

PRODUCEREA APEI ACTIVATE CU PLASMĂ PENTRU APLICAȚII DE DECONTAMINARE

Conf. dr. ing. **Bogdan HNATIUC**¹, Ș.l. dr. ing. **Adrian SABĂU**¹, Lector dr. **Simona GHITĂ**¹, Conf. dr. ing. **Mihaela HNATIUC**¹, Prof. dr. ing. **Remus ZĂGAN**¹, Conf. dr. **Eugen DUMITRU**²

¹ Universitatea Maritimă – Constanța, ² Universitatea „Ovidius” din Constanța

REZUMAT. Contaminarea microbiologică a aerului, lichidelor și suprafețelor solide reprezintă o problemă majoră ce trebuie să fie rezolvată în câteva importante sectoare industriale: sănătate, militar, alimentar, cosmetice etc. Plasmele non-termice constituie o tehnică de tratament nouă și eficientă pentru decontaminarea microbiologică. Luând în considerare simplitatea și prețul relativ scăzut al unui reactor bazat pe GlidArc, această tehnologie pare a fi cea mai avantajoasă printre diferitele surse posibile de plasmă non-termică. Această lucrare va demonstra versatilitatea acestei tehnologii pentru tratarea aerului, lichidelor sau suprafețelor solide.

Cuvinte cheie: apă activată cu plasmă, plasmă non-termică, glidarc, decontaminare microbiologică.

ABSTRACT. The microbial contamination of air, liquids and surfaces is a major problem to be solved in several sectors of industry: hospitals, military, food, creams, cosmetics etc. The non-thermal plasmas are new and efficient treatment techniques for decontamination of microbiological targets. Taking into consideration the simplicity and the low price of the reactor based on GlidArc, this technology seems to be the most attractive among different types of non-thermal plasmas. This work will prove its versatility for the treatment of air, liquid or solid targets.

Keywords: plasma activated water, non-thermal plasma, glidarc, microbiological decontamination.

1. INTRODUCERE

Tehnologiile cu plasmă sunt utilizate pentru o gamă largă de aplicații, pornind de la tratarea unor poluanți din apă sau din aer, procesarea alimentelor și ajungând la actuatorii cu plasmă utilizate pentru controlul curgerii aerodinamice a gazelor [1]. Una dintre cele mai recente astfel de aplicații se referă la decontaminarea microbiologică. Aceasta înseamnă de exemplu tratarea apei de balast în domeniul maritim, pregătirea instrumentarului medical în vederea utilizării sale, curățarea instalațiilor de climatizare, tratarea semințelor anumitor culturi pentru evitarea apariției ulterioare a unor dăunători [2] etc.

Acest tratament cu plasmă presupune fie expunerea directă a țintei care se dorește a fi tratată, fie acțiunea indirectă, prin evitarea contactului direct. În acest ultim caz, care este preferat pentru tratamentele de decontaminare sau chiar de sterilizare, plasma este utilizată pentru activarea unei soluții (cel mai adesea este utilizată apa distilată) care va fi pusă în contact cu ținta ce se dorește a fi tratată [3]. Din punct de vedere al eficienței tratamentului de decontaminare microbiologică s-a constatat că eficiența maximă se obține dacă microorganismele sunt în suspensie (în soluție), în raport cu cazul în care ele sunt depuse sub formă de biofilm pe suprafață solidă, eventual pe mai multe straturi.

Pentru activarea apei s-a utilizat tehnologia GlidArc, care s-a dovedit a fi cea mai utilă dintre tehnologiile cu plasmă non-termică avute la dispoziție, în vederea obținerii parametrilor fizico-chimici doriți pentru apa activată.

În lucrarea de față se prezintă rezultatele neutralizării unor tipuri de microorganisme ce se pot regăsi atât în apa de balast a navelor, cât și pe instrumentarul medical de investigație utilizat în gastroenterologie sau în interiorul unor instalații de climatizare ce necesită operații de mentenanță periodică. În consecință rezultatele prezentate sunt unele comparative între apa activată cu plasmă și unii dezinfectanți clasici cu spectru larg de acoperire, de tip Virusolve sau Viruzyme.

2. PROPRIETĂȚILE APEI ACTIVATE CU PLASMĂ RECE

Plasma rece poate fi produsă de diferite tipuri de descărcări electrice de laborator (GlidArc, DBD, Corona), și se încadrează în categoria procedurilor de oxidare avansată (AOP). Speciile din interiorul ei sunt în afara echilibrului termodinamic, adică energia și temperatura particulelor ușoare, de tip electroni și fotoni, este mult mai mare decât cea a particulelor grele, de tip ioni metalici [4].

Alegerea tehnologiei GlidArc, vezi figura 1, a fost impusă de faptul că timpul de activare este mult mai mic decât prin alte tehnologii, eficiența activării este mult mai bună, iar implementarea sa practică este relativ ușoară [5]. Activarea trebuie să fie realizată doar din punct electrochimic, iar creșterea temperaturii soluției tratate peste o valoare prag de 38 – 40 °C ar putea însemna un tratament termic de decontaminare, lucru care trebuie complet evitat.



Fig. 1. GlidArc – succesiune de descărcări electrice alungite datorită suflării unui gaz între electrozi

Gazul vector sub influența căruia descărcările sunt alungite până la capătul electrozilor a fost aer cu vapori de apă, obținuți prin barbotarea într-un vas de sticlă înainte de introducerea în instalația de activare. Speciile primare asigurate astfel sunt N_2 , O_2 și H_2O . Reactivitatea electrochimică se poate controla prin intermediul parametrilor fizici și a condițiilor de lucru. Speciile preponderent existente în plasmă sunt radicalii OH^- și oxizii de azot, NO_x . De fapt din momentul amorșării unei descărcări electrice și până la stingerea ei sunt parcurse 3 zone distincte, fiecare dintre ele fiind caracterizată de prezența altor specii active chimic [6]. Astfel în zona de amorșare, unde plasma descărcării are caracteristicile unei plasmă termice stabile, speciile întâlnite sunt cele primare, de tip N^+ , N_2^+ , O^+ , OH^- , care pot fi determinate prin metoda spectroscopiei optice de emisie. În zona de capăt a descărcării, prin aceeași metodă spectroscopică, se pot identifica specii secundare precum NO , NO_x , HNO_2 , HNO_3 , $HOONO$, H_xO_y , NO^+ . Speciile chimice induse de plasma rece către soluția activată, ce pot fi identificate prin metode chimice, sunt H^+ , H_2O_2 , HO_2 , NO_2^- , NO_3^- , NO^+ , $HOONO$. Se poate observa că speciile amintite vor produce un efect de acidificare temporară a soluției activate, ajungându-se până la un $pH < 3,5$, în principal datorită formării acidului azotic, precum și a celui azotos [7]. Durata de activitate chimică a acestor compuși este de până la 48 de ore prin intermediul unor reacții secundare de difuzie controlată pe care le produc și de aceea tratamentul cu apă activată este eficient și după întreruperea

producerii plasmă, deci fără un consum suplimentar de energie, fenomen numit TPDR (reacții post-descărcare în timp). Speciile secundare de tip peroxinitrită și radical hidroperoxil, deși se află în cantități relativ mici în soluția ce este activată, sunt cele cărora le este atribuit fenomenul TPDR.

Prin urmare apa activată cu plasmă (PAW) reprezintă o metodă bine adaptată pentru tratamente de decontaminare microbiologică, atât prin speciile chimice pe care le conține, cât și prin faptul că reacțiile induse continuă pe o durată relativ mare de timp (efectul TPDR). Faptul că ținta microbiologică ce se dorește a fi tratată nu este supusă efectului direct de acțiune al plasmă oferă și un alt avantaj major – evită posibilitatea contaminării suplimentare a țintei datorită gazului suflat necesar producerii GlidArcului. Studii anterioare [6], au demonstrat că prin intermediul apei activate se poate obține o reducere cu până la 10 unități logaritmice a unităților ce formează colonii (CFU).

3. MONTAJ EXPERIMENTAL

Ținând cont de cele 2 aplicații de decontaminare microbiologică avute în vedere, decontaminarea apei de balast și respectiv a instrumentarului medical folosit în endoscopie, a fost realizată o instalație cu ajutorul căreia apa activată cu plasmă să poată fi amestecată cu o cantitate mult mai mare de lichid, vezi figura 2.

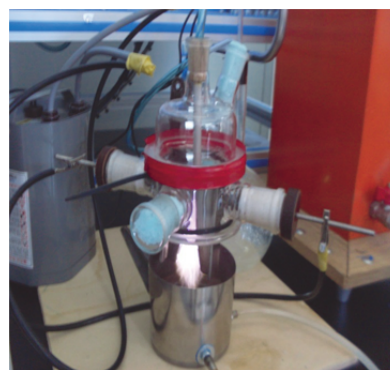


Fig. 2. Instalație cu GlidArc pentru activarea apei și amestecarea ei cu apa din tancul de balast

În figura 2 este activată cu plasma produsă de GlidArc apa distilată din cana metalică, care după obținerea parametrilor doriți la aproximativ 8 minute de tratament, poate fi amestecată în proporțiile dorite cu apa de mare din tancul situat în partea dreaptă a figurii. Cantitatea maximă de apă activată ce încapă în cană este de 200 mL, iar cantitatea maximă de lichid din tanc este de 8 L. Sistemul este prevăzut cu o pompă de lichid, valvule pentru tur și retur, element pentru depresurizarea rezervorului de apă de balast. Din punct de vedere electric s-a folosit un

transformator cu parametrii 5 kV/100 mA, iar debitul de gaz asigurat a fost de 60 l/min.

Din punct de vedere microbiologic pentru identificarea coloniilor formatoare de unități, s-a luat în considerare metoda de cultivare a probei pe un mediu Compact Dry TC. Placa Dry Compact este acoperită cu o peliculă cu mediu deshidratat. Plăcile oferă un mediu neselectiv și conțin un colorant redox (2,3,5 - clorură de trifeniltetrazoliu = TTC), indicator al stării metabolice celulare. Cele mai multe bacterii formează colonii roșii. Pentru a efectua testul, s-a aplicat 1 mL de probă de lichid (apă activată, soluție viruzyme, soluție virusolve, martor-probă de apă de mare) în mijlocul plăcii cu suprafața de 19,62 cm². Lichidul difuzează în mod automat și în mod egal pe suprafața plăcii și transformă în câteva secunde pelicula inițial deshidratată într-un gel.

Mediul bine acoperit s-a pus într-un incubator la temperatura de 36°C, urmărind în timp coloniile formatoare de unități (8-12-24-36 ore). Pentru cuantificarea numărului de colonii care au apărut pe mediul de cultură neselectiv, se ține cont de diluțiile folosite pentru fiecare probă (1 mL probă + 9 mL soluție ser fiziologic izotonă).

Pentru cuantificarea numărului de microorganisme într-un mL de soluție, respectiv pe o suprafață de 1 cm² s-au utilizat relațiile:

$$\text{nr. UFC/mL} = \frac{\text{media UFC}}{\text{volumul plicaturii} \cdot \text{diluția folosită}} \quad (3.1)$$

$$\text{nr. UFC/cm}^2 = \frac{\text{nr. UFC/mL}}{\text{suprafața plăcii}} \quad (3.2)$$

4. REZULTATE EXPERIMENTALE

Din punct de vedere al rezultatelor microbiologice în figura 3 se poate observa evoluția în timp a numărului total de microorganisme după aplicarea pe eșantioanele tratate a diferiți agenți dezinfectanți descriși anterior.

Se poate observa că apa activată cu plasmă (PAW) permite dezvoltarea celui mai mic număr de microorganisme pentru timpi de până la 10 ore. După acest interval de timp, în care PAW se dovedește a fi cel mai eficient agent de decontaminare, se observă că eșantionul tratat cu Viruzyme are cel mai mic număr de microorganisme, rezultatele fiind însă comparabile cu eșantionul tratat cu PAW.

Ținând cont că prezentul studiu a fost făcut pe o durată de 36 de ore, și că în cazul decontaminării instrumentarului medical, respectiv a apei de balast, tratamentul va fi făcut cu câteva ore înaintea utilizării / deversării, se poate concluziona ca PAW s-a dovedit a fi cel mai eficient agent de decontaminare dintre cei utilizați.

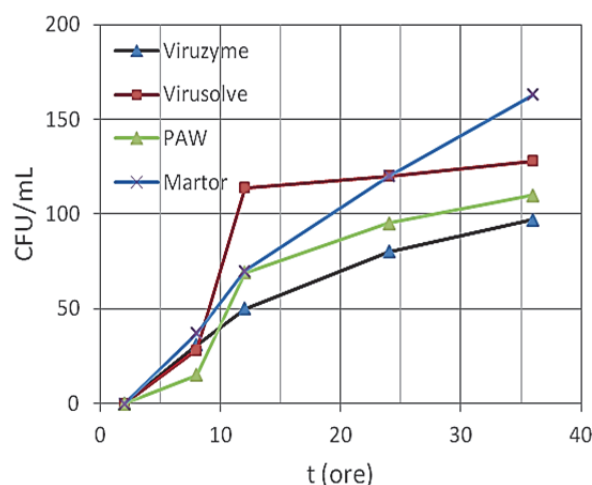


Fig. 3. Evoluția în timp a numărului total de microorganisme.

În figura 4 se arată evoluția numărului de celule moarte, în procente, în raport cu eșantionul martor netratat cu agent de decontaminare. Evoluția numărului de celule bacteriene a fost realizată folosind microscopia de epifluorescență, urmând protocolul de lucru conform datelor descrise de autorii [8]. S-au utilizat pentru activarea apei două durate diferite, de 4 și respectiv de 8 minute.

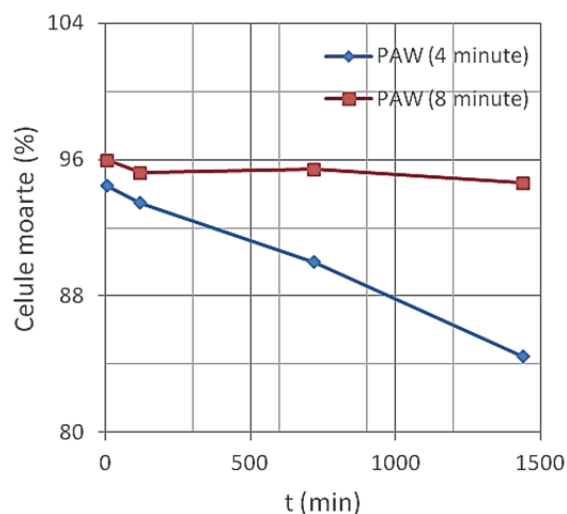


Fig. 4. Numărul celulelor moarte în raport cu martorul pentru 2 durate de activare.

În figura 5 s-a ilustrat evoluția temporală a procentului numărului de celule moarte, în raport cu eșantionul martor, pentru un timp de activare de 8 minute a 50 mL de apă distilată, cantitate care a fost amestecată cu 1L apă de mare, respectiv cu 2 L de apă de mare.

Din figura 4 se poate observa că în cazul timpului de activare de 8 minute numărul de celule moarte rămâne aproximativ constant pe durata celor 24 de ore de observare, procentul de celule moarte în raport cu cele din martor fiind de aproximativ 95 %, iar pentru un timp de activare de 4 minute numărul de celule moarte, în raport cu cele din martor,

prezintă o scădere aproape liniară pe o durată de 24 de ore. Procentul de 95 % valabil pentru primul caz poate fi îmbunătățit prin cuantificarea numărului total de microorganisme ce trebuie neutralizate înainte de aplicarea agentului de decontaminare în vederea realizării unei proporții optime între PAW și apa de mare. În cadrul acestui studiu comparativ această evaluare inițială nu a fost făcută.

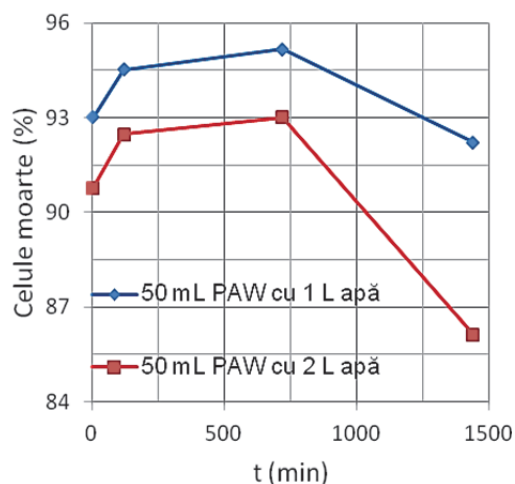


Fig. 5. Numărul celulelor moarte în raport cu mărtoarea pentru 2 diluții diferite

Din figura 5 se observă eficiența de neutralizare a numărului total de celule, în raport cu mărtoarea, pentru două compoziții diferite PAW / apă de mare. Dacă în momentul inițial al aplicării agentului de decontaminare eficiența depășește 90 %, pe un timp de până la 12 ore această eficiență este îmbunătățită pe seama reacțiilor secundare de difuzie induse de speciile secundare din PAW, după care eficiența scade de 92% și respectiv 86% în cazul celor 2 compoziții după o perioadă de 24 de ore.

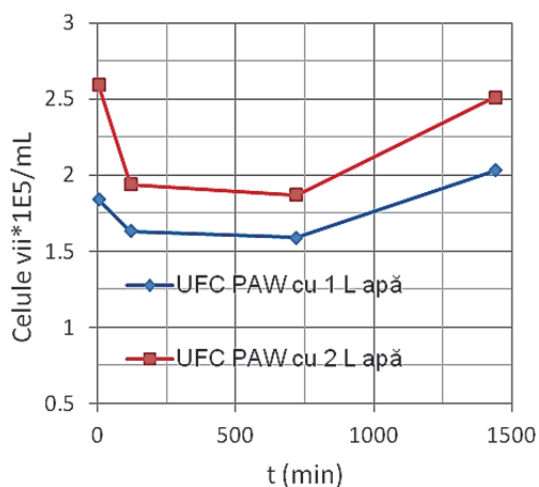


Fig.6. Evoluție temporală a numărului total de celule vii pentru două diluții diferite

În figura 6 s-a prezentat evoluția numărului de celule vii pentru aceleași compoziții PAW / apă de mare din figura 5.

În ultima figură se observă o evoluție temporală a numărului total de celule vii ce confirmă tendințele din figurile anterioare.

Cu cât cantitatea de agent decontaminant PAW este mai mare în raport cu cantitatea de lichid tratat, cu atât eficiența decontaminării este mai bună, iar maximul ei, pentru sursa de alimentare folosită, este undeva la 10 – 12 ore.

5. CONCLUZII

Prin utilizarea drept agent de decontaminare a apei activate cu plasma produsă de GlidArc, rezultatele microbiologice sunt mai bune decât în cazul utilizării altor agenți clasici de decontaminare pentru un timp de până la 12 ore după procesul decontaminării. De altfel și maximul de eficiență al utilizării PAW este obținut tot după un timp de 10–12 ore, însă efectul continuă până la 24 de ore. Ca timp de activare al plasmei este necesară o durată de aproximativ 8 minute. Pentru acest interval de timp s-a observat anterior obținerea unui pH corespunzător pentru inițierea reacțiilor chimice și neutralizării microorganismelor. Toți acești indicatori de timp sau de proporții de amestec PAW / apă de mare sunt valabili pentru resursele reactor și sursă de alimentare disponibile în laboratorul de cercetare. Anterior acestui studiu comparativ, au fost efectuate teste cu PAW prin care s-a obținut o reducere cu 3 unități logaritmice a numărului inițial de microorganisme din soluția de tratat, deci prin optimizarea resurselor existente se poate obține o eficiență îmbunătățită, care să permită implementarea practică a acestei metode de decontaminare.

Recunoștință

Autorii doresc să mulțumească pentru fondurile alocate pe tema lucrării prin proiectul UEFISCDI de colaborare bilaterală cu Franța nr. 771/2014, acronim TraiBioPlasma, 2015 – 2016.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Thomas C. Corke, C. Lon Enloe, Stephen P. Wilkinson, *Dielectric Barrier Discharge Plasma Actuators for Flow Control*, Annual Review of Fluid Mechanics, Vol. 42, 505-529, 2010, DOI: 10.1146/annurev-fluid-121108-145550.
- [2] B. Sera, I. Gajdova, M. Sery, P. Spatenka, *New Physico-chemical Treatment Method of Poppy Seeds for Agriculture and Food Industries*, Plasma Science and Technology, Vol. 15, No. 9, Sep.2013, Doi : 10.1088/1009-0630/15/9/19.
- [3] B. Hnatiuc, A. Sabau, S. Ghita, M. Hnatiuc, C. –L. Dumitrache, S. Pellerin, *Influence of GlidArc treatment on layers formation of Biofouling*, The 7th edition of the Inter-

- national Conference on Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies, ATOM-N 2014, 21 – 24 August 2014, Constanta, Romania, SPIE Conference, 92580A (February 21, 2015), Doi: 10.1117/12.2070236.
- [4] F. Richard, J. –M. Cormier, S. Pellerin, J. Chapelle, *Physical study of gliding arc discharge*, J. Apps. Phys., 79-5, 2245 – 2250, 1996.
- [5] B. Hnatiuc, A. Sabau, S. Ghita, M. Hnatiuc, C. –L. Dumitrache, S. Zagan, *Tratamente cu plasma non-termica pentru aplicatii din domeniul naval*, Buletinul AGIR nr. 4/2014, ISSN-L 1224-7928
- [6] ***, *Biological and Environmental Applications of Gas Discharge Plasmas*, Editor Graciela Brelles-Marino, California State Polytechnic University, Pomona, SUA, ISBN 978-1-60741-945-7, Nova Science Publisher, 2009.
- [7] Jean-Louis Brisset, Baghdad Benstaali, David Moussa, Jean Fanmoe and Estella Njoyim-Tamungang, *Acidity control of plasma-chemical oxidation: applications to dye removal, urban waste abatement and microbial inactivation*, Plasma Sources Science and Technology, 2011.
- [8] S. Ghita, I. Ardelean. *Direct viable count of Gram-negative bacteria and biological oxygen consumption in marine microcosms polluted with gasoline*. BioMicroWorld 2011. Book title: "Microbes in Applied Research: Current Advances and Challenges" Malaga, Spain, Ed. World Scientific, ISBN: 978-981-4405-03-4.

Despre autori

Conf. dr. ing. **Bogdan HNATIUC**
Universitatea Maritimă – Constanța

Este absolvent al Facultății de Electrotehnică din cadrul Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași (1995). A obținut titlul de doctor inginer în Inginerie electrică al Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași (2001) și titlul de doctor în Fizica plasmei al Universității din Orleans, Franța (2002). Este specialist în Aparate electrice, Compatibilitate electromagnetice, Bazele electrotehnicii, Aspecte legate de aplicațiile plasmei reci.

Ș.l.dr.ing. **Adrian SABĂU**
Universitatea Maritimă – Constanța

Este absolvent al Universității Tehnice „Traian Vuia” din Timișoara, Facultatea de Inginerie Mecanică și al Universității Maritime – Constanța, Facultatea de Electromecanică Navală. A obținut titlul de doctor inginer în Inginerie Mecanică din anul 2007 la Universitatea „Transilvania” din Brașov, instructor IMO din anul 2010. Domeniile sale de interes se referă la motoare navale Diesel, aplicații pentru mediu, simulări procese mecanice, operațiuni și procese navale.

Lector dr. **Simona GHIȚĂ**
Universitatea Maritimă – Constanța

Este doctor în științe biologice din anul 2011, specializarea Microbiologie marină al Universității „Ovidius” din Constanța. Domeniile de competență profesională se referă la microbiologia marină, managementul calității mediului, mecanisme fiziologice de adaptare, hidrobiologie, conservarea biodiversității - dezvoltare durabilă, expertize de mediu.

Conf. dr.ing. **Mihaela HNATIUC**
Universitatea Maritimă – Constanța

Este absolvent[în anul 1995 a Facultății de Electronică și Telecomunicații din Iași. Master în Bioinginerie și Inteligență artificială, în 2002 și doctorat în Inginerie electrică, finalizat în 2006, la Facultatea de Electronică și Telecomunicații din Iași. Are ca domenii de interes micro sistemele, sistemele de automatizare, rețele de senzori și inteligența artificială cu aplicații în electronică.

Prof. dr. ing. **Remus ZĂGAN**
Universitatea Maritimă – Constanța

Absolvent al U. T. „Gh. Asachi” din Iași, Facultatea de Tehnologia Construcțiilor de Mașini în anul 1992. Doctor în Inginerie industrială din anul 2000. Cadru didactic la Universitatea „Ovidius” din Constanța în perioada 1994 – 2012, profesor din anul 2007, decan al Facultății de Inginerie Mecanică, Industrială și Maritimă în perioada 2008 – 2012. Profesor la Universitatea Maritimă din Constanța, Facultatea de Electromecanică Navală din anul 2012. Director a 10 proiecte de cercetare naționale și internaționale, autor a 1 cărți și peste 60 de articole științifice. Membru în comisii de doctorat; coordonare a numeroase activități studențești.

Conf. dr. **Eugen DUMITRU**
Universitatea „Ovidius” din Constanța

Conferențiar universitar la Facultatea de Medicină, Universitatea „Ovidius” Constanța. Medic coordonator al compartimentului de Gastroenterologie al Spitalului Clinic Județean de Urgență Constanța. Medic primar cu specialitatea gastroenterologie și medicină internă, doctor în medicină. Absolvent al UMF „Carol Davila”, București (1994). Membru în Societatea Română de Endoscopie Digestivă, Societatea Română de Gastroenterologie și Hepatologie, Clubul Roman de Crohn și Colită, Asociația de Patologie Pancreatică – Romania, American Gastroenterological Association.