

## Zastosowanie reaktora plazmowego „Miniaturized GlidArc” w usuwaniu kontaminatu bakteryjnego z powierzchni teflonu

**Streszczenie.** Nowoczesne tworzywa sztuczne jakimi są polimery znajdują szereg zastosowań zarówno w przemyśle jak i użytku konsumenckim. Do zastosowań żywnościowych, przemysłowych, bioinżynieryjnych wymagane jest zachowanie czystości powierzchni od zanieczyszczeń bakteryjnych. Przedstawiony artykuł opisuje obróbkę plazmową powierzchni teflonowej, która wcześniej została skażona mikrobiologicznie. W procesie obróbki został zastosowany miniaturowy generator plazmy nietermicznej, pracujący przy ciśnieniu atmosferycznym.

**Abstract.** Plenty of modern materials which are artificial products like polymers, are widely implemented in industry as well as by regular consumers. In order to be used in food, chemical industry and bioengineering their surface needs to be relatively clear of bacterial and microbiological contaminations. The objective of our research is to describe and investigate the process of plasma treatment on TEFLON surface that was previously microbiologically contaminated. In the process of treatment miniature non thermal plasma generator was used at atmospheric pressure. **Application of Miniature GlidArc to rejection of bacterial contamination from the Teflon surface**

**Słowa kluczowe:** dekontaminacja plazmowa, miniaturowy reaktor plazmowy GlidArc, politetrafluoroetylen .

**Keywords:** plasma decontamination, mini GlidArc plasma reactor, polytetrafluoroethylene .

### Wstęp

Materiały polimerowe i tworzywa sztuczne znajdują coraz częstsze zastosowania w przemyśle spożywczym, bioinżynieryjnym i rolnictwie, czyli wszędzie tam gdzie dawniej miały wyłączność jedynie opakowania szklane. Ich lekkość, niski koszt produkcji oraz powszechna dostępność i właściwości mechaniczne stawiają je powyżej wyrobów ze szkła czy metalu. Organiczne związki wielkocząsteczkowe są podstawowymi składnikami tworzyw sztucznych stosowanych w różnych dziedzinach gospodarki. Jest to spowodowane zarówno dostępnością półproduktu jaki i znaczną łatwością formowania kształtu pożądanego dla danego wyrobu. W zależności od zastosowania można wyróżnić polimery konstrukcyjne, adhezyjne, powłokowe włóknotwórcze i specjalne. Z tego samego polimeru można otrzymać tworzywa należące niemal do każdej z wymienionych grup [1]. W wieku XXI rozpowszechniła się produkcja opakowań dla żywności opartych o polimery. Jednakże wcześniej nie były one traktowane jako materiały wielokrotnego użytku, a jedynie jednorazowe. Podobnie jak powierzchnie polimerów stawały pewne problemy w utrzymaniu biologicznej czystości [2-3]. Wielokrotne stosowanie opakowań z tworzyw sztucznych jak i utrzymywanie standardu przechwalniczego stanowi trudność.

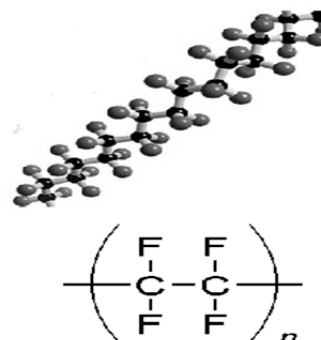
Jedną z metod usuwania biologicznych zanieczyszczeń jest stosowanie detergentów w celu pozbycia się bakterii i grzybów, ale pozostałości chemiczne po detergentach są trudne do usunięcia. Wypłukiwanie chemii bakteriobójczej i grzybobójczej prowadzi do produkcji ścieków. Nisko rozwodnione detergenty pozostawiają chemiczny ślad na powierzchni. Kolejną metodą jest sterylizacja przy użyciu wysokich temperatur ale ma ona bardzo wiele minusów ponieważ wiele materiałów użytkowych to polimery termoplastyczne. Grupa ta nie jest odporna na podgrzewanie. Sam materiał poddany działaniu wysokiej temperatury ulega termoplastyfikacji, deformacji i dochodzi do zmian struktury [1]. Pewne grupy tworzyw dyskwalifikuje użytkowo fakt, iż w wysokiej temperaturze zachodzą reakcje uwalniające toksyczne związki pomimo, iż w niskiej temperaturze materiał cechuje chemiczna stabilność. Dwie opisywane metody mają bardzo ograniczone zakresy zastosowań lub wnoszą niepożądaną kosztocłonność a w dodatku ich stosowanie zawsze niesie za sobą potrzebę zastosowania czynnika szkodzącego albo konsumentowi

albo materiałowi. Koniecznością bywa zastosowania drogiej technologii która wyklucza uzasadnienie ekonomiczne.

Samo zastosowanie wielokrotnego opakowań z tworzyw sztucznych może być przyjazne środowisku [4]. Ten artykuł prezentuje wyniki badań obróbki plazmowej powierzchni z tworzywa sztucznego, uprzednio zanieczyszczonej mikrobiologicznie. Próbę dekontaminacji podjęto przy pomocy plazmy nietermicznej. Generator plazmy nie wymaga specjalnych warunków ciśnienia ani wysublimowanych składów mieszaniny gazu procesowego. Powietrze atmosferyczne może pełnić rolę gazu procesowego zaś reakcje plazmo chemiczne mogą odbywać się przy ciśnieniu atmosferycznym.

### Politetrafluoroetylen

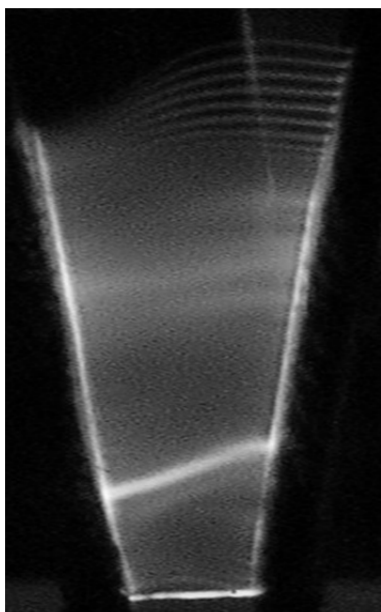
Poli(tetrafluoroetylen) jest rodzajem polimeru łańcuchowego reprezentowanego skrótem (PTFE). Jest on materiałem o bardzo szerokim spektrum zastosowań. Zastosowania te wynikają z szeregu wyjątkowych właściwości zarówno fizycznych jak i chemicznych. Jako głównie atrakcyjne aplikacyjnie wymienia się: wysoką odporność mechaniczną i bardzo wysoką odporność chemiczną. Politetrafluoroetylen może pracować w szerokim zakresie temperatur, których górna granica przekracza 470 K. Na rysunku 1 został przedstawiony schematycznie łańcuch polimeru PTFE oraz półstruktura pojedynczego meru [4-5].



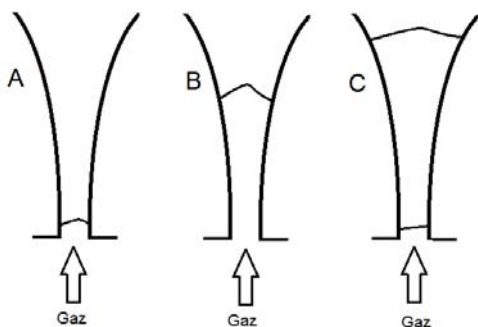
Rys. 1. Model łańcuchowej struktury polimeru PTFE

### Miniaturowy reaktor plazmowy GlidArc

Rozwój reaktorów plazmowych ze ślizgającym się wyładowaniem rozpoczął się w roku 1987 i w znacznym stopniu przyczynił się do wdrożenia w technikę nowego sposobu przetwarzania wielu mieszanin gazowych. Nietermiczna plazma powstała z udziałem wyładowania elektrycznego w reaktorze GlidArc została pokazana na rysunku 2. Można tu wyróżnić trzy główne etapy przebiegu wyładowania: zapłon, wzrost oraz wygaśnięcie. Do wygaśnięcia dochodzi wówczas kiedy impedancja drogi zjonizowanej nie pozwala na przejmowanie ilości energii niezbędnej do dalszego rozwoju wyładowania ślizgającego się [6]. Etapy rozwoju wyładowania zostały pokazane na rysunku 3.



Rys.2. Wyładowanie ślizgające się w reaktorze dwuelektrodowym



Rys.3. Etapy rozwoju wyładowania ślizgającego się pomiędzy dwiema zasilanymi elektrodami wysokonapięciowymi: A - zapłon, B - rozwój, C - wygaśnięcie i ponowny zapłon

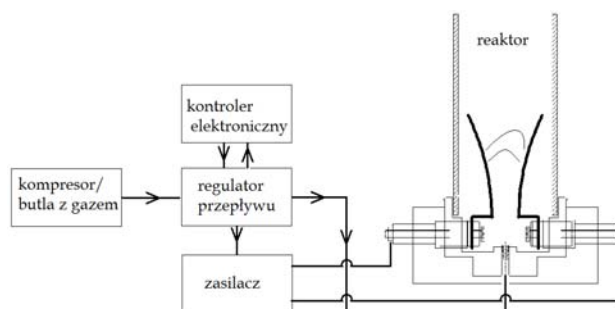
Dla pewnej grupy zastosowań nie jest konieczne używanie dużych gęstości energii na znacznych obszarach przestrzeni wyładowczych dlatego zbudowano zminiaturyzowane reaktory (MGAPR Miniaturized Gliding Arc Plasma Reactors). W tych reaktorach powierzchnia płaszczyzny zakreślona przez obszar wyładowania nie przekracza tysięcy milimetrów kwadratowych. Dla typowych reaktorów GlidArc jest ona wielokrotnie większa. Podobnie jak liniowa odległość międzyelektrodowa w miejscu inicjacji wyładowania jest znacznie dłuższa, szczególnie gdy reaktor doposażony jest w dodatkowy system zapłonowy.

### Stanowisko eksperymentalne z reaktorem MGAPR

Podczas opisywanego eksperymentu płytka teflonowa o wymiarach 10x25x2 mm jest poddawana obróbce plazmowej. Źródłem plazmy nierównowagowej jest miniaturowy reaktor plazmowy MGAPR. Źródło zasilania stanowi wysokonapięciowy układ przekształtnikowy z gromadzeniem energii w obrotowej transformatorze. Nie występuje dodatkowy wyseparowany układ zapłonowy [7-8]. Nie jest stosowana także inicjacja wyładowania poprzez implementację podczerwonej fali elektromagnetycznej. Reaktor ma natomiast jedną cechę szczególną: posiada możliwość bezstopniowej regulacji odstępów międzyelektrodowego, która odbywa się symetrycznie względem osi symetrii dyszy gazowej. Reaktor MGAPR podczas pracy wraz z umieszczoną płytką teflonową został pokazany na rysunku 4. Natomiast schemat stanowiska laboratoryjnego widoczny jest na rysunku 5.



Rys.4. Miniaturowy reaktor plazmowy z płytka teflonową poddawaną obróbce

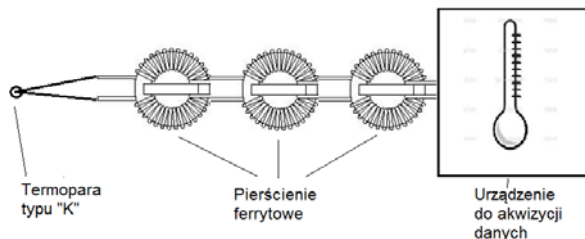


Rys.5. Schemat stanowiska laboratoryjnego z reaktorem MGAPR

### Realizacja pomiaru temperatury

Wysoka temperatura ma właściwości sterylizacyjne dlatego ważna jest znajomość poziomu temperatury towarzyszącej obróbce płytek teflonowych. Istnieje wiele metod pomiaru temperatury, ale z uwagi na wysoki poziom zakłóceń elektromagnetycznych do pomiaru użyto termopary typu „K” oraz urządzenia akwizycji danych zawierającego wbudowany system kompensacji *wolnych*

końców [9]. Między termoparą a urządzeniem akwizycji danych został zastosowany filtr przeciwzakłóceńowy złożony z trzech uzwojonych pierścieni ferrytowych (Rys.6.). Każdy z pierścieni ze względu na różne wymiary geometryczne i różną liczbę zwojów miał za zadanie tłumienie składowej charakteryzowanej innym zakresem częstotliwości.



Rys.6. Schemat systemu pozwalającego na pomiar temperatury na powierzchni płytki polimerowej

Aby uzyskać znaczną dokładność i wyeliminować błąd spowodowany bezwładnością cieplną materiału, termopara została umieszczona na powierzchni płytki kontrolnej o tych samych wymiarach, jak płytki z kontaminatem bakteryjnym.

### Przebieg eksperymentu

Na płytce został przeniesiony kontaminat bakteryjny, w postaci szczepu *Escherichia coli* BW 25 113. Badanie przeprowadzono dla dwóch różnych odległości między najwyższym punktem elektrod reaktora i powierzchnią płytki. W pierwszym przypadku odległość ta była równa 40 mm w drugiej próbie została skrócona do 31 mm. Czas ekspozycji dla każdej z próbek wynosił 120 s. Eksperyment przeprowadzono przy stałym wymuszeniu elektrycznym, przy różnych mieszaninach gazu roboczego. Parametry mieszanin gazowych zostały zestawione w tabeli 1.

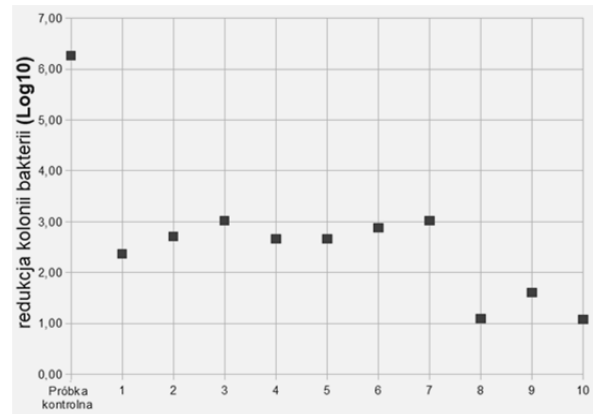
Tabela 1. skład gazu roboczego podczas dekontaminacji plazmowej

Lp	Udział gazów	Przepływ [l/min]				Zasilanie WN	
		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Przepływ łączny	wł.	brak.
1.	N <sub>2</sub>	7,31			7,31	X	
2.	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	6,58	0,60		7,18	X	
3.	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	5,59	1,50		7,09	X	
4.	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	4,75	2,25		7,00	X	
5.	O <sub>2</sub>		2,25		2,25	X	
6.	N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	4,75		2,04	6,79	X	
7.	N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	6,00		0,65	6,65	X	
8.	N <sub>2</sub>	7,31			7,31		X
9.	O <sub>2</sub>		2,25		2,25		X
10.	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	5,49	1,50		6,98		x

### Wyniki

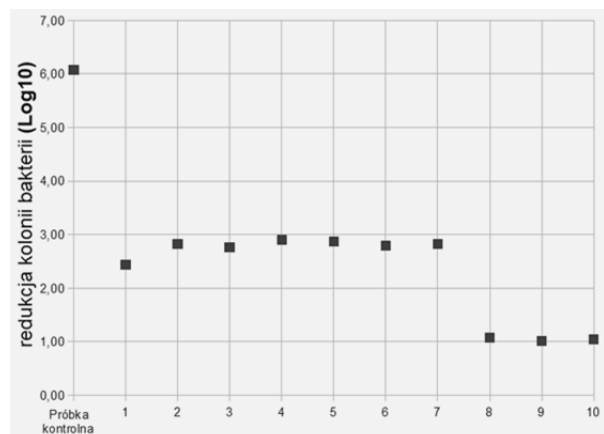
Po kalkulacji kolonii bakterii według standardowej metody można zauważyć, że populacja została skutecznie zredukowana, przy czym każda z mieszanin gazu roboczego wykazała określoną skuteczność. Aby można było nadać realny układ odniesienia, obrabione plazmowo próbki zestawiono z próbkami kontrolnymi dla których rezultat redukcji kolonii bakterii *E-coli* przekracza 6 Log<sub>10</sub>. Taki poziom redukcji uznaje się za osiągalny dla długotrwałego utrzymywania próbki w wysokiej temperaturze lub przy pomocy chemicznego środka dezynfekującego [10-12]. Najlepsze rezultaty zostały osiągnięte przy parametrach liczby porządkowej 3 zestawienia tabeli tj. przy zastosowaniu azotu z domieszką 21% tlenu. Poziom redukcji kolonii bakterii przekroczył wówczas 3 Log<sub>10</sub>. Warto wspomnieć, że skład taki jest bliski

udziałowi procentowemu wymienionych pierwiastków w powietrzu atmosferycznym. Najmniej obiecujący wynik otrzymano stosując czysty azot. Zmniejszenie populacji wyniosło wówczas zaledwie 2,3 Log<sub>10</sub>. Zostały także wykonane próby, w których na płytkę teflonową oddziaływało samym strumieniem gazu, było to możliwe po odłączeniu wysokonapięciowego przekształtnika zasilającego. Uzyskano wyniki z przedziału 1 Log<sub>10</sub> - 1,6 Log<sub>10</sub> redukcji kolonii. Wyniki zostały graficznie przedstawione na rysunku 7.



Rys.7. Rezultat obróbki plazmowej powierzchni teflonu wyrażony za pomocą Log<sub>10</sub> otrzymany dla odległości 40mm między elektrodami i powierzchnią próbki

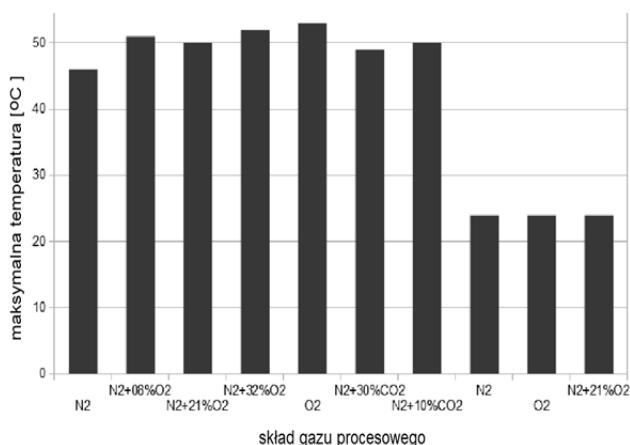
Po zmniejszeniu odległości do 31 mm nie uzyskano znaczącej poprawy skuteczności redukcji populacji patogenu bakteryjnego. W tym przypadku maksymalny wynik 2,9 Log<sub>10</sub> przypadł na mieszaninę azotu z udziałem 32% tlenu. Najmniej obiecujący rezultat (poniżej 2,5 Log<sub>10</sub>) przypadł analogicznie jak w przypadku poprzednim przy zastosowaniu czystego azotu. Wyniki zostały graficznie zilustrowane na rysunku 8.



Rys.8. Rezultat obróbki plazmowej powierzchni teflonu wyrażony za pomocą Log<sub>10</sub> otrzymany dla odległości 31 mm między elektrodami i powierzchnią próbki

Interpretacja temperatury jako wartości średniej energii kinetycznej charakteryzującej ruch postępowy cząsteczki pozwala wyjaśnić jej destruktywny wpływ na organizmy żywe. Zbyt wysoka temperatura może prowadzić do nieodwracalnych deformacji struktur białkowych. Aby móc przypisywać właściwości zmniejszenia populacji patogenu bakteryjnego obróbce plazmowej, został przeprowadzony

miar temperatur maksymalnych, które wystąpiły podczas zastosowania każdego gazu roboczego lub mieszaniny gazów. Po przeprowadzonym pomiarze temperatury dla czasu ekspozycji równego 120 s udało się stwierdzić, że redukcja kolonii pałeczki okrężnicy nie jest związana z wpływem cieplnym, ponieważ temperatura w której bakteria ulega zniszczeniu wynosi powyżej 60°C [10-12]. Mimo faktu wystąpienia wyższych temperatur w drugiej serii eksperymentu otrzymano słabsze rezultaty redukcyjne pod względem maksymalnych otrzymanych logarytmów dziesiętnych. Maksymalne poziomy temperatur, uzyskane dla poszczególnych gazów procesowych zostały przedstawione na rysunku 9.



Rys.9. Maksymalne temperatury uzyskane dla różnych gazów procesowych w czasie 120 s na powierzchni płytki teflonowej umieszczonej w odległości 31 mm od elektrod WN

### Podsumowanie

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że istnieje możliwość stosowania plazmy nietermicznej do obróbki powierzchni nowoczesnych materiałów polimerowych w celu zmniejszenia populacji występującego patogenu bakteryjnego. Jednocześnie temperatury uzyskiwane na powierzchniach poddawanych obróbce pozostają na poziomie bezpiecznym dla materiału. Rozległe spektrum prowadzonych prac badawczych pozwala ocenić, że plazma wytwarzana w opisywanym urządzeniu MGAPR nie powoduje zmian kąta zwilżania polimerów, w tym powierzchni polistyrenu. Opisywaną metodę dekontaminacji można zatem bezpiecznie stosować do wspomaganie innych metod usuwania bakterii, a odpowiedni dodatek tlenu i powstający z niego w procesie plazmochemicznym ozon może być stosowany jako środek grzybobójczy i pleśniobójczy.

Dziękujemy programowi "Kwalifikacje dla rynku pracy – Politechnika Lubelska przyjazna dla pracodawcy" współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Część pracy została wykonana w ramach projektu COST Action TD 1208: Electrical discharges with liquids for future application Slovak Research and Development Agency APVV-0134-12 and Slovak grant agency VEGA 1/0918/15..

**Autorzy:** Mgr inż. Piotr Krupski, E-mail: piotr-kl@o2.pl;  
 Mgr inż. Michał Kwiatkowski, E-mail: m.kwiatkowski@pollub.pl;  
 Mgr inż. Piotr Terebun, E-mail: piotr.terebun@gmail.com;  
 Dr inż. Jarosław Diatczyk, E-mail: j.diatczyk@pollub.pl;  
 Prof. dr hab. inż. Henryka Danuta Stryczewska, E-mail: hdstryczewska81@gmail.com  
 Dr hab. inż. Joanna Pawłat, E-mail: askmik@hotmail.com;  
 Instytut Elektrotechniki i Elektrotechnologii, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 38A, 20-618 Lublin, Poland  
 Prof. Zdenko Machala, E-mail: machala@fmph.uniba.sk  
 Prof. Karol Hensel, E-mail: hensel@fmph.uniba.sk  
 Faculty of Mathematics, Physics and Computer Science, Department of Environmental Physics, Mlynská dolina F2, Bratislava 842 48, Slovakia

### LITERATURA

- [1] Pielichowski J., Puszyński A., Technologia tworzyw sztucznych, wydanie IV, WNT Warszawa (2003)
- [2] Feldman M.: Nowości w opakowaniach żywności, *Przemysł spożywczy* 1992, 46, 03
- [3] Czerniawski B.: Postęp techniczny w dziedzinie opakowań z tworzyw sztucznych, *Opakowanie*, tom 46; 2001, 46, 01
- [4] <http://www.bobbyrahalfotoaoflewistown.com>
- [5] Danuta Żuchowska, Polimery konstrukcyjne, 2000, ISBN: 83-204-2558-1
- [6] Czernichowski A.; Wesolowska K. GlidArc plasma reactors for hydrogen recovery from waste H2S.
- [7] Stryczewska H.D., Jakubowski T., Kalisiak S., Tomasz Gizewski, Joanna Pawłat, „Power systems of plasma reactors for non-thermal plasma generation”, *JAOTs*, 16(1), (2013)
- [8] Stryczewska H., Technologie plazmowe w energetyce i inżynierii środowiska, *Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej* (2009)
- [9] Hotra, O. Boyko, O., Tranzystorowo-rezystancyjny układ kompensacji wpływu temperatury wolnych końców termopary, *Prace Instytutu Elektrotechniki*, Z.249, s 21-27, 2011.
- [10] Satora P.: Escherichia coli charakterystyka i wykrywanie w żywności *Laboratorium - Przegląd Ogólnopolski ELAMED* 2007.
- [11] James B. Hudson i Manju Sharma Praktyczne zastosowanie ozonu jako środka przeciugrzybicznego (przeciwpleśniowego) tłumaczenie dr inż. Andrzej Luft, 2009 International Ozone Association ISSN: 0191