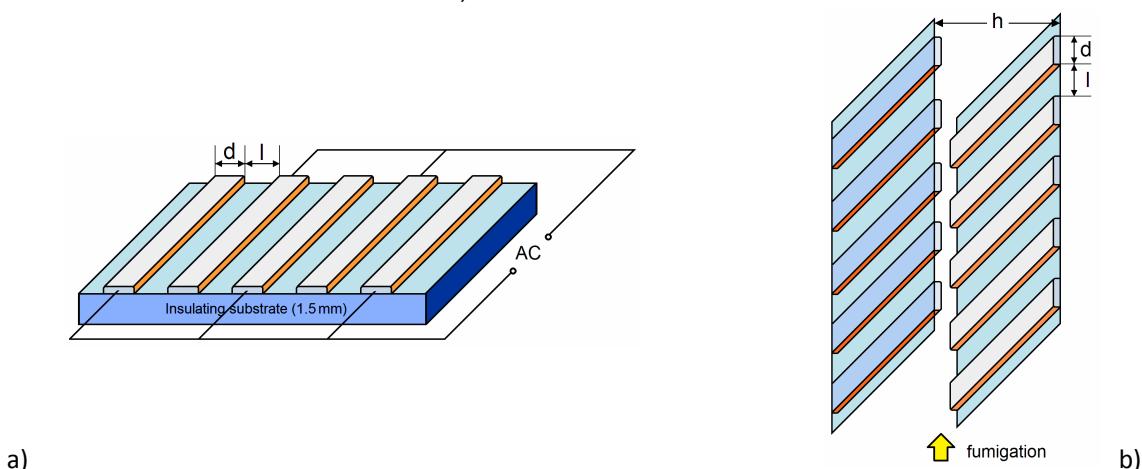
**Figura 1:** Placa de depunere realizata prin tehnica PCB (Printed Circuit Board), a), detaliu al electrozilor interdigitati, b), imagine marita (10x) a electrozilor, c), diagrama Gerber, d).

### **Activitati efectuate:**

#### **1.1 Analiza particulelor cu dimensiuni nanometrice colectate.**

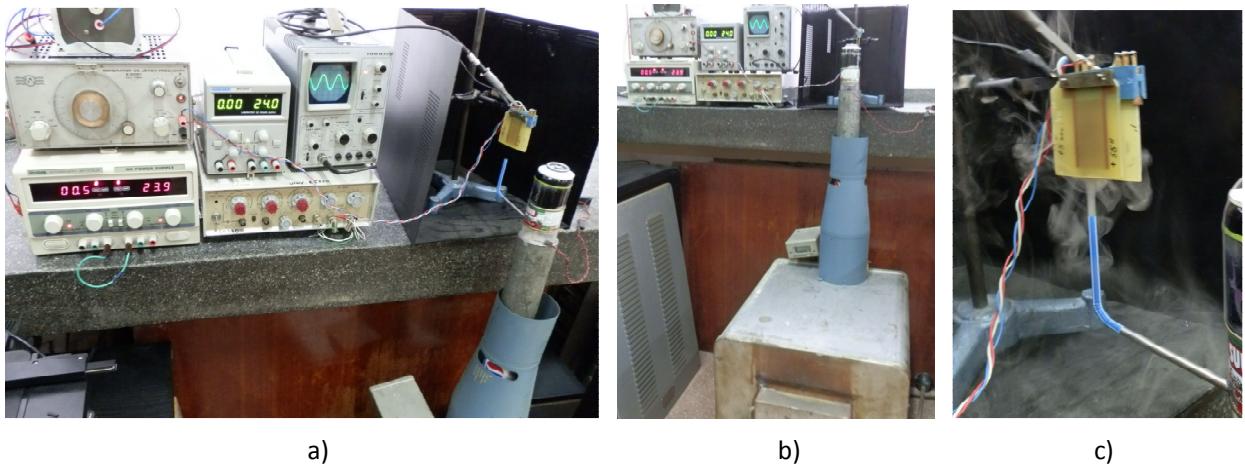
- Studiul particulelor pe clase granulometrice si determinarea naturii acestora:

Nanoparticulele din gaze de ardere, colectate prin dielectroforeza pozitiva pe placile dispozitivului microfluidic experimental cu electrozi interdigitati paraleli plasati pe un substrat izolator, reprezentat schematic in figura 2, au fost analizate si caracterizate dimensional, chimic si morfostructural.



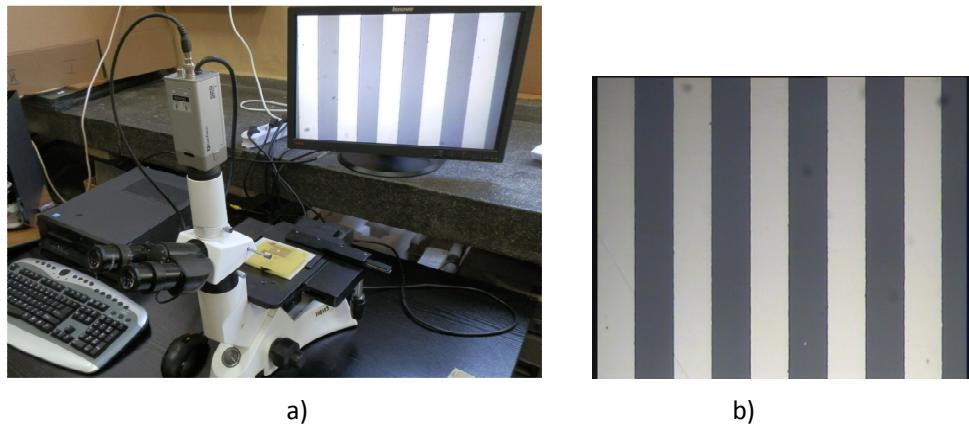
**Figura 2:** Detaliu al dispozitivului microfluidic cu electrozi interdigitati paraleli plasati pe un substrat izolator, a), reprezentare schematica a dispozitivului experimental utilizat pentru retinerea nanoparticulelor din gaze de ardere pe baza dielectroforezei pozitive, plasat in pozitie de lucru, b). Latimea electrozilor si spatiul interelectrozi  $d=l=100\mu\text{m}$ , distanta dintre placile de retinere  $h=2\text{ mm}$ .

Din punct de vedere practic, s-au realizat experimente de captare a nanoparticulelor din gaze de ardere prin introducerea acestora in partea de jos a dispozitivului experimental. Instalatia este prezentata in figura 3a), cu detaliul privind instalatia pilot de ardere a unor deseuri specifice in figura 3b) jos, iar detaliul cu dispozitivul experimental si intrarea prin partea de jos a gazelor de ardere in figura 3c).



**Figura 3:** Instalatia experimentala, a), instalatie pilot de ardere, b), dispozitivul experimental in lucru, c).

Figura 4a) prezinta instalatia pentru analiza placilor de depunere, constand intr-un microscop metalografic cu camera CCD, iar figura 4b) imaginea marita la 100x a unui detaliu (snapshot) a placii de depunere in absenta depunerii. Dungile verticale luminoase de pe imagine reprezinta electrozi, iar dungile intunecate sunt zonele dintre electrozi.

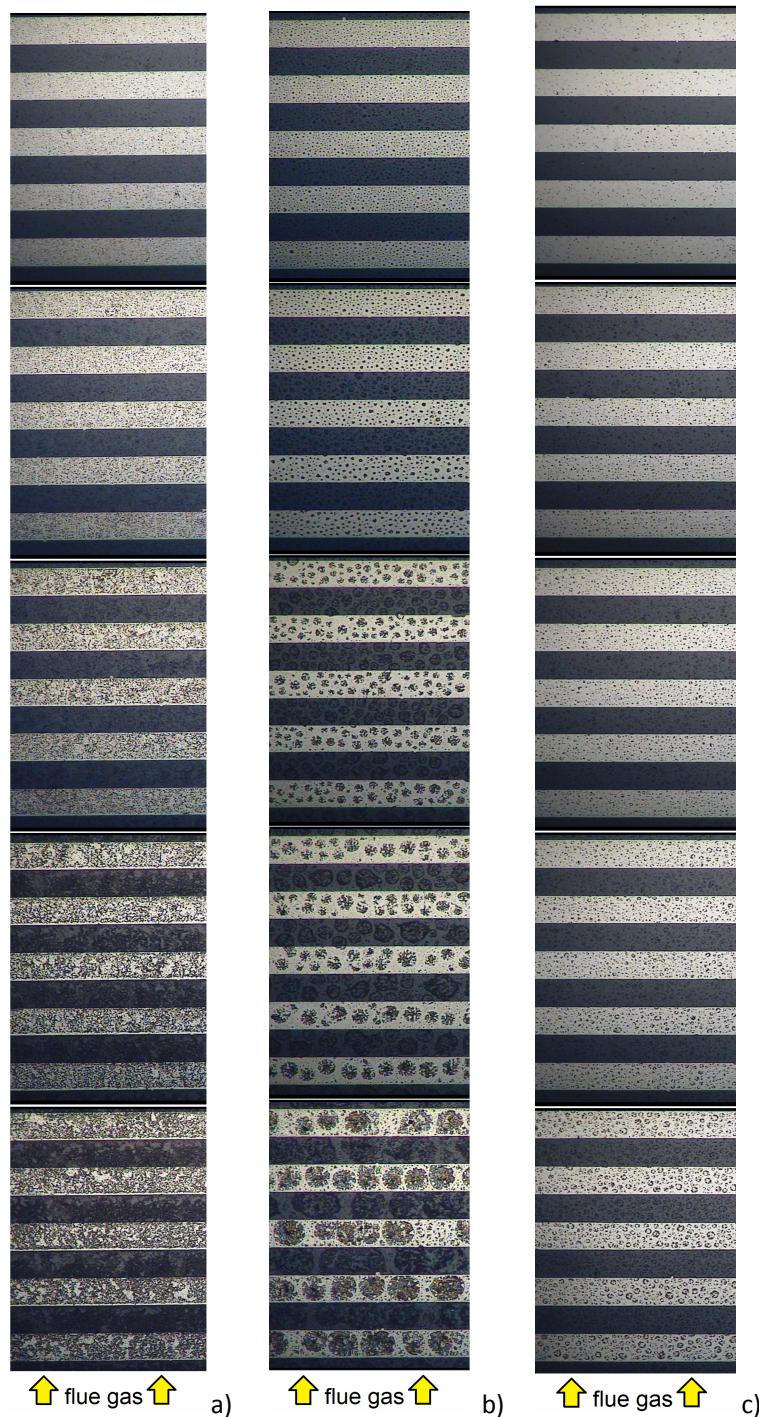


**Figura 4:** Instalatia pentru analiza placilor de depunere, a), imagine a unui detaliu (snapshot) a placii de depunere marita la 100x in absenta depunerii, b).

Testele efectuate au aratat ca, in absenta tensiunii aplicate pe electrozi, nanoparticulele existente in gazele de ardere nu sunt atrase spre acestia si, prin urmare, nu se depun pe placi. Prin aplicarea unei tensiuni alternative se produce insa fenomenul de depunere ca urmare a dielectrofotezei pozitive.

In continuare s-a trecut la stabilirea regimului optim de captare a nanoparticulelor, in vederea minimizarii emisiei acestora in atmosfera (activitatea 1.2), prin realizarea unui studiu numeric asupra eficientei de filtrare a nanoparticulelor din gazele de ardere intr-un dispozitiv dielectroforetic.

Figura 5 prezinta cadre video (snapshot-uri) succesive obtinute la depunerea nanoparticulelor pe placile de colectare prin dielectroforeza pozitiva din fumul rezultat prin incinerarea a 3 tipuri deseuri in instalatia pilot ( probele A, B, C). Pe electrozi s-a aplicat tensiune alternativa sinusoidalala cu valoarea  $U=24V$ ,  $f=50Hz$ , timp de contact la fumigare  $t=30s$ . Snapshot-urile s-au realizat la diverse distante fata de partea de sus a placii, unde s-a obtinut o densitate minima a materialului colectat, fata de partea inferioara, unde densitatea de nanoparticule depuse este cea mai mare. Se observa o diminuare a concentratiei de nanoparticule captureate pe verticala dinspre zona de intrare inspre zona de iesire. Pe masura ce fumul "urca" prin dispozitiv, se pierd particulele din suspensie prin aderarea lor la placa de colectare, rezultatul obtinut fiind in concordanță cu simularile numerice.



**Figura 5:** Rezultate comparative pentru probele A, B, C, obtinute dupa aplicarea rezultatelor de la activitatea 1.2 privind stabilirea unor regimuri eficiente de captare a nanoparticulelor, in vederea minimizarii emisiei acestora in atmosfera. Cadrele video (snapshots) succesive reprezinta depunerea de nanoparticule pe placi prin dielectroforeza pozitiva in curentul de fum rezultat prin arderea a 3 tipuri de deseuri in instalatia pilot: proba A, a), proba B, b), proba C, c). Tensiune alternativa sinusoidală aplicata pe electrozi  $U=24V$ ,  $f=50Hz$ , timp de contact la fumigare  $t=30s$ . Se observa o diminuare a concentratiei de particule capturate pe verticala dinspre de zona de intrare inspre zona de iesire, pe masura ce fumul "urca" prin dispozitiv.

#### 1.1.1 Determinarea compozitiei chimice a probelor

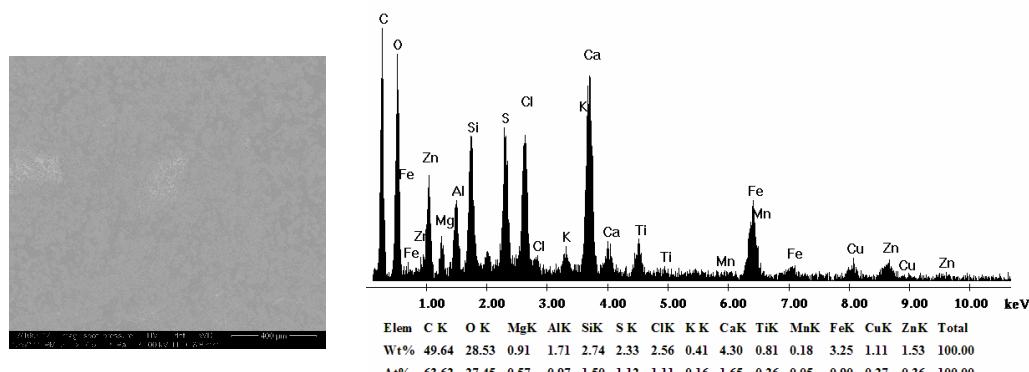
Deoarece cantitatile de particule depuse pe placi sunt foarte mici, pentru determinarea compozitiei s-au analizat cenusile ramase in urma arderii probelor, prin utilizarea spectrometrului de absorbtie atomica CONTRAA 700. Tabelul 1 prezinta analiza AAS (spectrometria de absorbtie atomica), care arata continutul metalic si de carbon organic (TOC) continut in cele 3 probe.

**Tabelul 1:** Continutul metalic al probelor

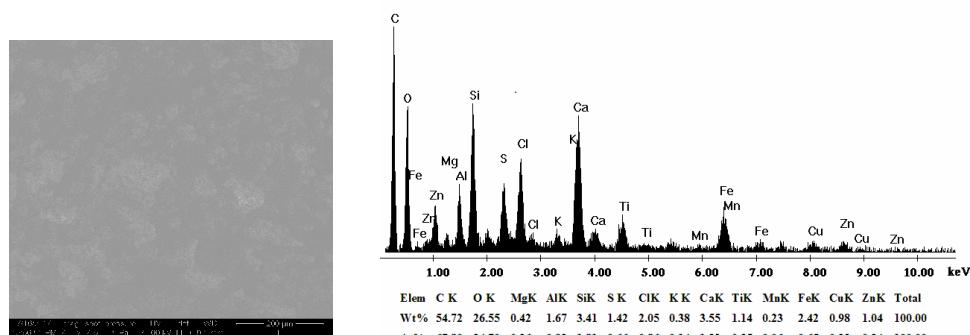
Elemente Chimice	Continut					
	Proba A		Proba B		Proba C	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Al	21980	<b>2.2</b>	17980	<b>1.8</b>	15980	<b>1.6</b>
Cd	3000	<b>0.003</b>	6000	<b>0.006</b>	5000	<b>0.005</b>
Co	-	-	-	-	-	-
Cr	758	<b>0.076</b>	198	<b>0.02</b>	178	<b>0.18</b>
Cu	790	<b>0.8</b>	590	<b>0.6</b>	790	<b>0.8</b>
Fe	24460	<b>2.45</b>	15980	<b>1.6</b>	14980	<b>1.5</b>
Mn	600	<b>0.06</b>	400	<b>0.04</b>	400	<b>0.04</b>
Ni	200	<b>0.02</b>	718	<b>0.072</b>	2890	<b>0.29</b>
Pb	3390	<b>0.34</b>	159	<b>0.16</b>	290	<b>0.3</b>
Sb	-	-	-	-	-	-
Zn	15980	<b>1.6</b>	7890	<b>0.79</b>	16460	<b>1.65</b>
TOC	32980	<b>3.3</b>	27980	<b>2.8</b>	25980	<b>2.6</b>

### 1.1.2 Caracterizarea morfologica a probelor prin microscopia electronica de baleaj (SEM) si analiza elementara a acestora prin spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (EDAX)

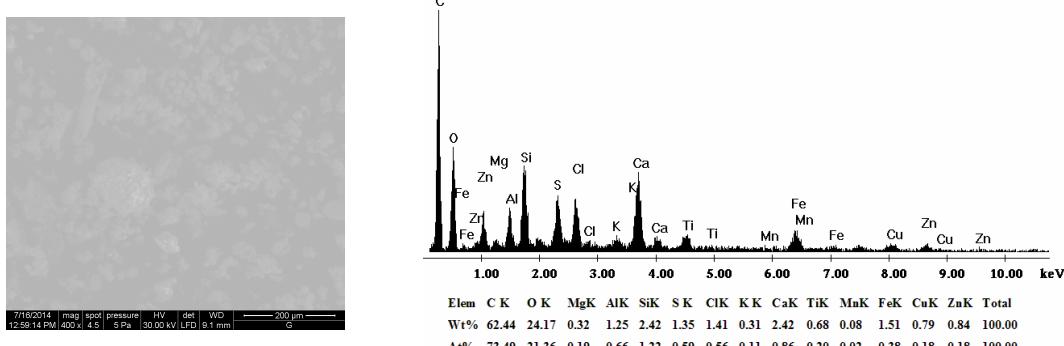
Pentru analiza morfologica si elementara a probelor de cenușă sub forma de pulberi, s-a utilizat metoda microscopiei electronice de baleaj. Analiza semicantitativa a probelor de cenușă s-a realizat cu modulul de spectrometrie cu energie dispersata cu raze X (EDX), o componenta a SEM pentru identificarea elementelor chimice existente in probele analizate. In cazul probelor investigate, rezultatele obtinute se prezinta in figura 6:



Proba A



Proba B



Proba C

**Figura 6:** Microfotografia SEM a probelor si rezultatele analizelor elementale prin microscopie electronica EDAX pentru probele de cenuta investigate.

Rezultatele obtinute privind analiza elementara prin microscopie electronica EDAX redante in figura 6 arata ca in toate probele analizate, elementele principale prezente sunt C, O, Ca, Cl, Si, Al si Fe, reprezentate in fiecare proba in procente de masa si procente atomice asemanatoare.

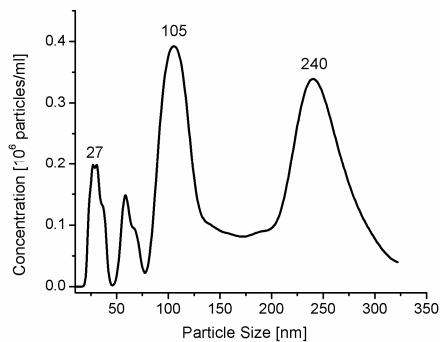
### 1.1.3 Analize dimensionale cu microscopul NanoSight LM 10

Pentru masuratorile dimensionale ale particulelor depuse pe placi, acestea au fost colectate prin spalarea placilor cu apa distilata pentru fiecare din cele 3 probe prezentate anterior. Mentionam faptul ca s-au efectuat mai multe experimente de depunere/colectare a suspensiilor de nanoparticule prezente in gazele de ardere rezultate la incinerarea unor meniuri de deseuri diferite, pe placi sub actiunea dielectroforezei pozitive, dar le prezintam doar pe cele 3, considerate ca fiind reprezentative.

Determinarea privind dimensiunea/distributia concentratiei particulelor din cele 3 probe s-a realizat cu sistemul de vizualizare a nanoparticulelor Nano Sight LM10. Acest dispozitiv determina distributia marimii nanoparticulelor in sisteme polidisperse si eterogene, utilizand metoda Nanoparticle Tracking Analysis (NTA), la care esantionul, sub forma de suspensie, este plasat pe un fond opac din punct de vedere optic, iar un fascicul laser este utilizat pentru ca nanoparticulele sa poata fi vizualizate direct printr-un microscop optic.

#### - Proba A

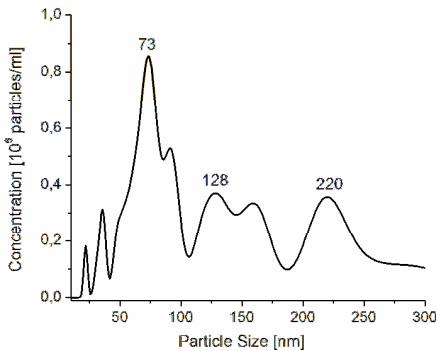
Figura 7 ilustreaza dimensiunea/ distributia concentratiei particulelor pentru proba A. Diagrama de distributie indica faptul ca s-au obtinut trei marimi semnificative pentru raza particulelor, la valori de 27 nm, 105 nm si 240 nm.



**Figura 7:** Dimensiunea/distributia concentratiei particulelor pentru proba A.

#### - Proba B

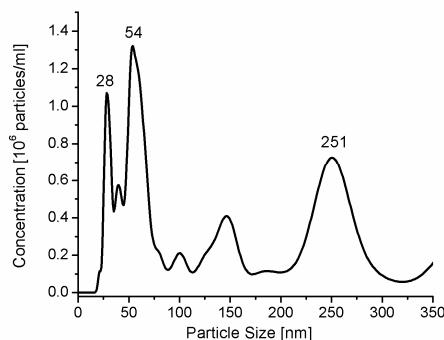
Figura 8 ilustreaza dimensiunea/distributia concentratiei particulelor pentru proba B. Diagrama de distributie indica faptul ca s-au obtinut trei marimi semnificative pentru raza particulelor, la valori de 73 nm, 128 nm si 220 nm.



**Figura 8:** Dimensiunea/distributia concentratiei particulelor pentru proba B.

#### - Proba C

Figura 9 ilustreaza dimensiunea/distributia concentratiei particulelor pentru proba C. Diagrama de distributie indica faptul ca s-au obtinut trei marimi semnificative pentru raza particulelor, la valori de 28 nm, 54 nm si 251 nm.



**Figura 9:** Dimensiunea/distributia concentratiei particulelor pentru proba C.

**In concluzie**, așa cum se poate observa din rapoartele de analiza generate de software-ul LM 10, pentru fiecare din cele 3 probe, s-au obtinut marimi semnificative pentru raza particulelor cu valori cuprinse intre 27 nm - 251 nm, ceea ce ne arata ca toate probele colectate contin nanoparticule.

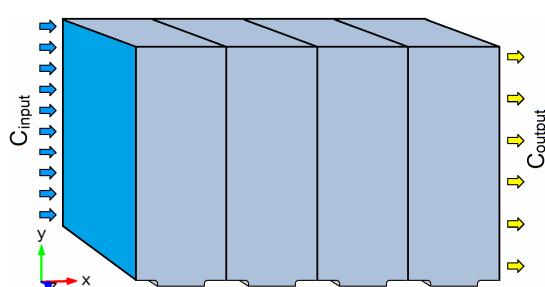
#### 1.2 Stabilirea unor regimuri eficiente de captare a nanoparticulelor rezultate, in vederea minimizarii emisiei acestora in atmosfera.

- Realizarea unui feedback care sa conduca la imbunatatirea modelelor matematice folosite, optimizarea sistemelor experimentale si optimizarea parametrilor proceselor de retinere a nanoparticulelor:

In aceasta etapa s-a efectuat un studiu numeric privind imbunatatirea procesului de filtrare a nanoparticulelor aflate in suspensie in gazul de ardere, in interiorul unui dispozitiv de separare microfluidic, folosind dielectroforeza pozitiva. S-au investigat nanoparticulele cu dimensiuni cuprinse intre 50-100 nm. Simularile numerice ale fortele dielectroforetice pozitive au fost efectuate cu softul COMSOL Multiphysics, bazat pe metoda elementelor finite, achizitionat in cadrul proiectului. S-a considerat pentru fluidul de lucru  $\varepsilon_r \sim 1$ . Pentru analiza procesului de filtrare s-a definit un nou termen, rata de filtrare F, parametru global care ofera informatii cantitative asupra procesului de filtrare:

$$F = \frac{C_{input} - C_{output}}{C_{input}} = 1 - C_{output}/C_{input} \quad [\%] \quad (1)$$

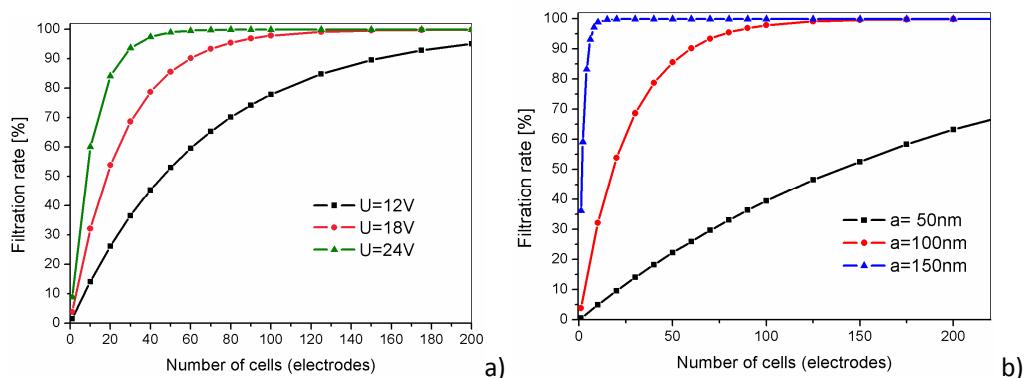
$C_{input}$  și  $C_{output}$  sunt concentratiile medii ale nanoparticulelor la intrare in dispozitiv, respectiv la ieșire (figura 10).



**Figura 10:** Reprezentarea schematica a dispozitivului de filtrare cu parametrii utilizati pentru definirea ratei de filtrare.

Pentru calculul fortele dielectroforetice s-au rezolvat ecuațiile Laplace pentru partile reală și imaginată a potentialului, împreună cu condițiile pe frontieră [3,7,12]. Domeniul de calcul a constat într-o celulă unitate descrisă de un set de parametrii geometrici:  $d=l=100 \mu\text{m}$  și  $h=2 \text{ mm}$ . Simularile au fost efectuate pentru o suspensie de particule cu dimensiuni caracteristice cu razele  $a=50\text{nm}$ ,  $a=100\text{nm}$  și  $a=200\text{nm}$  în aer, partea reală a factorului Clausius-Mossotti  $K_R=1$  și amplitudinea potentialului electric aplicat pe electrozi  $U=12 \div 24\text{V}$ . Eficiența procesului de filtrare poate fi evaluată prin calcularea ratei de filtrare  $F$  (ec. 1) pentru diferite valori ale parametrilor problemei. Calculul se efectuează utilizând un procedeu iterativ: concentrația la ieșire din prima celulă unitate este considerată concentrația de intrare pentru urmatoarea celulă. Acest tip de analiză permite o estimare a numărului necesar de celule (sau electrozi) pentru a obține o rată de filtrare dorită, dacă ceilalți parametri ai problemei sunt stabiliți.

Rezultatele prezentate în figura 11 a) arată că, în cazul particulelor cu dimensiunea de 100 nm, rată de filtrare dorită de 90% poate fi obținută prin utilizarea a 30 de electrozi dacă se aplică o tensiune de 24 V, a 60 de electrozi dacă se aplică o tensiune de 18 V, și aproape a 200 de electrozi atunci când se aplică o tensiune de 12 V. Figura 11 b) prezintă variația ratei de filtrare funcție de raza particulelor la o tensiune aplicată  $U=24\text{V}$ . După cum era de așteptat, se observă că retinerea particulelor pe electrozi crește cu raza acestora și cu numărul de celule.



**Figura 11:** Rata de filtrare calculată versus numărul de celule pentru: particule cu  $a=100\text{nm}$  la diferite tensiuni aplicate, a), filtrarea particulelor cu raze diferite la o tensiune aplicată  $U=24\text{V}$  ( $d=l=100 \mu\text{m}$ ,  $h=2 \text{ mm}$ ), b).

**In concluzie**, simularile de acest tip permit estimarea eficienței filtrării în funcție de parametrii geometrici și fizici ai problemei, fiind foarte utile pentru optimizarea sistemului prin stabilirea unor regimuri eficiente de captare a nanoparticulelor, în vederea minimizării emisiei acestora în atmosferă.

### Concluzii

Pe baza rezultatelor obținute în urma modelarilor matematice și simularilor numerice din etapele anterioare, s-a proiectat, realizat și testat un dispozitiv microfluidic de laborator destinat retinerii în camp electric neuniform, prin dielectroforeza pozitiva, a particulelor nanometrice din emisiile unei instalatii pilot de incinerare, prin arderea unor categorii de deseuri specifice incineratorului Pro Air Clean Timisoara.

Experimentele au evidențiat depunerea de nanoparticule pe electrozi, concentrarea particulelor captate diminuându-se pe măsură ce ne îndepărtem de zona de intrare a fumului rezultat din arderea deseuriilor, rezultatele practice fiind în bună concordanță cu simularile efectuate.

S-a realizat un studiu numeric asupra eficienței de filtrare a nanoparticulelor din gazele de ardere într-un dispozitiv microfluidic, destinat imbunatatirii procesului de filtrare a nanoparticulelor aflate în suspensie în gazul de ardere, folosind dielectroforeza pozitiva. Acest tip de analiză a permis o estimare a numărului de celule (sau electrozi) necesar pentru a obține o anumita rată de filtrare, atunci când ceilalți parametri ai problemei sunt stabiliți. Astfel, în cazul particulelor cu dimensiunea de 100 nm, o rată de filtrare dorită de 90% poate fi obținută prin utilizarea a 30 de electrozi atunci când se aplică o tensiune de 24 V și respectiv aproape 200 de electrozi atunci când se aplică o tensiune de 12 V.

### 2. Diseminarea rezultatelor obținute prin publicarea în reviste de specialitate și participarea la conferințe.

Rezultatele obținute în cadrul celor trei etape au fost diseminate în conferințe naționale/ internaționale, precum și publicate sau trimise spre publicare în reviste cotate ISI, conform listei de mai jos, utilizate și pentru referințele bibliografice din textul raportului. Pe parcursul etapei a fost actualizat permanent site-ul proiectului, aflat la adresa [www.nanodep.com](http://www.nanodep.com).

**Participari conferinte:**

- [1] A. Neculae, M. Bunoiu, A. Lungu and M. Lungu: *Flue gas filtration prediction in microfluidic devices using dielectrophoresis*, The 14-th International Balkan Workshop on Applied Physics, Constanta, July 2-4-, 2014.
- [2] A. Neculae, M. Bunoiu, A. Lungu and M. Lungu: *Electrohydrodynamic filtration of flue gas by nanoparticle trapping in microfluidic devices*, ICPAM-10, 10<sup>th</sup> International Conference on Physics of Advanced Materials, Iasi, Romania, 21-26 September 2014, Iasi, Romania.
- [3] A. Neculae, A. Lungu, M. Bunoiu and M. Lungu: *Nanoparticles trapping from flue gas using dielectrophoresis*, TIM-14 Physics Conference – Physics without frontières, Timisoara, Romania, November 20-22, 2014.
- [4] J.M. Patrascu, M. Bunoiu and M. Lungu: *The nanoparticle effect hypothesis in femoral head aseptic necrosis*, TIM-14 Physics Conference – Physics without frontières, Timisoara, Romania, November 20-22, 2014.

**Publicatii ISI:**

- [5] A. Neculae, R. Giugulan, M. Bunoiu and M. Lungu: Effects of flow velocity upon nanoparticle distribution in microfluidic devices under dielectrophoresis, *Romanian Reports in Physics*, Vol. 66, No. 3, P. 754–764, 2014.
- [6] I. Malaescu, M. Lungu, R. Giugulan and N. Strambeanu: The Clausius-Mossotti factor in low frequency field of the powders resulted from waste combustion, *Rom. Jour. Phys.*, Vol. 59, Nos. 7–8, P. 862–872, 2014. download
- [7] M. Lungu, S. Balasoiu, M. O. Bunoiu and A. Neculae: Study of a 3D DEP-based microfluidic system for selective nanoparticle manipulation, *AIP Conference Proceedings 1634*, Melville, New York, p. 89-94, 2014.
- [8] A. Neculae, M. Bunoiu, A. Lungu and M. Lungu: Filtration of flue gas in microfluidic devices using dielectrophoresis, *Romanian Reports in Physics (accepted)*.

**Carti**

- [9] M. Lungu, A. Neculae, M. Bunoiu and C.G. Biris (editors): ***Nanoparticles' Promises and Risks; Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and Environment***, Springer Science+Business Media, ISBN: 978-3-319-11727-0 (Print) 978-3-319-11728-7 (Online), 2014.

**Capitole carti**

- [10] N. Strambeanu, L. Demetrovici, D. Dragos and M. Lungu, Chapter I: *Nanoparticles: Definition, Classification and General Physical Properties*, Part I: Nano-particle Classification and Sources in Human Society, Book: ***Nanoparticles' Promises and Risks; Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and the Environment***, Springer Science+Business Media, ISBN: 978-3-319-11727-0 (Print) 978-3-319-11728-7 (Online), 2014.
- [11] A. Lungu, M. Lungu, A. Neculae, R. Giugulan, Chapter 13: *Nanoparticle Characterization Using Nanoparticle Tracking Analysis*, Part III: Characterization and Detection Methods for Nanoparticles, Book: ***Nanoparticles' Promises and Risks; Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and the Environment***, Springer Science+Business Media, ISBN: 978-3-319-11727-0 (Print) 978-3-319-11728-7 (Online), 2014.
- [12] M. Lungu, M. Bunoiu and A. Neculae, Chapter 14: *Dielectrophoresis Used for Nanoparticle Manipulation in Microfluidic Devices*, Part IV: Methods for Sorting, Separating and Manipulating Nanoparticles, Book: ***Nanoparticles' Promises and Risks; Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and the Environment***, Springer Science+Business Media, ISBN: 978-3-319-11727-0 (Print) 978-3-319-11728-7 (Online), 2014.

Director proiect,  
Conf. univ. dr. Mihai LUNGU

