



Pedagogická
fakulta
Faculty
of Education

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Pedagogická fakulta
Katedra aplikované fyziky a techniky

Diplomová práce

Plazma pro biomedicínské
a environmentální aplikace

Plasma for biomedical and environmental
applications

Vypracoval: Bc. Rostislav Maroušek
Vedoucí práce: doc. RNDr. Petr Bartoš, Ph.D.

České Budějovice 2014

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že, v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění, souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne

.....

Podpis studenta

ANOTACE

Diplomová práce se zabývá možnostmi využití nízko-teplotního plazmatu v biomedicínských a ekologicky šetrných aplikacích. Teoretická část je koncipována jako rešeršní přehled stávajících poznatků z dané problematiky. Praktická část je zaměřena na úpravu nanovláken pomocí naprašování TiOx vrstev.

Klíčová slova: plazma, biomedicína, životní prostředí, naprašování tenkých vrstev

ABSTRACT

This diplom theses is concerned with the possibilities of using non-thermal plasma in biomedical and enviromentally friendly applications. The theoretical part is drawn up as research overview of the current knowledge from the stated issue. The practical part is focused on the modification of nanofibres by deposition of TiOx layers.

Keywords: plasma, biomedicine, environment, deposition of thin layers

Poděkování

Rád bych poděkoval panu doc. RNDr. Petru Bartošovi, Ph.D. za vedení mé práce, užitečné rady a konzultace, které mi věnoval. Dále děkuji prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. za příkladné vedení týmu kolegů spolupracujících na plazmových technologiích. Mé díky patří i Mgr. Vlastimilu Šramovi a Mgr. Pavlovi Černému za rady při práci s nanovlákný a také doc. RNDr. Šárce Klementové, CSc. za vyhodnocování vzorků.

Obsah

Úvod.....	7
1 Plazma.....	8
1.1 Druhy plazmových výbojů	9
1.1.1 Korónový výboj.....	10
1.1.2 Pulzní korónový výboj	11
1.1.3 DC výboj bez pulzu	11
1.1.4 Dielektrický bariérový výboj.....	12
1.1.5 Klouzavý obloukový výboj	12
1.1.6 Plazmová tryska.....	13
1.1.7 Doutnavý výboj	13
2 Aplikace plazmatu v medicíně	15
2.1 Bezpečnost	16
2.2 Ošetření kůže pomocí plazmatu	16
2.2.1 Léčba kožních infekcí.....	17
2.2.2 Léčba ekzému	17
2.2.3 Léčba chronických ran	17
2.2.4 Dekontaminace lidské kůže	18
2.2.5 Ošetření pleti pomocí plazmového zařízení	19
2.3 Stomatologie.....	20
2.4 Podávání léků	20
2.5 Plazmatem ošetřené materiály pro využití v medicíně.....	21
2.5.1 Účinky plazmové modifikace.....	22
2.5.2 Iontová implementace	23
2.5.3 Antimikrobiální látky	24
2.6 Sterilizace	24
2.6.1 Faktory působení při sterilizaci plazmatem.....	25
2.6.2 Komerční plazmové sterilizátory	27
3 Aplikace plazmatu v ekologii.....	29
3.1 Degradace škodlivých látek	29
3.1.1 Degradace textilních barviv z odpadních vod	29

3.1.2	Degradace veterinárních antibiotik.....	31
3.1.3	Degradace kyanidu ve vodním roztoku.....	33
3.2	Degradace škodlivých látek z ovzduší	35
3.2.1	Sloučeniny produkované sinicemi.....	36
3.2.2	Český plazmatron na degradaci látek.....	37
3.2.3	Degradace potravinářských VOC.....	38
3.2.4	Plazmová úprava membrán	39
4	Ostatní ekologické aplikace	40
4.1	Výroba vodíku.....	40
4.2	Výroba celulózy	41
5	Experimentální část.....	42
5.1	Použitá aparatura	42
5.2	Údržba reaktoru.....	45
5.3	Depozice na nanovlákná.....	46
5.4	Pracovní postup	48
6	Závěr	50
7	Reference.....	51

Úvod

Využití plazmatu začíná být nedílnou součástí výroby v různých odvětvích. Tato práce si klade za cíl zmapovat plazmové aplikace v biomedicíně a ekologii. Plazmové aplikace buďto nahrazují neekonomické a k přírodě nešetrné výrobní procesy nebo vstupují do výrobního procesu jako krok, který přináší materiálu požadované vlastnosti. Plazmové procesy nacházejí hojná využití v biomedicíně, zejména jako prostředek v boji proti rezistivitě bakterií a virů. V ekologii mohou plazmové výboje přispívat k celkové čistotě životního prostředí, degradací těžko rozložitelných látek vyprodukovaných působením člověka. Plazma v sobě skrývá veliký potenciál a je studováno na řadě pracovišť zabývajících se vědou a výzkumem. Před uvedením do komerční praxe je potřeba zjistit všechna možná nežádoucí rizika. Hlavně v oblasti biomedicíny, kde plazma působí přímo na živou tkáň.

V praktické části jsem popsal plazmovou aparaturu, která se nachází v prostorách Pedagogické fakulty Jihočeské univerzity. V rámci popisu činnosti aparatury jsem vyzkoušel nanášet tenké vrstvy na dva druhy nanovláken, která byla následně analyzována.

1 Plazma

V roce 1928 zavádí americký fyzik a chemik Irving Langmuir termín plazma. Se svými kolegy se zabýval výzkumem ionizovaných doutnavých výbojů a termínem plazma označil právě vnitřní část elektrického výboje, která nebyla ovlivněna stěnami ani elektrodami výbojky. Definoval plazma jako takový objem plynu, kde je vyrovnaný náboj elektronů a iontů. Ovšem abychom mohli nazývat takový plyn plazmatem, musí splňovat několik podmínek. Kvazineutralita znamená, že se chová téměř elektricky neutrálně, přestože obsahuje nabitě částice. Ve skutečnosti jeho neutralita není tak výrazná, aby se zde neprojevovaly elektromagnetické síly. Kolektivní chování poukazuje na pohyby v plazmatu, jež nejsou ovlivněny pouze lokálními podmínkami, ale záleží také na stavu plazmatu ve vzdálených oblastech. Třetí podmínka souvisí s vlastní plazmovou frekvencí (nejtypičtější je plazmová frekvence elektronů), která musí být větší než střední srážková frekvence [1].

Základní charakteristika

Plazma se vyskytuje v různých formách, přičemž jejich parametry se mohou lišit o několik řádů.

Stupeň ionizace

Tento parametr nejvíce určuje chování plazmatu. Je závislý především na teplotě. Pomocí Sahovy rovnice lze popsat ionizační stupeň. Rozdělujeme na slabě a silně ionizované plazma, přičemž koncentrace nabitých částic je několiknásobně větší právě u silně ionizovaného plazmatu [2].

Teplota

Plazma dle teploty dělíme na vysokoteplotní a nízkoteplotní. Plazma se střední energií nabitých částic větší než 100 eV označujeme za vysokoteplotní. Vědecká obec se zabývá spíše nízkoteplotním plazmatem pro jeho snazší výrobu a manipulaci. Teplota částic u nízkoteplotního plazmatu se pohybuje v rozmezí 10^4 až 5×10^4 K. Ovšem teplota elektronů může být o několik řádů vyšší než teplota kladně nabitých iontů a neutrálních molekul plynu [2].

Elektrický proud v plazmatu

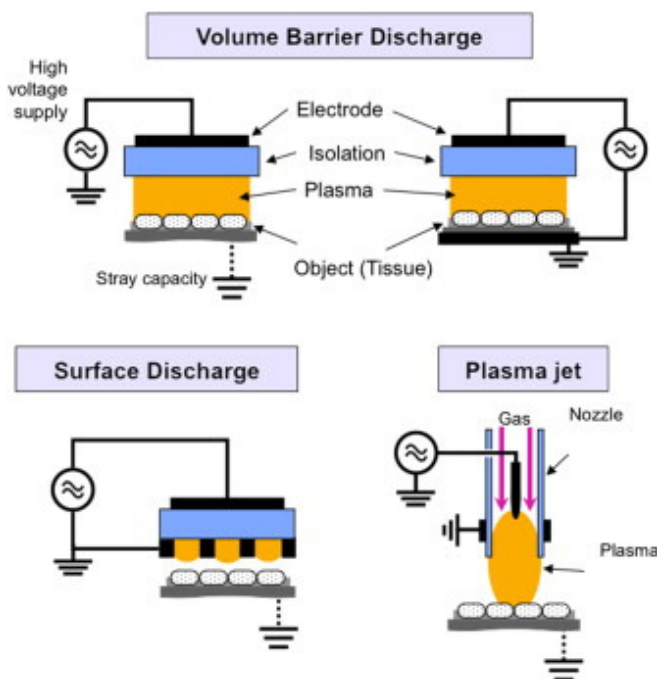
Plazma je elektricky vodivé, protože obsahuje volné elektrické náboje. Elektrická vodivost v plazmatu vyvolává i silné magnetické pole. Elektrické pole může

hrát dominantní roli, pokud je v plazmatu nadbytek kladných nebo záporných nábojů. Většinou je počet nábojů téměř vyrovnaný a mluvíme o takzvané kvazineutralitě [2].

Směs tvořící plazma se neskládá pouze z protonů a elektronů, ale je velmi různorodá. Mimo jmenované obsahuje kationty, anionty, volné radikály, neionizované molekuly a atomy, excitované molekuly a atomy, kvanta elektromagnetického záření různých vlnových délek. Přestože vesmír je tvořen z 99 % plazmatem, na naší planetě se s ním moc nesetkáme. Mnohé zdroje uvádějí, že plamen je nejznámějším příkladem plazmatu, avšak není tomu tak, jelikož obsahuje velké množství neutrálních částic a tudíž nesplňuje třetí podmínku. Plazma v přírodě můžeme vidět v podobě blesku či polární záře, v civilizaci jako svítící plyn v zářivkách a neonech [3].

1.1 Druhy plazmových výbojů

Existuje celá řada plazmových výbojů, které se liší nejen způsobem, kterým byly vytvořeny, ale také svými vlastnostmi a tím se dostáváme k variabilitě plazmových výbojů. Lze konstatovat, že pro každou konkrétní aplikaci, může být uzpůsoben konkrétní plazmový výboj. Vlastnosti výboje nezávisí pouze na použité aparatuře, ale také na pracovním plynu, elektrickém napětí a prostředí. V této kapitole je uvedeno několik druhů plazmových výbojů používaných v biomedicínských a ekologických aplikacích.

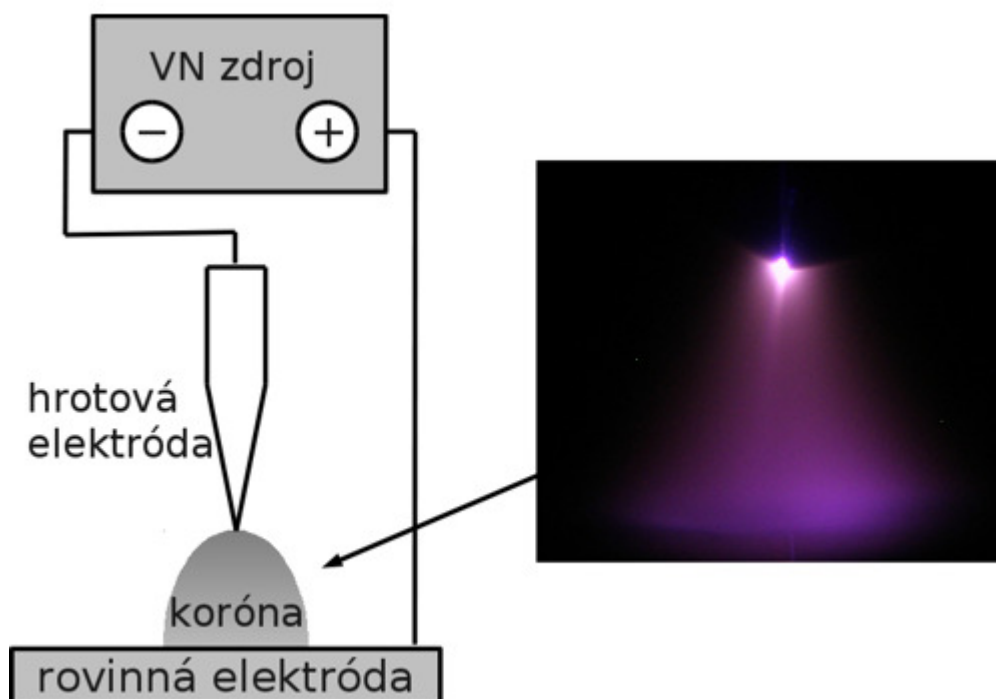


Obrázek 1: Plazmové zdroje vhodné pro terapeutické aplikace [4].

Bariérové výboje (BD), jsou charakterizovány přítomností alespoň jedné izolační vrstvy v jiskřišti. Klasické uspořádání tvoří dvě elektrody, izolační vrstva a jiskřiště. V případě, že předmět, který má být modifikován, tvoří jednu z elektrod, výboj umožňuje přímé zpracování objektu. Tok proudu přes cílový objekt je možný. Omezením tohoto proudu je tak možné bezbolestné ošetření živých tkání. Plazmová atmosférická tryska se skládá z plynové trubice vybavené jednou nebo dvěma elektrodami. Plazma se zapálí uvnitř trysky a je přepravováno ven na objekt. Různé plazmové trysky se liší v konfiguraci elektrod, druhem plynu a elektrickými parametry [4].

1.1.1 Korónový výboj

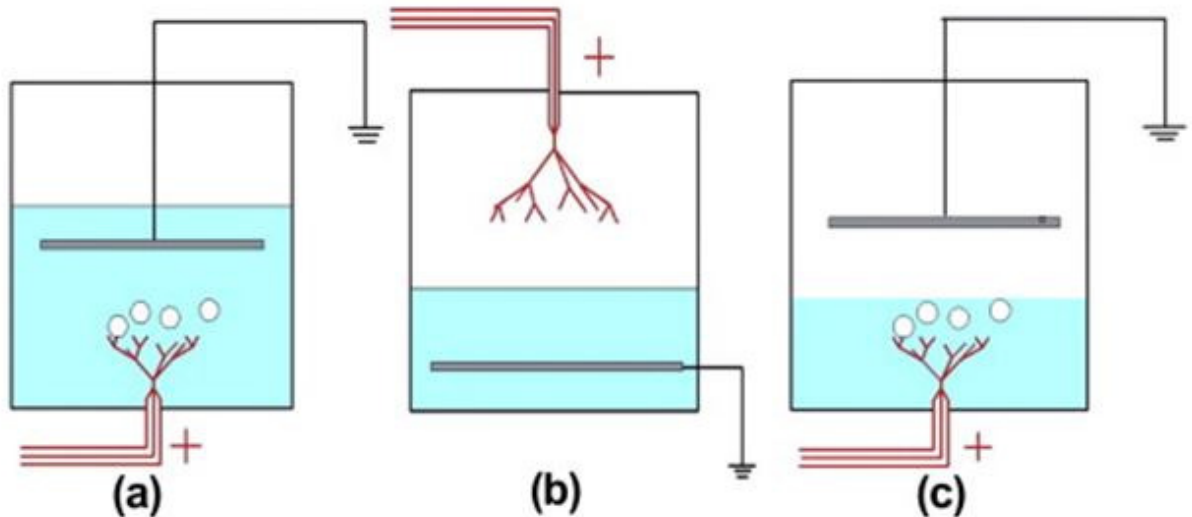
Korónový výboj vzniká mezi dvěma elektrodami, kde aspoň jedna z nich musí mít malý poloměr křivosti. Díky tomu vzniká v jejím okolí elektrické pole s vysokou intenzitou a na elektrodě dochází k průrazu. Okolí elektrody je silně ionizováno a bývá nazýváno koróna. Uplatnění nalézá v těžko dostupných prostorech malých rozměrů. Není vhodný na úpravu větších ploch [5].



Obrázek 2: Negativní korónový výboj [5].

1.1.2 Pulzní korónový výboj

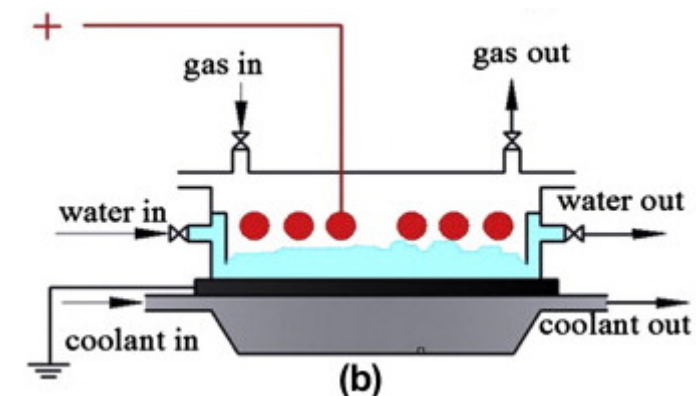
Reaktor je řízen pulzním elektrickým generátorem, který je schopen vytvořit velmi ostrý pulz vysokého napětí na krátký časový úsek. Volné elektrony získají vysokou energii, což vede ke generaci nízkoteplotního plazmatu [6].



Obrázek 3: Pulzní výboj v reakci s vodním prostředím [6].

1.1.3 DC výboj bez pulzu

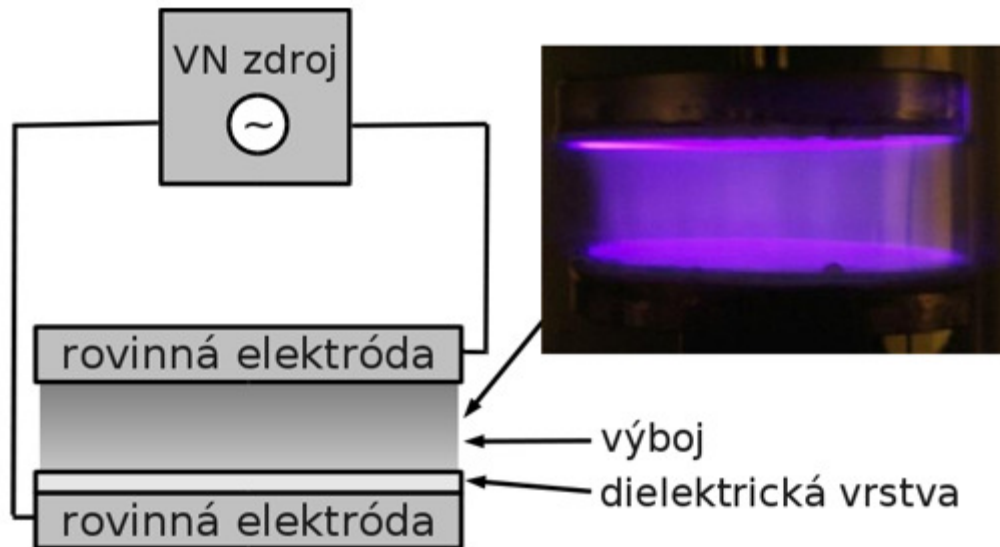
V systému vzniká stejnosměrný elektrický výboj, který zajišťuje stálou produkci radikálů. Z jiného úhlu pohledu, tento systém spotřebuje více energie než pulzní reaktor, protože výboj je nepřetržitý, bez jednotlivých pulzů. Tento typ je vhodný na degradaci nežádoucích látek z vodního prostředí jelikož zajišťuje vysokou tvorbu volných radikálů [6].



Obrázek 4: Schématický náčrtek DC reaktoru sloužícího k čištění vody [6].

1.1.4 Dielektrický bariérový výboj

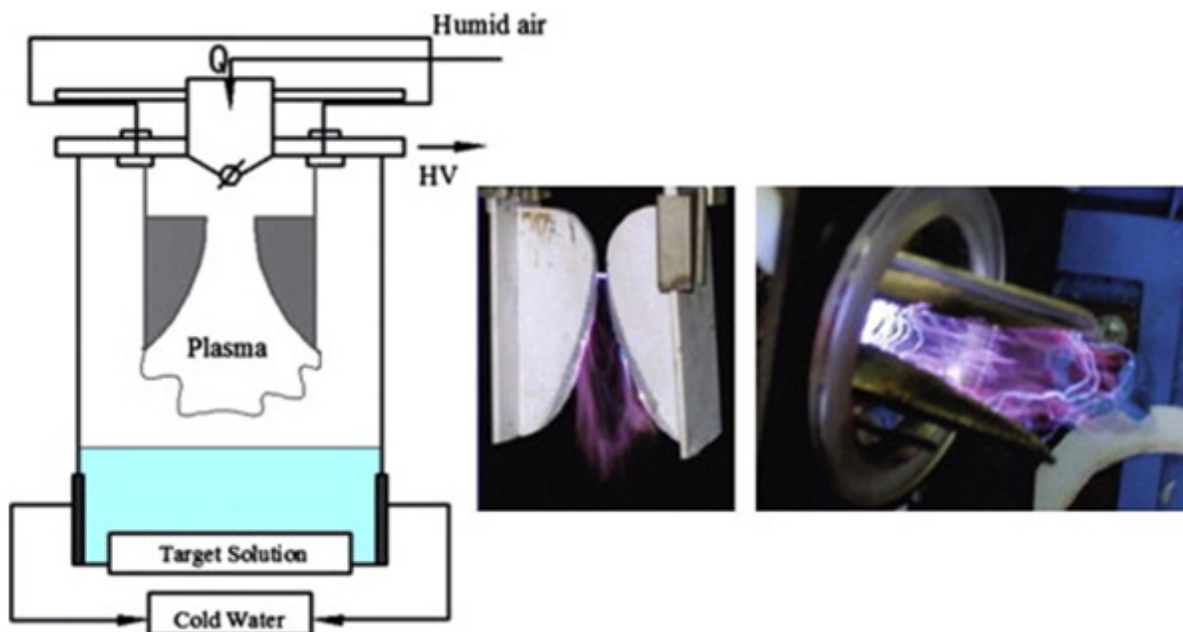
Tento typ výboje je založen na použití alespoň jedné dielektrické bariéry (např. sklo, křemen, keramika, slída a oxid hlinitý, atd.) v jiskřišti s časově proměnným napětím na elektrodách [5].



Obrázek 5: Dielektrický bariérový výboj [5].

1.1.5 Klouzavý obloukový výboj

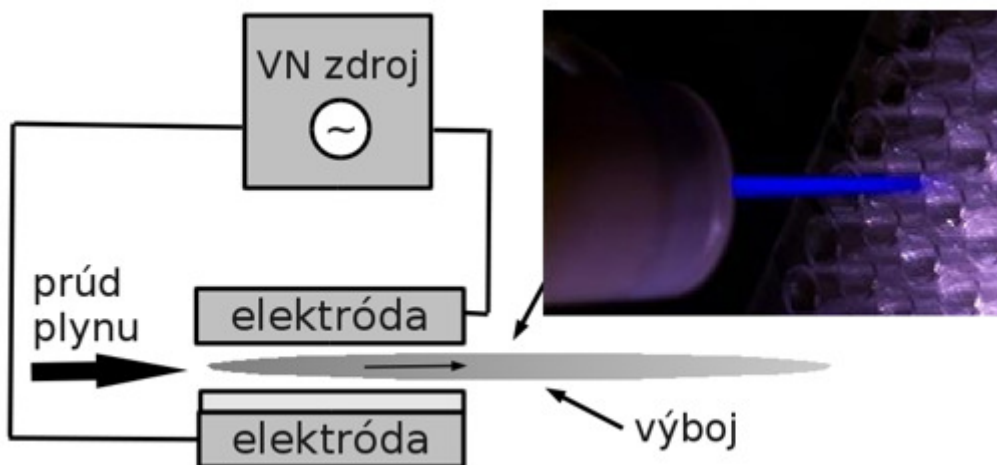
Tento výboj je považován za inovativní technologii vykazující dvojí charakter termického a nízkoteplotního plazmatu. Vysoké napětí se zavádí většinou mezi dvě oblé elektrody s rozdílným potenciálem, kde v nejužším místě dojde k obloukovému výboji. Elektrické pole dosahuje přibližně 3 kV/mm ve vzduchu. Pro snížení teploty výboje se zvyšuje proudění plynu tryskou, čímž vzniká nízkoteplotní plazmový oblak [6].



Obrázek 6: Klouzavý obloukový výboj [6].

1.1.6 Plazmová tryska

Hojně využívaný zdroj nízkoteplotního plazmatu. Zařízení se skládá ze dvou elektrod proti sobě, mezi nimiž vzniká výboj podobný DBD výboji, avšak proudící plyn strhává částice plazmatu a vytváří dojem plamene [5].



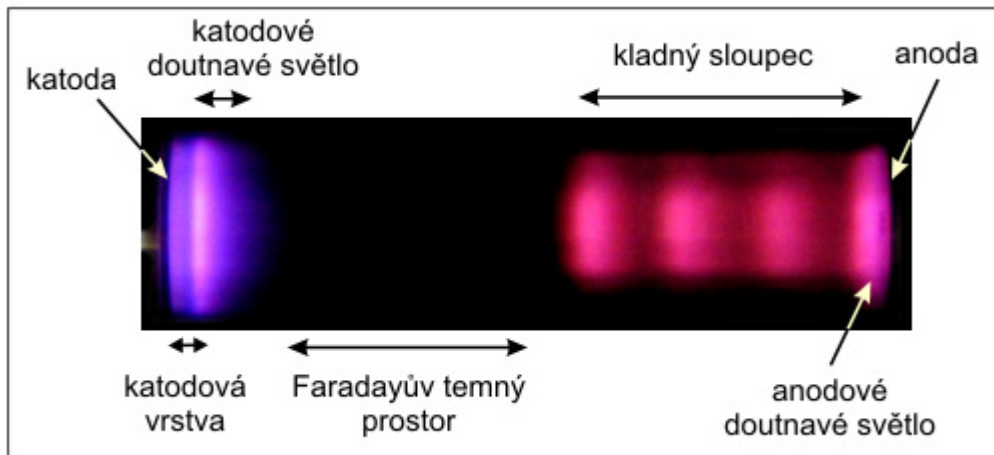
Obrázek 7: Plazmová tryska [5].

1.1.7 Doutnavý výboj

Základním procesem doutnavého výboje je vytvoření lavinové ionizace. Náhodný elektron je urychlen v elektrickém poli a srážkami s okolními částicemi dochází k jejich ionizaci. Ionty dopadající na katodu musí mít dostatečnou energii, aby

došlo k sekundární emisi elektronů z katody, což je podmínka pro udržení samostatného výboje [7].

Tento výboj je použitelný v materiálovém inženýrství pro depozici tenkých vrstev. Jelikož nanášená vrstva je umístěna na anodě, nelze použít na dielektrické materiály. Vlastnosti tohoto výboje udává vzdálenost elektrod a tlak, který může nabývat hodnot od 1 Pa až po hodnotu atmosférického tlaku [8].



Obrázek 8: Fotografie doutnavého výboje [7].

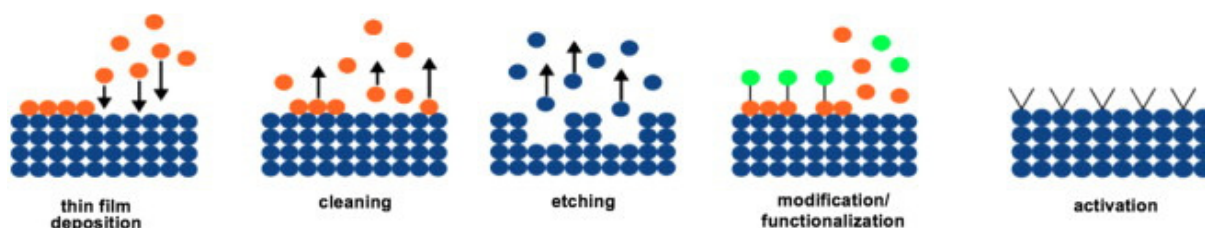
2 Aplikace plazmatu v medicíně

Zavedení plazmatu do klinické praxe je nejen velkou výzvou pro interdisciplinární výzkum, ale i možnost vyvíjet nové léčebné strategie pro několik dnes těžko vyléčitelných nemocí. Přes obrovské pole působnosti plazmatu v medicíně je vývoj v experimentální fázi, ale první výsledky ukazují jeho velký potenciál [4]. Před zavedením do praxe je třeba identifikovat potenciál zdravotní indikace a odhadnout rizika užívání. Rozhodující podmínkou pro trvalý úspěch plazmatické medicíny je mít plazmový zdroj, který:

- pracuje při atmosférickém tlaku a nízké teplotě, aby mohl ošetřovat živé tkáně
- pracuje stabilně s ohledem na reprodukovatelnost a spolehlivost výsledků léčby
- je přizpůsoben přesně na konkrétní aplikaci

Zatím nejsou žádná všeobecně přijímaná jednotná kritéria, podle nichž by mohly být hodnoceny plazmové zdroje a jejich vhodnost pro lékařské aplikace. V důsledku toho je třeba stanovit definice fyzikálních, technických i biologických kritérií. Jako první minimální soubor kritérií můžeme považovat sledování teploty, UV záření, elektromagnetickou kompatibilitu, emise plyných produktů a částic. Minimální soubor biologických kritérií by měl zahrnovat vliv na vodní prostředí (změna pH, generování stabilních chemických látek a jejich následná chemická reaktivita), antimikrobiální účinnost v rámci *in vivo*, vliv na životaschopnost savčích buněk, intracelulární výskyt ROS a vliv na intracelulární DNA. Další kritéria mohou být přidána volitelně v závislosti na aplikaci. Nezbytným krokem je, aby takový soubor základních parametrů byl přenesen do právních předpisů a norem, včetně analýzy rizik s ohledem na rozdílné oblasti možného použití. Jednou z důležitých oblastí je úprava ploch. V závislosti na různých parametrech plazmového zdroje a povaze substrátu, dochází k různým chemickým reakcím a fyzikálním modifikacím. Tyto interakce jsou leptání, ablace, depozice, chemická modifikace, aktivace povrchu. To jsou základní procesy, které se používají nejen v různých průmyslových aplikacích, ale také pro zpracování povrchů, materiálů nebo přístrojů určených k lékařskému použití. Jelikož nejpoužívanější materiály v lékařství jsou syntetické polymery, je nízkoteplotní plazma vhodný prostředek na ošetření či úpravu. Jednou z nejdůležitějších výhod plazmových procesů

je fakt, že všechny významné změny jsou omezeny na povrch, zatímco objemové vlastnosti materiálu nejsou ovlivněny [4].



Obrázek 9: Základní kategorie plazmo-chemické interakce s povrchem materiálu [18].

2.1 Bezpečnost

Očekávání od plazmové technologie jsou vysoká, proto komunita zabývající se touto technologií má velkou zodpovědnost a musí nastavit určitá pravidla. Zejména je zapotřebí udělat testy, které jsou komplexní, reprodukovatelné a snadno realizovatelné pro všechny skupiny poškození. Isbary a kol. [9] provedli několik testů *ex vivo* a *in vitro* s amputovanou kůží. Obecně platí, že dosud není jasné, která složka plazmatu, by mohla přispět k možnému poškození DNA. Je známo, že vedlejší produkty peroxidace lipidů, vysoká koncentrace exogenních druhů, jako je peroxid vodíku, hydroxylové radikály a peroxidové radikály mohou vést ke genetické nestabilitě v buňkách.

Metelmann a kol. [10] provedli studie, které věnují pozornost široce diskutovaným nejistotám ohledně rizika rakoviny z ošetření plazmatem. Nebyly pozorovány jakékoliv prekancerózní léze u 15 ran léčených nízkoteplotním plazmatem. Časový odstup sledování rizika byl stanoven na 12 měsíců po plazmové úpravě.

2.2 Ošetření kůže pomocí plazmatu

Lademann a kol. [11] předpokládají, že plazmová léčba vyvolává podráždění tkáně. Toto podráždění stimuluje kožní procesy, jež mají silný a pozitivní vliv na hojení ran. Další výhodou nízkoteplotního plazmatu je, že představuje takové fyzikální metody, které by mohly stimulovat chemické procesy v tkáni. Mikroby jsou často obaleny biofilmem, který je chrání a běžné antiseptické přípravky mají v tomto případě omezenou schopnost penetrace. V dalších studiích se chtějí zaměřit na potenciální účinky na tkáň při hojení ran a antimikrobiální účinky proti multi-rezistentním bakteriím.

2.2.1 Léčba kožních infekcí

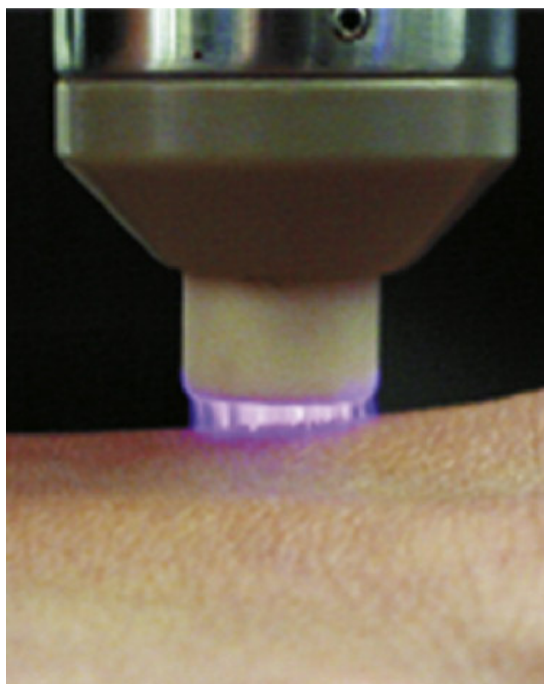
Několik výzkumných skupin [12] nezávisle na sobě ověřilo že, použití plazmatu při léčbě velmi infikované kůže se jeví jako nejlepší indikace nízkoteplotního plazmatu. Několik *in-vitro* a *in-vivo* studií prokázaly baktericidní účinky plazmatu. Däschlein a kol. [13] prokázali, že plazma je účinné proti většině choroboplodných zárodků na poraněné kůži. Ukázalo se, že antibakteriální účinek koreluje s poklesem pH a je zprostředkováno poškození bakteriální membrány.

2.2.2 Léčba ekzému

Atopický ekzém je velmi časté chronické onemocnění (3-5 % populace). Léčení kombinací různých procedur je zdoluhavé a pracné. DBD zařízení bylo vyzkoušeno na léčbu atopického ekzému po dobu 30 dnů, 1 minutu denně. Po 30 dnech se zmírnil pocit svědění, došlo k výraznému zlepšení zarudnutí kůže a bakteriální kolonizace se snížila desetinásobně [14].

2.2.3 Léčba chronických ran

Další časté onemocnění kůže jsou bércové vředy. Na léčbu tohoto onemocnění se vynakládají nemalé finanční prostředky. Hojení takovýchto ran, lze rozdělit do tří fází: čištění, granulace, epitelizace. V dnešní době existuje nepřeberné množství různých léčebných postupů. Vzhledem k tomu, že přesné molekulární mechanismy hojení ran jsou většinou neznámé, používá se převážně symptomatická léčba. Je prokázáno, že atmosférické plazma má dezinfekční účinky. Ošetření proti bakteriální kolonizaci podporuje léčbu chronických ran. Za druhé, použití plazmatu vede k proliferaci endoteliálních buněk, což vede k postupnému uzavírání rány. Za třetí bylo zjištěno, že při léčbě plazmatem se snižuje pH, což vede k acidifikaci rány. Čili jedno ošetření plazmatem kombinuje několik pozitivních účinků na hojení ran, právě díky kombinaci působících faktorů. UV záření má germicidní účinky, elektrický proud stimuluje tkáň a mimo jiné vpravuje ionty do kůže. Ozón má desinfekční účinky a reaktivní formy dusíku podporují cirkulaci krve. Z těchto důvodů je prováděno klinické hodnocení, zkoumání bezpečnosti, účinnosti a použitelnosti při léčbě chronických ran [14].



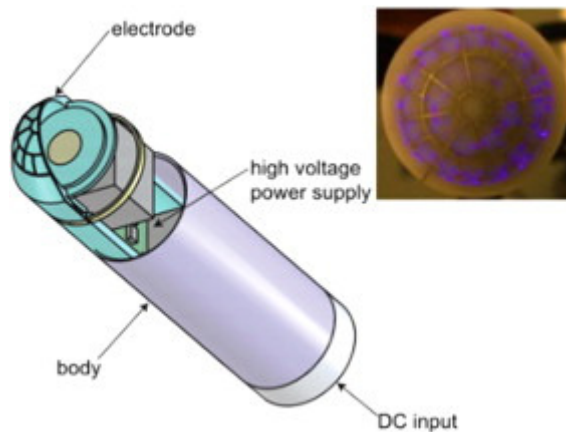
Obrázek 10: Ošetření kůže pomocí plazmového výboje [14].

2.2.4 Dekontaminace lidské kůže

Lidská kůže je kolonizována širokou paletou bakterií, z nichž převládají gram-pozitivní. Mezi hlavní druhy patří *Staphylococcus epidermidis*, spolu s dalšími stafylokoky, mikrokoky. Dále se vyskytují Gram-negativní bakterie, anaeroby a plísňe. Jejich výskyt a prevalence se značně liší mezi jednotlivci. Dekontaminace kůže je důležitá v mnoha lékařských aplikacích, např. v manipulaci s krví. Existuje několik metod pro tento účel, které jsou založeny na různých chemických, dezinfekčních přípravcích a antiseptikách. Validace nové antiseptické metody musí splňovat požadavky evropské normy. Nejen proto bylo v této oblasti provedeno mnoho modelových pokusů a nebylo zjištěno žádné poškození epidermálních a dermálních vrstev kůže. Zkoumání přírodní kožní mikroflóry je ovlivněno svou variabilitou a to jak v rámci jedné osoby, tak i v rámci více osob. Díky tomu je obtížné posoudit časový průběh potlačení bakterií u různých osob nebo na různých místech těla. Čas k dosažení sterility, zdá se být závislý na počátečním počtu bakterií. Pro dekontaminaci pokožky může být nejvhodnějším zdrojem nízkoteplotního plazmatu korónový výboj. Jeho výhodou je jednodušší experimentální uspořádání a není třeba žádný zdroj pomocného provozního plynu. Použití nízkoteplotního plazmatu místo chemických antiseptik může být užitečné například pro alergické pacienty nebo proti rezistenci mikrobů [15].

2.2.5 Ošetření pleti pomocí plazmového zařízení

Taylor a kol. [16] testovali dvě různá přenosná zařízení, sloužící k dekontaminaci pokožky pomocí plazmového paprsku za atmosférického tlaku. Vzhledem k malým rozměrům a možnosti venkovního použití mají zařízení velký potenciál a mohou zabránit infekci. Obr. 10 znázorňuje konstrukční 3D pohled na plazmové zařízení používané k přímému plazmovému stříkání. Vnější povrch elektrody byl upraven, aby byl možný kontakt s povrchem kůže. Vysoké napětí probíhá mezi vnitřní vodivou vrstvou a vnější elektrodou. Pokožka sama o sobě nepůsobí jako protielektroda pro generování plazmy. Nicméně má přímý kontakt s elektrodou a je tedy v kontaktu s plazmatem.



Obrázek 11: Plazmové zařízení určené pro přímou aplikaci [16].

Druhé zařízení pro nepřímou aplikaci plazmatu známe jako MiniFlatPlaSter. Plazmové částice se dostávají na kůži především difúzí. Toto zařízení není tak účinné jako první zmiňované.



Obrázek 12: Plazmové zařízení určeno pro nepřímou plazmovou aplikaci [16].

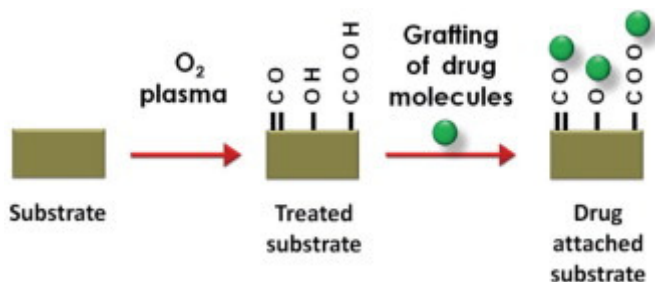
Vynikající antimikrobiální desinfekci s minimální šancí na vznik rezistence již byla prokázána v mnoha experimentech u atmosférických plazmových zařízení. Ty se tak stávají slibným nástrojem pro řešení všudypřítomné obavy z hygieny ve zdravotnických zařízeních a to zejména pro prevenci nozokomiálních infekcí. Stávající normy pro hygienu rukou zahrnují především dezinfekční prostředky na bázi alkoholu. Avšak účinnost této techniky do značné míry závisí na přesnosti provedení. Kromě toho může mít dráždivé účinky. Nová desinfekční technika by měla být navržena tak, aby méně záviselo na uživateli, vyžadovala kratší dobu aplikace, nedocházelo k podráždění, byla ekonomická a nakonec se bude jevit jako velmi efektivní. Výsledky pokusu ukázaly, že obě zařízení splňují předem daná kritéria a to účinnost a snášenlivost lidským organismem. Prokázaly, že jsou účinné po 30 s aplikaci na kontaminovaných předloktích, jež byly testovány [16].

2.3 Stomatologie

Řada metod, jako je mechanické vrtání, laserové techniky a použití chemických činidel k čištění a dezinfekci tkáně v zubní dutině, má své nevýhody. Aplikace plazmatu v ústní dutině je vhodná pro inaktivaci bakterií, přičemž nedochází k poškození okolních tkání. Bylo vyvinuto několik typů nízkoteplotních, atmosférických plazmových přístrojů pro zubní ošetření. Jejich primárním cílem je zabít *Streptococcus mutans*, což je hlavní mikroorganismus způsobující zubní kaz. Vzhledem k úzkému kořenovému kanálku zubu je třeba pro lepší účinnost generovat plazma přímo uvnitř kořenového kanálku [17].

2.4 Podávání léků

Povrchová modifikace plazmatem poskytuje dostatečnou přilnavost na kovových a polymerních materiálech pro vázání léčiv. Nosič léčiva je vstřebatelný materiál a řídí rychlost uvolňování léčiva. Obrázek ukazuje schematické znázornění lékové molekuly přichycené na plazmatem ošetřeném substrátu [17].



Obrázek 13: Účinné látky přichycená na upraveném substrátu [17].

2.5 Plazmatem ošetřené materiály pro využití v medicíně

V mnoha oblastech stoupá zájem o plazmové technologie. Jednou z výhod této technologie je skutečnost, že povrchové vlastnosti jako je tvrdost, odolnost proti korozi a jiné chemické či fyzikální vlastnosti mohou být selektivně upraveny bez ovlivnění vnitřních vlastností materiálů.

V posledním desetiletí dramaticky vzrostlo použití syntetických materiálů v biomedicínských aplikacích. Nicméně některé syntetické biomateriály, například polymerní implantáty, mohou v biologických systémech způsobit problémy, jako je mikrobiální růst, alergická reakce, apod. Přidáním biologicky aktivních molekul do těchto materiálů, může způsobit nižší stálost a uniformitu než u kovalentně vázaných molekul. Ve srovnání s jinými metodami pro povrchové úpravy (stříkání, máčení), nabízí plazmová modifikace povrchu kratší a ekonomičtější způsob nanášení biologicky aktivních molekul do podkladu, aniž by narušovala mechanické vlastnosti biomateriálu.

Další výhodou je fakt, že úprava nízkoteplotním plazmatem je šetrná k upravovaným předmětům, jelikož plazma je relativně chladné a nezpůsobuje jakékoliv tepelné poškození. Tím pádem umožňuje použití u teplo citlivých materiálů, včetně biologických hmot, jako jsou buňky a tkáně [17].

Povrchové vlastnosti materiálů hrají zásadní roli při určování jejich biokompatibility, silně ovlivňují jejich biologickou odezvu a určují jejich dlouhodobou výkonnost *in vivo*. Mnoho syntetických biomateriálů jako jsou kovy, slitiny, keramika, polymery a kompozity mají odlišnou strukturu neslučující se s přírodním prostředím. Proto je důležité, aby provedení biomateriálů mělo správné povrchové vlastnosti, zejména chemické vazebné vlastnosti k dosažení biokompatibility. Pro povrchovou úpravu v oblasti zdravotnictví se používají velmi tenké vrstvy o tloušťce několika setin nanometrů. Ošetření povrchů nízkoteplotním plazmatem může vést k aktivaci povrchu.

Lze dosáhnout jedinečných povrchových vlastností, často nedosažitelných běžnými chemickými metodami. Vhodný výběr zdroje plazmatu umožňuje zavedení různých funkčních skupin na cílový povrch pro zlepšení biologické kompatibility [17].

Plazmatem modifikovaný materiál	Aplikace
Polymery	
Polyetylén Polypropylen Polyvinylchlorid Polyuretan	Katetry, anti-mikrobiální nátěry, implantáty
Polytetrafluoroethylen	Implantáty, cévní štěpy
Silikonová pryž	Kontaktní čočky, umělé rohovky
Kyseliny polymléčné Kyseliny polyglykové	Stehy, podávání léků
Kovy a slitiny	
Ti, Ti-Ni slitiny	Implantáty
Ocel	Stenty

Tabulka 1: Aplikace upravených materiálů. Převzato a upraveno [17].

Bio – integrace je ideální výsledek, který se očekává od umělého implantátu. To znamená, že jevy, které se vyskytují na rozhraní mezi implantátem a hostitelskými tkáněmi nevyvolávají žádné škodlivé účinky, jako jsou chronické zánětlivé reakce nebo vznik neobvyklých tkání. Biomateriály musí splňovat další vlastnosti, především dobré mechanické vlastnosti. Jelikož je složité vyrobit materiál, který by splňoval oba atributy, vytvoří se materiál s odpovídajícími objemovými vlastnostmi a následně se na něj nanese tenká vrstva, která zaručí dostatečnou bio integritu [18].

Konstrukce každého typu biomateriálu má svůj vlastní úkol na základě zamýšlené funkce a biologické stránce. Výzkum biomateriálů má tedy interdisciplinární charakter, a aby mohl být úspěšný, musí existovat úzká spolupráce mezi lidmi v materiálovém inženýrství, fyziky, biochemie, medicíny a dalších oborů. Tenké vrstvy přináší mnoho výhod a úskalí. Existuje několik způsobů, jak je aplikovat. Také prvky, které nanášíme, je vhodné otestovat, měly by být především antimikrobiální.

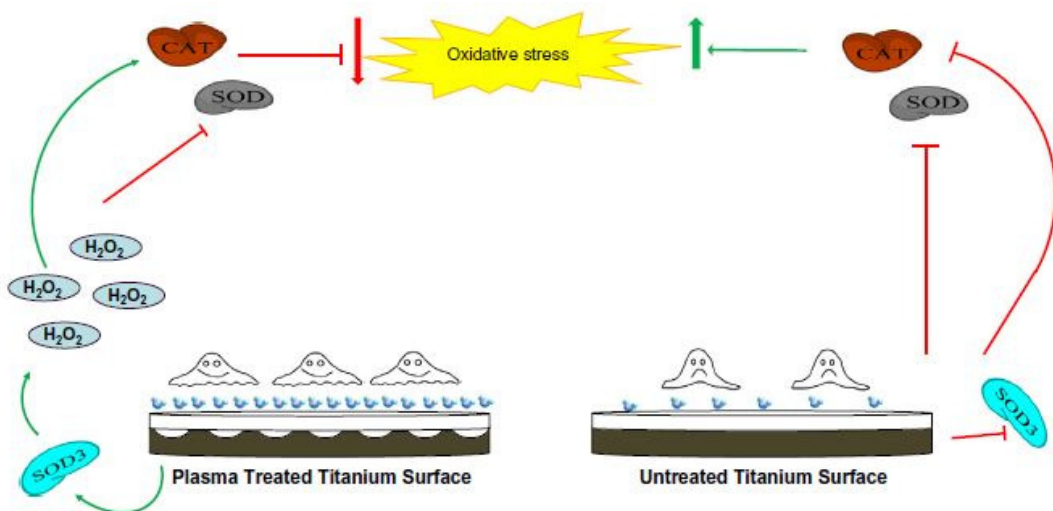
2.5.1 Účinky plazmové modifikace

Tenká upravená povrchová vrstva je žádoucí ve většině aplikací, protože vrstva, která je příliš silná může změnit mechanické a funkční vlastnosti materiálů a hrozí delaminace. Obecně platí, že proces úpravy povrchu by měl přinést filmy s minimální tloušťkou při dosažení požadované rovnoměrnosti, odolnosti a funkčnosti [18].

2.5.2 Iontová implementace

Ionty jsou urychlovány typicky napětím 20 až 200 kV a směřují k povrchu biomateriálu. Ionty pronikají povrchem a tvoří významné změny. Biomateriál je jakýkoliv materiál, látka nebo kombinace látek, z přírodních či syntetických zdrojů, které interagují s biologickým systémem. Mnoho druhů materiálů může být použito jako biomateriál, kovy jsou zatím nejpoužívanější, přičemž titan je nejrozšířenější. Používá se zejména jako náhrada kostí. Titan má vynikající mechanické vlastnosti, odolnost proti korozi a je dobře přijímán živou tkání. Buněčná adaptace ve spojení kov - tkáň je velmi důležitá. Zjevně počet a kvalita buněk, které se přidrží implantátu je ovlivněn povrchovými vlastnostmi voperovaného implantátu. Proto se biomateriálové inženýrství zaměřilo právě na změnu struktury a chemických vlastností povrchu s vidinou zlepšení biologické kompatibility a buněčné koroze. Jednou z metod pro změnu povrchových vlastností s cílem zlepšit biokompatibilitu implantátu je zpracování plazmatem [18].

Z výzkumu Queiroz a kol. [19] vyplývá, že úprava titanu pomocí plazmatu s argonem jako pracovním plynem může zlepšit jeho biokompatibilitu. Upravený povrch totiž vykazoval zvýšení drsnosti o jeden řád a také zvýšení hydrofility, beze změny chemického složení. K výzkumu buněčné odezvy byl použit i neupravený titan pro porovnání. Životaschopnost buněk byla vyšší u vzorků ošetřených plazmatem. Titanové vzorky podrobené plazmové úpravě vyvolávají menší oxidační stres než ty neupravené, což vede ke zlepšení buněčného přežití.



Obrázek 14: Schématický model znázorňující rozdíl zjištěný v buněčné odezvě na oxidační stres [19].

Superoxid dismutáza (též SOD či anglicky superoxide dismutase) je důležitý přirozený, tedy tělu vlastní antioxidant. Účinně eliminuje superoxidový radikál a přeměňuje ho na méně toxický peroxid vodíku [19].

CAT - Kataláza je běžný enzym nacházející se téměř ve všech živých organismech vystavených kyslíku. Umožňuje rozklad peroxidu vodíku na vodu a kyslík [19].

2.5.3 Antimikrobiální látky

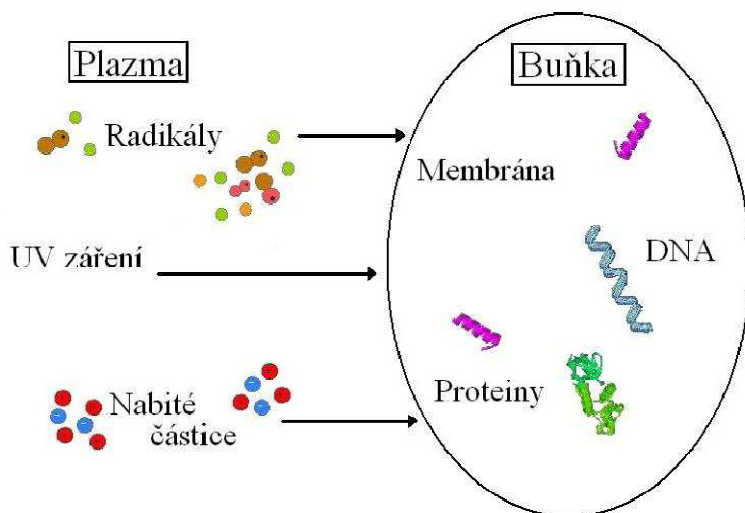
Biomateriály, používané jako implantáty nebo pro podporu léčby, musí mít dobré antimikrobiální vlastnosti. Povrchovými úpravami nebo začleněním antimikrobiálních látek do používaných materiálů, je možné zlepšit antibakteriální vlastnosti. Antimikrobiální vlastnosti kovů a kovových iontů (stříbro, měď, atd.) jsou dobře známy již od starověku. V současné době, se kovové nanočástice široce používají pro zlepšení antimikrobiálních vlastností u mnoha syntetických biomateriálů. Tento baktericidní účinek kovových nanočástic je přičítán jejich malé velikosti a velkému poměru povrchu k objemu, který jim umožní interagovat s mikrobiální membránou. Kovové nanočástice s baktericidními účinky mohou být nanášeny na povrchy lékařských nástrojů a pomůcek. Plazmové procesy, jako je plazmové naprašování, implementace plazmatem indukovaných iontů a plazmová depozice chemických par jsou poměrně jednoduché a účinné způsoby pro začlenění nanočástic. Tímto způsobem jsou zlepšovány antimikrobiální vlastnosti biomateriálů vyrobených z kovů, polymerů a jiných materiálů [17].

2.6 Sterilizace

Sterilizace je proces založený na fyzikálním nebo chemickém postupu, sloužící k odstranění nebo usmrcení všech mikroorganismů a jejich klidových stádií jako jsou spory. Existuje řada sterilizačních postupů. Jsou různě finančně náročné a povětšinou nešetná k životnímu prostředí. Klasické metody využívají vysoké teploty, chemické a toxické látky, které mohou být těžce odbouratelné. Způsoby sterilizace jsou stanoveny přímo ve vyhlášce Ministerstva zdravotnictví č. 195/2005 Sb. v příloze č. 3. Inovativní sterilizační metodou je sterilizace plazmatem. Jednoduchá konstrukce umožňuje použití plazmových přístrojů namísto konvenčních sterilizačních metod. Velká výhoda plazmové sterilizace je její netoxická povaha. Další její vlastnosti mohou přispět

k finanční nenáročnosti a sterilizaci senzitivních materiálů. Jedná se o krátkou dobu expozice a relativně nízkou teplotu [20].

2.6.1 Faktory působení při sterilizaci plazmatem



Obrázek 15: Vlivy působící na buňku při sterilizaci plazmatem [24].

Sterilizace je dosaženo vlivem tepla, UV záření, volných radikálů a elektricky nabitých částic.

Teplo

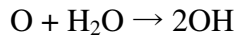
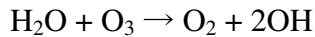
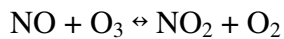
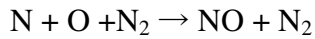
Sterilizace teplem je nejpoužívanější sterilizační metoda, ovšem během plazmové sterilizace není vyzářené teplo nejdůležitější složkou. Většinou jen podporuje celkový sterilizační efekt. U některých typů bakterií může být vyvolané teplo naopak obtíží, protože podporuje jejich množení [21].

Radikály

Při plazmové sterilizaci vznikají velmi reaktivní chemické látky zvané volné radikály. Jsou to atomy či molekuly, obsahující nepárový elektron. Atom se snaží doplnit elektron, aby vznikla stabilní konfigurace. To vyvolá řetězec reakcí, který končí neutralizací volných radikálů. Volné radikály zapříčiňují poškození makromolekul a membrán v živém organismu. Jejich největší potenciál je v tom, že řetězové reakce vytvářejí další volné radikály. Mluvíme o radikálech kyslíkových, dusíkových a hydroxidových (O, O₃, OH, NO, NO₂ a další) [21].

Jako ukázkou radikálových reakcí lze uvést například:





M = libovolná třetí částice

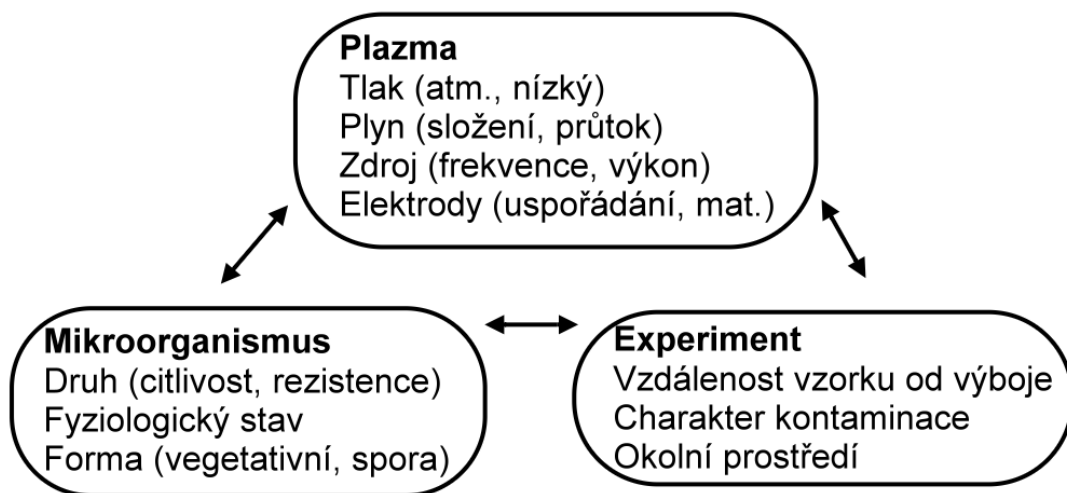
Při sterilizaci nízkoteplotním plazmatem ovlivňují ztrátu životaschopnosti bakterií právě volné radikály. Nejvíce volných radikálů vzniká při použití kyslíku jako nosného média [22].

UV záření

UV záření se generuje během plazmového výboje. Jedná se o elektromagnetické záření o vlnové délce 100 – 400 nm. Nejvíce škodlivé je mezi 240 a 300 nm. UV záření dodá molekulám takovou energii, že se ocitnou v excitovaném stavu. To zvýší jejich schopnost chemicky reagovat. Mezi nejdůležitější funkce patří zástava replikace DNA. UV záření taktéž podporuje vznik volných radikálů [21].

Elektricky nabitě částice

Výzkumy [23] ukazují, že nabitě částice se hromadí na vnější straně buněčné membrány, což způsobí takové zvýšení elektrostatické síly, která může poškodit tyto membrány.



Obrázek 16: Variabilita plazmatu, překresleno [24]

2.6.2 Komerční plazmové sterilizátory

Existuje široké spektrum plazmových přístrojů generující plazma o různých vlastnostech. To umožňuje experimentovat a na specifický problém najít jedinečné řešení, ale zároveň to brzdí zavedení v komerční sféře [24].

Již od roku 1970 se při chemické sterilizaci využíval plazmový výboj, ovšem pouze k urychlení dekontaminace sterilizační komory [20].

Nyní na českém trhu v plazmové sterilizaci dominují sterilizátory Sterrad a Hmts. U těchto sterilizátorů dochází ke sterilizaci pouze produkty plazmochemických procesů, nikoli samotným účinkem ionizovaných částic. Výrobce uvádí některé materiály, které není vhodné sterilizovat, jelikož by mohlo dojít ke snížení účinku sterilizace. Nevhodná je například celulóza absorbující peroxid vodíku, dále pak materiály absorbující tekutiny a v neposlední řadě nevyhovují ani organické materiály. Na druhou stranu velmi dobře sterilizuje hliník, sklo, mosaz a polymery [24].

Sterrad

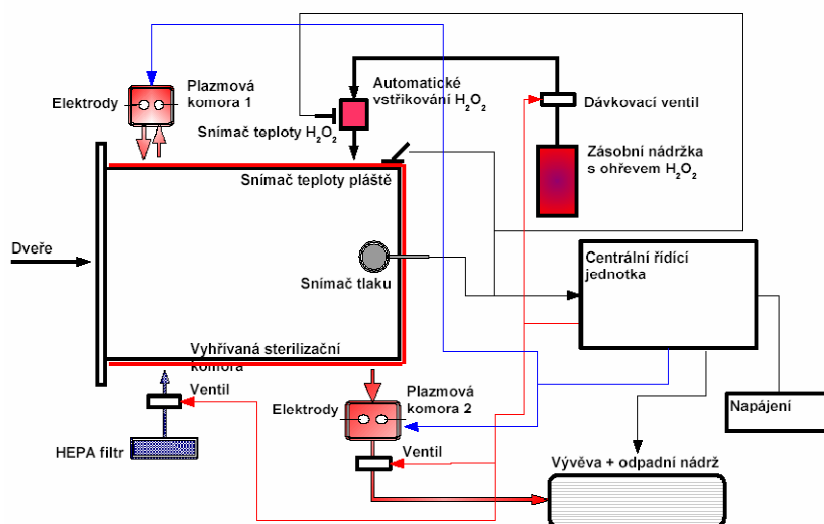
Sterilizační systém od společnosti Advanced Sterilization Products pracuje s plazmatem, které je generováno vysokofrekvenčním generátorem. Pracuje ve dvoufázovém cyklu, přičemž oba cykly mají sterilizační účinky [24].



Obrázek 17: Sterilizační zařízení [25]

HMTS

Společnost Humanmeditek vyvinula nízkoteplotní sterilizační systém. Jedná se o dvou komorový systém, kdy v jedné komoře se generuje plazma, které poté difunduje do komory s infikovaným materiálem [26].



Obrázek 18: Blokové schéma HMTS sterilizátoru [26].

O sterilizaci živých tkání u člověka, zvířat a rostlinných tkání je velký zájem. Plazmová sterilizace pracuje na atomové úrovni, proto může dobře ošetřit všechny povrchy, včetně vnitřních částí zdravotnických pomůcek (katetry, jehly, injekční stříkačky, atd.) a dalších oblastí, které nejsou přístupné desinfekčním tekutinám. Existuje i několik typů plazmových zařízení, které jsou vhodné pro sterilizaci živé lidské tkáně. Elektricky bezpečný DBD plazmový výboj s plovoucí elektrodou. Tento výboj poskytuje úplnou sterilizaci během několika sekund bez poškození kůže. Odstranění zbytků bílkovin z chirurgických nástrojů je poměrně obtížné a běžně používané sterilizační a dekontaminační techniky mohou způsobit velké škody na sterilizovaných objektech. Kylián a kol. [27] vyvinuli nízkotlaké plazmové zařízení pro odstraňování modelových proteinů z různých materiálů od kovu po polymery. Jako nejoptimálnější se ukázala směs argon/kyslík, neboť umožňuje rychlou eliminaci proteinů a zabíjení bakteriálních spor [17].

3 Aplikace plazmatu v ekologii

3.1 Degradace škodlivých látek

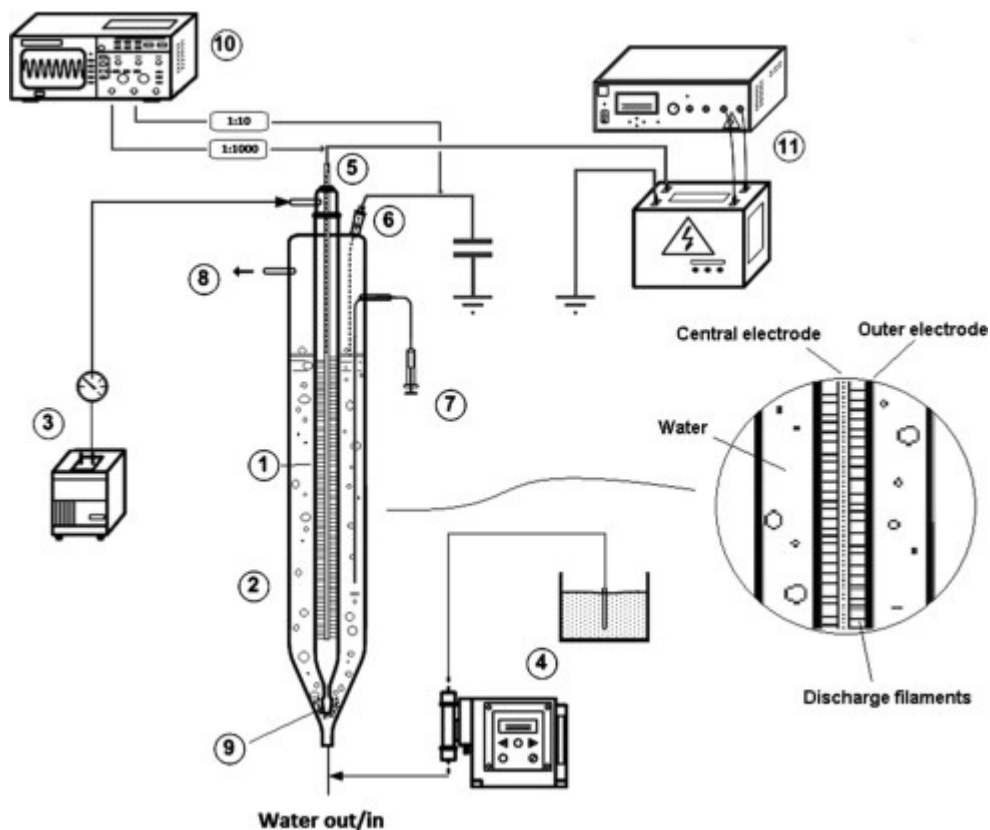
Značná pozornost byla v poslední době věnována dekontaminaci vody plazmovými technikami, protože nezahrnuje žádné externí oxidanty, zvýšení teploty nebo změnu pH a tím umožňuje opětovné ošetření odpadních vod. Různé plazmové technologie byly použity k odstranění rozpuštěných organických nečistot z vody. Vysokonapětové elektrické výboje probíhající přímo ve vodě nebo v plynné fázi nad vodou, při nichž vzniká peroxid vodíku, hydroxyly, atomární vodík a kyslík, to vše doplňuje UV záření a rázové vlny. U těchto reakcí bylo prokázáno, že rychle a účinně rozkládají mnoho organických sloučenin. Plazmové reakce byly použity na experimentální odstranění mnoha látek z vody, včetně kyanidu, těžkých organických sloučenin, organických barviv a léčiv. U plazmových technik rozkladu je třeba ještě zkoumat jejich kinetiku, toxicita vzniklých látek a energetická účinnost. V současné době je hlavním omezením této technologie spotřeba plynu, měly by být zkoumány alternativní směsi plynů. V laboratorních podmínkách vypadá degradace nežádoucích látek pomocí plazmatu velice slibně [28].

3.1.1 Degradace textilních barviv z odpadních vod

Textilní barviva představují jedny z nejsložitějších látek znečišťující životní prostředí právě díky své rozmanitosti a složité struktuře. Ročně se vyrobí přibližně 1 milion tun těchto barviv. Procesy ve výrobě textilu, včetně barvení, mytí, apod. produkují velké množství odpadních vod znečištěných různými chemikáliemi. Syntetická barviva vzbuzují největší obavy, jelikož se jedná o stabilní sloučeniny těžko rozložitelné v čistírnách vod založených na fyzikálních, chemických nebo biologických procesech. Většina těchto procesů je založena na tvorbě HO^+ radikálů a jejich destruktivnímu chování k organické hmotě. V poslední době jsou zkoumány aplikace oxidačních metod v plazmatu, právě díky jejich univerzálnosti a vysoké oxidační schopnosti. Technologie DBD se ukázala jako jedna z nejslibnějších, protože umožňuje různé konfigurace reaktoru. Navíc pracuje za nízké teploty a při atmosférickém tlaku. Tato metoda je velmi stabilní a snadno ovladatelná, v závislosti na podmínkách může produkovat velké množství ozónu a UV záření. V porovnání s jinými metodami

nevyžaduje žádné další chemické látky a neprodukuje nebezpečné chlor-organické produkty [29].

Tichonovas a kol. [29] testovali čtyři skupiny nejčastěji používaných barviv s průmyslovými názvy Astrazon, Realan, Lanaset a Optilan. Model odpadní vody byl připraven rozpuštěním 20 mg barviva v 1 l vody z vodovodu. Toto množství bylo vybráno na základě výsledků monitorování průmyslových odpadních vod.



Obrázek 19: Experimentální DBD reaktor pro degradaci textilních barviv ve vodě [29].

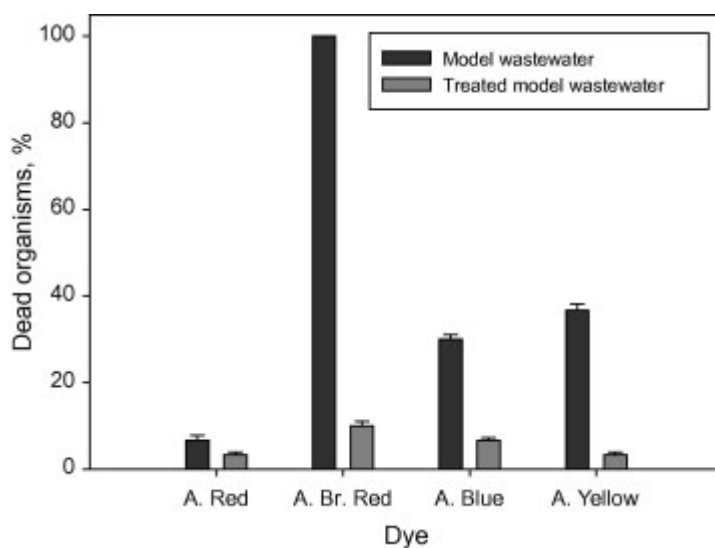
1 - DBD plazmový reaktor; 2 - reakční nádoby; 3 - přívod vzduchu čerpadla; 4 - napájecí čerpadlo; 5 - Vybíjecí elektroda; 6 - Uzemňovací elektrody; 7 - Odběr vzorků; 8 – Výstup přebytečného plynu; 9 - Distribuce plynu; 10 - Osciloskop; 11 - HVAC napájení (řidič a transformátor);

Do reaktoru bylo přiváděno 14,5 l vzduchu za minutu, což bylo stanoveno jako optimální. Počáteční toxicita barviva a vzorků po zpracování byla hodnocena na základě účinků na vodní organismy. Tři paralelní měření byla provedena pro každý roztok. Toxicita byla stanovena kontrolou úmrtnosti komářích larev po 24, 48, 72 hodinách.

Při zkoušce reaktoru s čistou vodou se pH ani vodivost výrazně nezměnily. To ale neplatí u destilované vody, kde se pH snižuje a vodivost se zvyšuje při působení

DBD výboje. V případě vody z vodovodu působí anorganické soli jako vyrovnávací paměť pro změnu pH a neutralizují kyseliny vytvořené během rozpadu organických sloučenin. Voda z kohoutku tak simuluje skutečné podmínky v textilním průmyslu.

Test toxicity slouží jako důležitý ukazatel o účinnosti procesu. Významná toxicita před zahájením procesu byla pozorována ve skupině barviv Astrazon. Brilliant Red patřící do této skupiny způsoboval 100% úmrtnost larev po 72 hodinách. Toxicita je přičítána právě vazbě $C \equiv N$, kterou se působením plazmatu podařilo degradovat na méně toxické skupiny $C = O$ a $-NH_2$ [29].



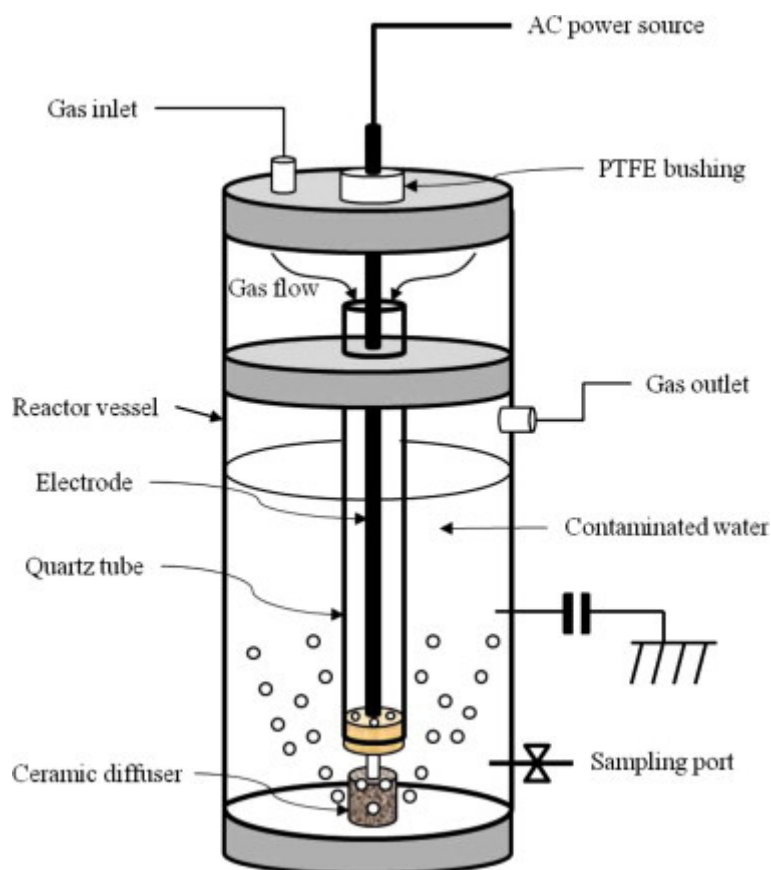
Obrázek 20: Účinek působení plazmy na toxicitu roztoků barviv skupiny Astrazon, vztaženo na mortalitu larev po 72 hodinách [29].

Degradace většiny barviv dosáhla 90 – 99 % během 600 sekund působení v reaktoru. Některá barviva ze skupiny Optilan byla odolná vůči degradaci v testovaných podmínkách. Avšak konstrukce systému umožňuje flexibilitu, ať už v lepším rozložení barviva a tím pádem snížení rekční doby, či zavedení katalyzátoru pro degradaci odolných barviv [29].

3.1.2 Degradace veterinárních antibiotik

Další znepokojující kapitolou v životním prostředí jsou veterinární antibiotika. Kvůli prevenci přenosu nemocí a zvýšení produkce masa, jsou v mnoha zemích antibiotika začleněna do krmiv pro zvířata. Antibiotika se poté prostřednictvím hnoje dostávají do půdy a odtud do podzemních vod. Obecně platí, že antibiotika mají nízkou biologickou rozložitelnost, protože jsou to biocidní látky. Aby se zamezilo potenciální hrozbě, je třeba se v dlouhodobém horizontu vyhnout zneužívání antibiotik a rozvíjet

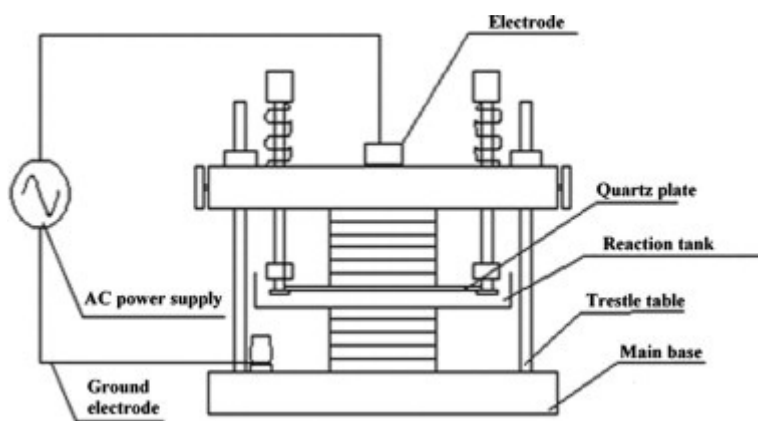
vhodné postupy na degradaci těchto látek v životním prostředí. Degradace antibiotik nelze dosáhnout v přirozeném prostředí nebo v biologických čistírnách odpadních vod, a proto je zřejmé, že jsou pro degradaci nezbytné chemické oxidační metody, například ozonizace, fotolýza, apod. Antibiotika se svou složitou chemickou strukturou mají mnoho reakčních možností. Reagují dobře především s ozónem, avšak další pokusy ukázaly, že za určitých podmínek může degradace být účinnější, či probíhat rychleji. Byly to případy, kdy se použila kombinace několika faktorů jako je UV záření a volné radikály. Na degradaci antibiotik byla použita téměř stejná sestava obr. 20 jako na degradaci barviv. Degradace antibiotických sloučenin plazmovým výbojem může být zahájena přímým působením ozónu nebo tvorbou vysoce oxidačních OH radikálů z ozónu. Dodaná energie při degradaci antibiotik je důležitý parametr, jde o součin síly výboje a doby zpracování. Zvýšením průtoku plynu se zvyšuje rychlost rozkladu antibiotika díky lepšímu míchání plyn-kapalina, ale dalším zvyšováním nad určitou mez se již degradace nezvyšuje. Degradace antibiotik by mohla být vyjádřena exponenciálním poklesem s ohledem na dodanou energii. V závislosti na typu látky se požadavky na energii liší od 0,26 do 1,49 kJ / mg, přičemž počáteční koncentrace antibiotika je 5 mg / l. Ve srovnání s UV / fotokatalytickým systémem, plazmový systém DBD spotřebuje mnohem méně energie. Proto tento systém představuje slibnou metodu na degradaci antibiotik [30].



Obrázek 21: Schéma sestavy na degradaci antibiotik z vodního roztoku [30].

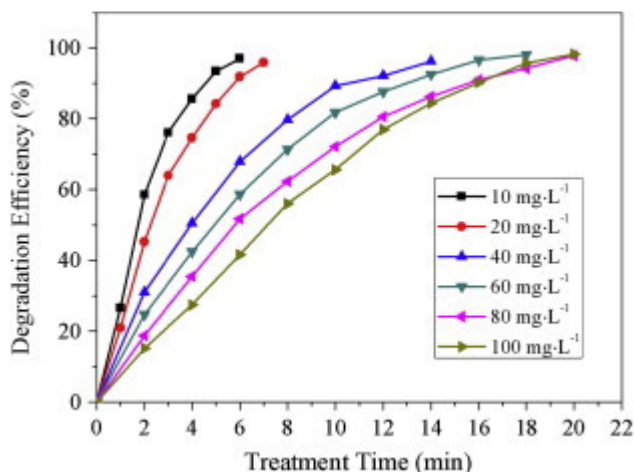
3.1.3 Degradace kyanidu ve vodním roztoku

DBD plazmový reaktor pracující za atmosférického tlaku představuje slibnou metodu pro odstranění kyanidu z vody. K reakci nejsou potřeba žádná další činidla, čímž se sníží náklady. Kombinace elektrických výbojů, reaktivních částic a UV záření vedlo ke štěpení stabilní trojné vazby $C \equiv N$, nicméně účinnost tohoto druhu plazmového reaktoru klesá, když je v roztoku vysoká koncentrace organické hmoty. Z toho důvodu je vhodné používat DBD plazmový reaktor jako terciární čištění. Hlavní část reaktoru je reakční nádrž, která se skládá ze dvou částí. Horní část je z křemenné destičky a spodní část tvoří skleněná kultivační miska obsahující kontaminovaný vzorek [31].



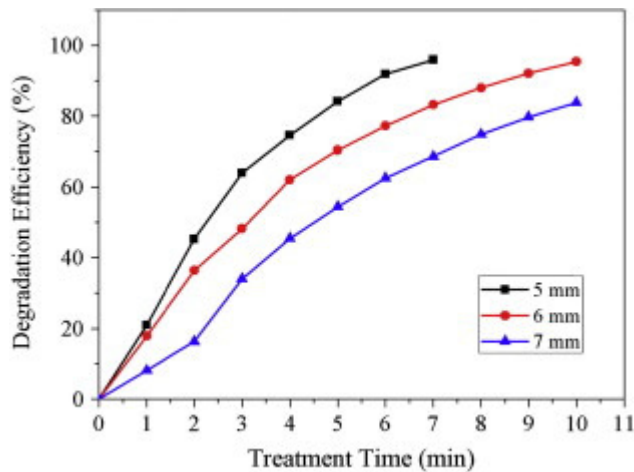
Obrázek 22: Schéma plazmového reaktoru na degradaci kyanidu z vodního roztoku [31].

Z grafu je zřejmé, že při zvýšení koncentrace se prodlužuje doba zpracování. Pokud je počáteční koncentrace nízká, kolem 10 až 20 mg/l, degradace dosahuje 96 % již za 7 minut. Ovšem je-li koncentrace vyšší jak 40 mg/l doba rozkladu se dramaticky prodlužuje na 14 a více minut [31].

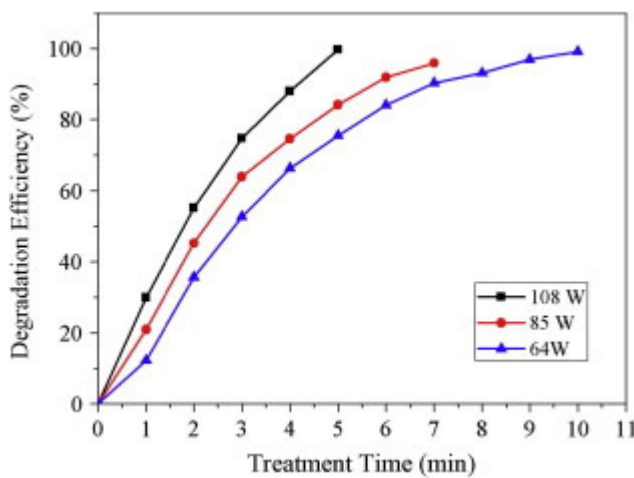


Obrázek 23: Vliv počáteční koncentrace na degradaci dimethoát. Hodnota energie 85 W, vzduchová mezera 5 mm [31].

Další parametry jako je vzduchová mezera, mají také velký vliv na úpravu vzorku. Nicméně vzduchová mezera nesmí být příliš krátká, protože rázové vlny generované v průběhu výboje by mohly narušit horní křemennou destičku. Použitý výkon by také neměl být příliš vysoký, protože dochází k větší spotřebě energie, ale také může vést k poškození křemenné destičky, která je v blízkosti katody. Jako optimální parametry pro další zkoumání degradace byly vybrány, vzduchová mezera 5 mm a aplikovaný výkon 85 W. Za použití těchto parametrů při počáteční koncentraci 20 mg/l se dosáhlo 96% degradace za 7 min [31].



Obrázek 24: Vliv vzduchové mezery. Energie 85 W, počáteční koncentrace 20 mg/l [31].



Obrázek 25: Vliv elektrického výkonu na degradaci. Vzduchová mezera 5 mm, počáteční koncentrace 20 mg/l [31].

3.2 Degradace škodlivých látek z ovzduší

Těkavé organické látky, Volatile Organic Compounds (VOC), jsou jedním z hlavních znečišťovatelů ovzduší a mohou mít nepříznivé účinky na lidské zdraví. Technické VOC směsi chemického charakteru kam patří, aromatické uhlovodíky, alkany, alkoholy, acetáty a ketony jsou využívány pro komerční průmyslové aplikace, jako jsou nátěry, chemické úpravy a polygrafický průmysl. Expozice VOC má důsledky v celé řadě lidských onemocnění, včetně rakoviny a kardiovaskulárních onemocnění. Existuje mnoho konvenčních metod ke snížení VOC, například adsorpce, absorpce, katalytické oxidace a tepelné spalování. Tyto techniky však nejsou účinné pro nízké koncentrace. Karuppiah a kol. [32] testovali rozklad různých těkavých organických

sloučenin v nízkoteplotním plazmatu v kombinaci s katalyzátory MnO a AgO. Dále byl testován vliv různých parametrů, jako je konstrukce reaktoru, katalyzátoru, přítomnost vodní páry, koncentrace těkavých organických sloučenin a povaha vedlejších produktů. Tato studie ukazuje, že NTP je energeticky účinná technologie pro úplné snížení zředěných těkavých organických sloučenin různého charakteru. Katalytický přístup zvyšuje nejen konverzi směsi VOC, ale také zlepšuje selektivitu produktu k celkové oxidaci. Experimentální výsledky při oxidaci VOC ukázaly, že efektivita odstraňování se výrazně zvyšuje za přítomnosti katalyzátorů oxidu kovu, zejména MnO_x. Výboj ve vodní páře může také přispět k efektivnější degradaci, právě tím, že vodní pára usnadní tvorbu hydroxylových skupin. Ukázalo se, že je výhodnější odstraňovat těkavé organické sloučeniny ve směsi než jednotlivě, protože ve směsi dochází k tvorbě reaktivních meziproduktů, jako jsou aldehydy, peroxidy, apod. [32].

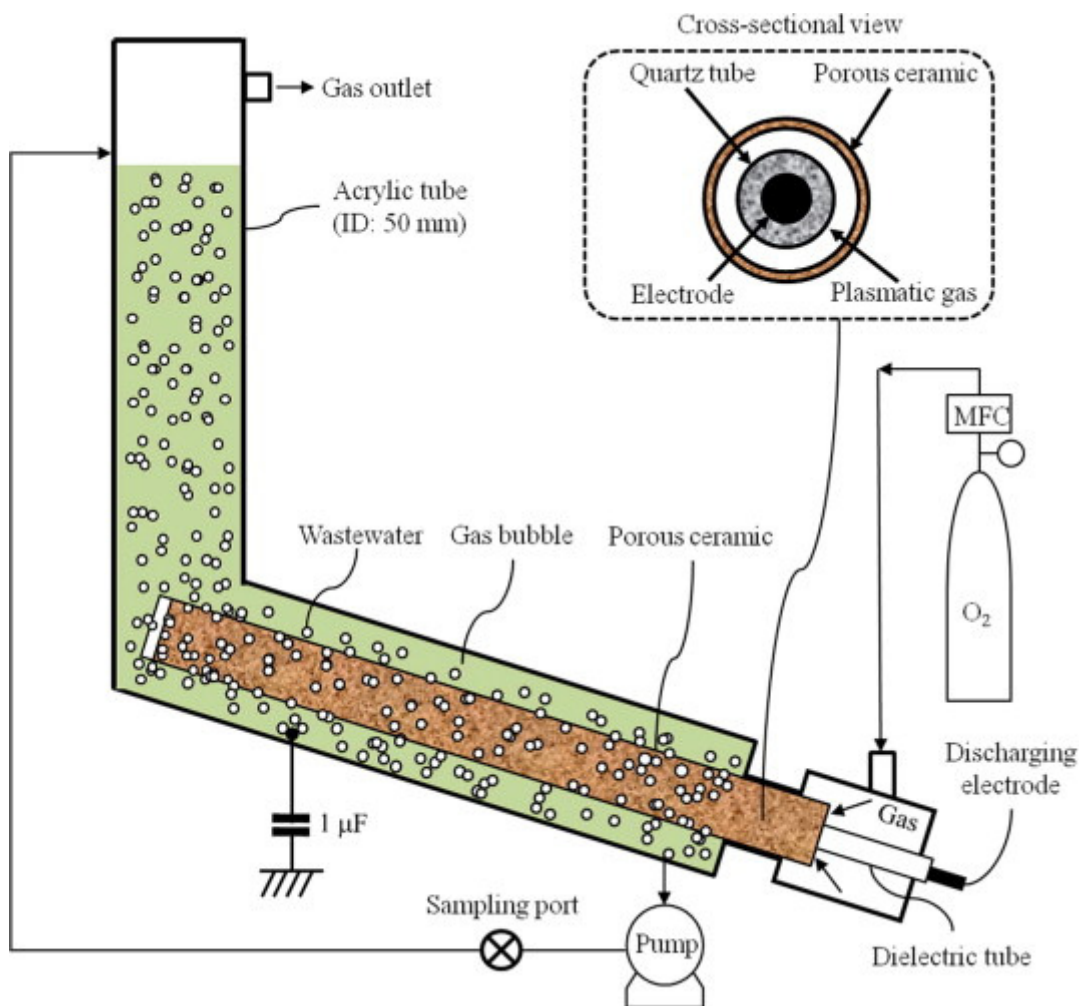
Schmid a kol. [33] ve svých pokusech poukazují na usazování degradovaných sloučenin na povrchu měděných elektrod. Větší částice se na elektrodách usazují snáze. Usazenina může ohrozit účinnost čištění, kromě toho může být opět uvolněna do vyčištěného vzduchu. Je třeba vymyslet takový postup, který toto usazování omezí nebo jej dokáže účinně řešit.



Obrázek 26: Usazeniny na měděných elektrodách [33].

3.2.1 Sloučeniny produkované sinicemi

Rozklad řas a sinic, které produkují nepříjemný zápach a toxiny, především geosmin a 2 MIB, byl prováděn na DBD plazmovém reaktoru s porézní keramickou trubicí [34].



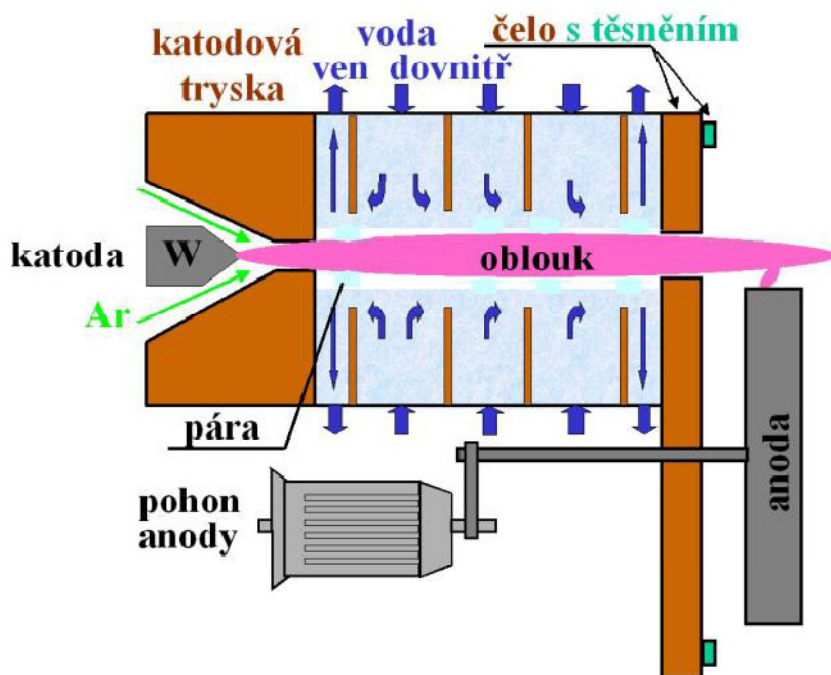
Obrázek 27: Schéma sestavy rozkládající produkty řas a sinic [34].

Kim a kol. [34] svými výsledky prokázaly, že tento proces může účinně rozložit nejen geosmin a 2 MIB, ale také sinice, které produkují tyto sloučeniny. Účinnost rozkladu snižuje hned několik faktorů. Jedním z nich je počáteční koncentrace sinic. Dalším faktorem je použitá voda, jelikož destilovaná voda má jiné pH, degradace probíhá pomaleji. Zpomalit degradaci mohou také těkavé organické látky, jelikož také vstupují do reakcí s částicemi vytvořenými plazmatem. Tímto způsobem lze ošetřovat jen určité množství vody, nikoli rozsáhlé vodní toky.

3.2.2 Český plazmatron na degradaci látek

V ústavu fyziky plazmatu AV ČR byl vyvinut plazmatron, jež využívá vodní vír ke stabilizaci elektrického oblouku. Vzniklé plazma obsahuje velké množství protonů, elektronů a iontů kyslíku. Tento přístroj má oproti konkurenci vyšší výstupní teplotu plazmatu a podstatně vyšší entalpii. Dílčí pokusy ukázaly, že je velice vhodný na rozklad těžko odbouratelných látek. V experimentech s polyhalogenidy došlo

k úplnému termickému rozkladu, kde výstupní směs obsahovala oxid uhličitý, halogenidy a halogenvodíky. Při rozkladu CH_2Cl_2 bylo dosaženo účinnosti 99,9995 %. Tento plazmatron je také používán k pyrolýze biomasy. Touto technologií je produkován syntetický plyn vysoké kvality. Je to jednak H_2 a CO s nízkým podílem CO_2 a dalších plynů. Plazmatron skrývá mnohá další využití, která jsou předmětem výzkumu [35].



Obrázek 28: Schéma hybridního plazmatronu [35].

3.2.3 Degradace potravinářských VOC

Potravinářské VOC jsou obvykle směsí různých organických a anorganických sloučenin v nízkých koncentracích: aldehydy, ketony, alkoholy, kyseliny, aminy, sulfidy. Nežádoucí pachy jsou obvykle výsledkem fyzikálního zpracování potravin. Kromě toho, aromatické VOC mohou být produkovány rozkládajícími se odpady. Při mikrobiální degradaci organických sloučenin vznikají sloučeniny síry či dusíku jako je sirovodík, methyl, amoniak atd. Mezi nevýhody komerčních metod odbourávajících potravinářské VOC patří vznikající meziprodukty, které většinou patří také mezi nebezpečné. Plazmová degradace také není zcela bez nevýhod, ale dá se brát jako energetický způsob oxidace, který je schopen odstranit VOC sloučeniny z proudícího vzduchu v širokém rozsahu koncentrací. Mezi nevýhody patří vznik vedlejších produktů, a to zbytkového ozónu a oxidů dusíku. Nejslibnější metoda k degradaci VOC se zdá být kombinace korónového výboje s katalytických či fotokatalytickým

systemem. Tato kombinace se jeví jako energeticky nejučinnější metodou s nejvyšším oxidačním potenciálem a nejmenším počtem nežádoucích vedlejších účinků [36].

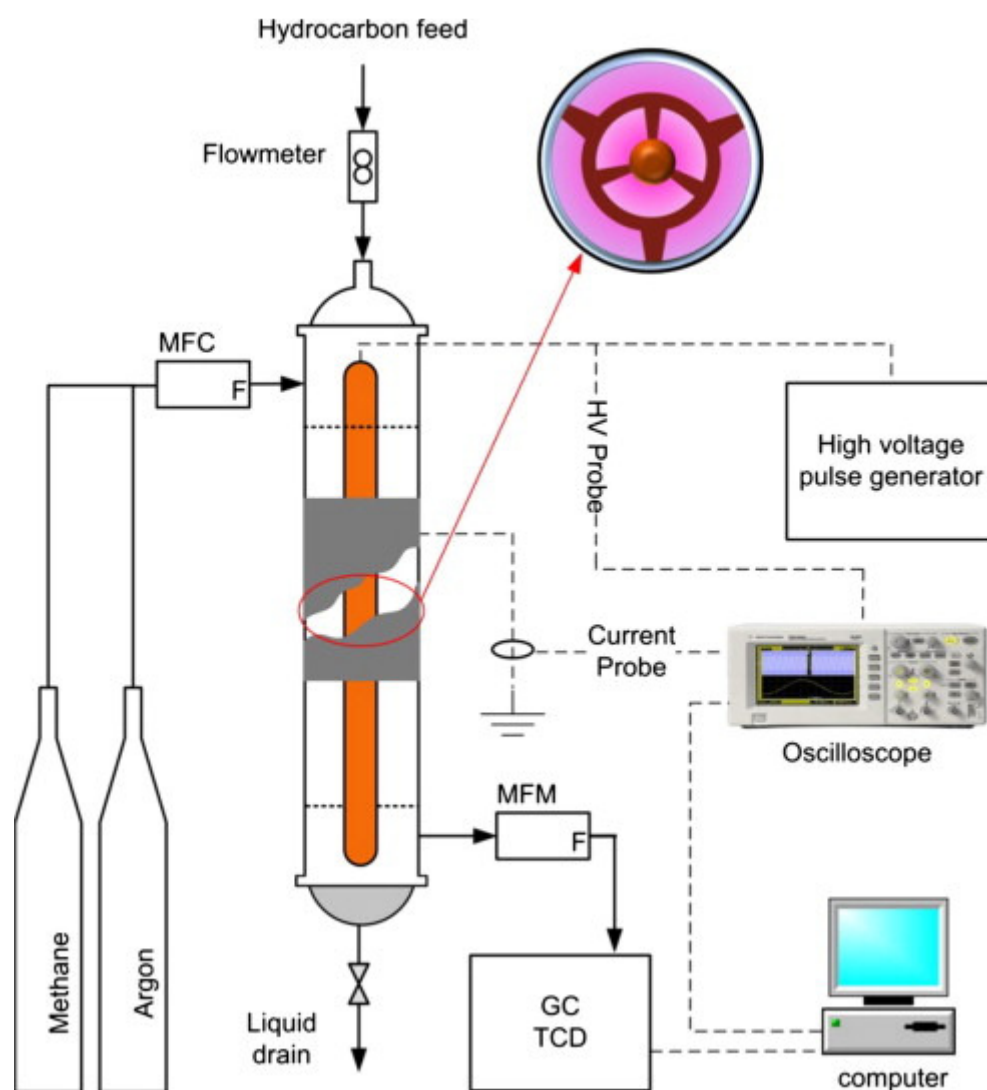
3.2.4 Plazmová úprava membrán

Ultrafiltrace je jedním z nejpoužívanějších membránových procesů, který je schopný oddělovat nerozpustné látky, emulze, přírodní organické látky, makromolekuly, bakterie a viry. V různých průmyslových odvětvích, jako je potravinářství, chemický a farmaceutický průmysl, čištění odpadních vod, je proces ultrafiltrace hojně využíván. Ve všech procesech filtrace hraje znečištění membrány důležitou roli v poklesu výkonu separace a ovlivňuje provozní náklady spojené s výměnou membrány. Povrchová úprava membrány je jednou z metod, používaných k úpravě membrány a zvýšení smáčivosti membrány tak, aby se snížilo její znečišťování. Existuje celá řada povrchových úprav membrány. Mezi ně patří například: povlak tenké vrstvy hydrofilního polymeru, kovalentní modifikace funkčních monomerů, plazmová úprava za studena. V poslední době se přistupuje k zabudování anorganických nanomateriálů s cílem zlepšit mechanické a chemické vlastnosti membrány. TiO_2 nanočástice si zaslouží zvláštní pozornost, pro jejich dobrou chemickou a tepelnou stabilitu, vysokou hydrofilitu a antimikrobiální vlastnosti. Povrch membrány je upraven korónovým výbojem pro lepší přilnavost a následně je nanášena vrstvička TiO_2 nanočástic. Výsledky experimentů Moghimifar a kol. [37] ukázaly, že všechny modifikované membrány měly vyšší čistotu filtrátu ve srovnání s neošetřenými membránami. Antimikrobiální vlastnosti a dlouhodobá stabilita toku se výrazně zvýšila u ošetřených membrán. Kromě toho, zvýšení příkonu a doby expozice u korónového výboje vedly k vyšší hydrofilnosti povrchu membrány a množství nanočástic na povrchu se zvýšilo. Nicméně, prodloužená expozice a vysoký příkon snižuje mechanickou pevnost membrán. Přesto je tato technologie vhodnou modifikací polymerních membrán pro zlepšení separace [37].

4 Ostatní ekologické aplikace

4.1 Výroba vodíku

Vodík je potencionální zdroj čisté energie. Plazmové technologie přináší způsob, jak vodík ekologicky a ekonomicky vyrábět. Výroba vodíku pomocí plazmového krakování uhlovodíků je perspektivní vzhledem k relativně nízkým energetickým nárokům, vysoké rychlosti výroby a selektivity vodíku [38].



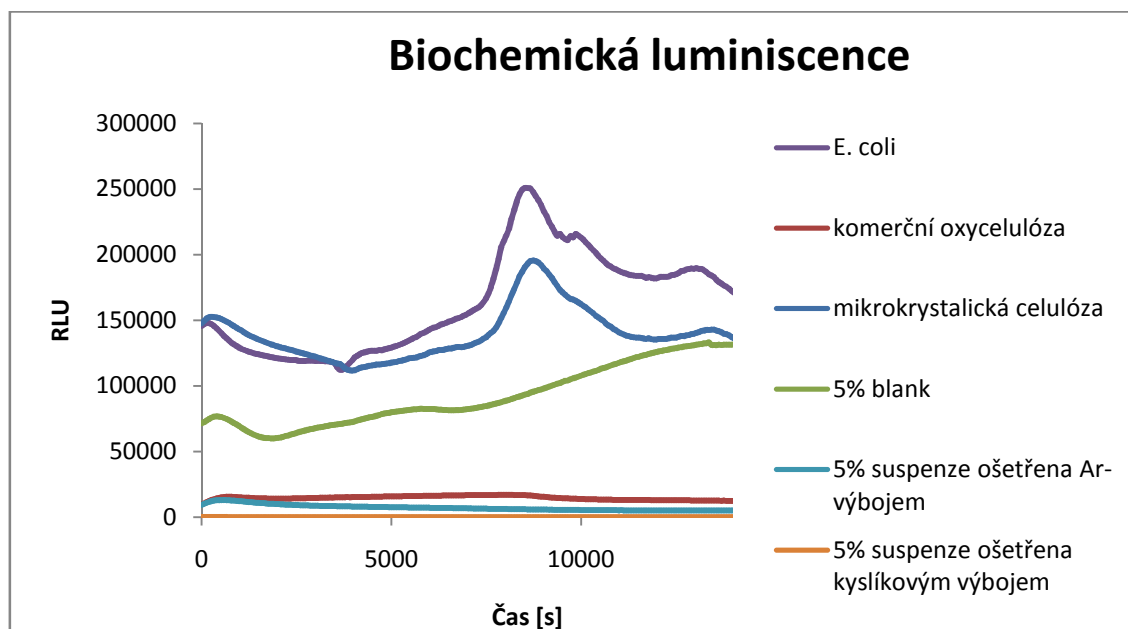
Obrázek 29: DBD trubkový reaktor na výrobu vodíku [38].

Taghvaei a kol. [38] potvrdili, že plazmové krakování uhlovodíků je efektivní metoda pro rychlou produkci vodíku, při atmosférickém tlaku a pokojové teplotě, což je vhodné i pro menší komerční využití. Absence oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého, jako vedlejších produktů v produkovaném plynu je velmi překvapující. Samotný

rozklad alkanů na vodík a ostatní produkty je závislé na počtu uhlíků v uhlovodíkové surovině. Energetická účinnost a rychlost výroby vodíku může dosáhnout $121 \text{ l} / \text{kWh}^{-1}$ a $34 \text{ ml} / \text{min}$ [38].

4.2 Výroba celulózy

Vědečtí pracovníci z Masarykovy univerzity v Brně se zabývají využitím plazmatu pro biomedicínské aplikace, konkrétně o chemickou reakci při tvorbě celulózy. Celulóza a její deriváty mají hojné využití ve zdravotnictví. Například oxycelulóza je známá svými hemostatickými účinky, úplnou vstřebatelností v lidském organismu a také má silné baktericidní účinky, tedy je dobře použitelná v chirurgické praxi. Výroba této látky je však neekologická, oxidace probíhá v agresivním kyselém prostředí a chemické reakce jsou neefektivní. Proto vědečtí pracovníci zkoumají nahrazení tohoto procesu plazmochemickou reakcí. Jako zdroj plazmatu použili plazmovou tužku za atmosférického tlaku ve směsi argon/kyslík. Aplikace probíhala ve vodných roztocích peroxidu vodíku. Výsledný produkt byl analyzován a potvrdila se přítomnost karboxylové skupiny, která se vyskytuje u komerčního preparátu. Baktericidní účinky dopadli taktéž dobře, kde se bioluminiscenční metodou potvrdila klesající životaschopnost bakterií kmene *E. coli*. V grafu vidíme množení bakterií na několika vzorcích ošetřených různými způsoby [39].



Obrázek 30: Stanovení inhibice bakteriálního růstu [40].

5 Experimentální část

Nanovlákná a nanotechnologie mají velký potenciál a v budoucnu jistě naleznou velká uplatnění napříč obory. V rámci diplomové práce mi bylo umožněno kombinovat nanotechnologie s plazmovými technologiemi.

V České Republice jsou nanovlákná zkoumána mnoha vědeckými skupinami a vyvíjena několika českými firmami. Velký zájem je o nanovlákná použitelná v biomedicině. Několik českých firem, například Contipro, Elmarco Liberec nebo Tkáňové centrum v Brně, je schopno vyrobit vlákna zcela rozpustná v lidském organismu [41].

Výzkumný tým profesora Grinstaffa [42], použil nanovlákná z hydrofobního PCL pro řízené a dlouhodobé uvolňování léčiv. Vše je řízeno pouze hydrofobicitou výsledného materiálu, do kterého jsou rovněž začleněna léčiva. V zemědělských aplikacích se mohou na podobném principu uvolňovat živiny a pesticidy do půdy [43].

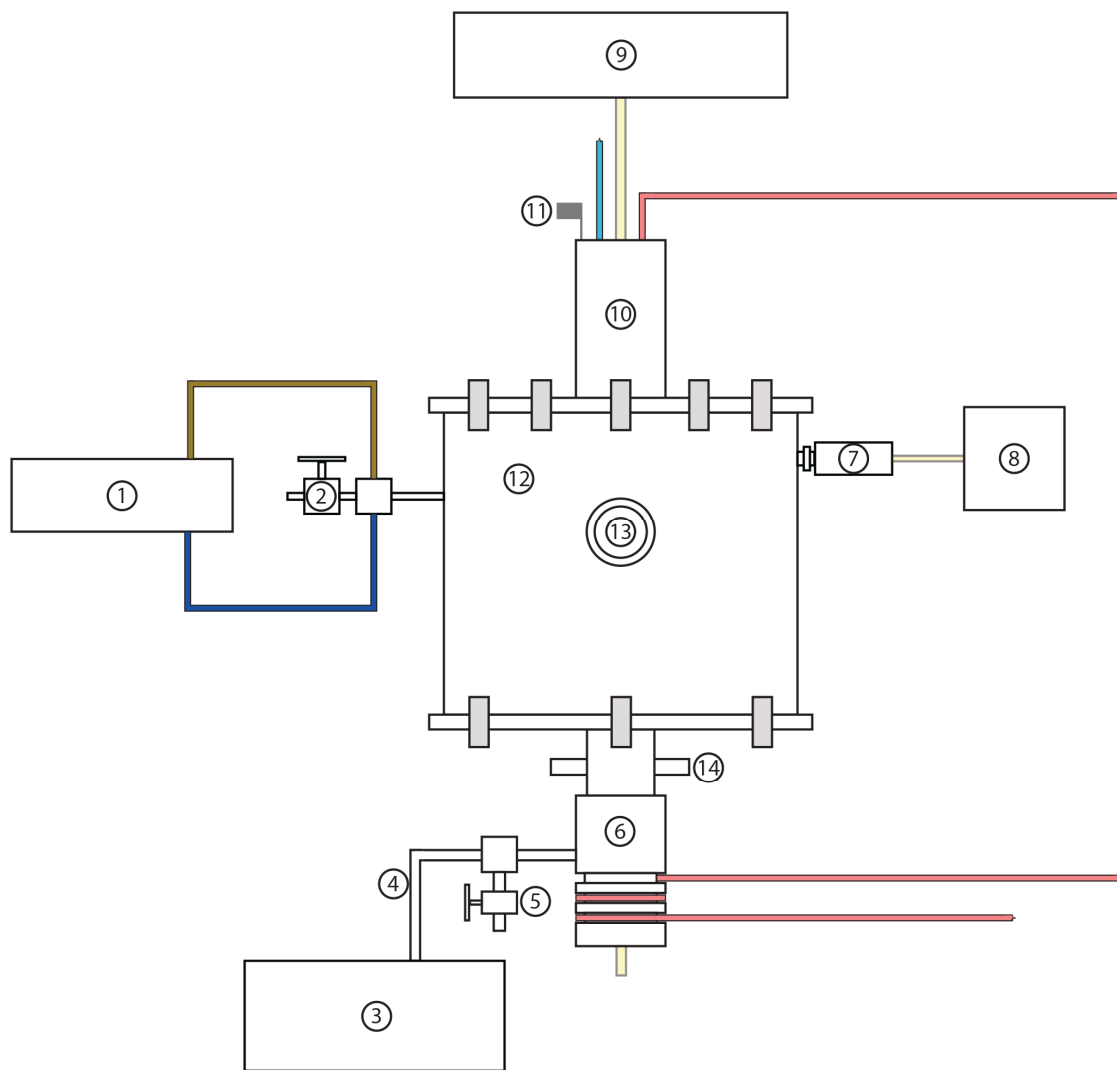
V dnešní době přestává být problém vyrobit nanovlákná z různých látek. Jako příklad uvedu CeZrO_4 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 a další. Velice odolné nanovláknenné membrány vyrobené z SiO_2 bývají používány jako nosiče katalyzátorů, filtrační membrány či separátory bakterií [44].

Výše zmiňovaná nanovlákná PCL a SiO_2 byla použita jako vzorky při nanášení tenkých vrstev pomocí plazmového reaktoru.

Použitý plazmový reaktor slouží na naprašování tenkých TiO_2 vrstev. TiO_2 nanočástice vytvořily nový přístup k materiálům, především díky svým jedinečným vlastnostem, jako je vyšší stabilita, dlouhá životnost a zajímavá fotokatalytická aktivita [45].

5.1 Použitá aparatura

Nanášení vrstev bylo prováděno na aparatuře poskytnuté Pedagogickou fakultou Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích. Schéma depozičního systému je znázorněno na následujícím obrázku. Při samotném naprašování jsem vycházel z nastavení reaktoru, které se jevílo jako neoptimálnější v předchozím výzkumu Mgr. Šrama.



- | | |
|--|---|
| — - Chladicí soustava - studená kapalina | — - Pracovní plyn - Argon |
| — - Chladicí soustava - teplá kapalina | — - Pracovní plyn - Kyslík |
| — - Napájení | - Svorky |
| ① - Ovládací jednotka průtoku plynů | ⑧ - Řídicí jednotka tlakoměru |
| ② - Vypouštěcí ventil soustavy | ⑨ - Zdroj |
| ③ - Vývěva | ⑩ - Magnetron |
| ④ - Vlnovec | ⑪ - Zakrytí/Odkrytí krytky substrátu |
| ⑤ - Regulační ventil podtlaku | ⑫ - Reaktor |
| ⑥ - Turbomolekulární vývěva | ⑬ - Skleněný průzor do reaktoru |
| ⑦ - Tlakoměr | ⑭ - Otáčení substrátu |

Obrázek 31: Schéma aparatury [46].

Samotný reaktor se skládá z ocelového válce se dvěma odnímatelnými víčky. Dále je osazen skleněným průzorem, který slouží ke kontrole upravovaného vzorku,

otvorem na tlakoměr, otvorem na vyčerpání vzduchu a otvorem, kterým přitéká pracovní plyn.

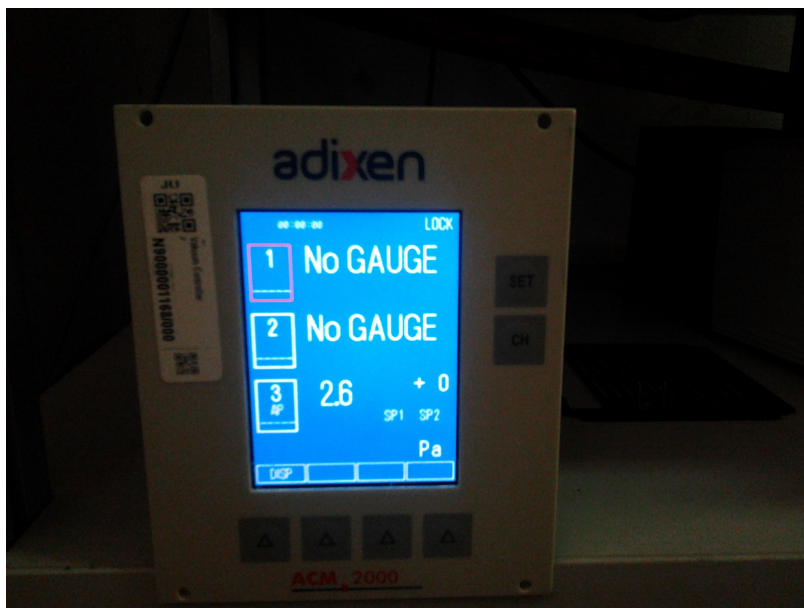
Na horním víku reaktoru je staticky připevněn magnetron. Vzdálenost vzorku lze měnit pouze upevněním vzorku v samotném reaktoru. S magnetronem je spojena klapka, která slouží k zakrytí vzorku před naprašováním.



Obrázek 32: Sestavený reaktor v provozu.

Napájení magnetronu zajišťuje zdroj stejnosměrného napětí, jehož součástí je potenciometr umožňující regulaci elektrického proudu. Zdroj je osazen dvěma pojistkami, přičemž jedna je řešena formou jističe.

Nejzrůsáhlejší je zřejmě tlaková soustava tvořena samotnou aparaturou, vývěvami, tlakoměrem a přívodem plynů s průtokovou jednotkou.

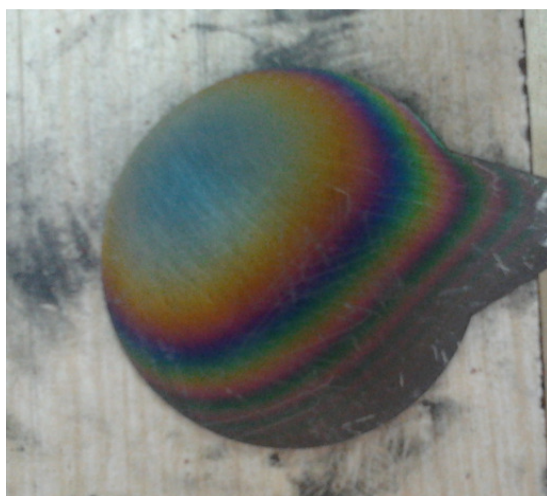


Obrázek 33: Tlakoměr při tlaku 2,6 Pa.

5.2 Údržba reaktoru

Čištění aparatury se stalo nedílnou součástí pracovního procesu, jelikož znečištění reaktoru významně ovlivňuje vlastnosti nanášené vrstvy. Dále způsobuje vznik mikrooblouků a náchylnost terče k jiskření [46].

Zhruba po 4 hodinách provozu je třeba reaktor rozebrat a všechny jeho vnitřní části musejí být obroušeny smirkovým papírem v takovém rozsahu, aby byla odstraněna viditelná vrstva z předchozích depozic. Před opětovným sestavením je třeba všechny části ošetřit technickým lihem.



Obrázek 34: Vnitřní část reaktoru znečištěná naprašovacím procesem.

5.3 Depozice na nanovláknna

Vlastnosti výboje uvnitř aparatury můžeme ovlivnit nastavením parametrů jako je tlak, napájení terče, průtok plynů, délka depozice a úhel náklonu. Pro náš experiment jsme zvolili tlak 2,5 Pa, napájení terče 600 mA, průtok pracovních plynů 14 sccm, úhel náklonu 0° a délka expozice byla 60 min.

V první fázi byla použita vlákna z PCL (polykaprolakton). U těchto vláken bylo krátce po zahájení depozice zjištěno mírné zdeformování vzorku. Toto zdeformování bylo následně přičteno teplotě uvnitř reaktoru. PCL materiál má nízkou teplotu tání kolem 60 ° C a tudíž vlákna z něj vyrobena podléhala tepelné degradaci [47].

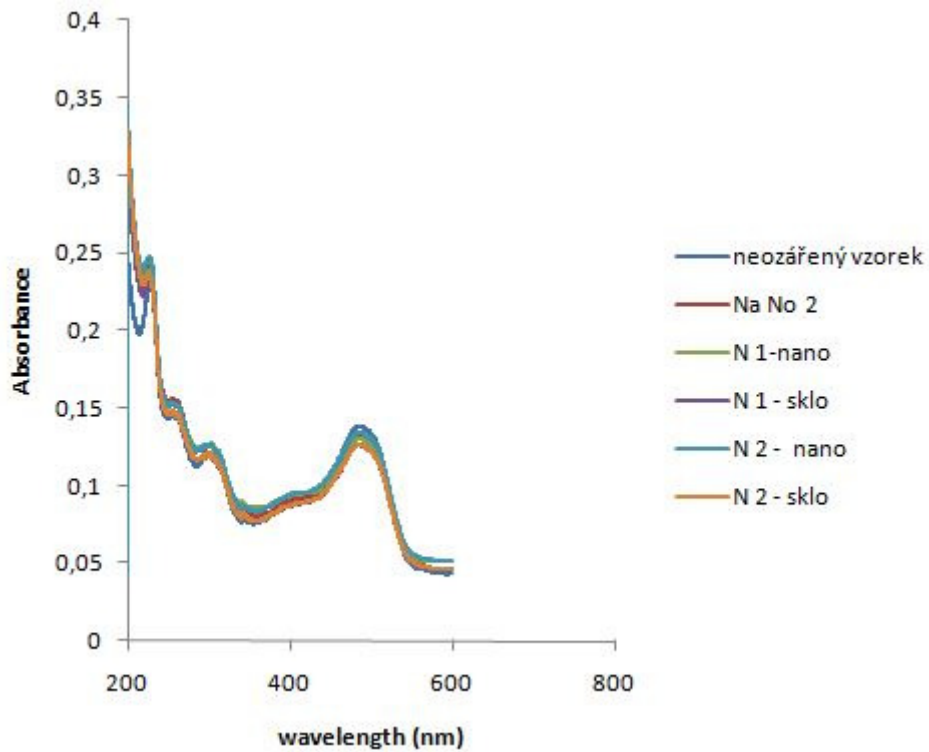
V druhé fázi byla z důvodů vysoké teploty v reaktoru použita nanovláknna z SiO₂, která nevykazovala při depozici známky poškození. Tato vlákna jsou velice odolná a nepodléhají degradaci při vysokých teplotách. Spolu s nanovláknny byla do reaktoru vkládána i laboratorní sklíčka pro porovnání nanášené vrstvy.

Všechny upravené vzorky byly odvezeny na měření fotokatalytické aktivity, kterou prováděla doc. RNDr. Šárka Klementová na Přírodovědecké fakultě JČU. Pro měření rychlosti fotokatalytické aktivity byl použit roztok, který však nanovláknové vzorky znehodnotil, pro další použití.



Obrázek 35: Vzorek SiO₂ nanovláknna poškozen analyzačním roztokem.

Celkem byla fotokatalytická aktivita zkoumána u pěti vzorků. Jak je patrné z obrázku, všechny vzorky absorbovaly záření stejných vlnových délek podobně. Vzorek *Na No 2* je označení pro organické nanovláknó PCL. Zbylá označení *N1* a *N2* je vždy dvojice laboratorní sklíčko a nanovláknó SiO₂, která byla v reaktoru společně.



Obrázek 36: Graf znázorňující fotokatalytickou aktivitu upravených vzorků.

Další vzorky nebyly k dispozici. Tudíž nebyla možná jejich další analýza například na SEM či profilometrie.

5.4 Pracovní postup

V rámci práce byl sestaven optimální pracovní postup pro depozice tenkých vrstev, který může sloužit jako pomůcka dalším pracovníkům, kteří se setkájí s danou aparaturou.

1. Příprava vzorku. Pokud nanášíme vrstvu na sklíčko, nejprve jej očistíme acetonem a následně ponoříme do technického lihu v ultrazvukové čističce. Vzorky vždy bereme do ruky zásadně v rukavicích, aby nedošlo k jejich umaštění. Po jedné minutě vyjmeme a osušíme vzorek fénem a vložíme do reaktoru.
2. Nasadíme víko reaktoru a zajistíme šrouby, které primárně slouží k elektrické vodivosti.
3. Zapnout chlazení. Chlazení je jednou z nejdůležitějších součástí aparatury, jelikož při přehřátí reaktoru může dojít k jeho poškození. Chlazení se zapíná na druhé straně místnosti než je aparatura. Otočí se kohoutkem s hadičkou. Voda protéká aparaturou a vrací se zpět do umyvadla.
4. Zapnout přívod elektrického proudu do aparatury. Dojde k zapnutí tlakoměru a průtokoměru.
5. Zapnout hlavní vývěvu. Přimáčknutím víka reaktoru zamezíme netěsnostem a rychleji se vytvoří podtlak. Pokud se nedaří vytvořit podtlak, zkontrolujeme, zda není otevřená vpusť do reaktoru, či není otevřen přívod plynů.
6. Když dojde k poklesu tlaku pod 35 Pa (na přístroji zapsáno jako 3,5 + 1), můžeme zapnout turbomolekulární vývěvu. Vývěva se zapíná ve své zadní části. Pokud by došlo k zapnutí při vyšším tlaku, hrozí poškození vývěvy pro příliš vysokou hustotu vzduchu.
7. Na průtokoměru nastavíme průtok obou plynů, tím se vyčerpá nateklý vzduch v trubkách.
8. Otevřeme tlakové láhve.
9. Na průtokoměru necháme do reaktoru vtékat pouze čistý argon, kyslík zatím necháme vypnutý.
10. Přesvědčíme se, že je vzorek zakrytý stínítkem, které je umístěno na víku reaktoru. Zapneme zdroj stejnosměrného napětí a postupně přidáváme

elektrický proud vestavěným potenciometrem, dokud nedojde k zážehu plazmového výboje. Ke kontrole plazmového výboje slouží vestavěný skleněný průzor v reaktoru.

11. Po zažehnutí výboje nastavím požadovaný průtok druhého plynu (kyslíku).
12. Zkontrolujeme, zda je stínítko odkryto a může probíhat depozice. Během depozice kontrolujeme tlak, velikost el. proudu, vzorek a výboj.
13. Po dokončení depozice vypneme zdroj vysokého napětí, čímž přerušíme výboj. Dále vypneme turbomolekulární vývěvu, klasickou vývěvu a průtokoměr nastavíme na nulovou hodnotu. Utáhneme tlakové láhve, vypneme chladicí kapalinu.
14. Odstraníme podtlak z reaktoru určeným ventilem a vyjmeme vzorek.

6 Závěr

V této diplomové práci jsou prezentovány aplikace plazmových výbojů, které jsou využívány v biomedicínských a ekologických aplikacích. V těchto odvětvích urazila plazmová technologie kus cesty a přináší lidem nejen nové možnosti v boji proti rezistentním bakteriím a virům, ale zasahuje téměř do všech oblastí medicíny. V ekologických aplikacích pomáhá degradovat těžko rozložitelné látky nebo může nahrazovat některé neekologické výrobní procesy.

V praktické části čtenáře seznamuji s aparaturou na nanášení tenkých vrstev, která se nachází v budově Pedagogické fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích. Na aparatuře bylo zkoušeno nanášení tenkých vrstev TiO_2 na nanovlákna PCL a SiO_2 . Vlákna PCL organického původu jsou pro svou teplo citlivost nevhodná, jelikož nevydrží teplo vznikající při depozici vrstev. Vlákna anorganického původu SiO_2 snášejí teplo v reaktoru dobře a mohou se stát předmětem dalšího zkoumání. Bohužel nebylo k dispozici dostatečné množství vzorků, proto nemohla být provedena veškerá potřebná analýza naprašovacího procesu.

7 Reference

- [1] SMOLKA, Petr. *Plazmochemie*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009. Dostupné z: ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_02.pdf
- [2] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006, 189 s. ISBN 80-223-1983-X.
- [3] HOROVÁ, Zuzana. *Demonstrace základních vlastností šíření vln na datech umělých družic*. Praha, 2007. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze.
- [4] Th. von Woedtke, S. Reuter, K. Masur, K.-D. Weltmann, Plasmas for medicine, *Physics Reports*, Volume 530, Issue 4, 30 September 2013, Pages 291-320, ISSN 0370-1573, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2013.05.005>.
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157313001634>)
- [5] SCHOLTZ, Vladimír. Nízkoteplotná plazma I: Čo je to. *Aldebaran bulletin*. 2012, č. 22. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_22_pla.php
- [6] Bo Jiang, Jingtang Zheng, Shi Qiu, Mingbo Wu, Qinhui Zhang, Zifeng Yan, Qingzhong Xue, Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation, *Chemical Engineering Journal*, Volume 236, 15 January 2014, Pages 348-368, ISSN 1385-8947, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.090>.
- [7] KHUN. Nízkoteplotní plazma IV – doutnavý výboj. *Aldebaran bulletin*. 2012, č. 42. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_42_pla.php
- [8] ČERNÝ, Pavel. *Plazmová modifikace práškových materiálů*. České Budějovice, 2011. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích.
- [9] G. Isbary, J. Körtzer, A. Mitra, Y.-F. Li, T. Shimizu, J. Schroeder, J. Schlegel, G.E. Morfill, W. Stolz, J.L. Zimmermann, Ex vivo human skin experiments for the evaluation of safety of new cold atmospheric plasma devices, *Clinical Plasma Medicine*, Volume 1, Issue 1, June 2013, Pages 36-44, ISSN 2212-8166, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpme.2012.10.001>.
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212816612000029>)
- [10] Hans-Robert Metelmann, Thi Thom Vu, Hoang Tung Do, Thi Nguyen Binh Le, Thi Ha Anh Hoang, Thi Thu Trang Phi, Tran My Linh Luong, Van Tien Doan, Thi Trang Huyen Nguyen, Thi Hong Minh Nguyen, Thuy Linh Nguyen, Dinh Quyen Le,

Thi Kim Xuan Le, Thomas von Woedtke, René Bussiahn, Klaus-Dieter Weltmann, Roya Khalili, Fred Podmelle, Scar formation of laser skin lesions after cold atmospheric pressure plasma (CAP) treatment: A clinical long term observation, *Clinical Plasma Medicine*, Volume 1, Issue 1, June 2013, Pages 30-35, ISSN 2212-8166, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpme.2012.12.001>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212816612000066>)

[11] J. Lademann, C. Ulrich, A. Patzelt, H. Richter, F. Kluschke, M. Klebes, O. Lademann, A. Kramer, K.D. Weltmann, B. Lange-Asschenfeldt, Risk assessment of the application of tissue-tolerable plasma on human skin, *Clinical Plasma Medicine*, Volume 1, Issue 1, June 2013, Pages 5-10, ISSN 2212-8166, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpme.2013.01.001>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212816613000024>)

[12] BENDER, Claudia, Rutger MATTHES, Eckhard KINDEL, Axel KRAMER, Jürgen LADEMANN, Klaus-Dieter WELTMANN, Werner EISENBEIß a Nils-Olaf HÜBNER. Plasma Process. Polym. 3-4/2010. Plasma Processes and Polymers. 2010-03-22, vol. 7, 3-4, DOI: 10.1002/ppap.201090006. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.201090006>

[13] DAESCHLEIN, Georg, Thomas VON WOEDTKE, Eckhard KINDEL, Ronny BRANDENBURG, Klaus-Dieter WELTMANN a Michael JÜNGER. Antibacterial Activity of an Atmospheric Pressure Plasma Jet Against Relevant Wound Pathogens *in vitro* on a Simulated Wound Environment. *Plasma Processes and Polymers*. 2010-03-22, vol. 7, 3-4, s. 224-230. DOI: 10.1002/ppap.200900059. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.200900059>

[14] Steffen Emmert, Franziska Brehmer, Holger Hänßle, Andreas Helmke, Nina Mertens, Raees Ahmed, Dirk Simon, Dirk Wandke, Wolfgang Maus-Friedrichs, Georg Däschlein, Michael P. Schön, Wolfgang Viöl, Atmospheric pressure plasma in dermatology: Ulcus treatment and much more, *Clinical Plasma Medicine*, Volume 1, Issue 1, June 2013, Pages 24-29, ISSN 2212-8166, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpme.2012.11.002>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212816612000042>)

[15] Jaroslav Julák, Vladimír Scholtz, Decontamination of human skin by low-temperature plasma produced by cometary discharge, *Clinical Plasma Medicine*, Volume 1, Issue 2, December 2013, Pages 31-34, ISSN 2212-8166, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpme.2013.09.002>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212816613000218>)

[16] Y.-F. Li, D. Taylor, J.L. Zimmermann, W. Bunk, R. Monetti, G. Isbary, V. Boxhammer, H.-U. Schmidt, T. Shimizu, H.M. Thomas, G.E. Morfill, In vivo skin treatment using two portable plasma devices: Comparison of a direct and an indirect cold atmospheric plasma treatment, *Clinical Plasma Medicine*, Volume 1, Issue 2, December 2013, Pages 35-39, ISSN 2212-8166, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpme.2013.09.001>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221281661300019X>)

[17] Sadiqali Cheruthazhekatt, Mirko Černák, Pavel Slavíček, Josef Havel, Gas plasmas and plasma modified materials in medicine, *Journal of Applied Biomedicine*, Volume 8, Issue 2, 2010, Pages 55-66, ISSN 1214-021X, <http://dx.doi.org/10.2478/v10136-009-0013-9>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1214021X14600107>)

[18] P.K. Chu, J.Y. Chen, L.P. Wang, N. Huang, Plasma-surface modification of biomaterials, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Volume 36, Issues 5–6, 29 March 2002, Pages 143-206, ISSN 0927-796X, [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00004-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00004-9).

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X02000049>)

[19] Jana Dara Freires de Queiroz, Angélica Maria de Sousa Leal, Maysa Terada, Lucymara Fassarella Agnez-Lima, Isolda Costa, Nadja Cristhina de Souza Pinto, Silvia Regina Batistuzzo de Medeiros, Surface modification by argon plasma treatment improves antioxidant defense ability of CHO-k1 cells on titanium surfaces, *Toxicology in Vitro*, Volume 28, Issue 3, April 2014, Pages 381-387, ISSN 0887-2333, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tiv.2013.11.012>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0887233313003160>)

[20] Studium sterilizace povrchu materiálu pomocí rf plazmatu [online]. Brno, 2007 [cit. 2013-10-30]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/150721/prif_b/Bakalarska_prace.pdf. Bakalářská práce. Masarykova univerzita.

[21] Sterilizace v dohasínajícím plazmatu [online]. Brno, 2009 [cit. 2013-10-30]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/175183/prif_b/MASARYKOVA_UNIVERZITA_V_BRNE.pdf. Bakalářská práce. Masarykova Univerzita.

[22] Využití plazmatu pro sterilizaci [online]. Brno, 2012 [cit. 2013-10-30]. Dostupné z: is.muni.cz/th/270160/prif_m/Dvorakova_diplomova_prace_2012.pdf. Diplomová práce. Masarykova Univerzita.

[23] BIOMEDICAL ENGINEERING – FRONTIERS AND CHALLENGES. Croatia: Intech, 2011. ISBN 978-953-307-309-5.

[24] Využití radiofrekvenčního a nízkofrekvenčního plazmatu pro sterilizaci [online]. Brno, 2010 [cit.2013-10-31]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/151045/prif_m/DiplomovaPrace_Knizatková.pdf. Diplomová práce. Masarykova Univerzita.

[25] Sterile & Materials Processing Department. In: University of Rochester Medical Center [online]. 2014 [cit. 2014-05-23]. Dostupné z: <http://www.urmc.rochester.edu/Sterile/Images/sterrad.jpg>

[26] Nové způsoby sterilizace zdravotnického materiálu s přihlédnutím na plazmovou sterilizaci. [online]. Brno, 2007 [cit.2013-10-31]. Dostupné z: is.muni.cz/th/106314/prif_b/bakalarskaprace_ewtm2.pdf. Bakalářská práce. Masarykova Univerzita.

[27] ROSSI, F., O. KYLIN a M. HASIWA. Mechanisms of Sterilization and Decontamination of Surfaces by Low-Pressure Plasma. *Advanced Plasma Technology* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007-12-12, s. 319 [cit. 2014-06-10]. DOI: 10.1002/9783527622184.ch17. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527622184.ch17>

[28] María Hijosa-Valsero, Ricardo Molina, Hendrik Schikora, Michael Müller, Josep M. Bayona, Removal of priority pollutants from water by means of dielectric barrier discharge atmospheric plasma, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 262, 15 November 2013, Pages 664-673, ISSN 0304-3894, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.022>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413006663>)

[29] Martynas Tichonovas, Edvinas Krugly, Viktoras Racys, Rainer Hippler, Violeta Kauneliene, Inga Stasiulaitiene, Dainius Martuzevicius, Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment, *Chemical Engineering Journal*, Volume 229, 1 August 2013, Pages 9-19, ISSN 1385-8947, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.095>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471300733X>)

[30] Kil-Seong Kim, Churl-Shin Yang, Y.S. Mok, Degradation of veterinary antibiotics by dielectric barrier discharge plasma, *Chemical Engineering Journal*, Volume 219, 1 March 2013, Pages 19-27, ISSN 1385-8947, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.079>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471300017X>)

[31] Yingmei Hu, Yanhong Bai, Xiaojing Li, Jierong Chen, Application of dielectric barrier discharge plasma for degradation and pathways of dimethoate in aqueous solution, Separation and Purification Technology, Volume 120, 13 December 2013, Pages 191-197, ISSN 1383-5866, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.005>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586613005893>)

[32] J. Karuppiah, E. Linga Reddy, P. Manoj Kumar Reddy, B. Ramaraju, R. Karvembu, Ch. Subrahmanyam, Abatement of mixture of volatile organic compounds (VOCs) in a catalytic non-thermal plasma reactor, Journal of Hazardous Materials, Volumes 237–238, 30 October 2012, Pages 283-289, ISSN 0304-3894, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.040>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412008552>)

[33] Stefan Schmid, Cornelia Seiler, Andreas C. Gerecke, Herbert Hächler, Hubert Hilbi, Joachim Frey, Simon Weidmann, Lukas Meier, Christian Berchtold, Renato Zenobi, Studying the fate of non-volatile organic compounds in a commercial plasma air purifier, Journal of Hazardous Materials, Volumes 256–257, 15 July 2013, Pages 76-83, ISSN 0304-3894, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.021>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413002768>)

[34] Jin-Oh Jo, Sang Don Kim, Hyung-Jin Lee, Young Sun Mok, Decomposition of taste-and-odor compounds produced by cyanobacteria algae using atmospheric pressure plasma created inside a porous hydrophobic ceramic tube, Chemical Engineering Journal, Volume 247, 1 July 2014, Pages 291-301, ISSN 1385-8947, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.018>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714002927>)

[35] Rozklad látek a zplynování biomasy v plazmatu generovaném vodou stabilizovaným plazmatronem. Bratislava: Banská Štiavnica, 2008. ISBN 978-80-89384-00-6.

Dostupné z:

www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/39/120/39120686.pdf

[36] S. Preis, D. Klauson, A. Gregor, Potential of electric discharge plasma methods in abatement of volatile organic compounds originating from the food industry, Journal of Environmental Management, Volume 114, 15 January 2013, Pages 125-138, ISSN 0301-4797, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.10.042>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479712005476>)

[37] Vahid Moghimifar, Ahmadreza Raisi, Abdolreza Aroujalian, Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona plasma-assisted coating TiO₂ nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, Volume 461, 1 July 2014, Pages 69-80, ISSN 0376-7388, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.012>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814001185>)

[38] Hamed Taghvaei, Abdolhosien Jahanmiri, Mohammad Reza Rahimpour, Meisam Mohamadzadeh Shirazi, Navid Hooshmand, Hydrogen production through plasma cracking of hydrocarbons: Effect of carrier gas and hydrocarbon type, *Chemical Engineering Journal*, Volume 226, 15 June 2013, Pages 384-392, ISSN 1385-8947, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.035>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713005135>)

[39] ŠVACHOVÁ, Veronika. Plazmochemické modifikace celulózy pro biomedicínské účely. In: *Chempoint* [online]. 2012 [cit. 2014-06-07]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/plazmochemicke-modifikace-celulozy-pro-biomedicinske-ucely>

[40] ŠVACHOVÁ, Veronika. Zvláknování celulózy pomocí elektrospinningu a plazmochemické modifikace celulóзовých nanovláken [online]. 2012 [cit. 2014-07-24]. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Milan Alberti. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/270274/prif_m/.

[41] Česká nanotechnologická firma slibuje revoluci v medicíně. In: *Ihned.cz* [online]. 2013 [cit. 2014-06-24]. Dostupné z: <http://byznys.ihned.cz/c1-59165530-ceska-nanotechnologicka-firma-slibuje-revoluci-v-medicine-otevre-pobocku-v-japonsku>

[42] YOHE, Stefan T., Yolonda L. COLSON a Mark W. GRINSTAFF. Superhydrophobic Materials for Tunable Drug Release: Using Displacement of Air To Control Delivery Rates. DOI: 10.1021/ja211148a.

[43] Polykaprolakton-biodegradabilní polyester. In: *ScienceWeek* [online]. 2013 [cit. 2014-06-24]. Dostupné z: <http://www.scienceweek.cz/polykaprolakton-biodegradabilni-polyester-iid-77884>

[44] Nanomateriály v praxi, výzkum, vývoj a výroba nanovláknenných materiálů. In: *Kertak nanotechnology* [online]. 2012 [cit. 2014-06-24]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/studenti/seminar_doktorandu/seminare_2011-2012/buk_2012.pdf

[45] Roya Dastjerdi, Majid Montazer, A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties,

Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Volume 79, Issue 1, 1 August 2010, Pages 5-18, ISSN 0927-7765, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.03.029>.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776510001773>)

[46] ŠRAM, Vlastimil. Funkční tenké vrstvy pro aplikace využívající pokročilé oxidační procesy. České Budějovice, 2013. Diplomová práce. Jihočeská universita v Českých Budějovicích.

[47] Yutaka Tokiwa; Buenaventurada P. Calabia; Charles U. Ugwu; Seiichi Aiba (September 2009). "Biodegradability of Plastics". *International Journal of Molecular Science* 9: 3722–3742.