

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Vesna V. Kovačević

**DIJAGNOSTIKA I PRIMENE  
DIELEKTRIČNOG BARIJERNOG  
PRAŽNjENJA U KONTAKTU SA VODOM**

doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Vesna V. Kovačević

**DIAGNOSTICS AND APPLICATIONS OF  
DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE IN  
CONTACT WITH WATER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

**Mentor:**

dr Milorad Kuraica, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu – Fizički fakultet

**Članovi komisije:**

dr Bratislav Obradović, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu – Fizički fakultet

dr Goran Roglić, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet

*Ova doktortorska disertacija je urađena u Laboratoriji za fiziku i tehnologiju plazme na Fizičkom fakultetu u Beogradu pod rukovodstvom prof. dr Milorada Kuraice. Deo eksperimentalnih istraživanja urađen je u saradnji sa Lajbnicovim institutom u Grajfsvaldu, Hemijskim fakultetom u Beogradu i Laboratorijom za fiziku plazme u Politehničkoj školi u Parizu. Posebnu zahvalnost dugujem mentoru profesoru Kuraici na pozivu da nakon diplomiranja budem deo njegove grupe i na ukazanom poverenju. Zahvaljujući njegovoj pomoći i podršci istraživanje niskotemperaturnih pražnjenja na atmosferskom pritisku danas predstavlja moj profesionalni put. Njegove eksperimentalne veštine, znanje i stručnost, kao i brojni saveti i sugestije su umnogome doprineli kvalitetu ove teze.*

*Na nesebičnoj pomoći i podršci u svim fazama istraživanja i profesionalnog razvoja neizmerno sam zahvalan kolegi dr Goranu Sretenoviću. Naročitu zahvalnost dugujem mu za veliki doprinos i angažovanje u istraživanju helijumovog plazmenog mlaza u kontaktu sa tečnom metom, diskusiji rezultata i pisanju radova. Kolegi Ivanu Krstiću hvala na bezrezervnoj pomoći i podršci u svakodnevnom radu. Uz Gorana i Ivana svaki posao postaje druženje i zadovoljstvo. Prof. dr Bratislavu Obradoviću zahvaljujem se na podršci i pomoći, svakodnevnim savetima i diskusijama i usmeravanju tokom istraživanja. Hvala Bori Trboviću za konstrukciju izvora napajanja koji su korišćeni tokom izrade ove teze, prerano nas je napustio ali je ostavio neizbrisiv trag u našoj laboratoriji. Želim da se zahvalim svim kolegama iz grupe za svakodnevnu saradnju, podršku i prijateljsku atmosferu.*

*Dr Ulrihu Kogelšacu (Ulrich Kogelschatz, ABB, Baden Switzerland) koji nas je prerano napustio neizmerno sam zahvalna na podršci, pomoći i prijateljskim savetima koje je pružio kolegi Sretenoviću i meni na našem profesionalnom putu.*

*Kolegama sa Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu prof. dr Goranu Rogliču, dr Biljani Dojčinović, dr Milici Jović i dr Marijani Marković zahvaljujem se za hemijske analize i izvanrednu dugogodišnju saradnju. Prof. dr Roniju Brandenburg (Ronny Brandenburg), prof. dr Tomasu fon Vodkeu (Thomas von Woedtke), Marajke Hanš (Mareike Hänsch) kao i ostalim kolegama zahvaljujem se za podršku i izuzetnu saradnju tokom istraživačkog rada u Lajbnicovom institutu u Grajfsvaldu. Dr Olivijeju Gajteli (Olivier Guaitella, LPP, Paris), Dr Ani Soboti (TUE, Eindhoven) i Elmaru Slikboeru (Elmar Slikboer, LPP, Paris) zahvaljujem se na izuzetnoj saradnji tokom zajedničkih istraživanja plazmenih malzeva u Beogradu i Parizu.*

*Mojim dragim Ćosićima, Erićima, Kovačevićima, Capićima i Nani hvala za svu podršku, dobrotu i plemenitost.*

*Najveću zahvalnost dugujem mojoj porodici, roditeljima i sestri, na bezuslovnoj ljubavi, poverenju, podršci i razumevanju u svim životnim trenucima. Privilegija je biti vaša ćerka i sestra.*

*Mom Goranu sam zahvalna za bezuslovnu ljubav, dobrotu i podršku još od studentskih dana. Hvala ti što si uvek uz mene.*

Vesna

# DIJAGNOSTIKA I PRIMENE DIELEKTRIČNOG BARIJERNOG PRAŽNJENJA U KONTAKTU SA VODOM

**Rezime:** Ova doktorska disertacija posvećena je istraživanju dielektričnog barijernog pražnjenja u kontaktu sa vodom i njegovim primenama.

U dielektričnom barijernom pražnjenju (DBP) sa padajućim vodenim filmom ispitana je interakcija plazme i tečnosti sa karakterizacijom fizičkih i hemijskih osobina gasne i tečne faze. Osnovni doprinos ovog istraživanja je unapređenje razumevanja hemijskih procesa koje neravnotežna plazma na atmosferskom pritisku indukuje u tečnostima. Plazma u DBP reaktoru ispitivana je uz pomoć emisije spektroskopije i električnih merenja. Ispitano je formiranje hidroksil radikala ( $\cdot\text{OH}$ ) i dugoživećih hemijskih vrsta ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{NO}_2^-$ ) u vodi i dimetil sulfoksidu koji su izloženi delovanju neravnotežne plazme u DBP reaktoru sa vodenim filmom u zavisnosti od gasne atmosfere (vazduh, azot, kiseonik, argon i helijum). U fokusu ovog istraživanja bilo je formiranje hidroksil radikala i mogući uticaj njegovog zahvatanja hemijskom sondom (dimetil sulfoksid) na formiranje dugoživećih vrsta. Utvrđeno je da reakcija rekombinacije hidroksil radikala suštinski određuje formiranje vodonik-peroksida u pražnjenjima u vazduhu, azotu i argonu.

Za prostorno- vremensko istraživanje interakcije plazme sa vodom korišćen je helijumov plazmeni mlaz u kontaktu sa vodom. Snimci razvoja pražnjenja dobijeni iCCD kamerom otkrivaju da interakcija pražnjenja sa tečnom metom može biti produžena nekoliko puta u zavisnosti od radnih parametara. Merene su raspodele emisije nekoliko ekscitovanih hemijskih vrsta da bi se identifikovao glavni mehanizam ekscitacije. Korišćenjem metoda Štarkove polarizacije spektroskopije, izmerena je raspodela jačine električnog polja u plazmenom mlazu koji interaguje sa tečnom metom. Ova merenja podržana su Šlirenovom vizuelizacijom plazmenog mlaza i vodene mete. Pokazano je da neznatne promene neelektričnih parametara, kao što je udaljenost mete i brzina protoka gasa, mogu u potpunosti da promene prirodu pražnjenja. Merene vrednosti električnog polja su u opsegu 8-30 kV/cm, i zavise samo od protoka gasa i rastojanja mete, i saglasne su sa rezultatima modelovanja. Šlirenovom vizuelizacijom demonstrirana je interakcija između protoka gasa i same plazme. Poseban doprinos ove studije je dokumentovan uticaj plazmenog mlaza na mešanje tečnosti.

U okviru istraživanja primena DBP sa vodenim filmom ispitano je uklanjanje isparljivih ugljovodonika u gasnoj fazi. Demonstrirana je degradacija undekana i toluena sa smanjenom emisijom nusproizvoda kao i konverzija nerastvorljivih jedinjenja u rastvorljiva. Ispitana je inaktivacija različitih vrsta mikroorganizama u tečnostima. Pri uklanjanju zagađujućih supstanci u tečnoj fazi ispitan je uticaj različitih homogenih katalizatora i njihove doze na proces degradacije herbicida mezotriona, farmaceutskog jedinjenja ibuprofena i nikotina u DBP sa vodenim filmom i pokazana je visoka (do 99 %) efikasnost degradacije.

**Ključne reči:** dielektrično barijerno pražnjenje sa padajućim vodenim filmom, interakcija plazme i tečnosti, emisiona spektroskopija, hemijski procesi u plazmi, plazmeni mlaz u helijumu, jačina električnog polja, Štarkova polarizaciona spektroskopija, Šlirenova vizuelizacija, degradacija štetnih jedinjenja primenom plazme

**Naučna oblast:** Fizika

**Uža naučna oblast:** Fizika jonizovanih gasova i plazme

**UDK:** 533.9 (043)

# DIAGNOSTICS AND APPLICATIONS OF DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE IN CONTACT WITH WATER

**Abstract:** The subject of the presented thesis is the study of dielectric barrier discharge in contact with water and its applications.

In water falling film dielectric barrier discharge (DBD) plasma- liquid interaction has been studied, with characterization of physical and chemical properties of the gas phase and the liquid phase. The main contribution of this research is improvement of understanding of chemical processes induced in liquids by nonthermal atmospheric/pressure plasmas. Plasma in DBD reactor has been studied by optical emission spectroscopy and electrical measurements. The formation of hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) and long-living chemical species ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NO}_2^-$ ) generated in water and in dimethyl sulfoxide in water falling film DBD in dependence on the gas atmosphere (air, nitrogen, oxygen, argon and helium) was studied. The focus of this study was the formation of hydroxyl radical and the influence of  $\cdot\text{OH}$  scavenging by dimethyl sulfoxide on the formation of long-living species. It was found that formation of hydrogen peroxide in air, nitrogen and argon discharges is determined by recombination reaction of hydroxyl radicals.

For spatio-temporally resolved study of plasma-liquid interaction helium plasma jet with liquid target was used. ICCD recordings of the discharge development revealed that discharge interaction with the target can be elongated several times, depending on the operating parameters. Distributions of the emissions of several excited chemical species are measured in order to identify the main excitation mechanisms. Utilizing the method of Stark polarization spectroscopy, the electric field strength distribution measurements in helium plasma jet interacting with a liquid target are also obtained. Measurements are supported by simultaneous Schlieren imaging of both the effluent of plasma jet and water target. It was shown that the slight change of the non-electrical parameters, such as target distance and the gas flow rate can completely change the nature of the discharge. Measured electric field values are in range of 8-30 kV/cm, and depend only on the gas flow and the target distance, and they are in reasonable agreement with the modeling outcomes. Schlieren imaging demonstrated strong interaction between the gas flow and the plasma itself. Special outcome of this article is documented influence of the plasma jet discharge on the mixing of the liquid.

As part of the research on the applications of water falling film DBD, the removal of volatile hydrocarbons in the gas phase was investigated. Degradation of undecane and toluene with reduced emission of by-products as well as conversion of insoluble compounds to soluble was demonstrated. Inactivation of different types of microorganisms in liquids was investigated. The influence of various homogeneous catalysts and their dosage on the degradation process of the mesotrione herbicide, the pharmaceutical compound ibuprofen and nicotine in water falling film DBD was examined and high degradation efficiency (up to 99%) was demonstrated.

**Key words:** Water falling film DBD, plasma-liquid interaction, hydroxyl radical, emission spectroscopy, plasma chemistry, helium plasma jet, electric field strength, Stark polarization spectroscopy, Schlieren imaging, pollutant degradation in plasma

**Scientific field:** Physics

**Research area:** Physics of ionized gases and plasma

**UDK:** 533.9 (043)

*Posvećeno mojim roditeljima,  
Goci i Vojislavu  
i sestri Biljani*

## Sadržaj

Uvod .....	1
1 Osnovni pojmovi .....	5
1.1 Plazma i električna gasna pražnjenja .....	5
1.2 Neravnotežna, niskotemperaturna električna gasna pražnjenja na atmosferskom pritisku .....	8
1.3 Mehanizmi električnog proboja u gasu .....	11
1.3.1 Taunzendov mehanizam električnog proboja u gasovima .....	11
1.3.2 Strimerski mehanizam električnog proboja u gasovima .....	16
1.4 Dielektrično barijerno pražnjenje .....	20
1.4.1 Filamentarno dielektrično barijerno pražnjenje .....	24
1.4.2 Difuzno dielektrično barijerno pražnjenje .....	33
1.5 Plazmeni mlazevi .....	38
1.6 Neravnotežna plazma u kontaktu sa tečnostima i u tečnostima .....	49
2 Dijagnostika dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom .....	57
2.1 Uvod .....	57
2.2 Eksperiment i metode merenja .....	60
2.2.1 Konstrukcija DBP sa padajućim vodenim filmom i dijagnostika plazme .....	60
2.2.2 Hemijska analiza .....	62
2.3 Rezultati eksperimenta i diskusija .....	64
2.3.1 Električna merenja .....	64
2.3.2 Pregled emisionih spektara .....	67
2.3.3 Hemijski procesi u tečnosti indukovani plazmom .....	72
2.4 Zaključak .....	93
3 Interakcija plazmenog mlaza i vode .....	95
3.1 Uvod .....	95
3.2 Eksperiment i metode merenja .....	97
3.3 Rezultati i diskusija .....	101
3.3.1 Vremenski razložen razvoj plazme u plazmenom mlazu na atmosferskom pritisku i uticaj tečne mete .....	101
3.3.2 Prostorna raspodela emisije nekih ekscitovanih vrsta .....	106
3.3.3 Merenja jačine električnog polja .....	110
3.3.4 Šlirenova vizuelizacija .....	115
3.4 Zaključak .....	122



4	Primene DBP sa padajućim vodenim filmom .....	123
4.1	Degradacija isparljivih organskih jedinjenja .....	124
4.1.1	Eksperiment i metode .....	125
4.1.2	Rezultati i diskusija .....	129
4.2	Inaktivacija mikroorganizama u vodenom rastvoru .....	140
4.2.1	Eksperiment i metode .....	142
4.2.2	Rezultati i diskusija .....	144
4.3	Degradacija štetnih supstanci u vodenim rastvorima.....	150
4.3.1	Uticaj različitih katalizatora na degradaciju mezotriona u DBP sa padajućim vodenim filmom.....	151
4.3.2	Degradacija ibuprofena primenom DBP sa padajućim vodenim filmom i Fentonskih reakcija.....	152
4.3.3	Degradacija nikotina u vodenim rastvorima primenom DBP sa padajućim vodenim filmom: direktan i indirektan tretman.....	154
	Zaključak .....	157
	Literatura .....	160
	Biografija i bibliografija .....	189

## Uvod

Ova doktorska disertacija ima za temu istraživanje dielektričnog barijernog pražnjenja u kontaktu sa vodom i njegove primene. Ona predstavlja nastavak istraživanja koja su započeta pre desetak godina u Laboratoriji za fiziku i tehnologiju plazme na Fizičkom fakultetu, a čija je okosnica originalna konstrukcija dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom. Pored ove konfiguracije ispitivana je i interakcija helijumovog plazmenog mlaza sa vodom, koji je takođe tip dielektričnog barijernog pražnjenja.

Tokom poslednje dve decenije niskotemperaturne neravnotežne plazme na atmosferskom pritisku u kontaktu sa tečnostima i u tečnostima privukle su veliku pažnju u naučnoj zajednici pre svega zbog sve značajnijih primena u zaštiti životne sredine i u medicini, o čemu svedoči veliki porast broja publikovanih radova na ovu temu u poslednjih desetak godina. Pražnjenja u i u kontaktu sa tečnostima pružaju nove naučne izazove i nove tehnološke mogućnosti. Ključno pitanje neravnotežnih pražnjenja je njihova kontrola i stabilizacija. Ovo je naročito slučaj kod pražnjenja u vodi ili u kontaktu sa vodom, jer su pražnjenja u tečnosti složenija od pražnjenja generisanih samo u gasnoj fazi. Karakteriše ih izrazito neravnotežno stanje i uglavnom su generisana i u gasnoj i u tečnoj fazi. Pored toga, kako tečnost u većini slučajeva ima ulogu jedne od elektroda, dolazi do deformacije i isparavanja elektroda. Ovo dodaje značajnu kompleksnost u poređenju sa relativno inertnim metalnim elektrodama u samo gasnoj fazi neravnotežnih plazmi, što puno razumevanje fizike i hemije plazme i dalje u velikoj meri čini nedostižnim. Glavni razlog zašto je ova vrsta pražnjenja intenzivno proučavana u poslednje dve decenije je istovremeno generisanje intenzivnog UV zračenja, udarnih talasa i izuzetna hemijska aktivnost tečnosti u kontaktu sa plazmom. Danas je već poznato da električna pražnjenja u tečnostima i u gasnoj fazi iznad tečnosti generišu različite reaktivne kiseonične vrste i reaktivne azotne vrste čestica kao što su radikali, joni i ekscitovani atomi i molekuli, što čini ova pražnjenja posebno pogodnim za dekontaminaciju, sterilizaciju i prečišćavanje. Uopšteno gledano, tretman vodenih rastvora plazmom dovodi do formiranja reaktivnih hemijskih vrsta koje zavise od konfiguracije elektroda, primenjenih radnih parametara kao i hemijskog sastava gasne i

tečne faze. Ovo omogućava konfigurisanje najpovoljnijih uslova za svaki izučavani proces u smislu energetske efikasnosti i konačnog ishoda procesa. Međutim, potpuno razumevanje procesa dekontaminacije (tečnosti i/ili gasa) i manipulacije bioloških procesa pomoću plazme zahteva veliko znanje o promenama koje u tečnoj fazi indukuje plazma kao i multidisciplinarni pristup ovoj istraživačkoj oblasti koji pored poznavanja fizike plazme zahteva i znanja iz oblasti hemije, biologije i medicine u najširem smislu. Stoga je za dijagnostiku dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom i helijumovog plazmenog mlaza u kontaktu sa tečnom metom primenjeno više dijagnostičkih metoda koje uključuju analizu gasne i tečne faze. Za dijagnostiku plazme kao osnovne metode ispitivanja korišćene su napredne metode optičke emisione spektroskopije. Spektroskopska merenja kao i merenja električnih parametara urađena su u celosti na Fizičkom fakultetu u Laboratoriji za fiziku i tehnologiju plazme i predstavljaju težište ove disertacije. Takođe, u Laboratoriji za fiziku i tehnologiju plazme napravljene su originalne konstrukcije korišćenih izvora plazme kao i izvori napajanja. U saradnji sa prof. Ronijem Brandenburgom (Ronny Brandenburg, (INP, Greifswald)) urađen je deo istraživanja vezan za degradaciju isparljivih organskih jedinjenja u gasnoj fazi DBP sa vodenim filmom i karakterizacija gasne faze FTIR spektroskopijom. Ispitivanje inaktivacije mikroorganizama u DBP sa vodenim filmom urađeno je u saradnji sa Mikrobiloškom laboratorijom i Odsekom za plazma medicinu Lajbnicovog instituta u Grajfsvaldu u grupi profesora Tomasa fon Vodkea (Thomas von Woedtke, (INP, Greifswald)). Merenje koncentracije aktivnih hemijskih vrsta i primena savremenih dijagnostičkih metoda (HPLC-DAD, HPLC-Orbitrap-MS) za praćenje procesa degradacije zagađujućih jedinjenja u rastvorima urađeno je na Hemijskom fakultetu u Beogradu u saradnji sa grupom prof. Roglića. Šlirenova vizuelizacija urađena je u saradnji sa grupom dr Olivijea Gajtele u Laboratoriji za fiziku plazme u Politehničkoj školi u Parizu (dr Olivier Guaitella, Laboratoire de Physique des Plasmas, Ecole Polytechnique in Palaiseau, Paris).

Doktorska disertacija podeljena je na četiri glave i zaključak.

Prva glava predstavlja uvodni deo ove disertacije u kojoj su obrađeni osnovni pojmovi električnih gasnih pražnjenja neophodni za razumevanje rezultata merenja u dielektričnom barijernom pražnjenju sa vodenim filmom i helijumovom plazmenom mlazu u kontaktu sa vodenom metom. Posebno poglavlje posvećeno je neravnotežnim,

niskotemperaturnim pražnjenjima na atmosferskom pritisku. Obrađeni su i mehanizmi električnog proboja u gasu, Taunzendov proboj i strimerski proboj. Najveći deo prve glave posvećen je dielektričnom barijernom pražnjenju, koje je centralna tema ove disertacije. Date su najčešće konstrukcije i primene, kao i osnovne karakteristike filamentarnog i difuznog moda dielektričnog barijernog pražnjenja. Kao poseban tip pražnjenja obrađeni su plazmeni mlazevi i njihove osnovne karakteristike. Radi razumevanja motivacije za izučavanje električnih gasnih pražnjenja u kontaktu sa vodom i opisivanja njihovih osnovnih karakteristika posebno poglavlje je posvećeno neravnotežnoj plazmi u kontaktu sa tečnostima i u tečnostima.

U drugoj glavi predstavljena je dijagnostika dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom. Opisana je konstrukcija reaktora, postavka električnih i spektroskopskih merenja a dat je i opis hemijskih metoda za analizu tretirane tečnosti. Drugo poglavlje posvećeno je rezultatima eksperimenata i diskusiji. Prikazani su rezultati električnih merenja, emisioni spektri i rezultati merenja koncentracija određenih hemijskih vrsta nastalih u tečnosti u kontaktu sa plazmom. Diskutovan je uticaj parametara pražnjenja i prisustva vodenog filma na električne osobine pražnjenja i emisione spektre. Posebno su diskutovani hemijski procesi u tečnosti indukovani plazmom, interakcija plazme i tečnosti kao i uticaj procesa u gasnoj fazi na formiranje reaktivnih vrsta u tečnoj fazi. Dati su i najvažniji zaključci.

Treća glava posvećena je interakciji plazmenog mlaza i vode. U uvodnom delu opisana je motivacija za istraživanje interakcije plazmenog mlaza i tečne mete. U poglavlju eksperiment i metode merenja opisana je konstrukcija plazmenog mlaza, postavka eksperimenta za Štarkovu polarizacionu spektroskopiju i snimanje emisionih spektara, postavka eksperimenta za Šlirenovu vizuelizaciju i dat je opis metoda merenja. Rezultati i diskusija dati su u trećem poglavlju. Prikazan je vremenski razložen razvoj plazme u helijumovom plazmenom mlazu na atmosferskom pritisku i uticaj tečne mete. Zatim je data prostorna raspodela emisije nekih ekscitovanih vrsta. Prostorna raspodela jačine električnog polja u plazmenom mlazu u kontaktu sa tečnom metom, pri različitim parametrima pražnjenja, takođe je predstavljena u ovoj glavi. Prikazani su i rezultati Šlireнове vizuelizacije koji demonstriraju interakciju između protoka gasa i same plazme. Poseban doprinos ove studije je dokumentovan uticaj plazmenog mlaza na mešanje tečnosti.

Četvrta glava posvećena je primenama dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom. Dato je nekoliko primera primene koji obuhvataju degradaciju isparljivih organskih jedinjenja u gasnoj fazi, inaktivaciju mikroorganizama u vodenom rastvoru i ispitivanje degradacije mezotriona, ibuprofena i nikotina u vodenim rastvorima u dielektričnom barijernom pražnjenju sa padajućim vodenim filmom. Svi procesi degradacije i inaktivacije pokazali su visoku efikasnost, dok je u procesima degradacije štetnih jedinjenja u vodenim rastvorima pokazano da su nusproizvodi netoksočni.

Na kraju, vredi istaći da su skoro svi rezultati koji su objavljeni u ovoj disertaciji prošli međunarodnu verifikaciju tako što su objavljeni u međunarodnim časopisima i predstavljeni na više međunarodnih konferencija.

## 1 Osnovni pojmovi

### 1.1 Plazma i električna gasna pražnjenja

Gasovi pod normalnim uslovima ne provode električnu struju jer sadrže veoma mali broj naelektrisanih čestica. Ukoliko je gas izložen jonizujućem zračenju (kao što je ultraljubičasto zračenje Sunca, kosmičko ili radioaktivno zračenje) dolazi do stvaranja velikog broja naelektrisanih čestica i gas se ponaša kao provodnik. Do stvaranja naelektrisanih čestica dolazi i pod uticajem spoljašnjeg električnog polja u jonizacionim procesima u samom gasu. Kada se takav gas nađe u električnom polju kroz njega će teći električna struja [1]. Termin „električno pražnjenje“ ili „pražnjenje“ kroz gas uveden je još u početku proučavanja procesa u jonizovanim gasovima i odnosi se na bilo koji protok električne struje kroz jonizovani gas i na bilo koji proces jonizacije gasa primenjenim električnim poljem [1,2]. Plazma je četvrto stanje materije i može se definisati kao (delimično) jonizovan gas koji se sastoji od elektrona, jona i neutralnih čestica. Makroskopski gledano, plazma je elektroneutralna i njena osnovna karakteristika je nulto makroskopsko polje. U ekstremnim slučajevima, kao što su fuzioni reaktori, plazma može biti i potpuno jonizovana. Čoveku najpoznatiji izvor plazme u prirodi je Sunce. Pošto plazma nije stabilno stanje pri normalnim uslovima, u laboratorijskim uslovima energija za održavanje plazme, odnosno jonizaciju gasa, obezbeđuje se primenom visokog napona na elektrode između kojih se nalazi gas. Može se reći da su električna gasna pražnjenja širi pojam od plazme, jer se u stanju plazme najčešće nalazi samo deo pražnjenja kao što je u slučaju tinjavog pražnjenja pozitivan stub. Međutim, danas se u literaturi često koristi termin *plazma* umesto šireg pojma *električnih gasnih pražnjenja*.

Električna pražnjenja u gasovima poznata su ljudima kao fenomen još od davnina (npr. munja, polarna svetlost). Međutim, istraživanje fundamentalnih procesa u električnim gasnim pražnjenjima i njihovih primena počelo je u 19. veku sa dostupnošću električne energije a kasnije i vakuumskih sistema. Već na početku je uočeno da osobine pražnjenja kroz gas jako zavise od parametara kao što je primenjeni napon na elektrodama, udaljenost između elektroda i materijal od koga su izrađene,

pritisak i sastav gasa. Upravo tada se došlo do značajnih rezultata u fundamentalnim istraživanjima, koji su još uvek osnova današnjeg razumevanja gasnih pražnjenja [3]:

i) Taunsend (Townsend) je formulisao jonizacioni koeficijent  $\alpha$  za pražnjenja sa niskim strujama na sniženom pritisku, (1910.)

ii) Rogovski (Rogowski) je izučavajući proboj u gasovima na atmosferskom pritisku otkrio da je pražnjenje filamentarno po svojoj prirodi i da je vreme proboja mnogo kraće nego što se očekivalo iz Taunsendove teorije, (1928.).

Potom je usledilo ispitivanje varničnog proboja i postavljanje teorije strimera (*eng.* streamer). Strimerska pražnjenja su četrdesetih godina prošlog veka opisali Loub (Loeb), Mik (Meek) i Reter (Raether) [4–8].

Izvori plazme koji se koriste u različitim oblastima često nemaju mnogo sličnosti jer plazma zaista ima izuzetnu osobinu da egzistira u širokom spektru formi i njene osobine mogu se kontrolisati i prilagoditi potrebama primene. Upravo zahvaljujući primeni plazme ostvaren je veliki napredak u elektronskoj industriji proizvodnjom mikročipova koji su danas neizostavni deo računara, mobilnih telefona, robota i druge savremene elektronske opreme. Električna gasna pražnjenja na atmosferskom pritisku imaju veliki značaj za tehnološki razvoj i brojne industrijske primene kao što su fluorescentne sijalice, televizijski ekrani, lučno zavarivanje, površinski tretman materijala, depozicija organskih i neorganskih filmova, uništavanje otpada i ozonizatori.

Najčešća je klasifikacija plazme prema temperaturi na visokotemperaturnu plazmu ( $T_e \approx T_{\text{jon}} \approx T \geq 10^7$  K, kao što je fuziona plazma) i niskotemperaturnu plazmu. Druga važna karakteristika plazme je termodinamička ravnoteža. Plazma se nalazi u termodinamičkoj ravnoteži ukoliko se može potpuno opisati pomoću makroskopskih parametara kao što su temperatura, pritisak i koncentracija različitih čestica [9]. U tom slučaju važe četiri zakona koja opisuju stanje materije unutar plazme i zračenje plazme. Maksvelov (Maxwell) zakon opisuje funkciju raspodele čestica po brzinama. Bolcmanov (Boltzmann) zakon daje naseljenost pobuđenih nivoa. Sahin (Saha) zakon određuje stepen jonizacije različitih čestica u plazmi, dok Plankov (Planck) zakon zračenja određuje spektralnu raspodelu zračenja. Uslovi termodinamičke ravnoteže mogu se ostvariti samo u zvezdama gde se mogu naći velike oblasti zapremine sa istom temperaturom. U laboratorijskim uslovima, plazme su malih geometrijskih dimenzija i

veliki deo emitovanog zračenja napušta plazmu i ne biva reapsorbovan (tzv. optički tanke plazme). Tada je narušena ravnoteža između zračenja i materije i ne važi Plankov zakon. Usled toga, osnovni energijski nivo je popunjen a viši energijski nivoi su slabo popunjeni i naseljenost pobuđenih stanja više nije određena Bolcmanovim zakonom. Međutim kada je koncentracija elektrona dovoljno visoka pa su elektronski sudari u potpunosti odgovorni za sve ekscitacione i deekscitacione procese, jonizacije i rekombinacije, važe uslovi lokalne termodinamičke ravnoteže. Koncept lokalne termodinamičke ravnoteže omogućava da se stanje materije u plazmi odredi korišćenjem Bolcmanovog i Sahinog zakona, dok je Plankov zakon zamenjen Kirhofovim (Kirchoff) zakonom [9]. Kaže se da je plazma ravnotežna ako je blizu stanja lokalne termodinamičke ravnoteže. Primer niskotemperaturne ravnotežne plazme je lučno pražnjenje na atmosferskom pritisku, odnosno deo pražnjenja koji se naziva pozitivan stub ( $T_e \approx T_{jon} \approx T \leq 2 \cdot 10^4$  K). U ovom termodinamičkom stanju koncentracije svih čestica zavise samo od temperature [10]. Drugi tip niskotemperaturne plazme je neravnotežna plazma kao što je tinjavo pražnjenje na niskom pritisku ( $T_{jon} \approx T \leq 300$  K,  $T_{jon} \ll T_e \leq 10^5$  K).

Niskotemperaturna neravnotežna pražnjenja karakterišu se visokom elektronskom temperaturom  $T_e$  tipično u opsegu 1-10 eV, dok je temperatura gasa  $T_g$  koja karakteriše teške čestice ( atome, molekule i jone) znatno niža i bliska temperaturi okoline ( $T_g \ll T_e$ ). Takva neravnotežna plazma može biti proizvedena u različitim tipovima tinjavog pražnjenja na sniženom pritisku i radiofrekventnim pražnjenjima kao i u korona pražnjenju, barijernom pražnjenju i plazmenim mlazevima na atmosferskom pritisku [10]. U niskotemperaturnoj neravnotežnoj plazmi energetski elektroni u sudarima sa okolnim česticama dovode do niza hemijskih reakcija i veoma kompleksne plazma hemije u kojoj se proizvode različite reaktivne vrste. Široka primena ovog tipa plazme upravo proizilazi iz energetski efikasne proizvodnje potrebnih hemijskih vrsta jer se energija izvora napajanja troši na ubrzavanje elektrona, dok gasna temperatura ostaje niska. U nekim situacijama, kao što su ozonizatori, ne postoji alternativa za primenu plazme jer neke hemijske vrste imaju kratko vreme života i mogu biti primenjene za tretman samo u pražnjenju u kome su generisane ili u neposrednoj blizini.



## 1.2 Neravnotežna, niskotemperaturna električna gasna pražnjenja na atmosferskom pritisku

Nisko-temperaturna neravnotežna plazma (NTP, *eng.* nonthermal plasma) karakteriše se elektronima koji nisu u termodinamičkoj ravnoteži sa ostalim česticama u gasu. Elektronska temperatura je mnogo viša od temperature teških čestica ili gasne temperature. Takve plazme su dobar izvor aktivnih hemijskih vrsta koje proizvode u sudarima okolnih čestica u gasu sa elektronima visoke efektivne energije. Niska temperatura gasa čini ovakve izvore plazme posebno pogodnim za tretman površina koje su osetljive na toplotu kao što su polimeri ili biološki materijali. Neravnotežne plazme su dobar izvor visoko reaktivnih oksidacionih i redukcionih čestica. Korišćenjem ovih reaktivnih vrsta može se usmeriti električna energija za modifikaciju hemijskih reakcija u gasu pomoću energetske elektrona umesto upotrebe energije za zagrevanje gasa. Primena neravnotežne niskotemperaturne plazme uključuje sintezu temperaturno nestabilnih jedinjenja kao što je ozon i generisanje kratkoživećih slobodnih radikala za kontrolu zagađenja. Takođe, površinska modifikacija polimernih folija, depozicija tankih filmova i plazma ecovanje u elektronskoj industriji samo su neke od primena. Kod izvora pražnjenja na atmosferskom pritisku nije potrebno korišćenje skupe vakuumske opreme što je dodatno uticalo na razvoj ove oblasti.

U plazmama na sniženom pritisku niža je i koncentracija čestica u gasu, mali je broj sudara elektrona i teških čestica, stoga i neravnotežno stanje se relativno lako održava. Na atmosferskom pritisku veća je koncentracija čestica u gasu i dolazi do većeg broja sudara što dalje vodi do indukovanja hemijskih reakcija u plazmi i zagrevanja teških čestica gasa. Energija koja je potrebna za održavanje plazme velikim delom odlazi na zagrevanje gasa i smanjuje se razlika u temperaturama elektrona i teških čestica [11,12]. Sa povećanjem pritiska plazma postaje nestabilna, pa tinjavo pražnjenje prelazi u lučno a strimersko postaje varnica. Stoga je mnogo teže održavati neravnotežnu plazmu na atmosferskom pritisku nego na sniženom pritisku. Visoka gasna temperatura kao što je u slučaju ravnotežne plazme lučnog pražnjenja nepovoljna je za većinu primena koje zahtevaju da temperatura gasa bude bliska sobnoj temperaturi. Za postizanje stabilne NTP na atmosferskom pritisku i kontrolisanje gasne temperature koriste se dva metoda, suštinski različita po svojoj tehničkoj realizaciji [13]:

1. Ograničavanjem vremena prolaska radnog gasa kroz zonu pražnjenja i
2. Hlađenjem (toplotnom difuzijom) pomoću hlađenih elektroda ili hlađenjem komore električnog gasnog pražnjenja.

U prvom slučaju temperatura gasa  $T_g$  raste duž pravca proticanja gasa od neke početne vrednosti na ulazu u oblast pražnjenja dostižući maksimalnu vrednost na izlazu iz zone pražnjenja. Tada je maksimalna vrednost gasne temperature srazmerna srednjoj vrednosti redukovane gustine energije deponovane u gasu,  $PV/Q$ , gde je  $P$  srednja vrednost gustine snage pražnjenja,  $V$  je zapremina pražnjenja i  $Q$  je protok gasa. U drugom slučaju  $T_g$  razvija profil sa maksimumom u centru plazme i maksimum je srazmeran srednjoj vrednosti gustine snage pražnjenja  $P$ . Hlađenje difuzijom može obezbediti efikasno hlađenje gasa u slučaju kada je međuelektrodno rastojanje širine nekoliko milimetara, dok u slučaju helijuma širina može biti i do nekoliko centimetara. Sporo hlađenje gasa nužno ograničava gustinu snage električnog pražnjenja zbog zahteva da gasna temperatura ostane niska.

Efektivna elektronska temperatura zavisi od redukovanog električnog polja  $E/N$  i sastava radnog gasa, gde je  $E$  jačina električnog polja i  $N$  je koncentracija gasa. U atomskim gasovima brzina disipacije energije je mnogo niža u odnosu na molekulske gasove, usled toga u plemenitim gasovima visoka elektronska temperatura dostiže se pri nižim vrednostima  $E/N$  u poređenju sa molekulskim gasovima kod kojih postoji veći broj mogućnosti za gubitak energije i brži transfer energije između elektrona i teških čestica gasa. U samostalnim pražnjenjima redukovano električno polje uspostavlja se tako da za datu gustinu struje obezbeđuje ravnotežu između procesa jonizacije i nestajanja naelektrisanih čestica, a tada je i elektronska temperatura dovoljno visoka da zadovoljava proizvodnju reaktivnih hemijskih vrsta [10,11,13].

Jedan od načina za unapređenje energetske efikasnosti održavanja plazme je primena izvora napajanja visoke frekvencije naizmeničnog napona (AC) umesto izvora napajanja sa jednosmernim (DC) naponom. Često se kao parametar za poređenje i klasifikaciju električnih gasnih pražnjenja koristi frekvencija  $f$  napona primenjenog na elektrode, pa razlikujemo pražnjenja sa: (i) DC napajanjem, (ii) AC napajanjem, sa uobičajenim frekvencijama do 100 kHz, (iii) radiofrekventnim (RF) napajanjem, sa frekvencijama od 100 kHz do 100 MHz i (iv) mikrotalasnim (MW) napajanjem kod koga su frekvencije veće od 100 MHz [13].

**Tabela 1.1** Klasifikacija neravnotežnih gasnih pražnjenja na atmosferskom pritisku. Oznake:  $P$ - snaga,  $Q$ - protok,  $V$ - zapremina pražnjenja,  $T_{max}$ - maksimalna gasna temperature,  $h$ - međuelektrodno rastojanje i  $f$ - frekvencija primenjenog napona.

Tip pražnjenja	$P/Q$ [J/L]	$P/V$ [W/cm <sup>3</sup> ]	$T_{max}$ [K]	$h$ [mm]	$f$ [kHz]
Impulsna korona	0.1	1–50	sobna	$\leq 350$	1-1000
Impulsno tinjavo pražnjenje	100–500	10–500	$\leq 600$	10-50	0.05-5
Tinjavo pražnjenje	1–100	50–500	sobna	5-20	DC
Mikropražnjenje sa šupljom katodom		$\leq 10^4$	$\approx 2000$	1-2	DC, 13560
Dielektrično barijerno pražnjenje		1-50	sobna	1-5	0.05-5
Radiofrekventno pražnjenje		3-30	$\leq 600$	1-2	13 560
Mikrotalasno pražnjenje			$\leq 1000$		$2.45 \cdot 10^6$

Pregled neravnotežnih gasnih pražnjenja na atmosferskom pritisku i njihove osnovne karakteristike prikazuje Tabela 1.1 [12,13]. Posebnu grupu pražnjenja čine plazmeni mlazevi (*eng.* plasma jets) za čiju konstrukciju osnova može biti bilo koje neravnotežno pražnjenje na atmosferskom pritisku.

Ova teza bavi se istraživanjem dielektričnog barijernog pražnjenja (DBP, *eng.* dielectric barrier discharge) sa padajućim vodenim filmom i helijumovog plazmenog mlaza na bazi dielektričnog barijernog pražnjenja. U fokusu istraživanja je interakcija plazme i tečnosti. Ovo je vrlo aktuelna tema u istraživanju neravnotežnih plazmi pre svega zbog primena u procesu prečišćavanja zagađenih voda kao i primena u novoj oblasti- plazma medicini. Radi razumevanja rezultata koji su proistekli iz ovog rada, naredna poglavlja biće posvećena opisu pomenutih pražnjenja, pregledu najčešće zastupljenih pražnjenja u kontaktu sa vodom i mogućim primenama.

### 1.3 Mehanizmi električnog proboja u gasu

Električni proboj u gasovima predmet je interesovanja još od samog početka fundamentalnih istraživanja električnih gasnih pražnjenja [14]. Fizički fenomen koji se dešava u ranim fazama proboja na atmosferskom pritisku ima mnogo sličnosti sa početnim fazama proboja u gasnim pražnjenjima na sniženom pritisku. Naime, svi proboji počinju sa primarnim elektronom koji prerasta u elektronsku lavinu pod uticajem električnog polja [10]. Poznato je da pri normalnim uslovima gasovi ne provode električnu stuju, odnosno predstavljaju izolatore. Međutim, kosmičko zračenje i prirodna radioaktivnost proizvode od 10 do 100 elektrona po  $\text{cm}^3$  u sekundi, što gas ne čini provodnikom ali obezbeđuje primarne elektrone za uspostavljanje pražnjenja ako se primeni električno polje. U zavisnosti od uslova pod kojima se odvija električni proboj, kao što su pritisak, temperatura, vrsta radnog gasa, konfiguracija elektroda i primenjeni napon, razviće se različiti tipovi pražnjenja. U sledećim podpoglavljima biće opisan Taunzendov i strimerski mehanizam proboja.

#### 1.3.1 Taunzendov mehanizam električnog proboja u gasovima

Električni proboj je kompleksan proces formiranja provodnog gasnog kanala do koga dolazi kada jačina električnog polja dostigne neku kritičnu vrednost. Usled proboja dolazi do formiranja različitih vrsta plazmi, odnosno različitih vrsta pražnjenja. Svi probojni mehanizmi obično počinju elektronskom lavinom koja predstavlja multiplikaciju primarnih elektrona u procesu kaskadne jonizacije [2,11].

Pri razmatranju proboja u najjednostavnijoj planparalelnoj elektrodnoj konfiguraciji, sa elektrodama na rastojanju  $d$  koje su povezane na jednosmerni izvor napajanja napona  $U$  koji obezbeđuje homogeno električno polje  $E = U/d$ , možemo pretpostaviti da postoje primarni elektroni u blizini katode. Usled toga postojaće veoma niska početna struja  $I_0$ . Svaki primarni elektron kreće se brzinom drifta prema anodi. Brzina drifta ili driftna brzina elektrona predstavlja usmereno kretanje duž pravca električnog polja. Na putu prema anodi primarni elektroni jonizuju gas i proizvodeći sekundarne elektrone generišu elektronsku lavinu. Lavina se razvija ne samo u vremenu nego i u prostoru jer se umnožavanje elektrona odvija sa njihovim driftom od katode ka anodi [2]. Sa formiranjem elektronske lavine dolazi i do eksponencijalnog rasta jačine

struje pri povećanju primenjenog napona. Za opisivanje procesa jonizacije u lavini Taunzend je uveo jonizacioni koeficijent  $\alpha$  (prvi Taunzendov koeficijent) kao broj jonizacionih sudara (proizvodnju elektrona) koje izvrši jedan elektron na jedinici dužine puta u pravcu polja. Ovaj koeficijent dat je kao količnik frekvencije jonizacije  $\nu_i$  i brzine drifta  $u_e$  [2]:

$$\alpha = \frac{\nu_i}{u_e}. \quad (1.1)$$

U teorijskoj i numeričkoj analizi pražnjenja u upotrebi je i empirijska formula za koeficijent  $\alpha$  koju je predložio Taunzend:

$$\alpha = Ape^{-\frac{Bp}{E}}. \quad (1.2)$$

U izrazu (1.2)  $p$  je pritisak radnog gasa,  $E$  je jačina primenjenog električnog polja a  $A$  i  $B$  su konstante. Konstante  $A$  i  $B$  predstavljaju broj sudara elektrona po jedinici dužine puta i proizvod preseka i potencijala jonizacije. Pri izvođenju formule (1.2) Taunzend je krenuo od nekoliko pretpostavki: da je verovatnoća jonizacije jednaka jedan ako je energija elektrona veća ili jednaka energiji jonizacije atoma a jednaka je nuli za manje energije, da je brzina haotičnog kretanja mnogo manja od usmerene i da u svakom sudaru elektron u potpunosti izgubi energiju koju je stekao između dva sudara [1]. Usled grubih pretpostavki načinjenih pri izvođenju, izraz (1.2) daje samo delimično slaganje sa eksperimentom i zbog toga se u praksi koriste eksperimentalno merene vrednosti koeficijenta jonizacije a konstante  $A$  i  $B$  određene su aproksimiranjem eksperimentalnih krivih.

Uvođenjem koeficijenta  $\alpha$  može se opisati i eksponencijalni rast struje izrazom (1.3):

$$I = I_0 e^{\alpha d} \quad (1.3)$$

gde je  $I_0$  vrednost struje koja je prouzrokovana samo elektronima emitovanim fotoefektom a  $e^{\alpha d}$  je koeficijent multiplikacije. Koeficijent  $\alpha$  može se odrediti iz nagiba zavisnosti  $\ln(I/I_0)$  od rastojanja  $d$  između elektroda.

Prema definiciji Taunzendovog koeficijenta  $\alpha$ , svaki primarni elektron generisan u blizini katode proizvede  $e^{\alpha d} - 1$  pozitivnih jona u međuelektrodnom prostoru [1,2,11]. Ovde se zanemaruje gubitak elektrona usled rekombinacije i zahvatanja (eng.

*attachment*) elektronegativnim molekulima. Elektron-jon rekombinacija zanemaruje se zbog niskog stepena jonizacije tokom proboja a o procesu zahvatanja elektrona u elektronegativnim gasovima biće reči nešto kasnije. Svi pozitivni joni  $e^{ad} - 1$  koje u međuelektrodnom prostoru proizvede jedan elektron kreću se nazad prema katodi, i svi zajedno izbijaju  $\gamma(e^{ad} - 1)$  elektrona iz katode u procesu sekundarne elektronske emisije, gde je  $\gamma$  koeficijent sekundarne emisije elektrona (treći Taunzendov koeficijent). Koeficijent  $\gamma$  predstavlja verovatnoću izbijanja sekundarnog elektrona sa katode pod uticajem jona i zavisi od materijala katode, stanja površine, vrste radnog gasa i redukovanog električnog polja. Tipična vrednost koeficijenta sekundarne emisije u električnim pražnjenjima je od 0,01 do 0,1. Ovim koeficijentom koji se naziva i efektivni  $\gamma$  koeficijent obuhvaćen je i uticaj fotona i metastabila atoma i molekula na sekundarnu emisiju elektrona.

Električno pražnjenje je nesamostalno sve dok je  $\gamma(e^{ad} - 1)$  manje od jedinice, jer pozitivni joni koje generiše elektronska lavina moraju u procesima sekundarne elektronske emisije izbiti bar jedan elektron sa katode da bi došlo do formiranja nove lavine. Kada jačina električnog polja, a time i jonizacioni koeficijent  $\alpha$ , postane dovoljno visoka dolazi do proboja u gasu i uspostavlja se samostalno pražnjenje. Stoga, najjednostavniji uslov za proboj u međuelektrodnom prostoru može se izraziti na sledeći način:

$$\alpha d = \ln\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right). \quad (1.4)$$

Može se reći da je Taunzendov mehanizam proboja mehanizam paljenja samostalnog pražnjenja u međuelektrodnom prostoru kontrolisan procesom sekundarne elektronske emisije sa katode [11].

Korišćenjem izraza (1.1) i (1.2) može se izvesti izraz za napon proboja samostalnog pražnjenja  $U_p$  :

$$U_p = \frac{Bpd}{\ln\left[\frac{Apd}{\ln(1+1/\gamma)}\right]}. \quad (1.5)$$

Kriva zavisnosti napona proboja od proizvoda  $pd$  naziva se Pašenova (Paschen) kriva i ima izrazit minimum, tj. minimalnu vrednost probajnog napona koja odgovara uslovima

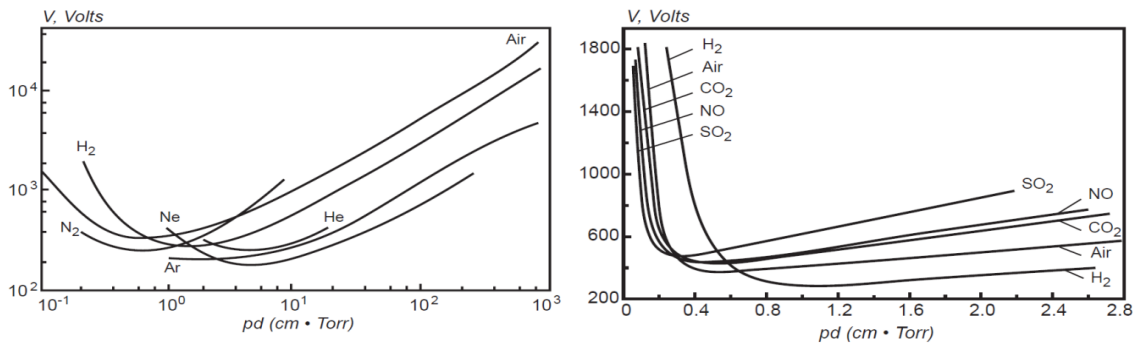
za najlakše ostvarivanje proboja. Iz jednačine (1.5) nalaženjem minimuma, dobijaju se sledeće relacije:

$$\ln \left[ \frac{A}{\ln(1+1/\gamma)} (pd) \right] = 1,$$

$$(U_p)_{\min} = B(pd)_{\min}, \quad (1.6)$$

$$(U_p)_{\min} = \frac{B}{A} e \ln(1+1/\gamma),$$

gde je  $e \approx 2,72$  osnova prirodnog logaritma. Slika 1.1 prikazuje eksperimentalno dobijene Pašenove krive proboja u različitim atomskim i molekulskim gasovima.



**Slika 1.1** Pašenove krive proboja za različite atomske (levo) i molekulske (desno) gasove [2,17].

Redukovano električno polje potrebno za proboj u gasu opada logaritamski sa proizvodom  $pd$  i što je veće rastojanje između elektroda to je redukovano električno polje manje osetljivo na sekundarnu elektronsku emisiju i materijal od koga je izrađena katoda. U slučaju elektronegativnih gasova ovaj pad je ograničen procesima zahvata elektrona. Uticaj zahvata elektrona može se uračunati na sličan način kao i jonizacija, uvođenjem drugog Taunzendovog koeficijenta  $\beta$ :

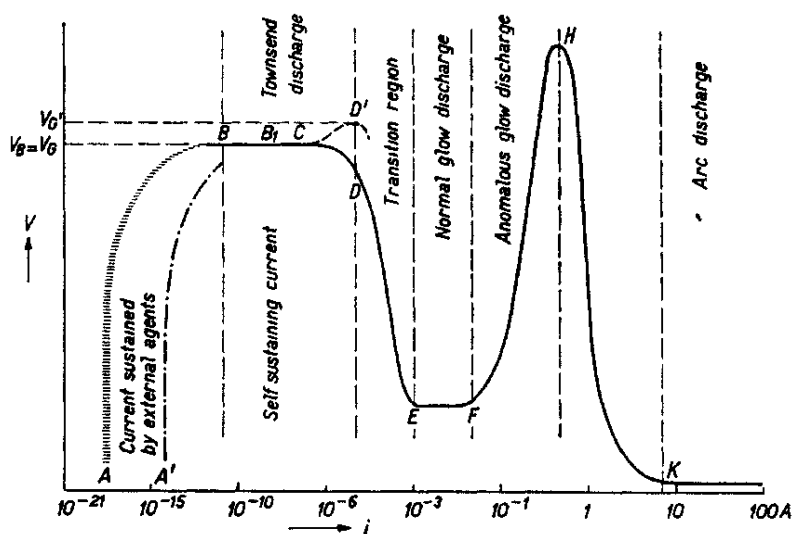
$$\beta = \frac{v_a}{u_e} \quad (1.7)$$

koji je jednak količniku učestanosti zahvata elektrona  $v_a$  i driftne brzine elektrona  $u_e$ . Taunzendov koeficijent  $\beta$  predstavlja broj izgubljenih elektrona usled zahvata elektrona po jedinici dužine. Korišćenjem izraza za  $\alpha$  i  $\beta$  može se dobiti izraz za priraštaj elektrona u lavini a integracijom se dobija broj elektrona ispred anode  $n = n_0 e^{(\alpha-\beta)d}$ .

Taunzendorv koeficijent  $\beta$  kao i koeficijent  $\alpha$  eksponencijalno zavisi od redukovanog električnog polja. Pri relativno visokim vrednostima redukovanog električnog polja jonizacija je daleko dominantniji proces od zahvata elektrona, pa koeficijent  $\beta$  može biti zanemaren u odnosu na  $\alpha$  [11].

Kada se radi o relativno velikim međuelektrodnim rastojnjima (reda nekoliko centimetara na atmosferskom pritisku) vrednost električnog polja potrebnog za Taunzendorv proboj u elektronegativnim gasovima postaje konstantna i ograničena zahvatom elektrona. Električni proboj u elektronegativnim gasovima zahteva mnogo veće vrednosti redukovanog električnog polja. Takav primer elektronegativnog gasa je  $\text{SF}_6$  kod koga je vrednost redukovanog električnog polja potrebnog za proboj, na atmosferskom pritisku i pri međuelektrodnim rastojanjima  $\geq 1$  cm, 89 kV/cm, dok je u kiseoniku 30 kV/cm, u vazduhu 32 kV/cm, u azotu 35 kV/cm, u helijumu 10 kV/cm a u neonu 1,4 kV/cm [2].

Slika 1.2, preuzeta iz čuvenog rada čiji su autori *Druyvesten* i *Penning* iz 1940. [15], predstavlja tradicionalnu klasifikaciju pražnjenja na sniženom pritisku i šematski prikaz volt-amperske karakteristike različitih tipova pražnjenja. Koji će se tip pražnjenja razviti zavisi od pritiska radnog gasa, elektrodne konfiguracije i otpora spoljašnjeg kola [2]. Jedno od najčešće ispitivanih tipova pražnjenja je normalno tinjavo pražnjenje za koje je karakteristična konstantna vrednost napona pražnjenja pri širokom opsegu jačina struja.



Slika 1.2 Volt-amperska karakteristika različitih vrsta pražnjenja (preuzeto iz [15]).



### 1.3.2 Strimerski mehanizam električnog proboja u gasovima

Izučavajući pražnjenje u vazduhu na atmosferskom pritisku pri velikim međuelektrodnim rastojanjima ( $d > 5$  cm) na koje je primenjen impulsni napon Rogovski (1928) je primetio da se proboj odvija mnogo brže nego što bi se moglo objasniti mehanizmom sukcesivnih elektronskih lavina podržanih sekundarnom elektronskom emisijom sa katode. Važna osobina Taunzendovog mehanizma proboja je to što prostorno naelektrisanje lavine koju prozvede jedan elektron ne izobličuje primenjeno homogeno električno polje u prostoru između elektroda. Ovo ograničava da broj elektrona u glavi lavine ostane ispod nekog kritičnog nivoa (oko  $10^8$ ). Kada pojačanje lavine dostigne kritičnu vrednost pre nego što stigne do anode, lokalno nagomilavanje prostornog naelektrisanja vodi do potpuno različitog probojnog mehanizma- varničnog ili strimerskog proboja. Taunzendov mehanizam proboja koji se zasniva na multiplikaciji lavina preko sekundarne elektronske emisije sa katode, dominantan je na niskom pritisku, približno na  $pd < 200$  Torr cm [16]. Varnični proboj, kao i Taunzendov proboj, primarno je vezan za elektronske lavine, ali pri velikim međuelektrodnim rastojanjima one nisu nezavisne i stimulisane emisijom elektrona sa katode. Varnični proboj se pri visokim vrednostima  $pd$  razvija mnogo brže u poređenju sa vremenom potrebnim da joni pređu rastojanje između elektroda i obezbede sekundarnu emisiju. Stoga, probojni napon ne zavisi od materijala od koga je izrađena katoda, što čini kvalitativnu razliku između Taunzendovog i varničnog mehanizma proboja.

Koncept varničnog proboja, odnosno strimerskog proboja, nezavisno su razvili Reter (Raether), Loub (Loeb) i Mik (Meek) četrdesetih godina dvadesetog veka [4–8]. Mehanizam varničnog proboja zasniva se na konceptu strimera. Strimer (*eng.* streamer) je tanak jonizacioni kanal koji brzo propagira u međuelektrodnom prostoru prateći trag primarne elektronske lavine. Ova lavina stvara i fotone, koji iniciraju brojne sekundarne lavine u blizini primarne lavine. Elektroni sekundarnih lavina bivaju privučeni jakim električnim poljem u pozitivno naelektrisan trag primarne lavine, stvarajući strimer koji brzo propagira između dve elektrode. Oblast strimera u kojoj se odvijaju procesi jonizacije, elektronske lavine i emisija zračenja naziva se glava strimera (*eng.* streamer head). Tanak jonizacioni kanal koji povezuje glavu strimera i visokonaponsku elektrodu

naziva se strimerski kanal (*eng.* streamer channel). Drugim rečima, koncept strimerskog proboja u gasu zasniva se na predstavi da tanak strimerski kanal može da putuje kroz međuelektrodni prostor tako što jakim električnim poljem koje indukuje glava strimera jonizuje gas ispred svoje naelektrisane glave. Ako je prostorno naelektrisanje primarne lavine dovoljno veliko da formira električno polje jačine uporedive sa primenjenim spoljašnjim električnim poljem doći će do stvaranja strimera. Ovaj uslov za formiranje strimera, odnosno prelazak lavine u strimer, poznat je kao Mikov kriterijum [6]. Formiranje strimera zahteva da je električno polje prostornog naelektrisanja u lavini  $E_a$  približno jednako spoljašnjem električnom polju  $E_0$  :

$$E_a = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_a^2} e^{\alpha\left(\frac{E_0}{p}\right)x} \approx E_0, \quad (1.8)$$

gde je  $r_a$  poluprečnik sfere u kojoj je skoncentrisano naelektrisanje, tj. poluprečnik glave lavine a  $x$  je put koji lavina pređe [11]. Uzimajući da je radijus glave lavine  $r_a \approx 1/\alpha$ , kriterijum za formiranje strimera u prostoru između elektroda na rastojanju  $d$  može se predstaviti kao zahtev da parametar pojačanja lavine  $\alpha d$  pređe kritičnu vrednost:

$$\alpha\left(\frac{E_0}{p}\right)d = \ln \frac{4\pi\epsilon_0 E_0}{e\alpha^2} \approx 20, \quad (1.9)$$

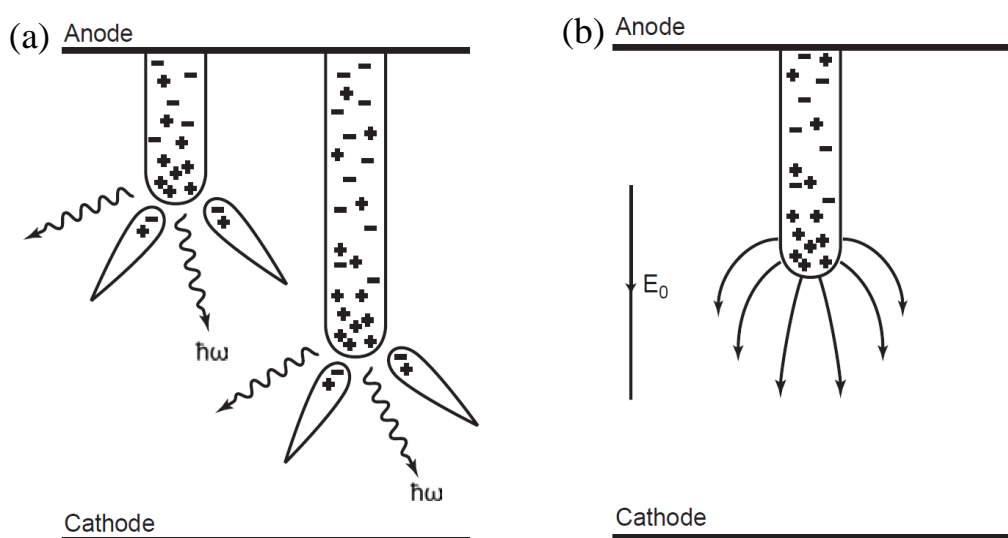
$$N_+ = e^{\alpha d} \approx 3 \cdot 10^8.$$

Ovaj fundamentalni i važan kriterijum za formiranje strimera poznat je kao Mikov uslov za proboj ( $\alpha d \geq 20$ ), a proizvod  $\alpha d = M$  naziva se Mikovim brojem.

Kada strimerski kanal povezuje elektrode jačina struje može značajno da poraste i da dođe do formiranja varnice. Do prelaska lavine u strimer dolazi kada jačina električnog polja unutar lavine postane uporediva sa spoljašnjim električnim poljem, odnosno kada Mikov broj (parametar pojačanja) ima dovoljno veliku vrednost. Ako je gap (rastojanje između elektroda) kratak i ako primenjeni napon nije mnogo veći od napona proboja, transformacija lavine u strimer se dešava kada lavina potroši svoje rezerve pojačanja, tj. kada stigne do anode. Strimer je sada iniciran na površini anode u oblasti maksimalnog prostornog naelektrisanja i propagira prema katodi. Strimeri koji su usmereni ka katodi poznati su kao pozitivni strimeri. Pri velikim međuelektrodnim rastojanjima i/ili velikim vrednostima primenjenog napona u odnosu na napon proboja,

broj naelektrisanja u primarnoj lavini postaje visok i pre dolaska do elektrode pa se lavina transformiše u strimer i pre nego što stigne do anode. U ovom slučaju strimer raste prema obe elektrode. Ako je strimer formiran dok lavina još uvek nije propagirala daleko od katode uglavnom raste prema anodi, i kaže se da je takav strimer usmeren prema anodi ili negativan strimer [2].

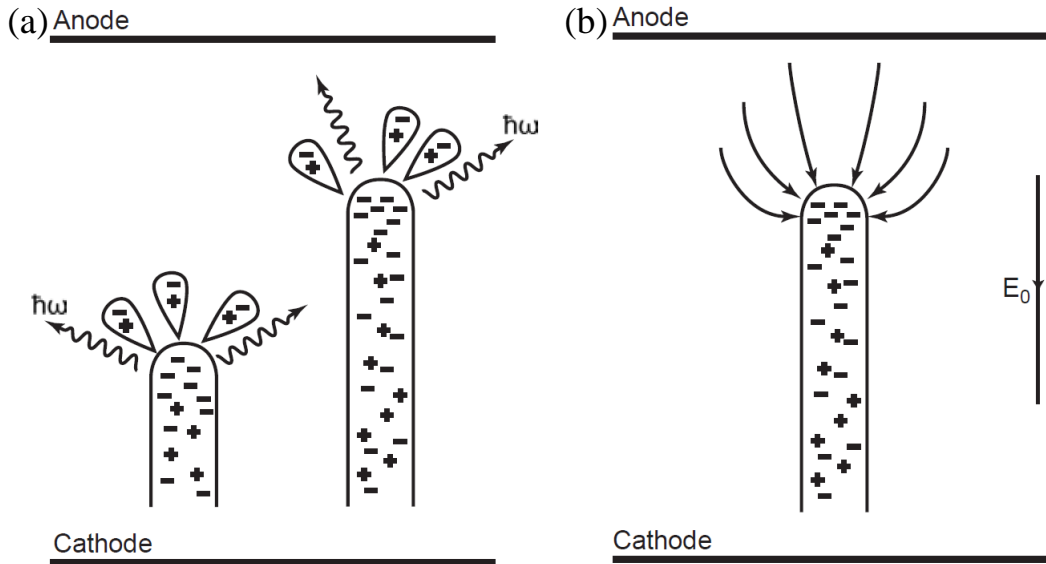
Mehanizam formiranja pozitivnih strimera ilustruje Slika 1.3 [17]. Primarna lavina emituje fotone visokih energija koji obezbeđuju fotojonizaciju u blizini i iniciraju stvaranje sekundarnih lavina. Elektroni sekundarnih lavina privučeni su jonskim tragom primarne lavine i stvaraju kvazineutralni plazmeni kanal. Pozitivan strimer počinje blizu anode, gde pozitivno naelektrisanje i električno polje primarne lavine imaju najveće vrednosti. Strimer izgleda kao tanka provodna igla koja raste u smeru od anode prema katodi. Jačina električnog polja na vrhu „anodne igle“ ima veoma visoku vrednost koja obezbeđuje velike brzine drifta elektrona i rasta strimera, oko  $10^8$  cm/s.



**Slika 1.3** Ilustracija pozitivnog strimera: (a) propagacija pozitivnog strimera; (b) prikaz električnog polja u blizini glave strimera [17].

Prečnik strimerskog kanala je 0,01– 0,1 cm i jednak je maksimalnoj veličini glave primarne lavine  $1/\alpha$ . Elektronska koncentracija u strimeru odgovara maksimalnoj elektronskoj koncentraciji u glavi primarne lavine:  $10^{12} - 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>. Specifični unos energije u strimerskom kanalu je mali tokom kratkog perioda ( $\sim 30$  ns) rasta strimera u

međuelektrodnom prostoru. U molekulskim gasovima energetska potrošnja je oko  $10^{-3}$  eV/mol, što odgovara zagrevanju od  $\sim 10$  K [17].



**Slika 1.4** Ilustracija negativnog strimera: (a) propagacija negativnog strimera; (b) prikaz električnog polja u blizini glave strimera [17].

Do formiranja negativnog strimera dolazi ako primarna lavina postane jaka pre nego što stigne do anode. Slika 1.4 ilustruje takav strimer koji raste u dva pravca. Mehanizam propagacije strimera u pravcu katode isti je kao kod pozitivnih strimera. Mehanizam rasta strimera u pravcu anode je sličan prethodnom, ali u ovom slučaju elektroni iz glave primarne lavine neutrališu jone u tragu sekundarne lavine. Ovdje sekundarna lavina može biti inicirana ne samo fotonima nego i elektronima koji se kreću ispred primarne lavine.

Postoje dva modela propagacije strimera koji se razlikuju po pretpostavkama napravljenim u pogledu provodnosti kanala strimera. Doson (Dawson) i Vin (Winn) [18] i Galimberti (Gallimberti) [19] predložili su model propagacije kvazi-samoodrživog strimera. Ovaj model polazi od pretpostavke da kanal strimera ima veoma nisku provodnost, što propagaciju strimera čini autonomnom i nezavisnom od anode. Fotoni iniciraju lavinu, koja se zatim razvija u sopstvenom električnom polju pozitivnog prostornog naelektrisanja. Da bi se obezbedila kontinualna i stabilna propagacija samoodrživog strimera, njegovo pozitivno prostorno naelektrisanje treba da

bude kompenzovano negativnim naelektrisanjem glave lavine pri susretu lavine i strimera. Model kvazi- samoodrživog strimera dobro opisuje proboj na velikim međuelektrodnim rastojanjima sa visokim naponom i niskim prosečnim vrednostima jačine električnog polja. Kvalitativno različit model propagacije strimera dali su Klingbejl (Klingbeil), Tidman (Tidman) i Fernsler (Fernsler) [20] i Lozanski (Lozansky) i Firsov (Firsov) [21]. Nasuprot prethodnom pristupu, ovaj model razmatra kanal strimera kao idealan provodnik povezan sa anodom. U okviru ovog modela, idealno provodan strimerski kanal razmatra se kao izduženje anode u pravcu spoljašnjeg električnog polja  $E_0$  u obliku elipsoida. Prema pristupu koji koristi idealno provodan strimer, pravac propagacije strimera je u svakoj tački elipsoida normalan na njegovu površinu. Brzina propagacije jednaka je brzini drifta elektrona u odgovarajućem električnom polju. Za izračunavanje brzine rasta strimera Bazelin (Baselyan) i Gorjunov (Goryunov) predložili su formulu za maksimalno električno polje  $E_m$  na vrhu strimera sa dužinom  $l$  i radijusom  $r$  [22]:

$$\frac{E_m}{E_0} = 3 + \left(\frac{l}{r}\right)^{0,92}, \quad 10 < \frac{l}{r} < 2000. \quad (1.10)$$

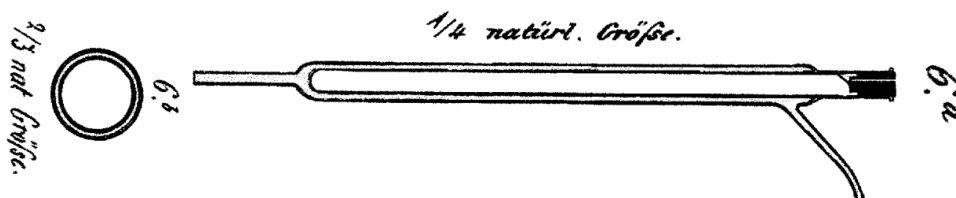
Model idealno provodnog strimera u dobroj je saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima.

#### 1.4 Dielektrično barijerno pražnjenje

Dielektrična barijerna pražnjenja (DBP), ili jednostavnije barijerna pražnjenja, predstavljaju poseban tip neravnotežnih pražnjenja, koja se najčešće ispituju na atmosferskom pritisku. Ove izvore plazme karakteriše postojanje dielektrične barijere u međuelektrodnom prostoru koja sprečava narastanje struje i formiranje varnice, a omogućava formiranje niskotemperaturnog pražnjenja. Barijerna pražnjenja bila su u fokusu prvenstveno zbog generisanja ozona, dok su danas otvorene nove oblasti primene kao što je tretman površina, degradacija zagađujućih molekula u gasovima i tečnostima, pumpanje gasnih lasera, plazma displeji i generisanje ultraljubičastog zračenja u ekscimerskim lampama. Od devedesetih godina dvadesetog veka aktuelna su istraživanja DBP za biološku dekontaminaciju medicinske opreme, vazduha u

ventilacionim sistemima i tkiva [10,23,24].

Prva istraživanja dielektričnog barijernog pražnjenja započeo je Siemens (Werner Siemens) 1857. godine u Nemačkoj predloživši primenu ovog pražnjenja za ozonizaciju vazduha. Slika 1.5 predstavlja nacrt pražnjenja koje je korišćeno u njegovom originalnom radu [25].



**Slika 1.5** Simensova konstrukcija pražnjenja za generisanje ozona [25].

Nova osobina ove konfiguracije bila je u tome što metalne elektrode nisu u kontaktu sa plazmom koja se formira u pražnjenju. Kroz prstenasti prostor cilindričnog staklenog suda sa duplim zidovima u aksijalnom pravcu propušan je vazduh ili kiseonik na atmosferskom pritisku. Na cilindrične elektrode postavljene unutar unutrašnje cevi i oko spoljašnje cevi primenjen je napon dovoljno visoke vrednosti da dovede do proboja u prstenastom međuelektrodnom prostoru. Usled dejstva pražnjenja, deo kiseonika u gasnoj struji konvertuje se u ozon. Ukoliko se vazduh koristi kao radni gas dolazi i do proizvodnje azotovih oksida. Stakleni zidovi koji se ponašaju kao dielektrične barijere značajno utiču na osobine pražnjenja koje se stoga često naziva dielektrično barijerno pražnjenje ili samo barijerno pražnjenje. Pokazalo se da je Simensova cev idealan plazma-hemijski reaktor koji se može koristiti za dekompoziciju različitih zagađujućih materija u gasovima bez upotrebe dodatne toplote. Simensove ideje i njegov model ozonizatora osnova su za izradu i današnjih modernih ozonizatora.

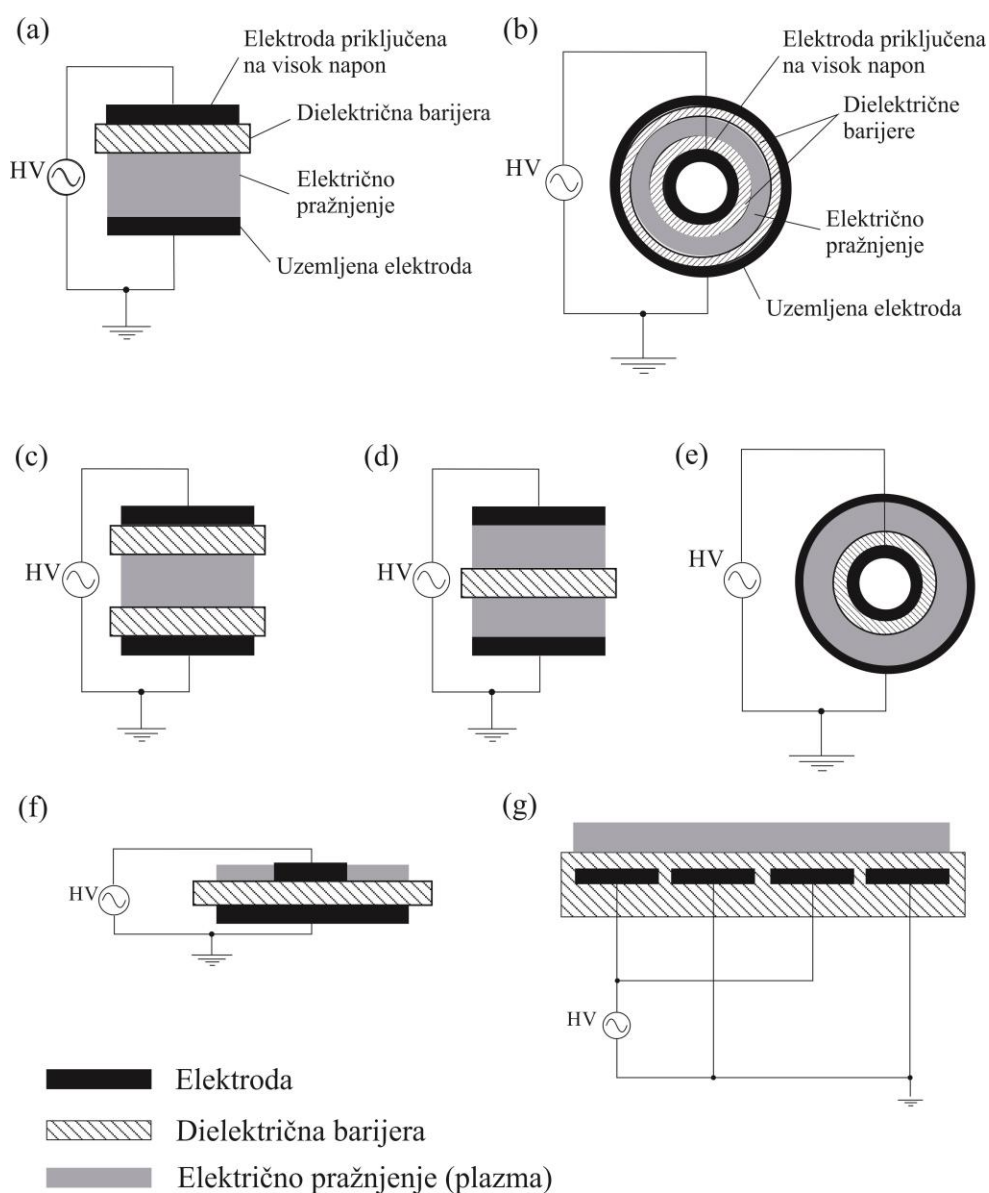
Važno zapažanje vezano za proboj u vazduhu na atmosferskom pritisku pri malom rastojanju između dve staklene ploče dao je inženjer Bus (Buss, 1932.) [26]. On je primetio da se proboj odvija kroz mnogo kratkoživećih svetlih strujnih filamenata i da pražnjenje nije zapreminski homogeno. Takođe, on je dobio fotografske Lihtenbergove figure koje prikazuju otisak pojedinačnih strujnih filamenata a osciloskopom je snimio i signal primenjenog visokonaponskog impulsa. Dalji doprinos izučavanju prirode ovih strujnih elemenata dao je Klemenc (Klemenc, 1937.) [27]. Rad njegove grupe pokazao je da se pražnjenje dešava u brojnim individualnim, tankim probojnim kanalima, koji se

danas nazivaju mikropražnjenja, a ovi autori su takođe intenzivno proučavali njihovu vezu sa strimerima. O istorijskom razvoju istraživanja DBPa i njegovih primena više podataka dostupno je u literaturi [10,23].

Značajan doprinos fundamentalnom istraživanju i industrijskim primenama dielektričnog barijernog pražnjenja, od 1980-tih pa sve do danas, dala je grupa istraživača predvođena Ulrichom Kogelšacom (Ulrich Kogelschatz) i Baldurom Eliasonom (Baldur Eliasson) u ABB korporaciji u Švajcarskoj [28–32]. Njihovi eksperimenti su pokazali da filamentarna priroda pražnjenja ima ključnu ulogu i da se ozon generiše i uništava unutar kratkoživećih mikropražnjenja. Svako mikropražnjenje je minijaturni plazma-hemijski reaktor čije osobine mogu biti optimizovane za potrebe različitih procesa. Ozon je moćan antioksidans koji može da zameni hlor u mnogim primenama. Upotrebom ozona prevazilazi se problem transporta i skladištenja potencijalno opasnih hemikalija jer se ozon uvek proizvodi na mestu primene i u količinama koje zahteva određeni proces, i raspada se bez štetnih ostataka. Glavna primena ozona uključuje prečišćavanje vode za piće, tretman otpadnih voda i izbeljivanje pulpe za proizvodnju papira.

Pored originalne Simensove konfiguracije pražnjenja za generisanje ozona razvijen je veliki broj elektrodnih konfiguracija, a svima je zajedničko prisustvo bar jedne dielektrične barijere (izolatora) koja ograničava struju u pražnjenju između metalnih elektroda. Tipični dielektrici koji se koriste kao barijere su staklo, kvarc, keramika, emajl, plastika ili teflon. Da bi se pražnjenje realizovalo na visokom pritisku sa umereno visokim amplitudama napona rastojanje između elektroda je uobičajeno 0,1-10 mm, ali može biti i nekoliko cm. Zbog izolatora u međuelektrodnom prostoru pražnjenje ima kapacitivni karakter i isključena je mogućnost jednosmernog napajanja, a barijerna pražnjenja uglavnom rade sa naizmeničnim izvorima visokog napona tipično u opsegu od 50 Hz do 500 kHz (ali i do 10 MHz) ili sa impulsnim napajanjem. Amplituda primenjenog napona varira u opsegu od 100 V do nekoliko desetina kV. DBP proučavaju se u različitim gasovima i gasnim mešavinama i pri širokom opsegu pritiska u gasu, ali većina primena i istraživanja odnosi se na uslove bliske atmosferskom pritisku. Slika 1.6 prikazuje neke od osnovnih elektrodnih konfiguracija dielektričnog barijernog pražnjenja. Najčešće se koriste zapreminska pražnjenja sa plan-paralelnom (Slika 1.6 (a), (c) i (d)) ili cilindričnom (Slika 1.6 (b) i (e)) konfiguracijom,

kao i površinsko (Slika 1.6 (f)) i koplanarno pražnjenje (Slika 1.6 (g)). Moguća je realizacija velikog broja elektrodnih sistema koji dozvoljavaju i reskaliranje za različite primene. Pregled novih i atraktivnih konfiguracija koje su razvijene za specifične primene dat je u preglednom radu Brandenburga [24].



**Slika 1.6** Osnovne elektrodne konfiguracije dielektričnog barijernog pražnjenja: (a), (c) i (d) zapremsko pražnjenje sa plan-paralelnom konfiguracijom; (b) i (e) zapremsko pražnjenje sa cilindričnom konfiguracijom; (f) površinsko pražnjenje; (g) koplanarno pražnjenje.

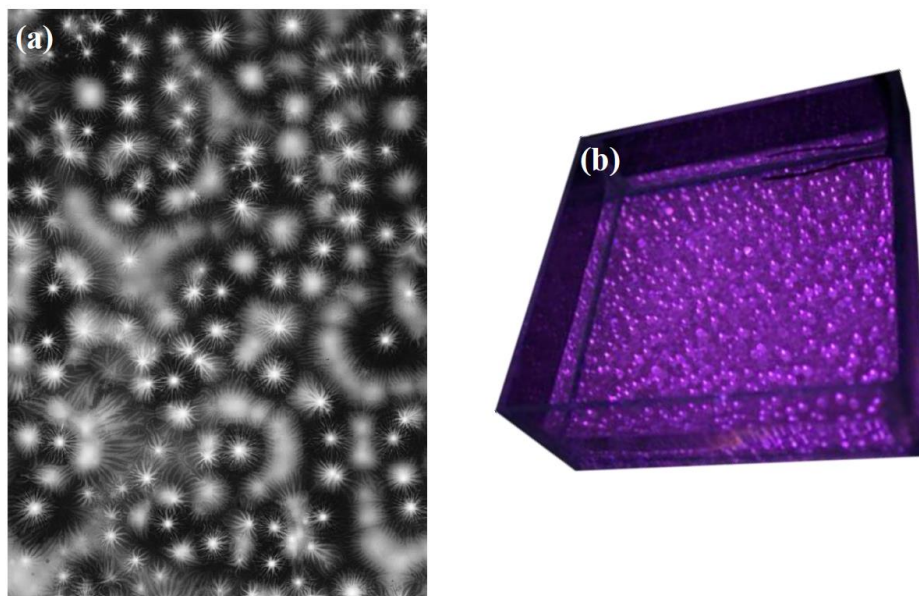


Posebnu vrstu pražnjenja, kojoj će biti posvećeno sledeće poglavlje, čine plazmeni mlazevi na atmosferskom pritisku koji su bazirani na dielektričnom barijernom pražnjenju. Kod većine plazmenih mlazeva konfiguracija je koaksijalna, tj. barijera je dielektrična cevčica koja ima i ulogu gasne mlaznice. Elektrode su najčešće dva metalna prstena postavljena na spoljašnjoj strani elektrode na određenom međusobnom rastojanju ili je jedna prstenasta elektroda na spoljašnjosti cevčice dok se unutar cevčice nalazi metalna igla koja ima ulogu druge elektrode. Radni gas koji protiče kroz ovakav sistem omogućava da se plazma širi i „ističe“ u okolni gas. Pored koaksijalnih konfiguracija mogući su planarni ili linearni plazmeni mlazevi koji mogu tretirati površine duge i nekoliko metara [24].

Postoje različiti modovi rada dielektričnog barijernog pražnjenja koji se pre svega razlikuju po mehanizmu proboja u gasu, pa razlikujemo DBP sa strimerskim i Taunzendovim mehanizmom proboja. Strimerski proboj dovodi do nastanka filamentarnog pražnjenja. Taunzendov mehanizam proboja dovodi do formiranja difuznog (homogenog) pražnjenja, i u tom slučaju razlikujemo Taunzendovo DBP i tinjavo DBP. U kom modu će raditi pražnjenje zavisi od radnog gasa (gasne mešavine) i protoka gasa, pritiska, frekvencije i oblika signala primenjenog napona, materijala od koga je napravljena barijera i od geometrije reaktora (npr. rastojanje između elektroda).

#### **1.4.1 Filamentarno dielektrično barijerno pražnjenje**

Kada je vrednost jačine električnog polja u međuelektrodnom prostoru dovoljno visoka da dovede do proboja u gasu, u većini gasova (vazduh, mešavine azota i kiseonika, mešavine drugih gasova sa kiseonikom, argon, helijum) na atmosferskom pritisku u DBP doći će do formiranja velikog broja mikropražnjenja. U filamentarnom modu formiranje plazme ograničeno je na strujne filamente koji se najčešće nazivaju mikropražnjenja. Gas između mikropražnjenja nije jonizovan i služi kao rezervoar za apsorpciju energije disipirane u mikropražnjenjima i za kolektovanje i transport dugoživećih vrsta nastalih u plazmi. Svako mikropražnjenje karakteriše kratko vreme života, ima skoro cilindričan plazmeni kanal, tipičnog radijusa oko 100  $\mu\text{m}$ , koji se širi u veće površinsko pražnjenje na površinama dielektrika [30,31]. Ovo su svetle tačke koje prikazuje Slika 1.7, to je zapravo fotografija mikropražnjenja na atmosferskom pritisku u vazduhu koja su posmatrana kroz transparentnu elektrodu.



**Slika 1.7**(a) Lihtenbergova figura dobijena na emulziji fotoploče koja je istovremeno imala ulogu dielektrične barijere (pražnjenje u vazduhu na atmosferskom pritisku, 1 mm rastojanje između elektroda) [30,31] i (b) fotografija dielektričnog barijernog pražnjenja u vazduhu posmatranog kroz provodni vodeni rastvor koji ima ulogu elektrode (Laboratorija za fiziku i tehnologiju plazme, Fizički fakultet).

Tabela 1.2 navodi osnovne karakteristike mikropražnjenja u DBP u vazduhu na atmosferskom pritisku pri međuelektrodnom rastojanju od 1 mm [30]. Za datu konfiguraciju i fiksirane radne parametre sva mikropražnjenja imaju sličnu prirodu, inicirana su pri dobro definisanom probojnom naponu i prekidaju se nakon određenog protoka struje ili transfera naelektrisanja.

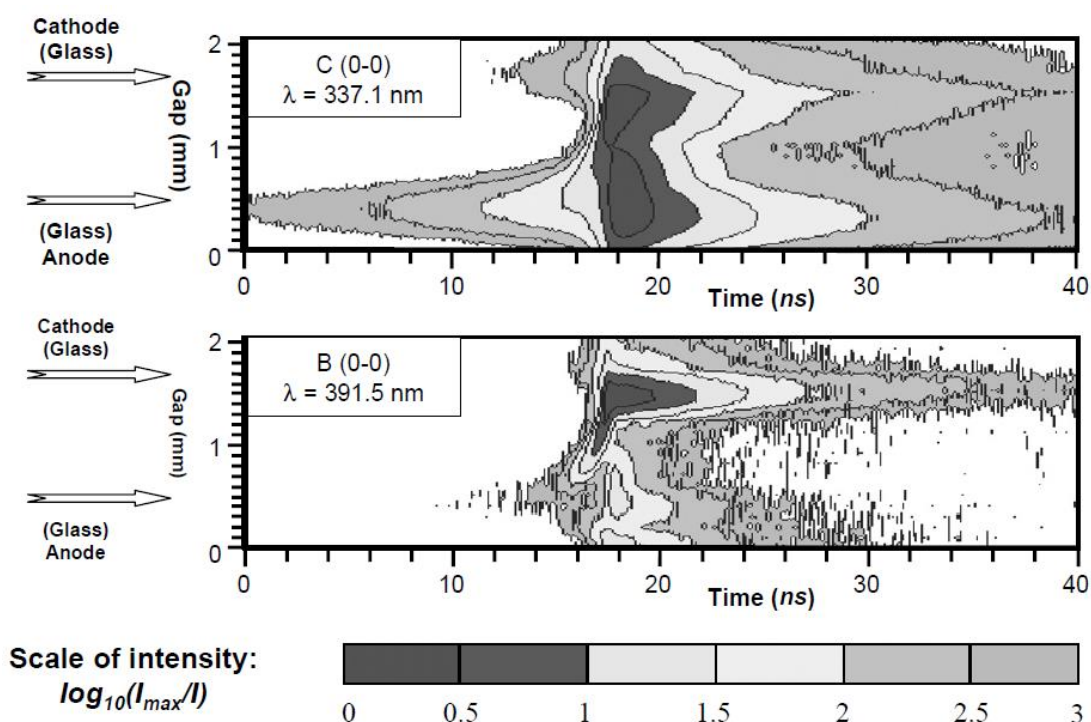
**Tabela 1.2** Osnovne karakteristike mikropražnjenja (strujnog filameta) u vazduhu na atmosferskom pritisku pri međuelektrodnom rastojanju od 1 mm [30].

Trajanje	1-10 ns	Protoklo naelektrisanje	0,1-1 nC
Poluprečnik filameta	~ 0,1 mm	Koncentracija elektrona	$10^{14}$ - $10^{15}$ cm <sup>-3</sup>
Maksimalna jačina struje	0,1 A	Energija elektrona	1-10 eV
Gustina struje	100-1000 A cm <sup>-2</sup>	Temperatura gasa u filamentu	bliska srednjoj temperaturi gasa u međuelektrodnom prostoru

Pored toga što ograničava količinu naelektrisanja i energiju jednog mikropražnjenja, važna uloga dielektrične barijere je u tome što raspoređuje mikropražnjenja preko celokupne površine dielektrika. Usled deponovanih površinskih naelektrisanja dolazi do pada električnog polja na mestima na kojima je prethodno postojalo mikropražnjenje. Sve dok raste vrednost primenjenog napona, nova mikropražnjenja će nastati prvenstveno u drugim oblastima gde je vrednost polja visoka. Ako je maksimalna vrednost napona dovoljno visoka, izvesno je da će cela površina dielektrika biti ravnomerno prekrivena otiscima mikropražnjenja (površinskih naelektrisanja) [33], odnosno strujni filamenti biće nasumično ali ravnomerno raspoređeni po površini dielektrika.

Mikropražnjenja možemo posmatrati kao minijaturne plazmene hemijske reaktore koji deluju nezavisno jedan od drugog. Upravo zbog toga izučavanje dinamike jednog mikropražnjenja jedna je od najvažnijih istraživačkih tema u oblasti fizike i hemije barijernih pražnjenja. Eksperimenti sa jednim mikropražnjenjem su teško izvodljivi jer se zahteva visoka vremenska rezolucija (u sub-nanosekundnoj oblasti) i visoka prostorna rezolucija (do  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  mm). Pored toga, u slučaju uobičajene plan-paralelne elektrodne konfiguracije nemoguće je predvideti lokaciju na kojoj će se pojaviti mikropražnjenje.

Značajan korak u istraživanju i razumevanju prirode jednog filameta načinjen je primenom korelacione spektroskopije (*eng.* cross-correlation spectroscopy, CCS), napredne dijagnostičke tehnike, za određivanje spektralno razdvojene prostorno-vremenske raspodele svetljenja mikropražnjenja u grupi Kozlova na Moskovskom državnom univerzitetu [34,35]. To je omogućilo i kvalitativnu karakterizaciju prostorno-vremenske raspodele električnog polja unutar mikropražnjenja. Kasnija saradnja sa istraživačkom grupom Vagnera (Hans-Erich Wagner) sa Univerziteta u Grajfsvaldu (Greifswald) i preliminarni eksperimenti sa barijernim pražnjenjima i primenom CCS pokazali su da ova tehnika zadovoljava prethodno pomenute zahteve [36]. CCS dozvoljava osetljivu emisionu spektroskopiju sa visokom prostornom i vremenskom rezolucijom. Ovim merenjima dobijaju se važni podaci o lokalnoj i vremenskoj evoluciji električnog polja i relativnoj elektronskoj koncentraciji unutar kanala mikropražnjenja što daje bolje razumevanje procesa električnog proboja koji vodi do formiranja mikropražnjenja, fizike pražnjenja kao i hemijskih procesa u plazmi.



**Slika 1.8** Prostorno vremenski razvoj emisije drugog pozitivnog (slika gore) i prvog negativnog (slika dole) sistema azota snimljen korišćenjem korelacione spektroskopije. (Radni uslovi: sintetički vazduh,  $p = 1$  bar, protok gas 100 ccm,  $V_{pp} = 13$  kV,  $f = 6,5$  kHz, dielektrik- staklo) [37,38].

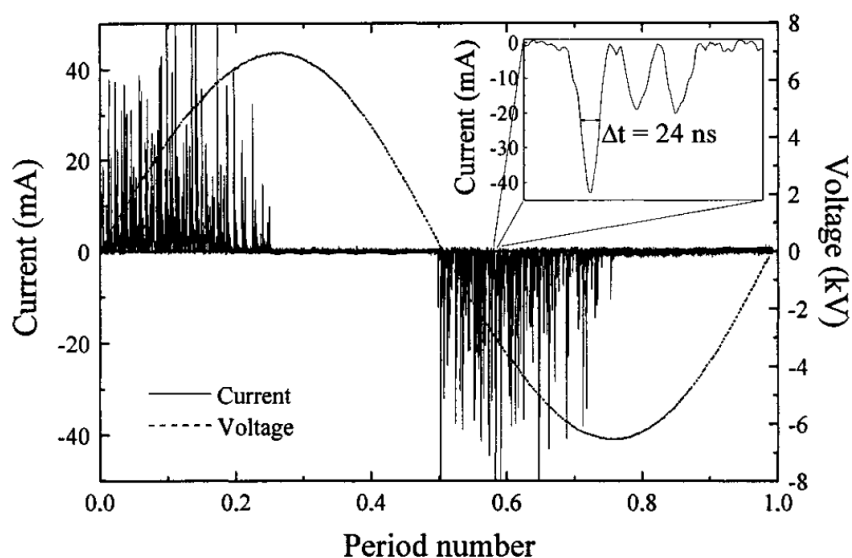
Konačno, na osnovu eksperimentalno dobijene prostorno-vremenske raspodele emisije spektralnih traka drugog pozitivnog sistema azota  $N_2$  ( $\lambda = 337,1$  nm) i prvog negativnog sistema azota  $N_2^+$  ( $\lambda = 391,5$  nm) kvantitativno je određena jačina električnog polja i relativna koncentracija elektrona u mikropražnjenju [37]. Korelaciona spektroskopija omogućila je dijagnostiku dielektričnih barijernih pražnjenja sa subnanosekundnom rezolucijom [37–40]. Slika 1.8 je snimak vremenski i prostorno [37,38] razloženog razvoja mikropražnjenja u sintetičkom vazduhu prikazan za prvi pozitivan i drugi negativan sistem azota, koji pokriva predprobojnu fazu kao i postpražnjenje. Ova merenja su osnova za određivanje jačine električnog polja u vazduhu na atmosferskom pritisku [38,41].

Električni proboj u barijernom pražnjenju počinje skoro istovremeno u velikom broju tačaka na površini i nastavlja se kroz razvoj mikropražnjenja, koji se odvija u nekoliko faza [30,37,38,42–44]:

1. Mikropražnjenje počinje Taunzendovom predprobojnom fazom koja traje više od 150 ns. U ovom trenutku formiranje prostornog naelektrisanja još uvek nije od značaja a maksimum svetljenja je u blizini anode. Usled memorijskog efekta na dielektriku, pozicija mikropražnjenja određena je zaostalim naelektrisanjem na dielektriku na mestu prethodnog mikropražnjenja.
2. Intenzitet svetlosti u blizini anode raste tokom vremena. Kada koncentracija pozitivnog prostornog naelektrisanja ispred anode dostigne kritičnu vrednost započinje propagacija katodno-usmerenog jonizacionog talasa, strimera. U ovoj fazi prečnik kanala mikropražnjenja je oko 0,3 mm. Na svom putu koji traje nekoliko nanosekundi jonizacioni talas proizvodi elektrone i jone, elektroni driftuju prema anodi generišući svetljenje blizu anode. Električno polje u blizini katode je veće nego u blizini anode, i nasuprot tome elektronska koncentracija je znatno niža u blizini katode nego uz anodu.
3. Jonizacioni talas prelazi međuelektrodno rastojanje za oko 3 ns. Kada strimer stigne do katode već se razvilo anodno svetljenje. U ovoj fazi razvoja nosioci naelektrisanja akumuliraju se mnogo brže na elektrodama nego u prethodnim fazama. Usled toga radijalna komponenta električnog polja raste i dovodi do širenja kanala mikropražnjenja na elektrodama. Vrednost odgovarajućih prečnika postaje uporediva sa širinom rastojanja između elektroda. Tada se plazmeni filament može opisati kao prelazno tinjavo pražnjenje sa razvijenim katodnim padom i pozitivnim stubom.
4. Posle desetak nanosekundi dolazi do gašenja mikropražnjenja usled smanjenja aksijalne komponente električnog polja izazvanog nagomilavanjem naelektrisanja na dielektriktricima.

Iako protok struje i disipacija snage u većini barijernih pražnjenja na atmosferskom pritisku se odvijaju kroz veliki broj mikropražnjenja, za mnoge namene ukupno ponašanje pražnjenja može se opisati srednjim vrednostima veličina. Ako na DBP konfiguraciju primenimo naizmenični napon imaćemo periode aktivnog pražnjenja kroz gas (kada je napon u gasnom gapu dovoljno visok da inicira proboj i održava mikropražnjenje) i pauze između (kada je napon u gapu ispod te vrednosti). Struja u filamentarnom modu barijernog pražnjenja karakteriše se nizom kratkih (10-100 ns)

intenzivnih impulsa koji se pojavljuju sve dok napon ne dostigne maksimalnu vrednost [45]. Slika 1.9 predstavlja tipičan strujni i naponski signal filamentarnog pražnjenja u azotu na atmosferskom pritisku gde se uočava smenjivanje pražnjenja i pauza. Lisažuove figure (Lissajous figure) tradicionalno se koriste u izučavanju ozonizatora i korisne su za analizu osobina DBP. Lisažuova figura predstavlja grafik zavisnosti proteklog naelektrisanja od napona na pražnjenju za jedan period primenjenog napona, i često se naziva Q-U dijagram (grafik). Za većinu barijernih pražnjenja Q-U dijagram liči na paralelogram [30,46,47], naročito kod velikih DBP instalacija koje se koriste za generisanje ozona kao i kod malih ćelija u plazma displejima [10,23].

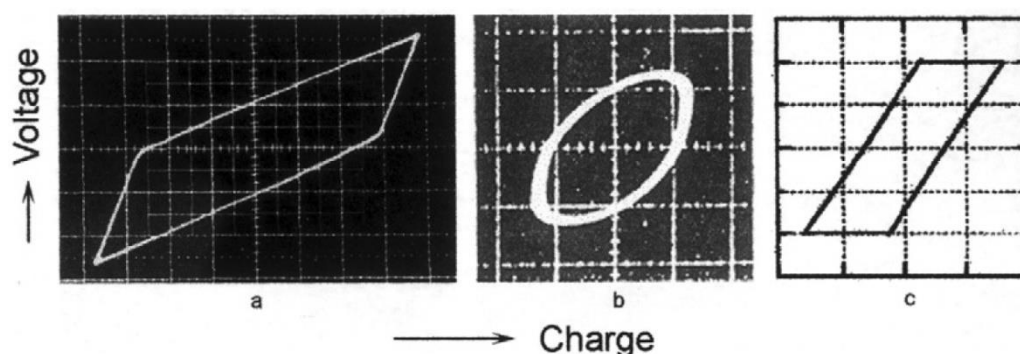


**Slika 1.9** Tipičan strujni i naponski signal u filamentarnom pražnjenju u azotu (rastojanje između elektroda 1 mm, maksimalna vrednost primenjenog napona 6,4 kV) [45].

Eksperimentalno određivanje snage disipirane u DBP nije jednostavno jer se snaga troši kroz veliki broj mikropražnjenja. Menli (Manley, 1943.) je prvi koristio Q-U dijagrame za određivanje srednje vrednosti snage pražnjenja [46] a Falkenštajn i Kugan (Falkenstein and Coogan, 1997.) su unapredili proračun [47]. Suština je da se umesto pokušaja razdvajanja strujnih pikova individualnih mikropražnjenja koristi vremenski integrisana struja, tj. naelektrisanje. Ovo se jednostavno postiže rednim vezivanjem kondenzatora sa DBP reaktorom, jer je napon na kondenzatoru proporcionalan sa naelektrisanjem. Može se pokazati i izračunati da površina ograničena Q-U dijagramom predstavlja ukupnu energiju deponovanu u gasu u toku jednog perioda DBP-a [46,47] i

upravo zbog jednostavnog određivanja snage pražnjenja ovi grafici se često koriste za dijagnostiku barijernih pražnjenja.

Oblik Lisažuovih figura sadrži važne informacije o pražnjenju. U slučaju idealnih kapaciteta Lisažuova figura je prava linija, dok kod idealnih otpornika ima oblik elipse (Slika 1.10). U većini primena barijernih pražnjenja (ozonizatori, ekscimerne lampe) ovi dijagrami su bliski idealnom paralelogramu, a kod CO<sub>2</sub> lasera imaju oblik elipse. Q-U grafici daju i informacije o naponu na pražnjenju, kapacitetu međuelektrodnog prostora i dielektrika i probojnom naponu [23].



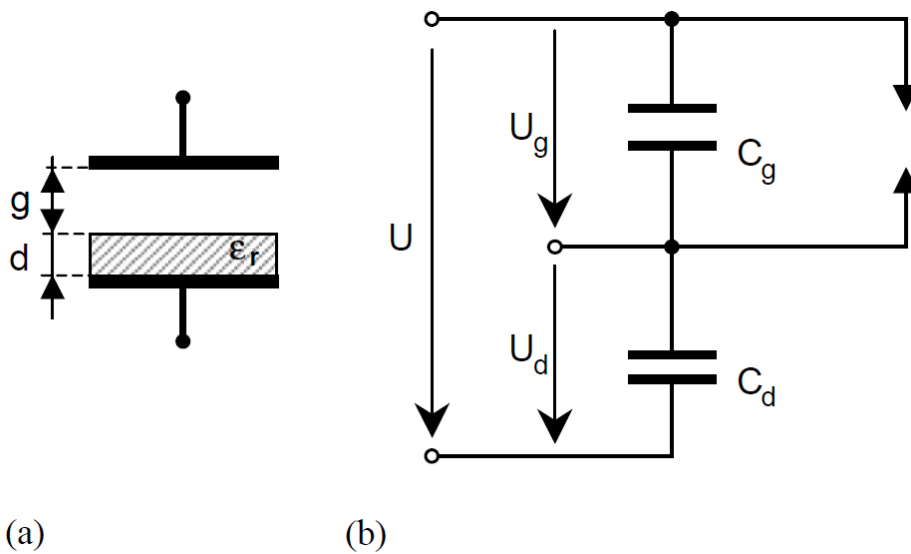
**Slika 1.10** Lisažuove figure različitih tipova dielektričnog barijernog pražnjenja: (a) ozonizator,  $f = 1$  kHz, (b) CO<sub>2</sub> laser,  $f = 50$  kHz, (c) plazma displej, napajanje četvrtastim signalom  $f = 100$  kHz [23].

Korišćenjem ekvivalentnog strujnog kola može se uprostiti analiza filamentarnog DBP-a i značajnih parametara sledećim razmatranjem [38]. Primer jednostavne konfiguracije barijernog pražnjenja sa jednom dielektričnom barijerom i njeno ekvivalentno električno kolo prikazuje Slika 1.11. Sve dok je napon u gasu između elektroda ( $U_g$ ) manji od napona proboja, neće postojati pražnjenje u gasu i data konfiguracija može se predstaviti kao redna veza dva kapacitivna elementa, gde je  $C_g$  kapacitet oblasti između elektroda (kapacitet gapa) i  $C_d$  je kapacitet dielektrika. Ukupan kapacitet  $C$  je dat izrazom

$$C = \frac{C_d C_g}{C_d + C_g} = \frac{C_g}{1 + C_g / C_d} = \frac{C_g}{1 + d / (\epsilon_r g)}. \quad (1.11)$$

Pošto se kao dielektrik najčešće koristi staklo i tipične vrednosti dielektrične propustljivosti su  $\epsilon_r = 5-10$  i  $g \approx d$ , sledi  $C_g / C_d = d / (\epsilon_r g) \approx U_d / U_g \ll 1$  ( $U_d$  je napon na

dielektriku). Stoga, ukupan kapacitet  $C$  kontrolisan je kapacitetom gasnog gapa  $C_g$ . Napon u gasu između elektroda  $U_g$  ima vrednosti bliske vrednostima primenjenog napona napajanja  $U(t)$ . Kada  $U_g$  dostigne vrednosti veće od probojnog napona doći će do formiranja mikropražnjenja. Tokom ove aktivne faze tokom svakog poluperioda, napon pražnjenja  $U_D$  ima približno konstantnu vrednost,  $U_g = U_D \approx \text{const}$ , iako se protok struje u oblasti između elektroda održava velikim brojem mikropražnjenja. Napon pražnjenja  $U_D$  uglavnom zavisi od sastava gasa, pritiska i rastojanja između elektroda.

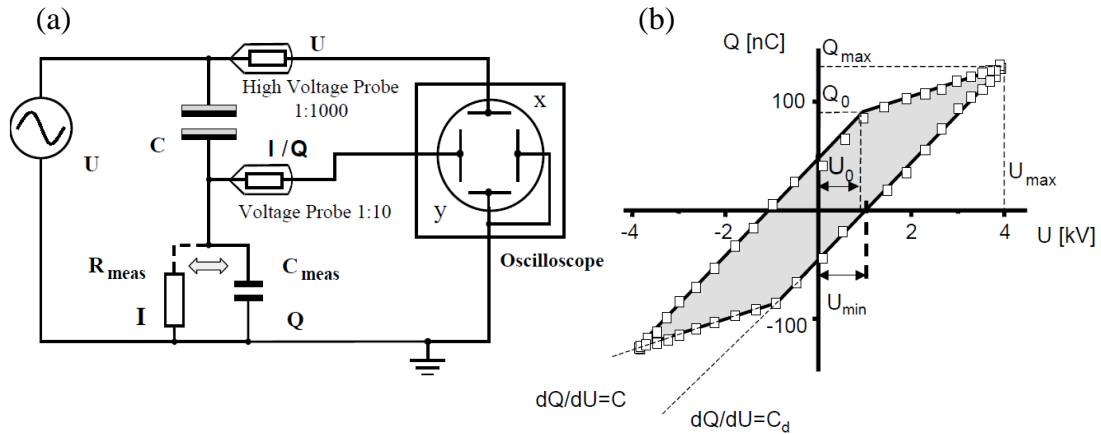


**Slika 1.11** (a) konfiguracija DBP sa jednom barijerom i (b) ekvivalentno strujno kolo [38].

Za određivanje električnih parametara kola kao što su napon pražnjenja  $U_D$ , struja pražnjenja  $I(t)$ , naelektrisanje proteklo kroz pražnjenje u toku jednog perioda  $Q$ , električna snaga uneta u pražnjenje  $P_{el}$ , uneta električna energija  $E_{el}$  i srednja vrednost redukovane jačine električnog polja  $E/p$  može se koristiti električna šema za merenje napona, struje i proteklog naelektrisanja koju prikazuje Slika 1.12 (a). Barijerno pražnjenje (obeleženo kao kapacitet  $C$ ) napaja se naizmjeničnim naponom  $U(t)$ . Korišćenjem osciloskopa mogu se zabeležiti oblik strujnog signala  $I(t)$  i  $Q-U$  dijagram merenjem napona na otporniku ili na kondenzatoru, respektivno, koji su serijski vezani sa pražnjenjem. Vrednosti otpora i kapaciteta priključenog otpornika i kondenzatora treba da budu takve da je pad napona na ovim elementima zanemarljiv u odnosu na pad napona na pražnjenju, odnosno otpor treba da je mali ( $R_{meas} \approx 50 \Omega$ ) a kapacitet veliki



( $C_{meas} \approx 10$  nF). Imajući u vidu kratko vreme trajanja strujnih filamenata, nekoliko nanosekundi, potrebno je izbeći induktivne efekte odabirom neinduktivnog otpornika.



**Slika 1.12** (a) Električno kolo za merenje napona, struje i proteklog naelektrisanja: merenje struje kada je priključen samo otpornik (isprekidana linija) ili merenje proteklog naelektrisanja kada je priključen samo kondenzator (puna linija); (b)  $Q-U$  dijagram (Lisažuova figura) [38].

Slika 1.12 (b) daje primer idealizovanog  $Q-U$  dijagrama, koji omogućava određivanje minimalne vrednosti primenjenog napona pri kome dolazi do proboja u gasu  $U_{min}$ , električne energije pražnjenja tokom jednog perioda  $E_{el}$  i snage deponovane u pražnjenju  $P_{el}$  [10,38]:

$$\begin{aligned}
 E_{el} &= \oint U(t) dQ = C_{meas} \oint U(t) dU_{meas} \\
 &= 4C_d \frac{1}{1+C_g/C_d} U_{min} (U_{max} - U_{min}) \\
 &= 2(U_{max} Q_0 - Q_{max} U_0) = \text{površina ograničena } Q-U \text{ dijagramom} \quad (1.12)
 \end{aligned}$$

$$P_{el} = \frac{1}{T} E_{el} = f E_{el},$$

gde je  $f$  frekvencija primenjenog napona.

Napon pražnjenja ima vrednost blisku merenoj vrednosti  $U_{min}$  i može se izračunati prema formuli (1.13)

$$U_D = U_{min} \frac{1}{1+C_g/C_d}. \quad (1.13)$$

Procena prostorno i vremenski usrednjene redukovane jačine električnog polja  $\langle E/p \rangle$  sledi iz

$$\langle E/p \rangle = U_D / (g p). \quad (1.14)$$

Naelektrisanje proteklo kroz pražnjenje u jednom periodu napona određeno je vrstom dielektrika i rastojanjem između elektroda, i skoro je nezavisno od pritiska i debljine dielektrika  $q \propto \varepsilon_r g$ .

Imajući u vidu da svako individualno mikropražnjenje možemo posmatrati kao minijaturni plazmeno-hemijski reaktor jasno je da je istraživanje fizičkih procesa tokom proboja i formiranja mikropražnjenja od ključnog značaja za razumevanje hemijskih procesa u DBP. U ranim fazama formiranja mikropražnjenja dolazi do multiplikacije elektrona, procesa ekscitacije i deekscitacije iniciranih energetskim elektronima, jonizacionih procesa i akumulacije prostornog naelektrisanja. Ekscitovani i jonizovani atomi i molekuli iniciraju hemijske reakcije koje dalje vode do sinteze poželjnih hemijskih vrsta (npr. ozon) ili degradacije zagađujućih supstanci (npr. isparljiva organska jedinjenja, mirisi, itd.). Možemo reći da se radi o plazmenoj hemiji ukoliko su glavne reakcije u nekom procesu određene reakcijama sa naelektrisanim česticama, kao što je slučaj kod pražnjenja na sniženom pritisku. U mnogim primenama dielektričnog barijernog pražnjenja, koje podrazumevaju rad na atmosferskom pritisku, većina naelektrisanih čestica nestane pre nego što dođe do značajnih promena. U ovom slučaju radi se o hemiji slobodnih radikala koja pre svega uključuje neutralne vrste kao što su atomi, molekulski fragmenti i ekscitovani molekuli [23]. Proces pražnjenja i disipacije energije dešava se unutar male zapremine mikropražnjenja i generisane hemijske vrste obezbeđuju početne uslove za dalje hemijske reakcije. Skaliranje laboratorijskih eksperimenata do industrijskih postrojenja ili povećanje gustine unete snage je vrlo jednostavno i ne menja osobine individualnih mikropražnjenja, samo povećava broj mikropražnjenja koja nastanu u jedinici vremena i po jedinici površine elektrode.

#### **1.4.2 Difuzno dielektrično barijerno pražnjenje**

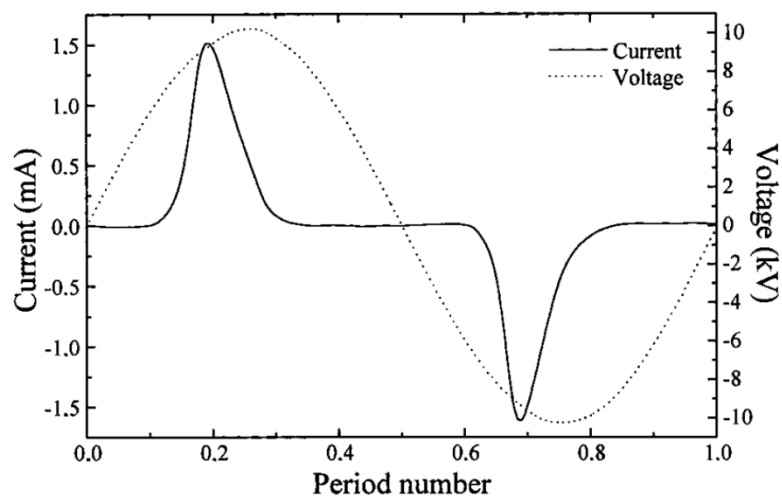
Za tretman materijala i modifikaciju površina potrebno je da tretirana površina bude u potpunosti prekrivena pražnjenjem, odnosno potrebna je difuzna plazma koja se često naziva i homogena plazma. U istraživanju uslova pod kojima se može postići difuzno pražnjenje na atmosferskom pritisku među prvima je osamdesetih i devedesetih godina prošlog veka bio Okazaki (Okazaki). U publikovanim radovima predstavili su rezultate eksperimenata vezanih za uslove pod kojima reaktori zasnovani na DBP mogu

da proizvedu difuznu plazmu na atmosferskom pritisku koja zapravo liči na tinjavo pražnjenje. Okazakijeva grupa radila je sa barijernim tinjavim pražnjenjima čak sa frekvencijom sinusoidnog napona od 50 Hz, koristeći elektrodnu konfiguraciju od dve metalne folije prekrivene specijalnom metalnom mrežom i keramičkim dielektrikom u helijumu i azotu (pa čak i u vazduhu, kiseoniku i argonu) [48–51]. Tada su predložili i naziv novog tipa pražnjenja- tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku (*eng.* APGD- Atmospheric Pressure Glow Discharge). Okazaki i saradnici nisu pružili dovoljno dokaza da je plazma u njihovom eksperimentu zaista tinjavo pražnjenje. Prateći njihov rad Masin (Massines) i njena grupa potvrdili su da nefilamentarna plazma može biti proizvedena u dielektričnom barijernom pražnjenju na atmosferskom pritisku, sa posebnim osvrtom na pražnjenja u helijumu i azotu [45,52–54]. Masin je pokazala da tinjavo pražnjenje u He u DBP konfiguraciji je zaista sub-normalno tinjavo pražnjenje. Takođe su pokazali da isto pražnjenje u azotu liči na Taunzendovo i da se razlikuje od normalnog tinjavog pražnjenja uočenog u He. Ova grupa dala je značajan doprinos boljem razumevanju postojanja tinjavog moda DBP na nivou elementarnih procesa u ispitivanim sistemima. Dalje aktivnosti nekoliko timova fokusirane su na prostorno i vremenski razložena spektroskopska merenja kao i na razvoj teorijskih modela [55–60].

Iako se u DBP tradicionalno generiše filamentarni tip pražnjenja, pod određenim uslovima može biti generisana i homogena plazma. Generisanje stabilnih difuznih barijernih pražnjenja na atmosferskom pritisku zahteva specijalne uslove rada, koji su uglavnom određeni osobinama radnog gasa, rastojanjem između elektroda i frekvencijom primenjenog napona [33,38]. U formiranju difuznog DBP od značaja je pojava efektivne pre-jonizacije, Peningove jonizacije preko metastabila i primarne jonizacije pri niskom električnom polju, u poređenju sa uslovima barijernih pražnjenja u filamentarnom modu. Difuzni mod pražnjenja je osetljiv na nečistoće, primese, metastabile i rezidualne jone. Koncentracija rezidualnih vrsta iz prethodnog poluperioda koja može da inicira generisanje difuznog pražnjenja u sledećem poluperiodu zavisi od frekvencije primenjenog napona. Zbog toga, frekvencija izvora napajanja igra važnu ulogu u prelazu iz filamentarnog u difuzni mod. Neki dielektrici imaju osobinu da mogu da zarobe značajnu količinu naelektrisanja ravnomerno na površini. Pri promeni polariteta električnog polja nosioci naelektrisanja su izbačeni sa površine dielektrika i iniciraju razvoj difuznog pražnjenja. Uslovi za formiranje homogenog pražnjenja lako

se postižu u helijumu, neonu i čistom azotu [38].

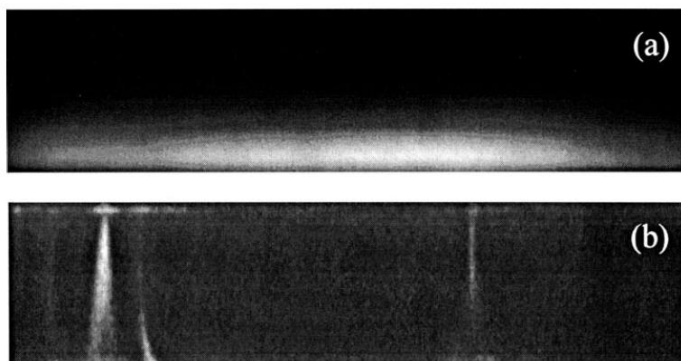
U zavisnosti od radnih parametara oblik strujnog signala može imati niz impulsa u toku jednog poluperioda, kao u slučaju filamentarnog pražnjenja, ili strujni signal ima gladak oblik i jedan širok impuls u poluperiodu, što je karakteristično za difuzni mod. Kao što je pokazano u razmatranju filamentarnog DBP prisustvo višestrukih strujnih impulsa u jednom poluperiodu najčešće se smatra indikacijom da je u prostoru između elektroda ostvareno filamentarno pražnjenje, kao što prikazuje Slika 1.9. Nasuprot filamentarnom modu, kod difuznog pražnjenja strujni signal u jednom poluperiodu ima jedan impuls, kao što prikazuje Slika 1.13 [45]. Ovakav test podrazumeva upotrebu mernog instrumenta, osciloskopa, dovoljno visoke rezolucije koja može da razloži veoma uske strujne impulse, u slučaju da postoji preklapanje u prostoru koje bi prividno dalo jedan širok impuls. Struktura pražnjenja može se ispitati i vizuelno, brzom fotografijom sa vremenom ekspozicije reda veličine vremena života strimera (1-10 ns). Slika 1.14 (a) prikazuje fotografiju svetljenja koje se ravnomerno širi preko celokupne površine electrode, dok se u filamentarnom modu, Slika 1.14 (b), vidi nekoliko lokalizovanih mikropražnjenja [45].



**Slika 1.13** Strujno-naponska karakteristika difuznog DBP u azotu [45].

Postoje dve komponente koje čine ukupnu jačinu struje u spoljašnjem električnom kolu: struja pomeraja kroz dielektrik (*eng.* displacement current) i ukupna struja kroz pražnjenje (*eng.* net discharge current). Dok jedan strujni impuls

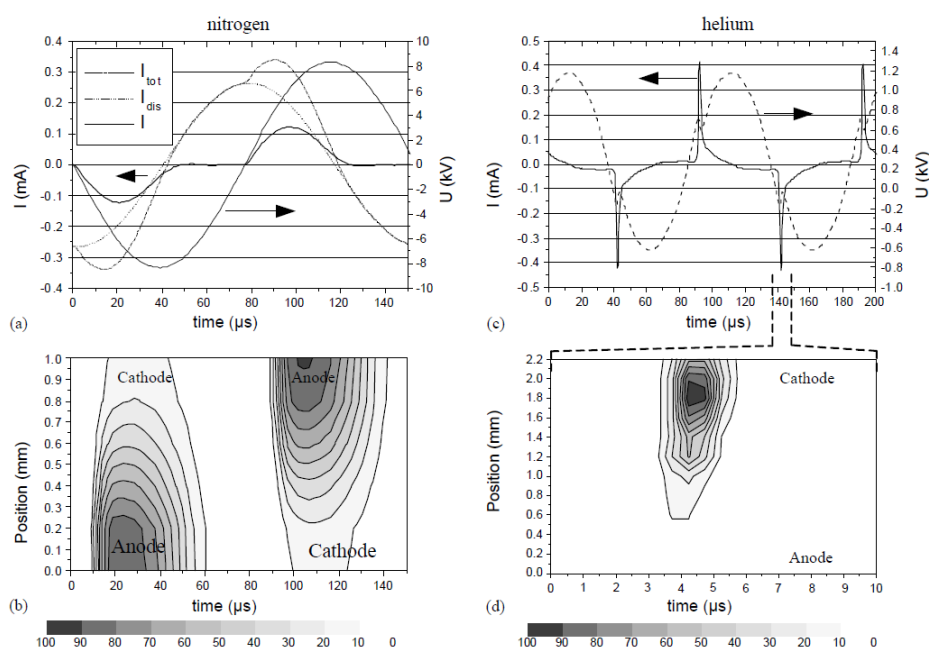
filamentarnog DBP traje nekoliko nanosekundi, vremenska skala difuznog barijernog pražnjenja određena je frekvencijom primenjenog napona. Pri frekvencijama od nekoliko kHz relevantan je vremenski opseg niži od ms do  $\mu$ s.



**Slika 1.14** Fotografije sa tipičnim vremenom ekspozicije od 10 ns, rastojanje između elektroda je 4 mm: (a) tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku (b) filamentarno pražnjenje [45].

Osnovni mehanizmi formiranja difuznog pražnjenja veoma zavise od osobina radnog gasa. Ovo se lako uočava poređenjem pražnjenja u helijumu i azotu. Mod u kome će pražnjenje raditi povezan je sa odnosom sekundarnog  $\gamma$  koeficijenta na elektrodama i jonizacije u zapremini (jonizacioni koeficijent  $\alpha$  i doprinos Peningove jonizacije). Što je veći ovaj doprinos veća je verovatnoća za Taunzendov proboj koji rezultuje formiranjem Taunzendovog pražnjenja na atmosferskom pritisku. Ovo se ostvaruje ako postoji dovoljno početnih elektrona, koji se obično dobijaju sa dielektrične katode na kojoj su zarobljeni elektroni koji su oslobođeni fluksom energetskih vrsta koje dosežu do površine pre početka probuja [54,57,59,61]. Taunzendov mod karakteriše se veoma slabom emisijom pražnjenja sa maksimumom zračenja lokalizovanim u blizini anode. Slika 1.15 b, d prikazuje prostorno i vremenski razloženu raspodelu intenziteta intenzivne helijumove linije i azotove trake [38]. Maksimalni intenzitet svetljenja azota i helijuma locirani su na suprotnim elektrodama, ukazujući na sasvim različite dominantne mehanizme jonizacije i ekscitacije u ovim gasovima. Naime, kod difuznog barijernog pražnjenja razlikujemo tzv. Taunzendovo pražnjenje na atmosferskom pritisku (*eng.* Atmospheric Pressure Taunsend-like Discharge, APTD) i tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku (*eng.* Atmospheric Pressure Glow-like Discharge, APGD). U kom će modu biti formirano pražnjenje

zavisi pre svega od vrste radnog gasa i protoka, pritiska gasa, frekvencije i oblika primenjenog napona, materijala od koga je napravljena dielektrična barijera i od geometrije reaktora [61]. Tipično, Taunzendovo pražnjenje formiraće se u azotu, dok u helijumu dolazi do formiranja tinjavog pražnjenja na atmosferskom pritisku. U Taunzendovom modu emisija iz pražnjenja lokalizovana je blizu anode dok je u tinjavom modu u blizini katode.



**Slika 1.15** Strujno-naponska karakteristika difuznog barijernog pražnjenja u azotu (a, b) i helijumu (c, d), i odgovarajuća prostorno- vremenska raspodela intenziteta zračenja (uslovi u He:  $\lambda=706$  nm,  $p=1$  bar,  $Q=1000$  sccm,  $f=10$  kHz,  $V_{pp}=2.4$  kV,  $g=2.2$  mm; uslovi u  $N_2$ :  $\lambda=337$  nm, prelaz  $N_2(C)-N_2(B)$ ,  $p=1$  bar,  $Q=700$  sccm,  $f=6.5$  kHz,  $V_{pp}=18$  kV,  $g=1$  mm;  $I_{total}$ - ukupna struja;  $I_{dis}$ - struja pomeraja ;  $I$ - struja kroz pražnjenje) [38].

Niska koncentracija prostornog naelektrisanja ne disturbuje električno polje u međuelektrodnom prostoru, koje ostaje skoro konstantno duž gapa [54,55,57,60]. Taunzendovo pražnjenje karakteriše se niskom gustinom struje ( $\sim 0,1$  mA/cm<sup>2</sup>) sa trajanjem strujnog impulse od nekoliko desetina mikrosekundi, i obično se dobija u pražnjenjima koja rade u azotu. Tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku formira se kada  $\alpha$  koeficijent koji zavisi od redukovanog električnog polja  $E/n$  ne vodi do dramatične multiplikacije jona u gasu. Pražnjenje u tinjavom modu je intenzivnije od Taunzendovog moda, sa maksimumom intenziteta emisije u blizini katode. Amplituda

strujnog impulsa je deset puta veća nego u slučaju Taunzendovog pražnjenja, ali je trajanje impulsa svega nekoliko mikrosekundi. Za tinjavo pražnjenje karakterističan je veliki pad napona u međuelektrodnom prostoru u trenutku kada struja dostigne maksimalnu vrednost, što ukazuje na formiranje sloja prostornog naelektrisanja blizu katode. Postojanje katodnog pada u tinjavim pražnjenjima na atmosferskom pritisku u helijumu predviđeno je modelima i potvrđeno eksperimentima [57,61–64].

Značajna razlika u fizičkim karakteristikama plazme u mikropražnjenju filamentarnog moda i plazme u difuznom modu ogleda se u koncentraciji elektrona i elektronskoj temperaturi. U filamentarnom pražnjenju u strimeru koncentracija elektrona  $n_e$  i elektronska temperatura  $T_e$  su u opsegu  $10^{14}$ -  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$  i 1-10 eV, respektivno, dok su  $n_e$  i  $T_e$  u difuznom pražnjenju u opsezima  $10^9$ -  $10^{11}$   $\text{cm}^{-3}$  i 0,2- 5 eV, respektivno [33]. Razvoj istraživanja difuznih DBP na atmosferskom pritisku bio je potpomognut interesovanjem i potrebama poluprovodničke industrije koja je postigla velike uspehe zahvaljujući primeni plazme, kao što je proizvodnja mikročipova, jer su do tada za plazma tretmane korišćeni izvori na niskom pritisku. Pored toga postoji i niz drugih primena koje uključuju tretman materijala za koje upotreba vakuumskih sistema u primeni plazme predstavlja prepreku.

## 1.5 Plazmeni mlazevi

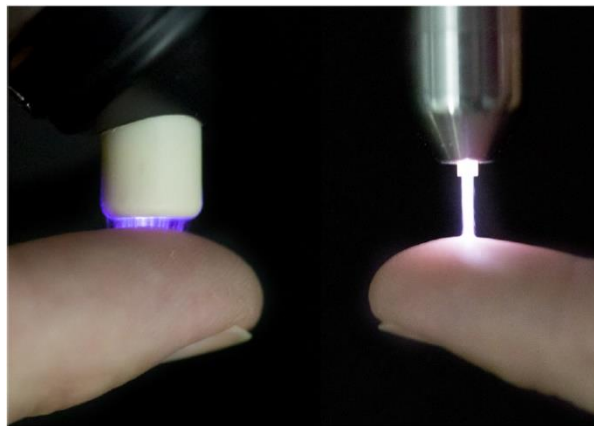
Plazmeni mlazevi na atmosferskom pritisku (*eng.* atmospheric-pressure plasma jets, APPJs) ili kraće samo plazmeni mlazevi, imaju istoriju dugu oko 50 godina a proteklih 15 godina nalaze se u fokusu istraživanja u oblasti niskotemperaturne plazme [65–68]. Plazmeni mlazevi pripadaju velikoj grupi gasnih pražnjenja u kojima se plazma nastala u pražnjenju širi izvan oblasti generisanja plazme u okolnu sredinu, ili pod dejstvom polja (npr. elektromagnetno polje, konvektivni protok gasa ili udarni talasi) ili usled gradijenta neusmerene fizičke veličine (npr. koncentracija čestica, pritisak ili temperatura). Ovo fizičko proširenje plazme dovodi do jake interakcije sa okolinom koja menja svojstva plazme i okoline, često na nelineran i dinamičan način, postavljajući nove izazove kao što je kompleksni problem otvorenih granica. Plazma izvan oblasti pražnjenja nije ograničena fizički definisanim zidovima, čime se proširuju mogućnosti za primene u tretmanu materijala, neravnih površina a može se koristiti i endoskopski [65]. Plazmeni mlazevi najčešće se dobijaju prodivavanjem plemenitih

gasova (npr. helijum, argon, neon) kroz elektrodnu konfiguraciju na koju je primenjen naizmenični ili impulsni napon.

Istorijski gledano prvi plazmeni mlazevi bili su izvori guste plazme sa visokom disipacijom energije dobijene iz spoljašnjeg izvora napajanja i u termodinamičkoj ravnoteži [65]. Sa novim tehnološkim probojima i inovacijama kao što je realizacija tinjavog pražnjenja na atmosferskom pritisku [48] omogućen je i razvoj niskotemperaturnih plazmenih mlazeva na atmosferskom pritisku sa gasnim temperaturama značajno ispod 100°C. Novi plazmeni mlazevi sa osobinama neravnotežne plazme i disipacijom energije na neravnotežne hemijske reakcije umesto na generisanje toplote, otvorili su inovativno polje primena u obradi materijala i posebno u novoj oblasti plazma-medicini. Plazma se generiše u maloj zapremini gde je moguća stabilizacija plazme (tj. kroz ostvarivanje male vrednosti odnosa zapremine prema površini) a zatim se plazma širi prema objektu za tretiranje, koji često ima ulogu uzemljene elektrode, postavljenom izvan zone pražnjenja. Glavna prednost ovakvih uređaja je precizan tretman svih vrsta površina i aktivacija hemijskih procesa na temperaturama bliskim sobnoj temperaturi. Iako plazmeni mlazevi nisu jedini izvori plazme koji se koriste u biomedicini, svakako su najzastupljeniji, a intenzivno istraživanje primene plazme u medicinske i terapijske svrhe praćeno je i značajnim otkrićima u fundamentalnim istraživanjima plazmenih mlazeva. Jedno od tih otkrića je i diskretna struktura plazmenih mlazeva. Naime, pomoću snimaka napravljenih ICCD kamerom Teške (Teschke) i saradnici primetili su da ova pražnjenja nisu kontinualna, naprotiv, ponašaju se kao “plazma pištolj” (*eng.* plasma gun) koji izbacuje male “plazmene metke” (*eng.* plasma bullets), svetleće strukture u svakom poluperiodu napona [69]. Dalja istraživanja pokazala su da plazmeni metkovi imaju osobine strimera i da se plazmeni mlaz sastoji od brzo propagirajućih jonizacionih frontova sa brzinama reda  $10^7$  cm/s [70]. Nova saznanja o fizici i hemiji plazmenih mlazeva dovela su i do brzog rasta primena u biomedicini [71–75]. To je multidisciplinarna oblast koja uključuje fiziku i hemiju plazme, biologiju i klinička medicinska ispitivanja [72]. Pokazano je da se izvori neravnotežne plazme na atmosferskom pritisku mogu koristiti za sterilizaciju i pospešivanje zarastanja rana, koagulaciju krvi, kao antiseptik, u stomatologiji ali i za tretman ćelija kancera [67,73,74,76–84]. Biološki efekti tretmana plazmenim mlazevim, i drugim izvorima neravnotežne plazme (npr. dielektrično



barijerno pražnjenje), posledica su promena tečne sredine kojom su okružene ćelije a njima dominiraju reaktivne kiseonične i reaktivne azotove vrste nastale u plazmi, električno polje i ultraljubičasto zračenje. Najznačajnijim biološkim efektima smatraju se [85]: (1) inaktivacija širokog spektra mikroorganizama, uključujući i vrste rezistentne na lekove; (2) stimulacija ćelijske proliferacije i regeneracije tkiva sa smanjenim intenzitetom plazma tretmana (kraće vreme tretmana); (3) inaktivacija ćelija iniciranjem programirane ćelijske smrti (apoptoza) sa većim intenzitetom plazma tretmana. Slika 1.16 prikazuje dva tipična uređaja koji se koriste za medicinske tretmane.

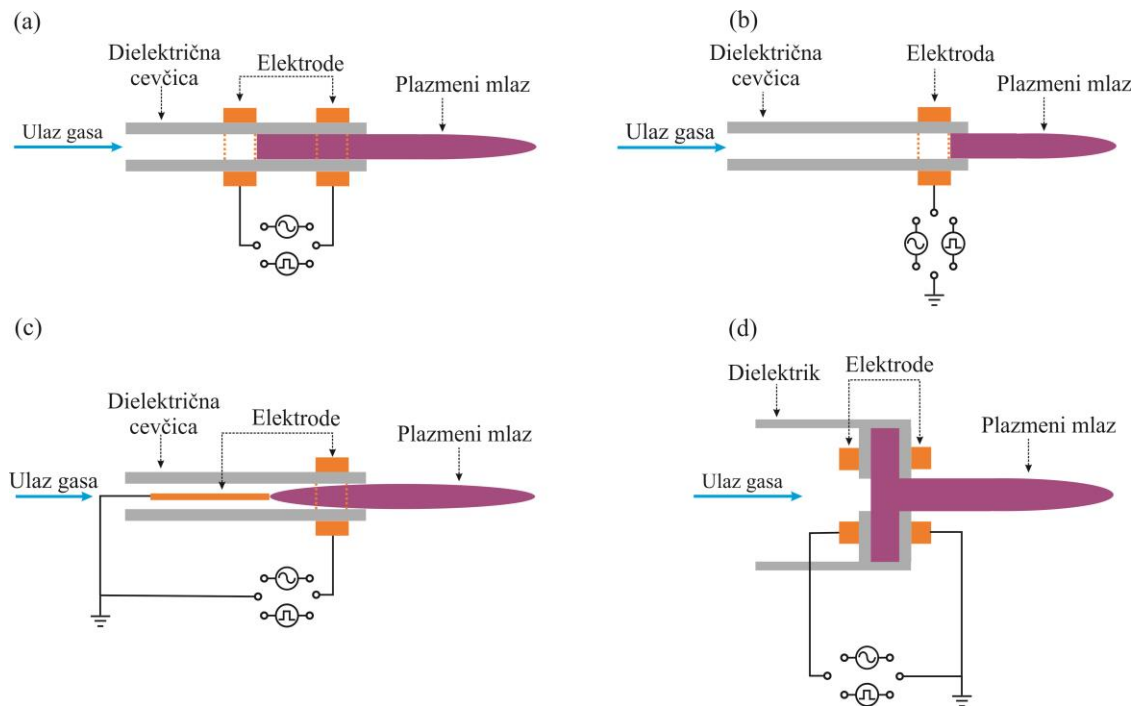


**Slika 1.16** Zapreminsko dielektrično barijerno pražnjenje (levo) i plazmeni mlaz (desno) u kontaktu sa kožom [85].

Zapreminsko DBP nastaje u prostoru između izolovane elektrode priključene na visok napon i tretiranog tkiva, tj. ljudsko telo ima ulogu uzemljene elektrode (slika levo). Plazmeni mlaz na atmosferskom pritisku (slika desno) sastoji se od gasne mlaznice (cevčice) sa jednom ili dve elektrode. Plazma nastaje unutar mlaznice i pod uticajem protoka radnog gasa širi se u spoljašnji prostor sve do tretiranog objekta [85].

Plazmeni mlazevi razlikuju se po elektrodnoj konfiguraciji, vrsti radnog gasa i primenjenim električnim parametrima [66]. Različite kombinacije ovih parametara daju veliki broj mogućih rešenja za realizaciju plazmenih mlazeva. Sveobuhvatni pregled mogućih konfiguracija neravnotežnih plazmenih mlazeva na atmosferskom pritisku dali su Lu, Larusi (Laroussi) i Pueš (Puech) [86]. Ovi autori razlikuju četiri grupe plazmenih mlazeva: plazmeni mlazevi sa elektrodama bez dielektrika (*eng.* dielectric-free electrode jets, DFE), plazmeni mlazevi na bazi dielektričnog barijernog pražnjenja (*eng.* DBD

plasma jets), plazmeni mlazevi nalik dielektričnom barijernom pražnjenju (*eng.* DBD-like plasma jets) i plazmeni mlazevi sa jednom elektrodom (*eng.* single electrode plasma jets, SE) [86]. Za istraživanje u ovoj disertaciji korišćen je plazmeni mlaz na bazi DBP. Ova vrsta plazmenih mlazeva se i najčešće koristi jer su jednostavni za realizaciju i upotrebu pa će biti bliže opisani.



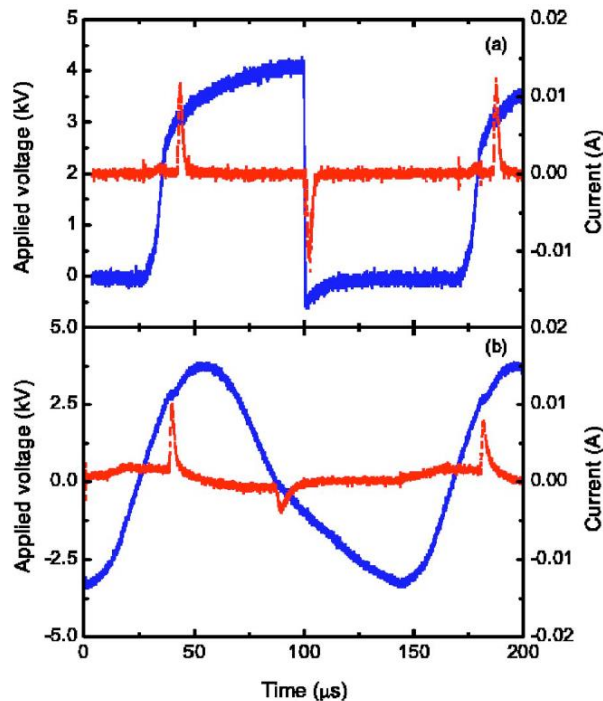
**Slika 1.17** Najčešće konfiguracije DBP plazmenih mlazeva [87].

Slika 1.17 daje šematski prikaz tipičnih konfiguracija DBP plazmenih mlazeva [86,87]. Konfiguracija plazmenog mlaza sastoji se od dielektrične cevčice sa jednom ili dve metalne elektrode. Jedna od najčešće korišćenih i najjednostavnijih konfiguracija za izvedbu sastoji se od dielektrične cevčice (npr. staklo, alumina) sa dve metalne prstenaste elektrode na spoljašnjoj strani cevčice [69,86], Slika 1.17 (a). Do formiranja plazmenog mlaza u okolnom vazduhu dolazi kada se obezbedi protok radnog gasa (plemeniti gasovi, npr. helijum ili argon) kroz dielektričnu cevčicu koja ima ulogu gasne mlaznice i primeni visok napon sa uobičajenim frekvencijama od 10 do 100 kHz. Pored plazmenog mlaza postoji i dielektrično barijerno pražnjenje u cevčici. Ovakav plazmeni mlaz troši snagu od svega nekoliko vati. Gasna temperatura plazme je bliska sobnoj temperaturi a brzina protoka gasa je i do nekoliko desetina metara u sekundi.

Posmatrajući golim okom, plazmeni mlaz izgleda kao homogeno, kontinualno zračenje, ali se zapravo radi o emisiji plazmenih metkova čija se diskretna struktura uočava tek pri nanosekundnoj vremenskoj rezoluciji. Brzina plazmenih metkova prevazilazi 10 km/s, a primenjeno električno polje igra važnu ulogu u njihovoj propagaciji [86]. Ukoliko eliminišemo jednu prstenastu elektrodu, Slika 1.17 (b), oslabiće pražnjenje unutar cevčice, odnosno smanjiće se intenzitet svetljenja. Veoma zastupljena konfiguracija u istraživanju plazmenih mlazeva umesto prstenaste elektrode koristi elektrodu u obliku igle centriranu unutar cevčice i priključenu na visok napon. U ovoj konfiguraciji dolazi do pojačanja električnog polja duž ose plazmenog mlaza. Volš (Walsh) i Kong (Kong) su pokazali da veće vrednosti jačine električnog polja duž plazmenog mlaza doprinose generisanju mlazeva većih dužina i hemijski aktivnijoj sredini unutar plazme [88]. Uklanjanjem prstenaste uzemljene elektrode, Slika 1.17 (d), slabi pražnjenje unutar cevčice. Što je intenzivnije pražnjenje, tj. intenzivnije svetljenje unutar cevčice, kao u slučaju konfiguracija Slika 1.17 (a) i (c), to je bolja proizvodnja reaktivnih vrsta. Slika 1.17 (d) prikazuje pražnjenje koje su razvili Larusi (Laroussi) i Lu (Lu) [89] i razlikuje se od prethodnih DBP mlazeva, a glavna prednost je što se mogu proizvesti plazmeni mlazevi dužine i do nekoliko centimetara. Svi razmatrani uređaji za DBP plazmene mlazeve mogu biti napajani kHz naizmjeničnim naponom ili impulsnim napajanjem, ali nisu izuzetak ni uređaji sa radiofrekventnim napajanjem [66]. Dužina plazmenog mlaza lako dostiže nekoliko centimetara u spoljašnjem prostoru izvan zone pražnjenja, čak i preko 10 cm [90]. Ova osobina omogućava lako i jednostavno rukovanje plazmenim mlazovima prilikom primena. Takođe, usled niske gustine snage koja se deponuje u plazmi, gasna temperatura plazme ostaje bliska sobnoj temperaturi. Možda i najvažnija osobina u pogledu bezbednosti primene DBP mlazeva u plazma medicini je što ne postoji opasnost od pojave lučnog pražnjenja, bez obzira na udaljenost tretiranog objekta, jer upotreba dielektrika sprečava varničenje.

Prva eksperimentalna poređenja električnih karakteristika plazmenog mlaza sa sinusnim ili impulsnim napajanjem sprovedli su Volš i saradnici [91]. Korišćen je helijumov DBP plazmeni mlaz sa jednom prstenastom elektrodom priključenom na izvor visokog napona a pločasta uzemljena elektroda postavljena je na rastojanju od nekoliko centimetara od izvora gasne mlaznice. Ovakva konfiguracija ekvivalentna je postavci za tretman materijala ili bioloških površina, odnosno meta je uzemljena

elektroda. Slika 1.18 predstavlja primer strujno-naponske karakteristike plazmenog mlaza kada se napaja izvorom impulsnog ili naizmjeničnog kilohercnog napona.



**Slika 1.18** Primenjeni napon (plava linija) i struja pražnjenja helijumovog plazmenog mlaza na atmosferskom pritisku sa (a) impulsnim i (b) kHz naizmjeničnim sinusnim napajanjem [91].

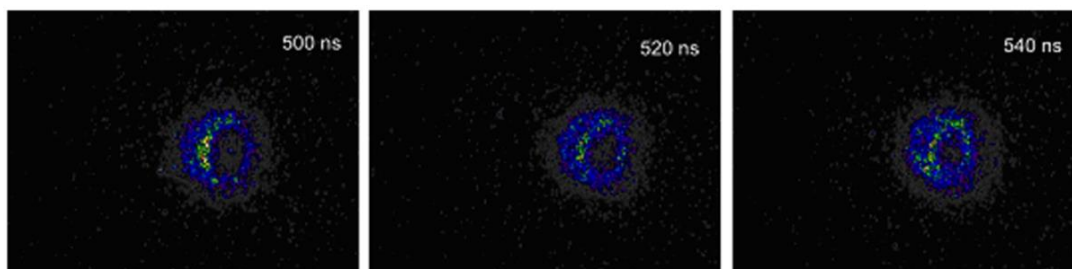
Sa impulsnim napajanjem pojavljuju se dva strujna impulsa tokom jednog naponskog impulsa, jedan strujni impuls na uzlaznoj ivici naponskog signala a drugi na silaznoj ivici. Pokazalo se da su strujni impulsi reproducibilni, bez značajne razlike u maksimalnim vrednostima struje sa visokom periodičnošću. Slika 1.18 (b) prikazuje strujni signal kada se za napajanje koristi naizmjenična pobuda. Karakterističan je jedan strujni impuls u svakom poluperiodu primenjenog napona koji se uvek pojavljuje pri porastu napona. Sličnu situaciju nalazimo i kod tinjavog pražnjenja na atmosferskom pritisku koje se formira između dve paralelne elektrode. Pražnjenje je periodično, ali se primećuje varijacija u strujnom signalu od perioda do perioda, sa znatno izraženijim strujnim signalom u pozitivnom poluperiodu napona nego u negativnom [91]. Maksimalne vrednosti jačine struje uobičajeno su opsegu od nekoliko miliampera do nekoliko desetina miliampera, ali su moguće i vrednosti preko sto miliampera. Prosečna snaga plazmenog mlaza sa impulsnim napajanjem je daleko manja od snage plazmenog

mlaza priključenog na sinusoidni napon, čak oko pet puta, ali su i pri naizmeničnom napajanju te vrednosti svega nekoliko vati. Koristeći strujne sonde ili kalem Rogovskog moguće je meriti i jačinu struje plazmenog mlaza koju prenosi plazmeni metak [92]. Merenjem jačine struje plazmenog mlaza Karakas (Karakas) i saradnici potvrdili su predloženi foto-jonizacioni model propagacije plazmenog metka zasnovan na teoriji strimera [92].

Na osobine plazmenog mlaza utiču brojni parametri kao što je brzina repeticije impulsa, vreme rasta naponskog impulsa, širina impulsa, polaritet primenjenog napona, prečnik i dielektrična konstanta cevčice, brzina protoka gasa, amplituda primenjenog napona, frekvencija izvora napajanja, vrsta radnog gasa i okolnog gasa, elektrodna konfiguracija i interakcija sa drugim objektima. Stoga je teško izdvojiti osobine koje bi bile zajedničke za sve plazmene mlazeve. Grupa autora predvođena Luom (Lu) nedavno je u opsežnom preglednom radu predstavila postojeće stanje razumevanja fizičkih procesa sa stanovišta teorije i eksperimenta u najčešće zastupljenim plazmenim mlazovima [68]. U nastavku teksta izneseni su samo osnovni zaključci od značaja za razumevanje plazmenih mlazeva i plazmenih metaka koji zapravo čine plazmeni mlaz.

Dinamika plazmenih metaka uključuje dve razvojne etape. U prvoj fazi, jonizacioni talas koji je nastao u oblasti jakog električnog polja unutar dielektrične cevčice kreće se duž zidova cevčice, slično kao strimeri u površinskom barijernom pražnjenju. Kada napuste cevčicu, plazmeni meci propagiraju unutar mlaza u mešavini plemenitog gasa i okolnog vazduha. U obe faze, zapremina plazme kreće se duž predodređene putanje- ose mlaza, kao vođeni jonizacioni talas (eng. guided ionization wave). Iako je mehanizam propagacije plazmenog metka duž mlaza isti kao i kod strimera u slobodnom (uniformnom) prostoru, postoje dve karakteristike po kojima se plazmeni meci razlikuju od uobičajenih strimera. Prva je da plazmeni meci putuju u gasu koji je izraženo neuniforman i u radijalnom i u aksijalnom pravcu usled mešanja gasa u mlazu sa ambijentalnim vazduhom. Zbog ove neuniformnosti struktura plazmenog metka može se razlikovati od strukture tipičnog strimera u uniformnoj sredini (u slobodnom prostoru). Druga osobina je, nasuprot strimerima u slobodnom prostoru koji se granaju i propagiraju na stohastičan način, da se plazmeni meci vođeni mlazom kreću duž predodređene putanje- ose mlaza. Ova osobina vođenih strimera značajno pojednostavljuje eksperimentalna merenja parametara u poređenju sa

strimerima koji propagiraju u slobodnom prostoru. Važna je i ponovljivost i reproducibilnost plazmenih metaka, za razliku od npr. strimera koji se razvijaju u pozitivnoj koroni koji tipično nisu ponovljivi zbog stohastične prirode njihovog nastanka. Eksperimenti su otkrili da zračenje plazmenog metka ima prstenastu strukturu (*eng.* ring-shaped, donut shape, annular structure), koja se uočava i kod koncentracije azotovih jona i metastabila helijuma sa maksimumom pomerenim od ose mlaza. Tipični strimeri u uniformnom okruženju nemaju takvu strukturu. Teške i saradnici [69] i Merikam-Burde i saradnici [93] uočili su da plazmeni metak ima šupljinu i prstenastu strukturu, kao što prikazuje Slika 1.19 [93]. Kasnije su ova zapažanja podržana i kompjuterskim simulacijama Sakijame (Sakiyama) i saradnika [94] i Naidisa (Naidis) [95]. Sretenović i saradnici [96,97] potvrdili su prstenastu strukturu plazmenog metka merenjem jačine električnog polja u plazmenom mlazu.



**Slika 1.19** Fotografije plazmenog metka koje ilustruju njegovu prstenastu strukturu snimljene ICCD kamerom čeno u različitim pozicijama [93].

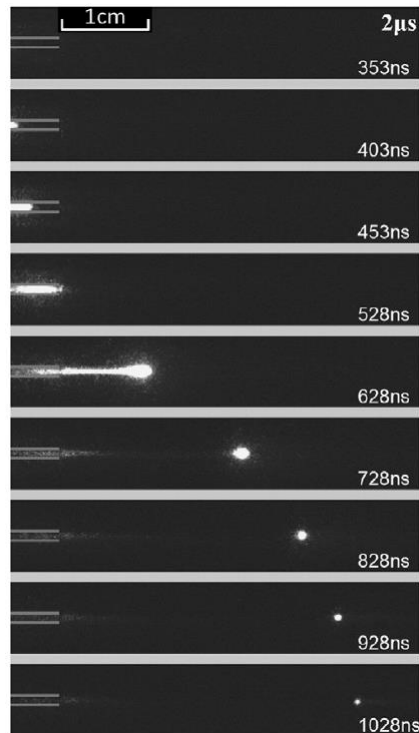
Jedna od uočenih karakteristika plazmenog mlaza je da prilikom propagacije plazmeni mlaz ostavlja taman kanal (*eng.* dark channel ) između glave mlaza i elektrode [86]. Iako kanal koji za sobom ostavlja jonizacioni front (plazmeni metak) izgleda kao taman, na osnovu fotografija snimljenih brzo kamerom zaključeno je da provodnost ovog tamnog kanala nije zanemarljiva i da utiče na propagaciju plazmenog metka [86,98,99]. Merenja Karakasa i Larusija [98] pokazala su da jonizacioni front za sobom ostavlja kanal sa niskom koncentracijom kratkoživećih reaktivnih vrsta. U početku ovaj kanal se pojavljuje kao produžetak plazmenog metka, ali ako primenjeni napon ima dovoljno visoku vrednost, plazmeni metak konačno prekida ovaj produžetak. Čak i kada dođe do prekida, pojavom sekundarnog pražnjenja još uvek je moguće sprečiti propagaciju plazmenog metka. Ovo dalje potvrđuje da provodnost tamnog kanala nije

zanemarljiva. Sands i saradnici [100] pokazali su da u kanalu postoje i dugoživeće vrste koje bi mogle uticati na propagaciju plazmenog mlaza. Značajni zaključci proizašli su iz Naidisove simulacije raspodele apsolutne vrednosti električnog polja duž plazmenog mlaza [101]. Naime, pokazao je da su maksimalne vrednosti jačine električnog polja za pozitivne strimere mnogo veće od onih za negativne strimere. Nasuprot tome, jačina električnog polja u kanalu negativnog strimera je mnogo viša od vrednosti u pozitivnom strimeru. Pri pozitivnom polaritetu zračenje je uglavnom emitovano iz male oblasti blizu glave strimera, dok pri negativnom polaritetu postoji svetljenje iz celog kanala [101]. Ova osobina povezana je sa razlikama u jačini električnog polja u kanalima pozitivnih i negativnih strimera. U drugim studijama je pokazano da plazmeni mlaz propagira mnogo brže i dostiže veće udaljenosti u okolnom vazduhu ukoliko se primeni pozitivan polaritet napona u odnosu na negativan [102–104].

Plazmeni meci u neuniformnoj sredini propagiraju brzinom od  $\sim 10^5 - 10^8$  cm/s što otežava karakterizaciju tako brzih promena i zahteva upotrebu dijagnostičkih metoda sa visokom vremenskom i prostornom rezolucijom. Plazmeni meci tipično prelaze udaljenosti od nekoliko centimetara što znači da je vreme propagacije reda stotina nanosekundi. Pored toga otežavajuća okolnost za dijagnostiku ovakvih pražnjenja je nizak intenzitet emisije iz plazme. Za potrebe snimanja vremenskog razvoja plazmenog metka koriste se brze ICCD kamere (*eng.* high speed intensified charge coupled device). Slika 1.20 daje primer snimaka dobijenih brzom kamerom pri posmatranju razvoja plazmenog mlaza generisanog tokom uzlazne ivice primenjenog impulsnog napona, sa širinom impulsa od 2  $\mu$ s i vremenom ekspozicije 5ns [105].

Snimci dobijeni brzom kamerom daju dvodimenzionalnu raspodelu ukupnog intenziteta optičke emisije u bilo kom trenutku. Kombinacijom ICCD kamere i spektrometra moguće je dobiti i raspodelu intenziteta zračenja na određenoj talasnoj dužini. Na ovaj način, korišćenjem specifičnih talasnih dužina i intenziteta zračenja mogu se odrediti relativne koncentracije ekscitovanih vrsta u plazmi. Za bolje razumevanje ponašanja plazmenog metka koriste se različite dijagnostičke metode koje uključuju Šlirenovu fotografiju, optičku emisionu spektroskopiju (OES), laserski indukovanu fluorescenciju (LIF) lasersku apsorpcionu spektrometriju (LAS) i Tomsonovo (Thomson) rasejanje. Korišćenjem ovih metoda može se doći do važnih informacija o stanju i parametrima protoka gasa, raspodeli ekscitovanih i vrsta u

osnovnom stanju, koncentraciji reaktivnih vrsta, jona i elektrona kao i o nekim drugim karakteristikama plazme [68].

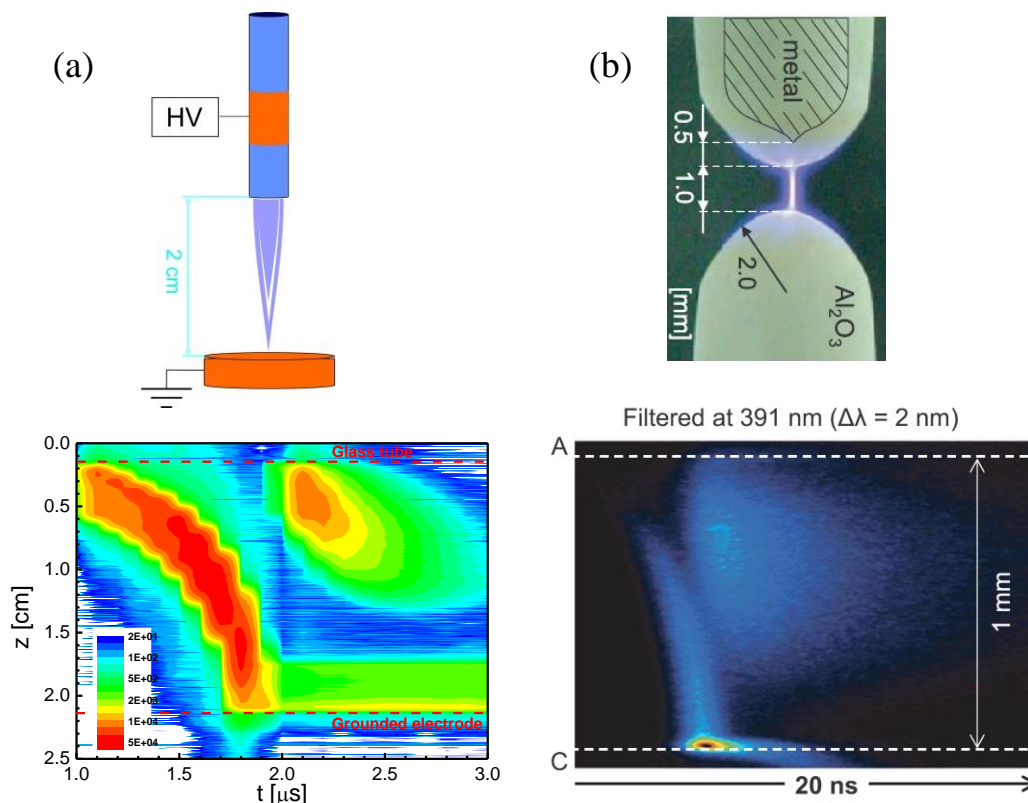


**Slika 1.20** ICCD snimci razvoja plazmenog mlaza generisanog tokom uzlazne ivice naponskog impulsa trajanja 2  $\mu$ s, vreme ekspozicije je 5 ns [105].

Osnovna ideja za istraživački rad u okviru ove disertacija je ispitivanje interakcije neravnotežne plazme nastale u dielektričnom barijernom pražnjenju sa vodom, koja će biti detaljno opisana u drugoj glavi ovog rada. U fokusu ispitivanja bila je originalna konstrukcija dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom nastala u Laboratoriji za fiziku i tehnologiju plazme na Fizičkom fakultetu. Osim perspektivnih primena ovakve vrste plazma reaktora, o kojima će više reči biti u četvrtoj glavi, posebna pažnja posvećena je dijagnostici pražnjenja radi boljeg razumevanja interakcije plazme i tečnosti. Ispitivano je pražnjenje na atmosferskom pritisku sa različitim vrstama radnog gasa (vazduh, azot, kiseonik, helijum, argon) i pokazano je da se u svim ispitivanim gasovima, uz prisustvo vode ili bez, formira filamentarno DBP. Imajući u vidu osobine filamentarnog pražnjenja koje se sastoji od velikog broja mikropražnjenja kao i specifičnosti koaksijalne konstrukcije plazma



reaktora, jasno je da prostorno-vremenska karakterizacija parametara plazme predstavlja veliki izazov. Veliki broj mikropražnjenja unutar jednog poluperioda napona je stohastično prostorno-vremenski raspoređen. Kada se govori o pražnjenju u vazduhu vreme trajanja filamenata je oko 200 ns, a prečnik filameta oko 200  $\mu\text{m}$ . Dijagnostička oprema kojom laboratorija raspolaže ne može da posluži za prostorno vremenska istraživanja interakcije mikropražnjenja sa vodom. Sa druge strane, naša prethodna istraživanja plazmenih mlazeva u helijumu pokazala su da plazmeni mlaz u kontaktu sa provodnom metom ima sve karakteristike mikropražnjenja u vazduhu s tim što je njegovo trajanje duže za dva-tri reda veličine, reda 20  $\mu\text{s}$  [106]. Fundamentalna istraživanja helijumovih plazmenih mlazeva u Laboratoriji za fiziku i tehnologiju plazme započeta su pre sedam godina izradom doktorske disertacije dr Gorana Sretenovića, u čijoj je tezi sublimirana većina dosadašnjih rezultata [87]. Slika 1.21 prikazuje poređenje razvoja plazmenog mlaza u helijumu i jednog mikropražnjenja u mešavini azota i ksonika.



**Slika 1.21** (a) Prostorno vremenski razvoj helijumove linije,  $\lambda = 706,5 \text{ nm}$ , u plazmenom mlazu [87,106]; (b) Razvoj azotovog prvog negativnog sistema,  $\lambda = 391 \text{ nm}$ , u jednom mikropražnjenju snimljen strik kamerom (eng. streak) [107].

U okviru istraživanja osobina pražnjenja sa vodenim filmom i generisanja aktivnih hemijskih vrsta u njemu, između ostalih, istraživano je i pražnjenje sa vodenim filmom u helijumu. Prostorno-vremenske osobine plazmenog mlaza u kontaktu sa provodnom metom su takve da oprema za spektroskopska merenja idealno zadovoljava uslove za njegovo napredno istraživanje. Pored merenja jačine električnog polja u ovom pražnjenju, koje je u plazmenom mlazu prvi put izmereno u našoj laboratoriji [96], u saradnji sa Anom Sobotom, sa Tehničkog univerziteta u Ajndhovenu (Eindhoven University of Technology, The Netherlands) i Olivijeom Gajtelom (Olivier Guaitella) iz Politehničke škole u Parizu (Laboratoire de Physique des Plasmas, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France) snimljen je vremenski razvoj i Šlirenova vizuelizacija plazmenog mlaza u kontaktu sa vodom. Ovi rezultati su značajni za razumevanje interakcije plazme i tečnosti, i komplementarni su „makroskopskim“ merenjima spektara i aktivnih hemijskih vrsta u barijernom pražnjenju sa vodenim filmom.

## **1.6 Neravnotežna plazma u kontaktu sa tečnostima i u tečnostima**

Tokom poslednje dve decenije izvori niskotemperaturne neravnotežne plazme na atmosferskom pritisku u kontaktu sa tečnostima i u tečnostima privukli su veliku pažnju u naučnoj zajednici pre svega zbog sve značajnijih primena u zaštiti životne sredine i u medicini, o čemu svedoči veliki porast broja publikovanih radova na ovu temu [67,72,73,108–114]. Električna gasna pražnjenja u i u kontaktu sa tečnostima pružaju nove naučne izazove i nove tehnološke mogućnosti. Ključno pitanje neravnotežnih pražnjenja je njihova kontrola i stabilizacija. Ovo je naročito slučaj kod pražnjenja u vodi ili u kontaktu sa vodom, jer su pražnjenja u tečnosti složenija od pražnjenja generisanih samo u gasnoj fazi, karakteriše ih izrazito neravnotežno stanje i uglavnom su generisani i u gasnoj i u tečnoj fazi. Pored toga, kako tečnost u većini slučajeva ima ulogu jedne od elektroda, dolazi do deformacije i isparavanja elektrode. Ovo dodaje značajnu kompleksnost u poređenju sa relativno inertnim metalnim elektrodama u samoj gasnoj fazi neravnotežnih plazmi, što puno razumevanje fundamentalne fizike i hemije plazme i dalje u velikoj meri čini nedostižnim. Glavni razlog zašto je ova vrsta pražnjenja intenzivno proučavana u poslednje dve decenije je istovremeno generisanje intenzivnog UV zračenja, udarnih talasa i izuzetna hemijska aktivnost tečnosti u

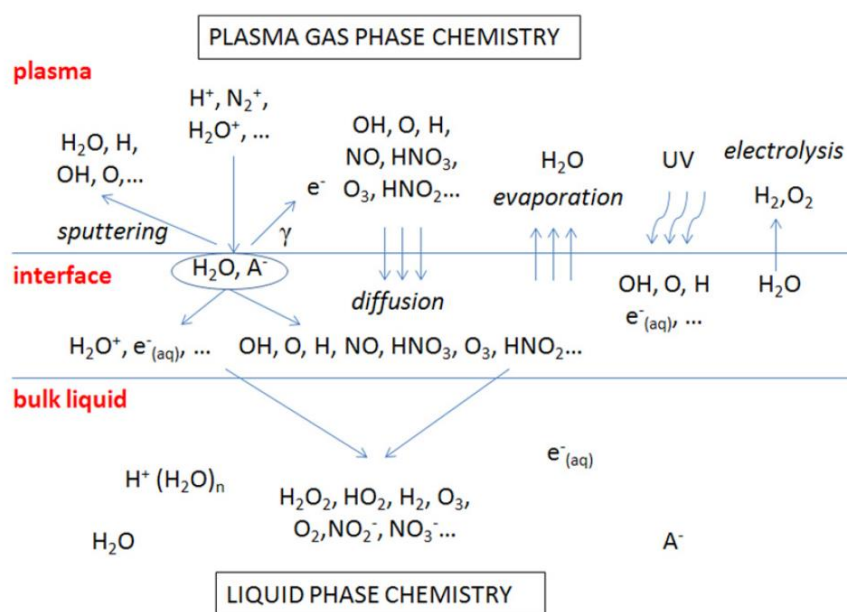
kontakta sa plazmom. Danas je već poznato da električna pražnjenja u tečnostima i u gasnoj fazi iznad tečnosti generišu različite reaktivne kiseonične vrste (*eng.* reactive oxygen species- ROS) i reaktivne azotove vrste (*eng.* reactive nitrogen species- RNS) kao što su radikali, joni, ekscitovani atomi i molekuli ( $O^*$ ,  $^*OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $N_2^*$ ,  $O_2^-$ , itd.) što čini ova pražnjenja posebno pogodnim za procese dekontaminacije, sterilizacije i prečišćavanja. Izvori plazme su zapravo jedan oblik unapređene oksidacione tehnologije (*eng.* advanced oxidation processes- AOPs) koja omogućava uništavanje organskih i neorganskih jedinjenja u vodi [115]. Može se reći da svaki fizički i hemijski efekat ili grupa tretiranih jedinjenja predstavlja izdvojeno istraživačko polje u oblasti ispitivanja interakcije plazme i tečnosti. Postoji nekoliko sveobuhvatnih preglednih publikacija fokusiranih na primene plazmi u i u kontaktu sa tečnostima kao i na fizičke i hemijske procese usled interakcije plazme i tečnosti [67,108,109,111]. U daljem tekstu biće predstavljene osnovne karakteristike električnih pražnjenja u vodi ili u kontaktu sa vodom, radi razumevanja rezultata istraživanja koje donosi ova disertacija.

Uopšteno gledano, tretman vodenih rastvora plazmom dovodi do formiranja reaktivnih hemijskih vrsta koje snažno zavisi od elektrodne konfiguracije reaktora, primenjenih radnih parametara kao i hemijskog sastava gasne i tečne faze. Ovo omogućava konfigurisanje najpovoljnijih uslova za svaki izučavani proces u smislu energetske efikasnosti i konačnog ishoda procesa. Međutim, potpuno razumevanje procesa dekontaminacije (tečnosti i/ili gasa) i manipulacije biloških procesa pomoću plazme zahteva poznavanje promena koje u tečnoj fazi indukuje plazma. Izučavanje interakcije plazme i tečnosti je rastuća multidisciplinarna oblast koja pored poznavanja fizike plazme, dinamike fluida, transfera toplote i mase, fotolize, zahteva i znanja iz oblasti hemije, biologije i medicine u najširem smislu. U ovoj oblasti prepoznate su dve istraživačke teme koje predstavljaju poseban izazov [67]: (a) probojni procesi i mehanizmi proboja u tečnostima i (b) fizički i hemijski procesi koji se dešavaju na granici plazme i tečnosti.

Drugi izazov naročito zahteva multidisciplinarni pristup zbog širokog opsega hemijskih vrsta i fizičkih efekata koji uključuju radikale i reaktivne vrste, jone, elektrone, ultraljubičasto zračenje, električno polje, zagrevanje i protok neutralnog gasa preko granične površine gas-tečnost.

Slika 1.22 daje šematski pregled nekih najvažnijih procesa transfera na granici

između plazme i tečnosti kada je plazma generisana u vazduhu koji sadrži vlagu. Razumevanje procesa na granici plazme i tečnosti omogućava da se postigne kvantitativna korelacija između hemije plazme u gasnoj fazi i plazmom indukovane hemije u tečnoj fazi [67]. Ovo je od izuzetne važnosti za optimizaciju i eksploataciju u novim oblastima primene.



**Slika 1.22** Šematski dijagram nekih važnih hemijskih vrsta i mehanizama formiranja u slučaju plazme generisane u vlažnom vazduhu u kontaktu sa vodom [67].

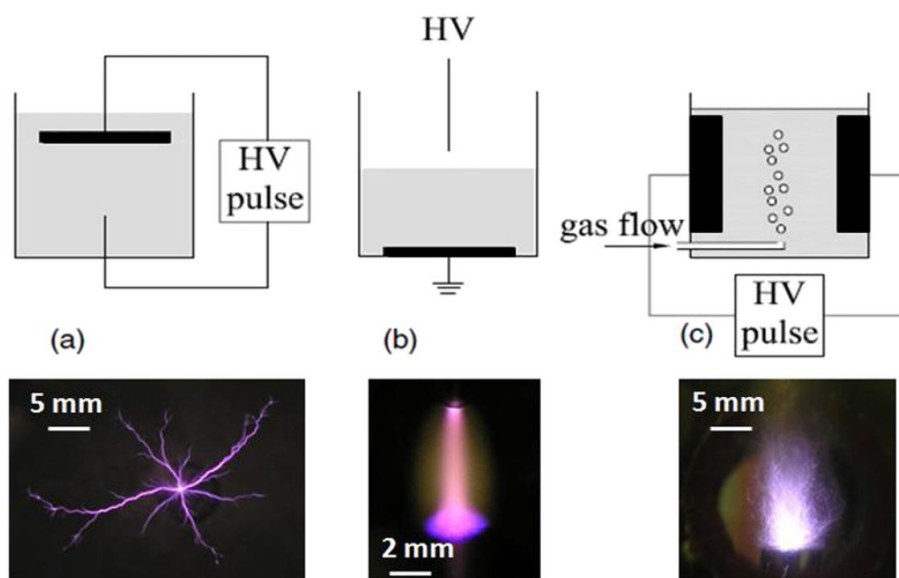
Do sada je ispitan veliki broj različitih izvora plazme u kojima se na neki način realizuje interakcija plazme i tečnosti. Slično kao kod izvora u kojima postoji samo gasna faza plazme, sistemi u kojima postoji plazma i tečnost mogu biti klasifikovani na osnovu načina generisanja plazme ili konfiguracije. Međutim, tip interakcije sa tečnošću je od naročitog značaja za plazma-tečnost sisteme jer značajno utiče na osobine plazme. Pražnjenje u tečnostima i u kontaktu sa tečnostima možemo podeliti u tri glavne grupe [108]:

- i. pražnjenje direktno u tečnoj fazi
- ii. pražnjenja u gasnoj fazi sa tečnom elektrodom (elektrodama)
- iii. Pražnjenje u mehurićima u tečnosti

Iako su moguće drugačije klasifikacije, ovakva podela ističe različite vrste interakcija plazme koje naglašavaju razlike u generisanju plazme i prenosu toplote, mase i reaktivnih

vrsta. Slika 1.23 prikazuje pojednostavljen šematski prikaz osnovnih elektrodnih konfiguracija za navedena tri različita tipa pražnjenja u tečnostima i u kontaktu sa tečnostima, kao i tipične fotografije pražnjenja generisanog u tim konfiguracijama.

Prva grupa je pražnjenje koje se generiše direktno u tečnosti, i razlikujemo tzv. strimersko ili korona pražnjenje u vodi (plazma nije u termodinamičkoj ravnoteži) i lučno pražnjenje pod vodom koje se koristi za zavarivanje (plazma u termodinamičkoj ravnoteži). Neravnotežna pražnjenja direktno u tečnoj fazi najčešće su generisana primenom impulsnog napajanja u igla- ravan (*eng.* pin-to-plate), Slika 1.23 (a), ili u ravan- ravan (*eng.* plate-plate) elektrodnoj konfiguraciji [116–123]. Najčešći metod stvaranja plazme je pražnjenje kondenzatora pomoću varničnika ili drugog okidačkog uređaja.



**Slika 1.23** Tipične elektrodne konfiguracije za tri različita tipa pražnjenja u vodi i u kontaktu sa vodom (gore). Fotografije (dole) su tipične slike pražnjenja generisanih u prikazanim konfiguracijama (gore). (a) filamentarno pražnjenje ( $\mu\text{s}$  impuls) direktno u tečnoj fazi, (b) tinjavo pražnjenje (DC pobuda, u vazduhu) sa vodenom katodom i metalnom anodom i (c) pražnjenje u mehurićima (ns impuls, Ar) [67,108]

Druga grupa pražnjenja, Slika 1.23 (b), su pražnjenja u gasnoj fazi sa tečnim elektrodama i principijelno radi se o gasnim pražnjenjima. Pražnjenja u kontaktu sa vodom su i tema istraživanja ove disertacije. Osobine ovih pražnjenja mogu se razlikovati jer u ovom slučaju struja pražnjenja se prenosi kroz tečnu elektrodu u koji su nosioci naelektrisanja joni koje karakteriše daleko manja pokretljivost u odnosu na elektrone u metalima. Takođe, voda ima znatno nižu vrednost sekundarog koeficijenta

elektronske emisije u odnosu na većinu metala što daje značajno različite osobine elektrode. Poznato je da tinjava pražnjenja na atmosferskom pritisku (u vazduhu) sa DC pobudom između metalnih elektroda su nestabilna sa radijalnom konstrikcijom koja vodi do lučnog pražnjenja ili varnice. Sa vodenim elektrodama moguće je dobiti difuzno tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku u vazduhu. Konfiguracije koje se koriste za generisanje ovog tipa pražnjenja tipično se sastoje od metalnog vrha/ igle postavljenog iznad metalne elektrode [124,125], ali se kod proučavanja i primena gasnih pražnjenja u kontaktu sa vodom koristi i klizeći luk (eng. *gliding arc discharge*) [126–129], hibridni reaktori koji kombinuju gasnu fazu i direktno pražnjenje u tečnoj fazi [130–133], korona pražnjenje [134–137] kao i različite konfiguracije dielektričnih barijernih pražnjenja [24,138–144] i plazmenih mlazeva [145–147]. Za napajanje ovih pražnjenja mogu se koristiti jednosmerni, impulsni ili naizmjenični izvori napajanja.

Pražnjenja u mehurićima i šupljinama u vodi razmatraju se kao posebna grupa pražnjenja, jer su u potpunosti okružena tečnošću koja ima ulogu elektrode. Često su ovakve plazme površinska pražnjenja. Za pražnjenja u mehurićima koristi se mnoštvo različitih konfiguracija: sistemi sa mehurićima, sistemi sa kapilaram ili dijafragmom, itd. [148–152]. Kada se mehurići kreću slobodno u tečnosti koristi se impulsno napajanje jer struja pomeraja treba da bude veća od provodne struje, u suprotnom tečnost u reaktoru ponašaće se kao otpornik. Kada su mehurići u kapilarama ili u kontaktu sa elektrodom koja je i mlaznica, može se koristiti jednosmerno napajanje. Tabela 1.3 daje pregled tipičnih osobina plazme za četiri najčešće korišćena električna gasna pražnjenja [109]. Treba imati u vidu da su navedene vrednosti u tabeli procene kao vodič za tipične uslove u plazmi.

Do sada je mnogo učinjeno na razvoju primena električnih pražnjenja za kontrolu zagađenja vazduha i degradacije širokog spektra štetnih jedinjenja i mikroorganizama koji se nalaze u ambijentalnom vazduhu ili u otpadnim gasnim strujama različitih industrijskih procesa [153–155]. U oblasti tretmana i prečišćavanja vode proizvodnja ozona i ozonizacija vode je rasprostranjena primena električnih gasnih pražnjenja koja je prihvaćena u industriji a koristi se još od 1910. godine i do danas predstavlja zlatni standard za tretman vode u gradskim postrojenjima za preradu i snabdevanje pijaćom vodom [28,32,110,156].

**Tabela 1.3** Pregled tipičnih osobina plazme za četiri najčešće korišćena električna gasna pražnjenja: impulsno pražnjenje generisano direktno u tečnoj fazi, DC tinjavo pražnjenje u vazduhu sa vodenom elektrodom, impulsni plazmeni mlaz (bez kontakta sa vodom) i filamentarno dielektrično barijerno pražnjenje [109].

	<i>Pražnjenja direktno u tečnoj fazi [108,117]</i>	<i>DC tinjava pražnjenja u vazduhu [157–161]</i>	<i>Plazmeni mlaz, impulsno napajanje (bez kontakta) [147,162]</i>	<i>Filamentarno DBP (jedan filament) [163]</i>
Medijum/ gas	Voda	Vlažan vazduh	He-Ar	Vazduh
Vreme generisanja plazme	1- 10 $\mu$ s	kontinualno	10- 100 ns	1- 10 ns
Elektronska koncentracija ( $m^{-3}$ )	$10^{24}$ - $10^{26}$	$10^{18}$ - $10^{19}$	$10^{19}$ - $10^{20}$	$10^{19}$ - $10^{21}$
Pritisak (bar)	$10^4$ (maksimum)	1	1	1
Gasna temperatura (K)	1000- 7000	2000- 3000	300- 400	300- 400
Stepen jonizacije	$1$ - $10^{-3}$	$10^{-5}$ - $10^{-7}$	$10^{-5}$ - $10^{-6}$	$10^{-5}$ - $10^{-6}$
Energija/ Snaga	1 J po impulsu	5- 100 W	< 10 $\mu$ J po impulsu	< 10 $\mu$ J po impulsu
Gustina snage	$\leq 10^{15}$ W $m^{-3}$	$\sim 10^6$ W $m^{-3}$	< $10^{12}$ W $m^{-3}$	< $10^{12}$ W $m^{-3}$
Jačina struje	$\sim 1$ A	5- 100 mA	2- 10 mA pik	< 100 mA
Elektronska temperatura (eV)	1 (blizu LTE)	1- 2	1- 2	2- 3
Jačina električnog polja ( $kV\ cm^{-1}$ )	$\sim 10^3$	1 (u pozitivnom stubu)	1- 10	10- 100
Koncentracija jona na granici ( $m^{-3}$ )	$10^{24}$	$10^{18}$ - $10^{19}$	$\leq 10^{16}$	$10^{20}$ - $10^{21}$
UV ( $m^{-2}s^{-1}$ )	širokopojasna UV emisija	Intenzivno UV (NO(A-X), OH(A-X), N <sub>2</sub> (C-B))	$5 \times 10^{22}$	$5 \times 10^{22}$
Koncentracija radikala (npr. $\bullet OH$ i $O\bullet$ ) $m^{-3}\ s$	$\sim 10^{24}$	$10^{21}$ - $10^{23}$	$10^{19}$ - $10^{21}$	$10^{20}$ - $10^{21}$
Fluks reaktivnih vrsta ( $m^{-2}s^{-1}$ )	ekstremno visoki gradujenti	$10^{23}$ - $10^{25}$	$5 \times 10^{21}$ - $5 \times 10^{23}$	$5 \times 10^{22}$ - $5 \times 10^{23}$
Efekti protoka	udarni talasi	termalna konvekcija	prinudni protok	konvektivan

Pored ozona u električnim pražnjenjima, naročito u vazduhu i gasovima koji sadrže kiseonik, proizvode se različite hemijski aktivne vrste sa visokim oksidacionim potencijalima i velikim brzinama reakcije sa drugim jedinjenjima kao što su  $O^{\cdot}$ ,  $^{\cdot}OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^*$ ,  $N_2^*$ ,  $O^-$  itd. Većina ovih vrsta ima kratko vreme života i njihova koncentracija opadne pre nego što u gasnoj struji stignu do vode. Ukoliko se plazma reaktor konstruiše tako da se električno pražnjenje generiše u blizini površine vode, tj. odmah iznad vode, ili u vodi, većina ovih aktivnih vrsta doći će u kontakt sa vodom i učestvovati u reakcijama degradacije štetnih jedinjenja. Na ovaj način jedinica za tretman vode postaje jednostavnija i efikasnija [110].

Ukratko, potencijalne prednosti procesa koji uključuju primenu električnih gasnih pražnjenja (npr. električna pražnjenja u vodi, u vazduhu iznad vode ili istovremeno u vodi i gasu) za tretman vode uključuju sledeće važne osobine [111]:

- 1) Direktna *in situ* proizvodnja mnoštva visoko reaktivnih hemijskih vrsta, uključujući molekule i radikale, čime se eliminiše potreba za eksternim izvorom snabdevanja za vodonik-peroksid, ozon i druga reaktivna jedinjenja;
- 2) Poboljšanje i olakšavanje reakcija u gasnoj fazi preko (a) kvenčovanja proizvoda reakcije u gasnoj fazi transferom u tečnost i (b) reaktivnih vrsta formiranih u tečnoj fazi i zatim transferovanih u gas;
- 3) Poboljšanje i olakšavanje reakcija u tečnoj fazi preko (a) apsorpcije reaktivnih vrsta iz gasa i (b) transfera u gasnu fazu isparljivih produkata reakcije u tečnoj fazi;
- 4) Istovremeno olakšanje i poboljšavanje reakcija u gasnoj i tečnoj fazi;
- 5) Kontrola generisanja reaktivnih vrsta preko podešavanja parametara plazme kao što su primenjeni napon, protok gasa/ tečnosti, itd.;
- 6) Poboljšanje masenog transfera na granici gas/ tečnost kroz (a) elektrohidrodinamički protok na granici gas/ tečnost i (b) redukciju veličine mehurića kada se gas injektuje preko visokonaponske elektrode;
- 7) Proizvodnja UV zračenja, udarnih talasa i pretpostavljenih superkritičnih uslova lokalizovanih u nehomogenom kanalu pražnjenja;
- 8) Katalitički efekti u slučaju impulsnih električnih pražnjenja i različitih dodatih čestica kao što je aktivni ugljenik, zeoliti, fotokatalizatori, prelazni metali i drugi heterogeni katalizatori, uključujući i one nanete na površinu elektroda.



Pregled rezultata koji se odnose na nekoliko primera primene dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom a koji su proistekli iz istraživačkog rada obuhvaćenog ovom disertacijom biće dat u četvrtoj glavi. Ispitana je degradacija isparljivih organskih jedinjenja u gasnoj fazi, inaktivacija mikroorganizama u vodenom rastvoru, kao i degradacija nekoliko karakterističnih jedinjenja u vodenom rastvoru: pesticida mezotriona, medikamenta ibuprofena i alkaloida nikotina.

## 2 Dijagnostika dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom

### 2.1 Uvod

Neravnotežna plazma (NTP) u tečnostima i u kontaktu sa tečnostima u fokusu je mnogih istraživačkih grupa već preko dve decenije [67,108,109,111]. Jedan od glavnih razloga je izuzetna hemijska aktivnost tečnosti koje su u kontaktu sa plazmom. Poznato je da električna pražnjenja u tečnostima i u gasnoj fazi iznad tečnosti proizvode raznovrsne reaktivne kiseonične vrste (ROS) i reaktivne azotove vrste (RNS) kao što su radikali, joni, ekscitovani atomi i molekuli ( $O^{\cdot}$ ,  $\cdot OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $N_2^*$ ,  $O_2^-$ , etc.). Izvori NTP prepoznati su kao nova tehnologija od interesa za mnoge primene, naročito u oblasti bio- medicinskih primena [73,113,164,165] i za degradaciju zagađujućih jedinjenja u vodi [110,111,156]. Plazma medicina je istraživačka oblast koja se brzo razvija i udružuje znanja iz fizike i tehnologije plazme sa biologijom i medicinom [166]. Iako je za primene plazme na atmosferskom pritisku dostupan veliki broj različitih izvora, u plazma medicini najčešće se koriste plazmeni mlazevi na atmosferskom pritisku jer je dokazana njihova efikasnost i dobro su ispitane sve faze nastanka aktivnih vrsta, njihov transport, fundamentalna fizika i interakcije sa tečnostima [68,93,167,168]. U preglednom radu Lua (Lu) i saradnika [167] prikazani su najvažniji mehanizmi za generisanje i transport ROS, RNS i drugih aktivnih vrsta u plazmenom mlazu na atmosferskom pritisku i u drugim izvorima NTP, i dat je pregled njihovih primena u plazma medicini, higijeni i drugim poljima. Plazmeni tretman vode i vodenih rastvora prvenstveno vodi do formiranja ROS i RNS na koje utiču konfiguracija reaktora, primenjeni radni parametri kao hemijski sastav gasne i tečne faze. Ovo omogućava krojenje najpovoljnijih uslova za svaki ispitivani process u pogledu energetske efikasnosti i konačnih rezultata procesa. Ipak, potpuno razumevanje prečišćavanja vode i manipulacije bioloških procesa plazmom zahteva široko znanje o promenama u tečnosti koje su indukovane plazmom. Zbog toga je izuzetno važno poznavanje hemijskih procesa u tečnosti u kontaktu sa plazmom za različite tipove električnih gasnih pražnjenja i primena.

Iako su učinjeni veliki napori istraživača da se kvalitativno i kvantitativno definiše mahanizam generisanja reaktivnih vrsta u tečnoj fazi, znanja o ovoj temi su još

uvek ograničena i nedovoljna za upravljanje i kontrolu ispitivanih procesa. Ovo je od suštinskog značaja u plazma medicini jer su ćelije u tkivima i u *in vitro* eksperimentima okružene tečnošću, stoga je interakcija plazme i tečnosti važna za razumevanje interakcije plazme i ćelija. Brojne primene NTP i obećavajući rezultati, motivisali su fokusiranje istraživanja na detaljnu dijagnostiku tečnosti tretiranih različitim NTP izvorima. Jedan od izvora NTP na atmosferskom pritisku u vazduhu sa potencijalnim primenama za dekontaminaciju tečnosti je i difuzno pražnjenje sa naizmeničnim napajanjem generisano u međuelektrodnom prostoru koji razdvaja metalnu elektrodu u obliku diska i vodenu elektrodu [169,170]. U studijama koje se bave interakcijom plazme i tečnosti u različitim izvorima plazme kao što je dielektrično barijerno pražnjenja [112,141,171–174], plazmeni mlazevi [175,176], klizeći luk [129,177], imulsna korona u vodi i u kontaktu sa površinom vode [178–182], DC pražnjenja [183,184] uglavnom su merene dugoživeće aktivne komponente kao što je vodonik-peroksid ( $H_2O_2$ ), ozon ( $O_3$ ), nitrati ( $NO_3^-$ ) i nitriti ( $NO_2^-$ ). Međutim i formiranje nestabilnih, prelaznih vrsta kao što su radikali ( $\cdot OH$ ,  $O_2^- \cdot$ ,  $NO_2 \cdot$  i  $NO \cdot$ ) i peroksi-nitrit ( $ONOOH$ ) ima veliki značaj zbog njihovih bioloških i hemijskih svojstava. Sa druge strane, kvantifikacija radikala je jedan od najvećih izazova, jer je njihovo merenje otežano zbog kratkog vremena života i neselektivne reaktivnosti sa drugim jedinjenjima. Veoma mali broj studija bavi se kvantitativnom detekcijom radikala generisanih u tečnosti usled primene plazme, a većina se odnosi na kvantifikaciju hidroksil radikala ( $\cdot OH$ ). Prva ispitivanja brzine formiranja hidroksil radikala u tečnosti u reaktoru električnog pražnjenja sproveo je Joši (Joshi) i saradnici [178] koristeći fenol kao probno jedinjenje i karbonatne jone kao hvatače (eng. scavenger) radikala. Formiranje hidroksil radikala u plazmom tretiranim tečnostima često se meri indirektno koristeći hemijske sonde, kao dimetil sulfoksid (DMSO) [174,181,185], dinatrijumova so tereftalne kiseline (NaTa) [181,185], tereftalna kiselina (TA) [186] ili 4-hidroksibenzoat (HDB) [187,188], koje kvantitativno reaguju sa hidroksil radikalom dajući proizvode reakcije koji se direktno mere različitim tehnikama. U novijim publikacijama objavljena su merenja  $\cdot OH$  i  $O_2^- \cdot$  primenom napredne spektroskopske tehnike bazirane na elektronskoj paramagnetnoj rezonanci (EPR, ili ESR- elektronska spinska rezonanca) [189–192], ali samo nekoliko studija bavilo se određivanjem apsolutne vrednosti ovih jedinjenja primenom EPR [193,194].

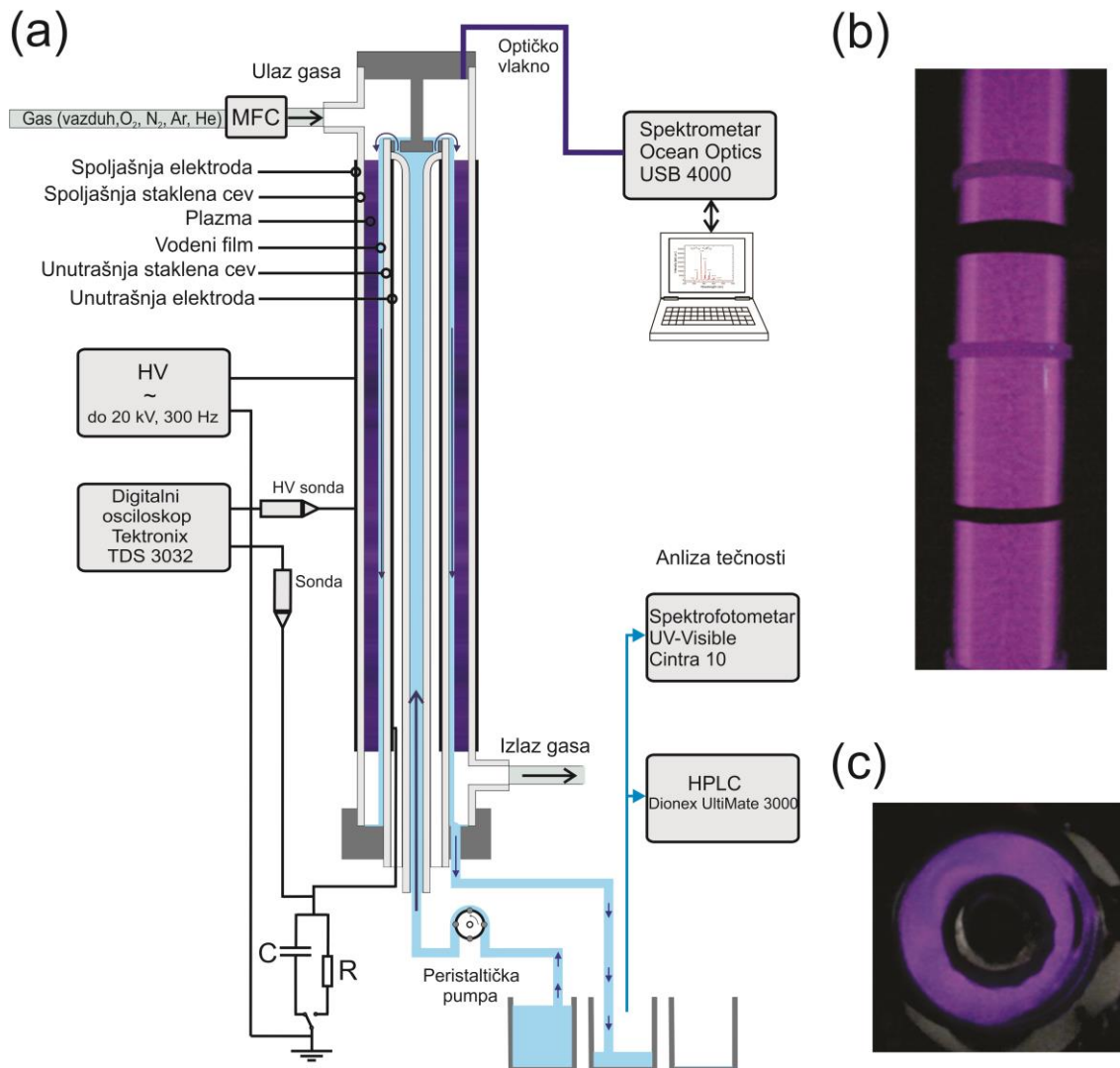
Cilj istraživanja koje će biti predstavljeno u narednim poglavljima je unapređenje razumevanja hemijskih procesa koje neravnotežna plazma na atmosferskom pritisku indukuje u tečnostima. U ovoj studiji kao izvor plazme korišćeno je dielektrično barijerno pražnjenje sa padajućim vodenim filmom (*eng.* water falling film dielectric barrier discharge), to je originalna konstrukcija koju je razvio prof. Kuraica sa saradnicima [138]. Ovaj reaktor je već testiran za prečišćavanje vodenih rastvora koji sadrže različite zagađivače kao što je fenol [195–197], arsen [198], tekstilne boje [199] i herbicidi [200,201], ali i za uklanjanje isparljivih organskih jedinjenja [202] i NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> [203] u zagađenim gasovima. Sličan dizajn reaktora sa vodenim filmom koristi se i u drugim istraživačkim grupama za tretman vodenih rastvora [140,204–208]. Veoma kompleksna interakcija plazme i tečnosti postaje još komplikovanija uz prisustvo različitih organskih zagađivača. Stoga, težište ovog istraživanja je na formiranju primarnih reaktivnih vrsta u destilovanoj vodi u kontaktu sa plazmom generisanom u različitim gasnim atmosferama (vazduh, azot, kiseonik, argon, helijum), sa nastojanjem da se dobije bolji uvid u hemijske procese u tečnoj fazi, naglašavajući formiranje hidroksil radikala i njegovu ulogu u formiranju dugoživećih vrsta (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Za kvantifikaciju ·OH koristi se reakcija hidroksil radikala i dimetil sulfoksida (DMSO), u kojoj se kvantitativno i selektivno generiše formaldehid [209].

## 2.2 Eksperiment i metode merenja

### 2.2.1 Konstrukcija DBP sa padajućim vodenim filmom i dijagnostika plazme

Šematski dijagram postavke eksperimenta prikazuje Slika 2.1. U konstrukciji dielektričnog barijernog pražnjenja sa vodenim filmom voda (tečnost) je deo elektrodne konfiguracije a plazma je generisana u međuelektrodnom prostoru, između staklene barijere i sloja vode. Reaktor se sastoji od dve staklene cevi i dve elektrode, postavljene koncentrično. Obe dielektrične cevi napravljene su od pireks (Pyrex) stakla debljine 1,5 mm i vrednosti dielektrične konstante 4,6. Unutrašnja staklena cev, spoljašnjeg prečnika 20 mm, ima duple zidove i presvučena je tankim slojem srebra sa unutrašnje strane (unutrašnjost između dva staklena zida) na dužini od 370 mm. Sloj srebra je uzemljen i ima ulogu unutrašnje elektrode na kojoj se nalazi staklena barijera. Spoljašnja staklena cev, unutrašnjeg prečnika 29 mm i dužine 500 mm, omotana je aluminijumskom folijom na dužini od 380 mm. Aluminijumska folija povezana je sa izvorom visokog napona.

Svi eksperimenti izvedeni su na atmosferskom pritisku i sobnoj temperaturi, sa protokom gasa od 5 L/min, za sve korišćene gasove. Izvor visokog napona niske frekvencije koji je korišćen za napajanje sastoji se od visokonaponskog transformatora i frekventnog regulatora (AC variable speed drive Emerson Commander SKA 1200075) koji dozvoljava regulisanje amplitude i frekvencije sinusoidnog napona. Za ispitivanu konfiguraciju reaktora eksperimentalno je određeno da se optimalni radni uslovi postižu pri frekvenciji od 300 Hz. Barijerno pražnjenje generisano je unutar gapa od 4,5 mm između unutrašnje i spoljašnje staklene cevi primenom napona amplitudnih vrednosti do 20 kV. Električni parametri pražnjenja praćeni su i snimani pomoću digitalnog osciloskopa Tektronix TDS 3032 (300MHz bandwidth, 2GSamples/s) i visokonaponske sonde Tektronix P6015A. Za merenje struje pražnjenja uzemljena elektroda serijski je povezana sa neinduktivnim otpornikom od 100  $\Omega$ . Za određivanje električne snage disipirane u plazmi korišćene su Lisažuoove figure (Q-U grafici) [47]. Za dobijanje ovih grafika kondenzator kapaciteta 470 nF povezan je serijski sa pražnjenjem. Specifična gustina energije (eng. specific energy densiy, SED) odabrana je kao pogodna promenljiva za poređenje rezultata, a jednaka je količniku disipirane snage pražnjenja i brzine protoka tečnosti.



**Slika 2.1** (a) Šema eksperimentalne postavke; fotografija električnog pražnjenja u vazduhu sa vodenim filmom (b) bočno posmatranje, snimljeno sa transparentnom elektrodom i (c) posmatrano odozgo.

Za optičku emisionu spektroskopiju pražnjenja i snimanje preglednih spektara korišćen je Ocean optics USB4000 spektrometar u mernom opsegu 200- 900 nm, sa rezolucijom 0,2 nm/pixel i punom širinom linije na polovini maksimuma linije (na dalje poluširina, *eng.* FWHM- full width at half maximum) od 1,4 nm dobijenom iz spektralne lampe.

Protok tečnosti obezbeđen je korišćenjem peristaltičke pumpe sa brzinom protoka 125 mL/min. Tečnost se pumpa iz rezervoara kroz unutrašnju staklenu cev sa duplim zidovima, zatim prolazi kroz simetrično raspoređene otvore na poklopcu

postavljenom pri vrhu cevi i sliva se niz spoljašnji zid unutrašnje staklene cevi praveći tanak film. Tečnost koja se sliva prolazi kroz otvor na držaču cevi i vraća se u rezervoar. Posebna konstrukcija unutrašnje elektrode (sloj srebra), smeštene između dve staklene cevi koje su zatopljene pri vrhu, sprečava kontakt tretirane tečnosti sa metalnom elektrodom i mogući uticaj elektrodnog materijala.

### 2.2.2 Hemijska analiza

U svakom eksperimentu tretirana je zapremina od 2 L destilovane vode ili DMSO rastvora (nativni, bez korekcije pH vrednosti). Tečnost je propuštena deset puta kroz reaktor, tako da je specifična gustina energije povećavana pri svakom prolazu. Da bi se sprečilo mešanje tečnosti tretirane pri sukcesivnim prolazima kroz reaktor i da bi se jasno razlikovao uticaj svakog prolaza za manipulaciju tečnosti korišćena su tri staklena suda. Iz prvog suda (rezervoara) rastvor je pumpan kroz reaktor, i kolektovan u drugom sudu nakon prolaska kroz reaktor. Kada se isprazni prvi sud i sav rastvor kolektuje u drugom sudu, rastvor se odmah prebacuje u prvi sud radi narednog prolaska kroz reaktor. Istovremeno, treći sud se postavlja za kolektovanje tečnosti nakon sledećeg prolaza kroz reaktor. Nakon svakog prolaza za analizu je uzorkovano 150 mL rastvora.

Za merenje pH vrednosti i provodnosti rastvora korišćen je pH metar (Microcomputer pH-vision 6071, JENCO Electronics Ltd., Taiwan) i konduktometar (Cond. 330i/SET, WTW Wissenschaftlich, Germany). Tačnost merenja pH i provodnosti je  $\pm 0,2$  pH jedinice i  $\pm 0,5$  % od izmerene vrednosti, respektivno.

Odmah nakon svakog prolaza i uzimanja uzoraka merene su koncentracije nitrata, nitrita, vodonik- peroksida i ozona metodama baziranim na formiranju boje u reakciji sa reagensom. Radi kasnijih poređenja, ove analize su rađene za tretman destilovane vode koja zahvata reaktivne vrste nastale u plazmi ali i za tretman DMSO rastvora koji brzo reaguje sa hidroksil radikalom i time utiče na formiranje drugih reaktivnih vrsta.

Nitrati reaguju sa reagensom brucin- sulfanilnom kiselinom i daju žuto obojen kompleks čija se apsorbanca meri na 410 nm [210], sa donjom granicom detekcije 0,95 mg/L. Nitriti u reakciji sa sulfanilskom kiselinom i naftil-etilendiamin dihidrohloridom (*N*-(1-naphthyl)- ethylenediamine dihydrochloride) daju ljubičasto- crvenu azo boju.

Apsorpcija ovog rastvora meri se na 510 nm [211] sa donjom granicom detekcije 5  $\mu\text{g/L}$ . Vodonik- peroksid reaguje sa titanil sulfatom i formira žuto obojen peroksitanil sulfat, čija je apsorpcija merena na 407 nm [212,213] sa detekcionim limitom od 50  $\mu\text{g/L}$ . Koncentracija rezidualnog ozona merena je indigo kolorimetrijskom metodom, sa apsorbancom merenom na 600 nm [214] i praktično određenim donjim detekcionim limitom od 10  $\mu\text{g/L}$ , dok je koncentracija rastvorenog ozona određena jodometrijskom metodom. Za fotometrijska merenja apsorbance korišćen je spektrofotometar UV-VisibleCintra 6 (GBC Scientific Equipment Pty Ltd.,Australia). Greške merenja koncentracije reaktivnih vrsta procenjene su prema metodama i prikazane na graficima. Treba napomenuti da je kod pojedinih merenja veličina greške na grafiku manja od dimenzija simbola korišćenog za prikaz rezultata merenja pa stoga nije vidljiva.

Koncentracija hidroksil radikala merena je primenom hemijske sonde po metodi koju je razvio Tai i saradnici [209]. Ova metoda koristi reakciju između hidroksil radikala i dimetil sulfoksida koja kvantitativno daje formaldehid, koji zatim reaguje sa 2,4- dinitrofenilhidrazinom (2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)) i formira odgovarajući hidrazon (HCHO-DNPH), koji se određuje primenom tačne hromatografije (HPLC DionexUltiMate 3000, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany, with a multiple wavelength UV diode array detector (DAD)). Detekcioni limit za merenje  $\cdot\text{OH}$  je 2,5  $\mu\text{mol/L}$ . Uzorci od četiri mililitra (pH 7.0) uzeti iz staklenog suda, 5 mL 0,5 mol/L fosfatnog pufera ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ , pH 4.0), i 0,4 mL 6 mmol/L DNPH pomešaju se i razrede do 10 mL. Tako formiran hidrazon uravnoteži se do sobne temperature tokom 30 minuta i zatim analizira na analitičkoj koloni Hypersil Gold aQ C18 (150 mm, 3 mm, 3  $\mu\text{m}$ ) na 30 °C. Mobilna faza sastoji se od 40% ultra-čiste vode kao komponente A i 60% (HPLC grade, Sigma Aldrich) metanola kao komponente B. Hromatografsko eluiranje sprovedeno je pri protoku od 0,4 mL/min u izokratskom modu. Svaki put je korišćena injekciona zapremina od 20  $\mu\text{L}$ . Detektor je podešen na 355 nm, a kalibraciona kriva je određena sa formaldehidom (HACH Company, USA; Formaldehyde standard solution  $\text{CH}_2\text{O}=4000 \text{ mg/L}$ , ampules). Uzorci su filtrirani kroz jednokratne filtere (*eng.* syringe filters, 25 mm, PTFE membrane, pore size 0.45  $\mu\text{m}$ ) proizvođača Supelco (Bellefonte, PA, USA). Za analizu podataka korišćen je korisnički program Chromeleon, v6.8 (software Chromeleon, v6.8, ThermoFisher Scientific, Bremen, Germany).



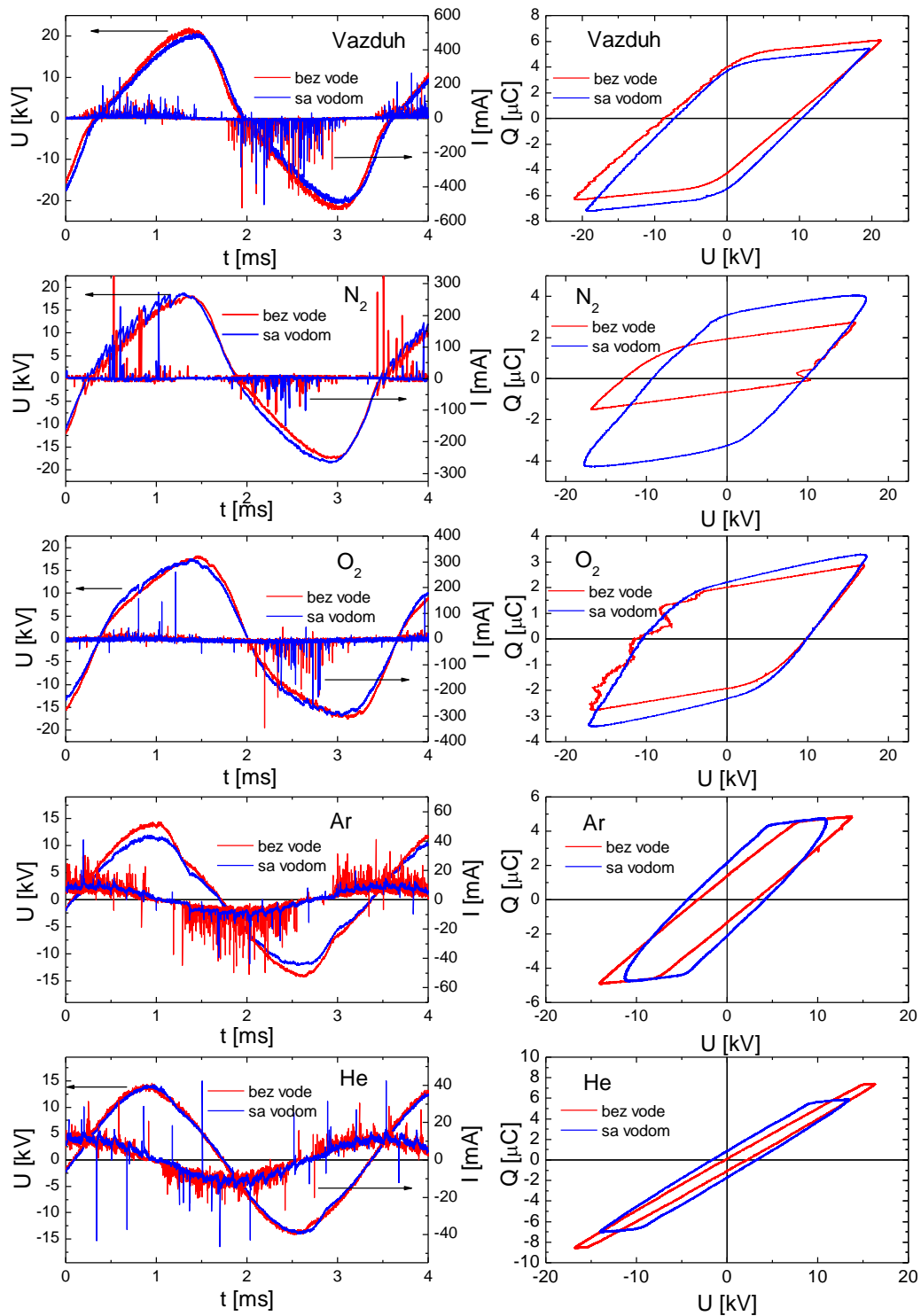
Dimetil sulfoksid ima visoku rastvorljivost u vodi i izuzetno je rektan sa hidroksil radikalom ( $k=4,5\sim 7,1\times 10^9 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) te njegova koncentracija u rastvoru treba da bude dovoljno visoka da “zarobi” većinu hidroksil radikala i spreči sporedne reakcije hidroksil radikala sa drugim vrstama u sistemu [209]. U svim eksperimentima za merenje  $\cdot\text{OH}$  korišćeno je 2 L rastvora  $250 \text{ mmolL}^{-1}$  DMSO za zahvatanje  $\cdot\text{OH}$ .

## 2.3 Rezultati eksperimenta i diskusija

### 2.3.1 Električna merenja

Tipične električne karakteristike dielektričnog barijernog pražnjenja generisanog u vazduhu,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar i He kada pražnjenje radi bez vode i sa vodom prikazane su na Slici 2.2. U svim radnim gasovima plazma ima filamentarni karakter, koji se jasno vidi na strujnim signalima. Postojanje difuznog moda moglo bi se očekivati u azotu (Atmospheric pressure Townsend discharge) i u helijumu (Atmospheric pressure glow discharge), ali usled visokih amplitudnih vrednosti napona i pod opravdanom pretpostavkom da su nečistoće u vidu vazduha ili azota koje potiču od rezidualnog vazduha u He veće od 800 ppm, favorizovano je formiranje mikropražnjenja [55,56]. Postojanje nečistoća potiče od činjenice da reaktor nije vakuumiran i radi na atmosferskom pritisku bez specijalnih zaptivača koji bi ozbedili izolovanu atmosferu. U ovom slučaju, vakuumiranje reaktora i desorpcija nečistoća sa dielektrika ne bi bili praktični jer pražnjenje radi sa cirkulacijom vode u reaktoru što donosi dodatne primese u gasnoj fazi kao što je vodena para ili vazduh koji u reaktor dospeva preko creva kojima se uvodi voda.

Vodeni film na unutrašnjoj elektrodi smanjuje broj filamenata dok se čini da se prečnik filamenata povećava. Filamentarni karakter plazme uočava se posmatranjem kada se umesto aluminijumske folije kao spoljašnja elektroda koristi metalna mrežica, naročito u vazduhu, Slika 2.1 (b). U vazduhu, azotu i kiseoniku plazma se pojavljuje u vidu brojnih filamenata koji su haotično ali ravnomerno raspodeljeni po površini elektrode, odnosno vodenog filma, dok plazma u argonu i helijumu više liči na tinjavo pražnjenje bez oštro izraženih filamenata.



**Slika 2.2** Strujni i naponski signali (levo) i Lissajouve figure (desno) DBP generisanog u vazduhu,  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar i He sa ili bez padajućeg vodenog filma [215].

Formiranje plazme duž reaktora je ravnomerno i pražnjenje ispunjava zapreminu od  $130 \text{ cm}^3$ . Posmatrajući reaktor odozgo, poprečni presek, Slika 2.1 (c), plazma izgleda homogeno sa uočljivom radijalnom strukturom. Pored strujno- naponskih karakteristika Slika 2.2 prikazuje i Lisažuove figure (Q-U dijagrame). Ovi grafici koriste se za određivanje energije disipirane u plazmi u jednom ciklusu primenjenog visokog napona. Kao što je objašnjeno u podpoglavlju 1.4.1, površina Lisažuove figure predstavlja energiju električnog pražnjenja. Srednja vrednost snage pražnjenja jednaka je proizvodu srednje vrednosti energije po jednom periodu i frekvencije. Srednja energija u jednom poluperiodu merena je kao usrednjena vrednost 64 signala. Specifična gustina energije izračunava se kao količnik snage pražnjenja i protoka tečnosti.

Vrednosti primenjenog napona odabrane su empirijski pri uslovima koji obezbeđuju stabilan rad pražnjenja sa vodenim filmom i ravnomernu raspodelu mikropražnjenja u međuelektrodnom prostoru duž reaktora. Stabilni uslovi i uniformnost pražnjenja postižu se pri vrednostima napona nižim za oko 2 kV od onih prikazanih na Slici 2.2. U svakom od ispitivanih radnih gasova pražnjenje može da radi i pri većim vrednostima napona od izabranih, 20 kV je najviša vrednost napona pri kojoj ispitivano pražnjenje, ali u ovom eksperimentu vrednosti napona održavane su konstantnim za svaki gas.

Pri odabranim eksperimentalnim parametrima merena snaga disipirana u pražnjenju koje radi sa vodenim filmom je 60 W, 41 W, 32 W, 21 W i 16 W za vazduh, azot, kiseonik, argon i helijum, respektivno. Vodeni film neznatno smanjuje napon u odnosu na vrednosti merene bez vode i dovodi do povećanja probojnog napona u svim gasovima, Slika 2.2. Ovo je posledica činjenice da voda pravi dodatni sloj na unutrašnjoj elektrodi, preko staklene barijere, ovaj sloj je slabo provodan ili neprovodan na početku tretmana, ali njegova provodnost raste linearno tokom vremena, što će kasnije biti i pokazano. Promene u vodi koje su indukovane plazmom u izvesnoj meri utiču na električne karakteristike pražnjenja, ali ovi efekti su izvan postavljenih ciljeva istraživanja i njihov uticaj na srednju vrednost snage pražnjenja i ukupne radne parametre je zanemarljiv u okviru ispitivanih uslova.

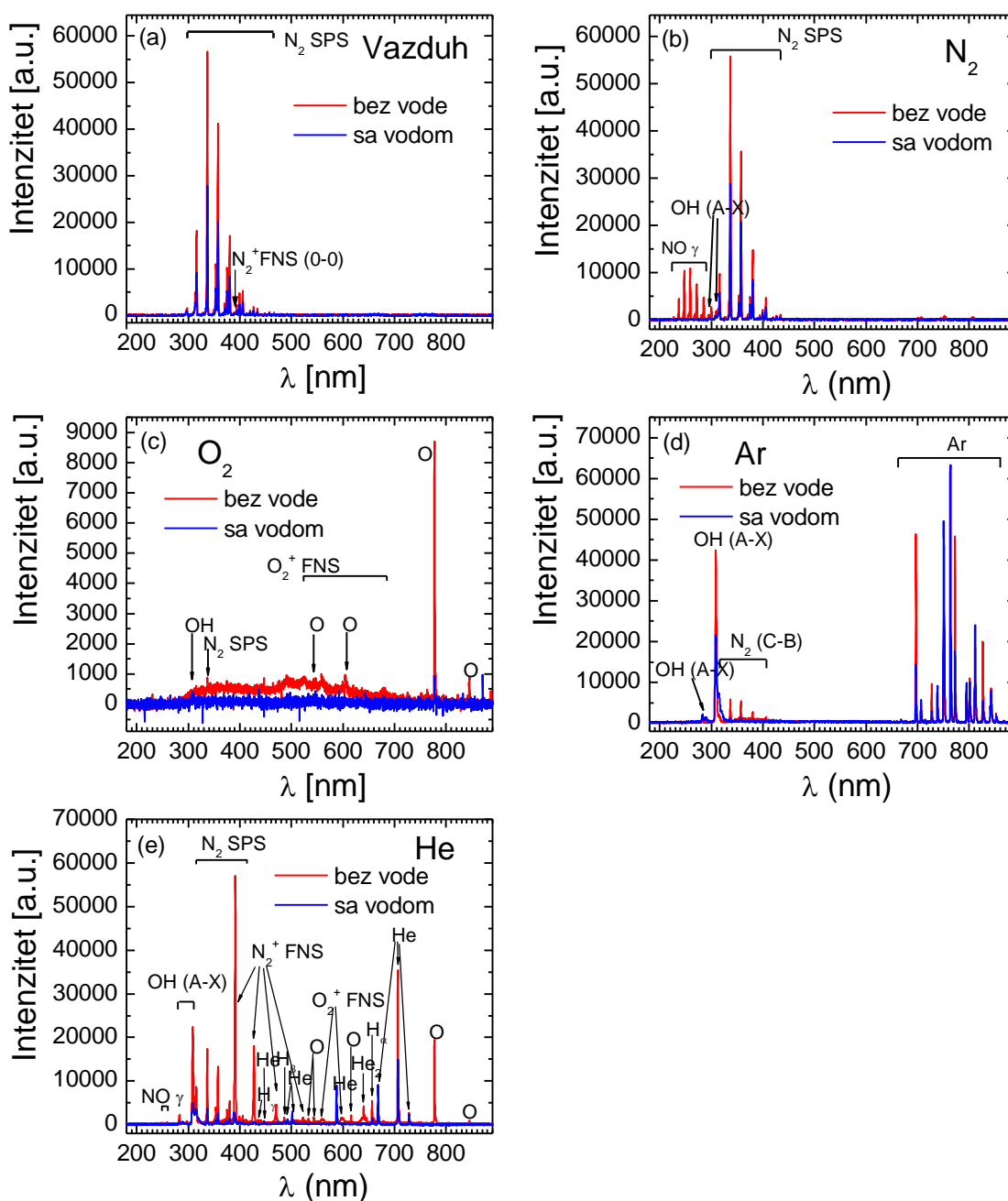
### 2.3.2 Pregled emisionih spektara

Za detekciju vrsta generisanih u gasnoj fazi pražnjenja snimljeni su emisioni spektri zračenja emitovanog iz DBP u vazduhu, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar i He u opsegu 200- 900 nm, Slika 2.3. Emisioni spektri snimljeni su kada pražnjenje radi bez vode i sa vodenim filmom da bi se dobile kvalitativne informacije o procesima do kojih dolazi usled interakcije plazme i vode. Znanje o aktivnim vrstama u gasnoj fazi iznad vode je veoma važno jer su to početne komponente koje interaguju sa vodom i stoga direktno utiču na formiranje hemijskih vrsta u tečnoj fazi [171].

Spektri emitovani iz pražnjenja koje radi bez vode ili sa vodom u svim ispitivanim gasovima prikazani su na Slici 2.3, i primećuje se da u azotu, kiseoniku, argonu i helijumu dominantno preovlađuje emisija radnog gasa i OH (A-X) trake.

Spektar emitovan iz pražnjenja u vazduhu prikazuje samo emisiju azotovih vrsta, uglavnom nekoliko spektralnih traka drugog pozitivnog sistema (*eng.* second positive system- SPS) N<sub>2</sub> molekula (SPS N<sub>2</sub> (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) → N<sub>2</sub> (B<sup>3</sup> Π<sub>g</sub>)) i samo jednu traku prvog negativnog sistema (*eng.* first negative system- FNS) N<sub>2</sub><sup>+</sup> (FNS N<sub>2</sub><sup>+</sup> (B<sup>2</sup> Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) → N<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)), videti Sliku 2.3 (a). Takođe, opravdano je očekivati i postojanje NO-γ traka u oblasti 200-300 nm i OH trake (A<sup>2</sup>Σ → X<sup>2</sup>Π) na 309 nm, ali njihova emisije nije zabeležena. Slično je primećeno i u radovima [37,171,216]. I vodena para [217] i kiseonik [218], koji se prirodno nalaze u ambijentalnom vazduhu, favorizuju procese zahvatanja elektrona (*eng.* attachment) i porast koncentracije negativnih jona. Pokazano je da populacija OH (A<sup>2</sup>Σ) opada eksponencijalno sa dodavanjem O<sub>2</sub> u mešavinu azota i vodene pare u konfiguraciji žica- ravan impulsnog korona pražnjenja [218]. U mešavini N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O sa dodatkom kiseonika u odnosu N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> koji odgovara sastavu vazduha, očigledno je da je populacija OH (A<sup>2</sup>Σ) zanemarljiva. Sa jedne strane, ovo je verovatno prouzrokovano opadanjem koncentracije slobodnih elektrona u reakciji sa O<sub>2</sub> u kojoj se formira O<sub>2</sub><sup>-</sup>, koja je potpomognuta vlagom, ali sa druge strane kiseonične vrste kao O ili O<sub>3</sub> formirane u pražnjenju sa kiseonikom mogu da reaguju sa OH i redukuju koncentraciju OH (A<sup>2</sup>Σ). Prisustvo vodenog filma u pražnjenju ne utiče na strukturu emisionog spektra osim što u izvesnoj meri smanjuje relativni intenzitet zračenja. Ovo su detaljno istraživali Brugeman i saradnici (Bruggeman) [217], i pokazali da povećanje koncentracije vodene pare vodi do opadanja intenziteta emisije svih ekscitovanih vrsta dok povećanje snage pražnjenja vodi do povećanja intenziteta,

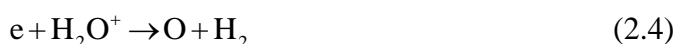
što može biti korelisano sa odgovarajućim padom i porastom elektronske koncentracije.



**Slika 2.3** Pregled emisionih spektara DBP bez i sa vodenim filmom u (a) vazduhu, (b) azotu, (c) kiseoniku, (d) argonu i (e) helijumu [215].

Spektrom pražnjenja u azotu dominira drugi pozitivan sistem N<sub>2</sub> molekula ali se pojavljuju i NO-γ i OH trake. Za razliku od pražnjenja u vazduhu, poređenje emisionih

spektara u pražnjenju u azotu bez vode i sa vodom jasno pokazuje značajne razlike u strukturi ovih spektara, Slika 2.3 (b). Pored sniženog intenziteta emisije kod pražnjenja u vodi potpuno izostaje emisija NO- $\gamma$  traka. U vlažnom gasu dekompozicija vode daje veoma reaktivne vrste kao O i OH koje nastaju kroz direktnu disocijativnu elektronsku ekscitaciju vode (reakcije 2.1 i 2.2 ) ili disocijativnu rekombinaciju  $H_2O^+$  ili  $H_3O^+$  (reakcije 2.3. i 2.4) [217,219]:



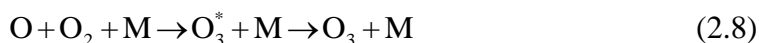
Dalje reakcije ovih vrsta sa NO vode do oksidacije do  $NO_2$ ,  $HNO_2$  i konačno do  $HNO_3$  [219,220]. U sistemu koji sadrži vlažan vazduh i NO, konverzija NO u gasnoj fazi odvija se kroz sledeće reakcije [220]:



gde je  $M^*$  kolizioni partner u sudaru tri tela. Formiranje kiselih produkata potvrđeno je i analizom vode u kojoj su merene prilično visoke koncentracije  $NO_3^-$ , što će kasnije biti diskutovano. Postojanje kiselih proizvoda kao što je  $HNO_3$  u pražnjenju generisanom u vazduhu poznato je od ranije a ispitane su i mogućnosti korišćenja vodenog filma za spiranje (*eng. scrubbing effect*), tj. rastvaranje  $HNO_3$  u vodenom filmu [202].

Slika 2.3 (c) prikazuje emisioni spektar pražnjenja u kiseoniku, koji se karakteriše veoma niskim intenzitetom emisije u poređenju sa emisijom iz drugih gasova. U emisiji pražnjenja bez vode u oblasti od 300 nm do 700 nm uočava se kontinuum, dok spektrom dominira najintenzivnija linija atoma kiseonika na 777 nm ( $3p^5P - 3s^5S$ ) i 844 nm ( $3p^3P - 3s^5S$ ) i prvog negativnog sistema  $O_2^+$  ( $b^4\Sigma_g^- - a^4\Pi_u$ ) u oblasti 500-700 nm. Takođe, nečistoće koje potiču od azota indukuju slabu emisiju azotovog drugog pozitivnog sistema. Kao i u prethodnim gasovima, intenzitet emisije svih ekscitovanih vrsta opada u prisustvu vode, i uočavaju se samo emisija atomskog kiseonika na 777 nm i traka niskog intenziteta koja bi mogla biti pripisana prelazu

$A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ . Ova traka preklapa se sa emisijom azota i njeno postojanje ne može biti isključeno usled niskog intenziteta i kontinuuma u ovom delu spektra. Prisustvo kiseonika, isto kao i OH, jasno ukazuje na visoku hemijsku aktivnost plazme i njegovo formiranje je jedan od glavnih koraka u generisanju ozona, pretežno kroz reakciju 2.8 [23], koji se često smatra kao jedna od sekundarnih vrsta u procesima degradacije štetnih jedinjenja.



Ono i Oda [221] pokazali su da vodena para smanjuje koncentraciju atomskog kiseonika i vodi do smanjenja proizvodnje ozona u impulsnom korona pražnjenju u vlažnom vazduhu. Dodavanje 2,4% vodene pare u suv vazduh smanjuje proizvodnju ozona za faktor približno 6. U pražnjenjima u kontaktu sa tečnostima, plazma koja se formira u gasnoj fazi je u direktnom kontaktu sa površinom tečnosti i dovodi do slabog zagrevanja tečnosti što rezultuje isparavanjem i povećanjem vlažnosti gasa. I u gasnoj fazi DBP sa padajućim vodenim filmom na formiranje ozona značajno utiče vodeni film i vodena para koji redukuju proizvodnju ozona za faktor 4 u pražnjenju u vazduhu [202].

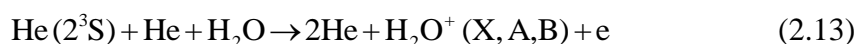
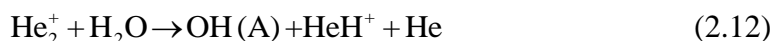
Emisioni spektar pražnjenja u argonu prikazuje Slika 2.3 (d) gde se jasno ističe OH (A-X) traka i argonove linije, ali i prisustvo  $N_2$  SPS. Osim prethodno pomenutih reakcija, OH (A) može nastati u sudarima molekula vode sa metastabilima argona (reakcija 2.9) ili preko disocijativne rekombinacije do OH (X) i potom elektronske ekscitacije (reakcije 2.10 i 2.11) [222].



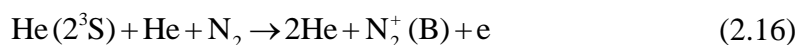
U prisustvu vodenog filma pojavljuju se prelazi OH (A-X) (1-0) na 281,91 nm i OH (A-X) (2-1) na 288,23 nm i intenzitet argonovih linija na 750,38 nm i 811,53 nm raste dok intenzitet drugih linija i traka opada, uključujući najistaknutiju OH (A-X) (0-0) na 306 nm. Emisija na 811,5 nm odgovara prelazu sa  $4p^3D_3$  na  $4s^3P_2$  metastabilno stanje koje doprinosi proizvodnji OH (A).

Od svih ispitivanih gasova pražnjenje u helijumu ima najraznovrsniji emisioni spektar u kome se uočavaju  $N_2$  SPS (C-B),  $N_2^+$  FNS (B-X), OH (A-X),  $NO_\gamma$ ,  $O_2^+$  (B-A) trake i He I, O I, H I linije, Slika 2.3 (e). U helijumu, pored elektronskih sudarnih

procesa (reakcija 2.2), radijativna stanja OH mogu biti proizvedena u sudarima teških čestica (reakcija 2.12) ali i preko disocijativne elektronske rekombinacije  $\text{H}_2\text{O}^+$  (reakcija 2.13). Ova druga reakcija mogla bi biti preferencijalni put za formiranje OH u helijumu jer će metastabili helijuma sa energijama od 19,8 eV i 20,6 eV jonizovati molekule vode umesto da proizvedu OH (A), (reakcija 2.14) [222,223].



Relativno intenzivna emisija  $\text{N}_2^+$  (B- X) izazvana je elektronskom ekscitacijom osnovnog stanja  $\text{N}_2$ , ali u pražnjenju u helijumu i drugi ekscitacioni procesi mogu biti relevantni kao što je transfer naelektrisanja (reakcija 2.15) i ekscitacija azota u osnovnom stanju metastabilima helijuma (reakcija 2.16) [223].

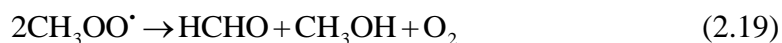
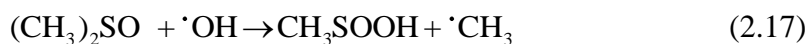


Značajna uloga teških čestica u pražnjenju sa vodenim filmom manifestuje se i kroz veće opadanje intenziteta emisije O I linije na 777 nm u poređenju sa npr. helijumovom linijom na 706 nm, jer energija za proizvodnju O (777 nm) iz  $\text{H}_2\text{O}$  je 15,9 eV dok je za proizvodnju ekscitovanog stanja helijuma sa emisijom na 706 nm potrebno 22,7 eV [217,224]. Ovo jasno ukazuje da proizvodnja ekscitovanih vrsta u atmosferi sa povećanim nivoom vlage nije određena samo direktnim elektronskim ekscitacionim procesima jer povećanje vodene pare dovodi do smanjenja energije elektrona [217].



### 2.3.3 Hemijski procesi u tečnosti indukovani plazmom

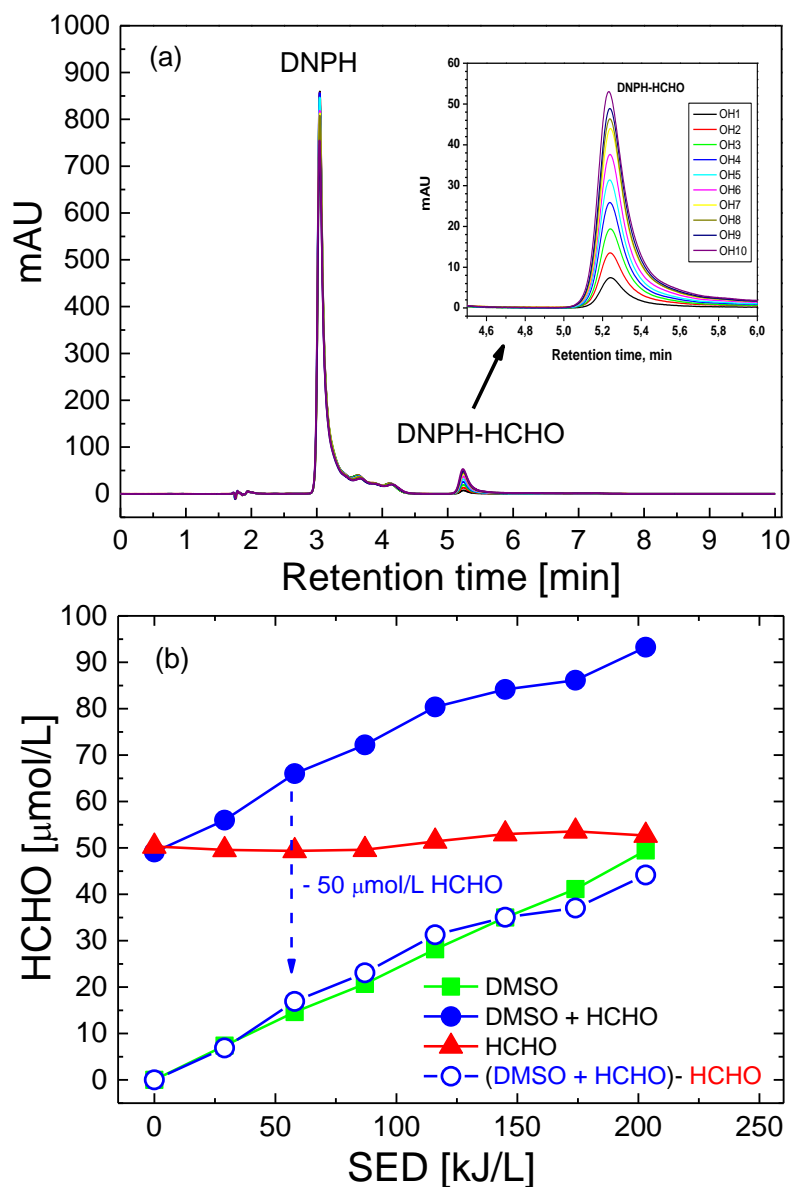
U ovom istraživanju poseban je naglasak na interakciji plazme i tečnosti i indukovanim hemijskim procesima u tečnosti pri različitim gasnim atmosferama, a naročito je ispitivano formiranje hidroksil radikala u tečnoj fazi. Reakcija zahvata hidroksil radikala sa DMSO ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ) vodi do formiranja metansulfonske kiseline ( $\text{CH}_3\text{SOOH}$ ) i metil radikala ( $\cdot\text{CH}_3$ ) kao primarnih intermedijarnih produkata reakcije (reakcija 2.17), zatim metil radikal reaguje sa kiseonikom i formira formaldehid ( $\text{HCHO}$ ) (reakcije 2.18 i 2.19) [185,209]. Istraživanja su pokazala da formiranje metana preuzimanjem vodonika metil radikala (reakcija 2.20) potroši svega 0,3-0,5 % metil radikala [209].



Nakon određivanja koncentracije formaldehida preko reakcije sa 2,4-dinitrofenil hidrazinom (DNPH) i formiranja odgovarajućeg hidrazona ( $\text{HCHO-DNPH}$ ), Slika 2.4 (a) prikazuje primer hromatograma, koncentracija hidroksil radikala izračunata je na osnovu stehiometrije reakcije i eksperimentalnih podataka koji ukazuju da 2 mol hidroksil radikala koji reaguju sa DMSO daju 1 mol formaldehida [209]. Pošto je formaldehid jedinjenje koje može biti dalje oksidovano, ispitana je njegova stabilnost u pražnjenju sa padajućim filmom kada je radni gas vazduh. Sa ovim ciljem tretirana su tri rastvora, prvi je rastvor 50  $\mu\text{mol/L}$  HCHO, drugi je samo 250  $\text{mmol/L}$  DMSO a treći sadrži 250  $\text{mmol/L}$  DMSO i 50  $\mu\text{mol/L}$  HCHO. Rezultate merenja HCHO u ovim sistemima prikazuje Slika 2.4 (b).

Evidentno je da dodavanje 50  $\mu\text{mol/L}$  HCHO rastvoru DMSO (puni plavi simboli) povećava merenu koncentraciju HCHO u ovom sistemu za približno istu vrednost u poređenju sa merenim vrednostima formaldehida kada se tretira samo DMSO (puni zeleni simboli). Ovo je očiglednije ako oduzmemo 50  $\mu\text{mol/L}$  HCHO od izmerenih vrednosti u HCHO + DMSO sistemu (prazni plavi simboli) što vodi do

preklapanja sa vrednostima merenim u DMSO i zaključka da ne dolazi do oksidacije HCHO u pražnjenju. Tačnost merenja izražena kao tzv. Recovery vrednost je u opsegu 99%- 107%. Radi pouzdanosti rezultata 50  $\mu\text{mol/L}$  HCHO rastvor bez DMSO tretiran je u pražnjenju i pokazano je da ne dolazi do oksidacije HCHO, čak i u odsustvu DMSO, što potvrđuje da je HCHO stabilan proizvod u ispitivanim eksperimentalnim uslovima.



**Slika 2.4** (a) Hromatogrami HCHO- DNPH rastvora dobijenih nakon deset uzastopnih prolaza kroz DBP generisano u vazduhu; (b) Merenje (recovery) HCHO sa i bez DMSO u DBP sa vodenim filmom u vazduhu. Početne koncentracije HCHO: 50  $\mu\text{mol/L}$ , DMSO: 250 mmol/L [215].

Merenje koncentracije hidroksil radikala u zavisnosti od specifične gustine energije, nadalje SED, za pražnjenje u svim gasovima prikazuje Slika 2.5 (a). Višestruki prolazi rastvora kroz reaktor povećavaju SED utrošenu na tretman i vode do povećanja koncentracije  $\cdot\text{OH}$ . Usled visoke reaktivnosti poželjno je efikasno generisanje  $\cdot\text{OH}$ , naročito u reaktorima namenjenim za primene u prečišćavanju vode. Radi prikazivanja formiranja vrsta u zavisnosti od vremena tretmana, preciznije vremena boravka tretiranog rastvora u zoni pražnjenja, vreme boravka rastvora procenjeno je korišćenjem jednačine 2.21 [139]:

$$\tau_L = \frac{2\pi R \delta L}{Q} \quad (2.21)$$

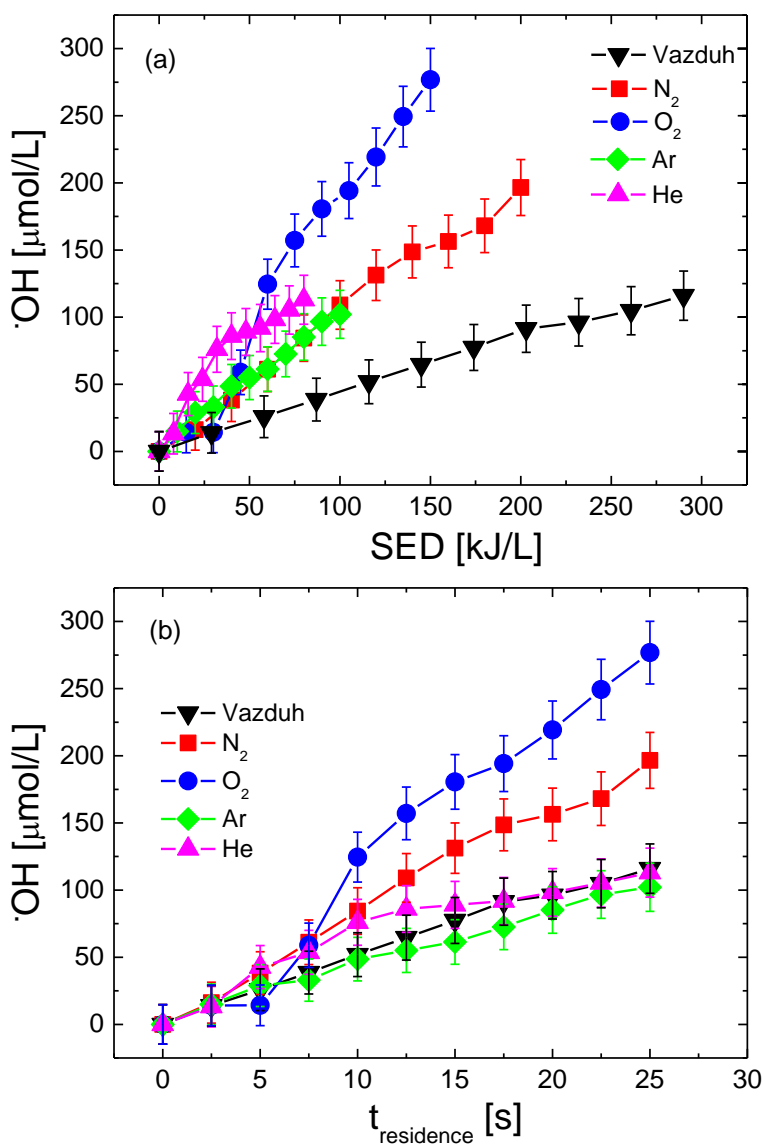
gde je R poluprečnik unutrašnje cevi, L je dužina zone pražnjenja, Q je brzina protoka rastvora i  $\delta$  je debljina filma. Debljina vodenog filma procenjena je korelacijom za gladak laminarni protok [225], videti jednačinu 2.22:

$$\delta = \left( \frac{3\mu Q}{g\rho 2\pi R} \right)^{1/3} \quad (2.22)$$

gde je  $\mu$  viskoznost vode,  $\rho$  je gustina vode i g je gravitaciono ubrzanje.

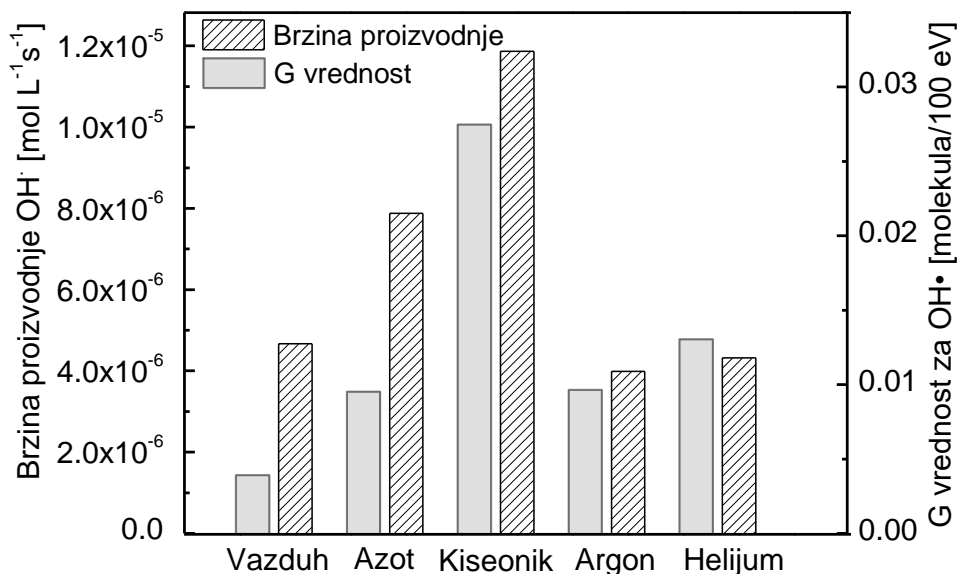
Procenjena vrednost debljine vodenog filma u ovom eksperimentu je 0,22 mm a vreme boravka (*eng.* residence time) rastvora u zoni pražnjenja po jednom prolazu kroz reaktor, tj. procenjeno vreme kontakta sa plazmom je 2,5 s, što je ukupno 25 s vremena boravka rastvora za kompletan tretman od deset prolaza kroz reaktor. Brzina proizvodnje (*eng.* production rate) hidroksil radikala i drugih vrsta u različitim gasovima dobija se iz nagiba zavisnosti koncentracije ovih vrsta od vremena boravka. Koncentracija  $\cdot\text{OH}$  raste sa porastom SED (Slika 2.5 (a)) i sa vremenom kontakta sa plazmom (Slika 2.5(b)). Ovi rezultati su kvalitativno saglasni sa rezultatima iz literature [181,185].

Za poređenje različitih plazma reaktora često se koristi energetske prinos (*eng.* energy yield) kao mera energetske efikasnosti sistema [226]. Kako se ova studija fokusira na formiranje reaktivnih vrsta, kao meru efikasnosti pogodno je koristiti brzinu proizvodnje određenog jedinjenja ali i tzv. G vrednost (*eng.* G value), tj. energetske prinos koji je definisan kao broj molekula jedinjenja proizveden na 100 eV ili grama po kWh. Slika 2.6 daje poređenje brzine proizvodnje i G vrednosti za  $\cdot\text{OH}$  u različitim gasovima.



**Slika 2.5** Koncentracija hidroksil radikala u zavisnosti od (a) specifične gustine energije i (b) vremena boravka (residence time) rastvora u oblasti pražnjenja [215].

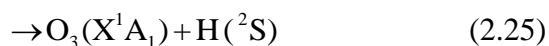
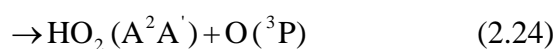
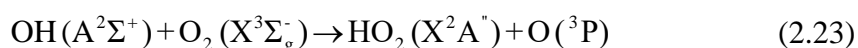
Najveća efikasnost postignuta je kada se kao radni gas koristi kiseonik dostižući vrednosti brzine proizvodnje od  $1,19 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  i generišući  $2,75 \times 10^{-2}$  molekula  $\cdot\text{OH}$  na 100 eV. Ove vrednosti su više od vrednosti u radu Sanija (Sahni) i saradnika [185] za impulsno korona pražnjenje u vodi gde je DMSO korišćen kao sonda ( $6,7 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$ ,  $1,01 \times 10^{-2}$  molekula/ 100eV, pri primenjenom naponu od 45 kV i unetom snagom od 63,89 W, kroz zapreminu tečnosti u reaktoru uvođeni su mehurići kiseonika).



**Slika 2.6** Poređenje brzine proizvodnje i G vrednosti za  $\cdot\text{OH}$  generisan u tečnoj fazi u DBP sa padajućim vodenim filmom u različitim radnim gasovima [215].

Ove razlike mogu se pripisati brojnim faktorima koji utiču na efikasnost reaktora, ali najviše od svega konfiguraciji reaktora. Prednosti reaktora sa tankim filmom tečnosti koja se ravnomerno sliva niz elektrodu, u odnosu na tretman velikih zapremina tečnosti ili dubokih slojeva vode, su u velikom odnosu površine prema zapremini u tankom filmu što vodi do bržeg transfera reaktivnih vrsta iz gasa u tečnost. Ovo je potvrđeno i u radu Malika (Malik) [226] u opsežnom ispitivanju efikasnosti različitih plazma reaktora u procesima prečišćavanja vode gde je navedeno da u reaktoru sa tankim filmom tečnosti molekuli pri difuziji prelaze manja rastojanja da bi došli do površine vode gde reaguju sa reaktivnim vrstama. Ovo poređenje može se smatrati samo indikativnim, jer nije uzet u obzir uticaj drugih faktora kao što je izvor napajanja, elektrodni materijal i koncentracije hemijskih sonde korišćenih za merenje  $\cdot\text{OH}$ . Onje (Ognier) i saradnici [207] u analizi mehanizama na granici plazma-tečnost, u reaktoru sa padajućim vodenim filmom korišćenim za tretman zagađene vode, ukazuju da je mehanizam uklanjanja zapravo transfer zagađujućih jedinjenja iz tečne faze u gasnu fazu gde reaguju sa aktivnim vrstama u pražnjenju. U računarskom modelovanju dinamike fluida koje je urađeno u navedenoj studiji dobijeno je da je maseni transfer zagađujućih jedinjenja iz tečnosti u gas ubrzan usled (1) intenzivnog mešanja u tečnom

filmu i (2) reakcije zagađujućih jedinjenja sa aktivnim vrstama u gasnoj fazi. Iako u emisionim spektrima u vazduhu nije zabeleženo formiranje ekscitovanih vrsta OH, a teško se uočava i u kiseoniku, evidentno je generisanje OH radikala u tečnoj fazi kada pražnjenje radi u vazduhu ili kiseoniku. Postojanje OH u gasnoj fazi ne može biti isključeno jer pored zahvatanja OH molekulima vode [217], u gasovima koji sadrže kiseonik koliziono zahvatanje OH ( $A^2\Sigma$ ) sa  $O_2$  je efikasan proces koji može da se realizuje kroz nereaktivne kanale proizvodeći OH u osnovnom stanju ( $X^2\Pi$ ) i  $O_2$  u bilo kojem od nekoliko nižih elektronskih stanja ili kroz sledeće reaktivne kanale [227]:



U studiji Kanzave (Kanazawa) i saradnika [186] vizuelizacijom OH radikala u osnovnom stanju, proizvedenih u impulsnoj koroni na površini vode u vazduhu, dobijeno je da rast osnovnog stanja OH (X) dominira nakon naponskog impulsa iako je ekscitovano stanje OH (A) zahvaćeno vodom i  $O_2$ . Utvrđeno je da su OH radikali proizvedeni duž strimera. Smatra se da su OH radikali detektovani u tečnoj fazi posledica difuzije OH radikala koji postoje u gasnoj fazi veoma blizu površine vode ili direktnog generisanja od vode u kontaktu sa pražnjenjem, ali moguć je i transfer jedinjenja iz tečne u gasnu fazu praćen reakcijama u gasnoj fazi.

Kratak difuzioni put OH radikala u tečnosti vodi do reakcija rekombinacije u kojima se formiraju stabilnija jedinjenja i dugoživeća vrsta  $H_2O_2$ . Vodonik- peroksid može nastati i rekombinacijom OH u zoni pražnjenja (reakcija 2.26) i da zatim difuzijom dospe u tečnost:

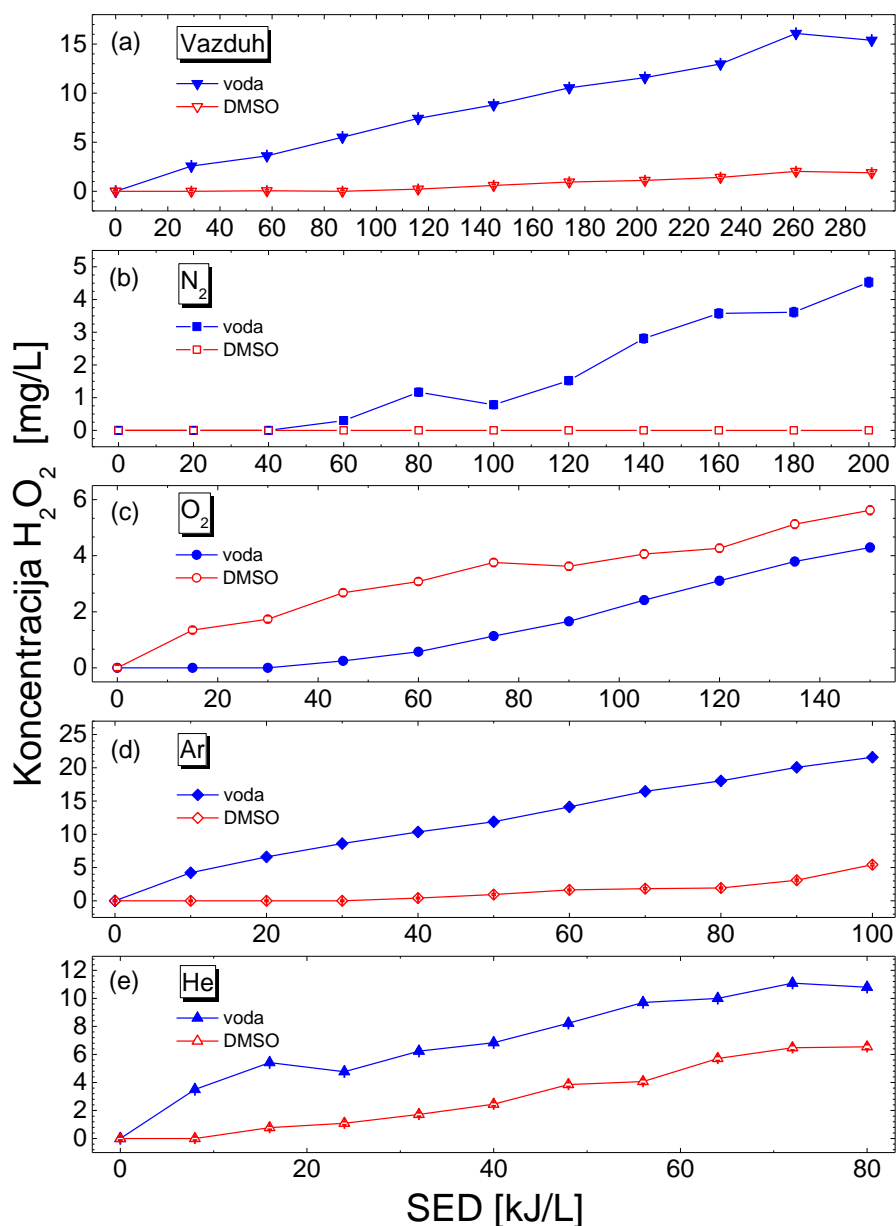


Praćenjem plazmom generisanog  $H_2O_2$  iz gasne u tečnu fazu, u slučaju argonskog plazmenog mlaza u kontaktu sa površinom tečnosti, zaključeno je da rastvorljivost gasne faze  $H_2O_2$  igra glavnu ulogu u generisanju vodonik peroksida u tečnosti [228]. Pored toga i plazma pravi direktan doprinos stvaranju  $H_2O_2$  u tečnoj fazi. Procenjeno je da je više od 60%  $H_2O_2$  u tečnoj fazi generisano bez direktnog uticaja plazme u

ispitivanom eksperimentu [228]. Slika 2.7 prikazuje formiranje vodonik-peroksida u zavisnosti od specifične gustine energije u destilovanoj vodi i DMSO rastvoru. U svim radnim gasovima proizvodnja  $H_2O_2$  raste sa porastom gustine energije, tj. vremena boravka tečnosti u kontaktu sa plazmom. Rezultati dobijeni u DMSO rastvoru značajno se razlikuju od gasa do gasa i u odnosu na rezultate dobijene u destilovanoj vodi. Formiranje  $H_2O_2$  rekombinacijom dva OH radikala, reakcija 2.27, može biti eliminisano u DMSO rastvoru usled brze reakcije DMSO i  $\cdot OH$ , videti reakciju 2.17. Takođe, mogućnost razgradnje  $H_2O_2$  u reakciji sa  $\cdot OH$  značajno je smanjena usled pomenute reakcije DMSO i  $\cdot OH$ . Zahvatanje  $\cdot OH$  sa DMSO takođe ukazuje na ulogu i uticaj OH radikala na proizvodnju vodonik-peroksida i drugih reaktivnih vrsta. Kada pražnjenje radi u azotu ne uočava se formiranje vodonik-peroksida u DMSO rastvoru. Postoji sličnost sa rezultatima u vazduhu i argonu u kojima je proizvodnja  $H_2O_2$  skoro zanemariva sa slabim generisanjem za najveće vrednosti SED u poređenju sa koncentracijama  $H_2O_2$  merenim u destilovanoj vodi. Takvo ponašanje ukazuje da hidroksil radikal, zahvaćen sa DMSO rastvorom, je dominantna vrsta koja određuje formiranje vodonik-peroksida u pražnjenjima u azotu, vazduhu i argonu reakcijom rekombinacije hidroksil radikala (reakcija 2. 27):



U ovim slučajevima vodonik-peroksid može se smatrati korisnim indikatorom za proizvodnju hidroksil radikala. Ovo je potvrđeno i u nedavnim istraživanjima direktnih pražnjenja u tečnosti [229,230] u kojima je mereno formiranje vodonik-peroksida u tečnosti u prisustvu nekoliko organskih jedinjenja. Autori izveštavaju da se u tečnostima koje sadrže organska jedinjenja proizvode niže koncentracije  $H_2O_2$  u odnosu na čistu vodu. Pretpostavlja se da postoji difuzija jedinjenja u zapremini tečnosti u plazmeni kanal gde reaguju sa OH radikalima sprečavajući njihovu rekombinaciju i snižavajući koncentraciju vodonik-peroksida u zapremini tečnosti [230]. Utvrđeno je da, pored nekoliko parametara, koncentracija  $H_2O_2$  direktno zavisi od koncentracije jedinjenja u zapremini i opada sa porastom koncentracije dodatog jedinjenja. U slučaju rastvora koji sadrže relativno niske koncentracije DMSO (~0.2 M) proizvodnja vodonik-peroksida je u potpunosti sprečena [229].



**Slika 2.7** Proizvodnja vodik-peroksida u destilovanoj vodi i 250 mmol/L DMSO u DBP sa vodenim filmom u : (a) vazduhu, (b) azotu, (c) kiseoniku, (d) argonu i (e) helijumu [215].

U pražnjenju u helijumu primećuje se da formiranje  $\text{H}_2\text{O}_2$  u DMSO rastvoru prati njegovo formiranje u destilovanoj vodi ali sa nižim koncentracijama. Može se primetiti da u helijumu, merene koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  u DMSO rastvoru ostaju ispod 50% vrednosti merenih u destilovanoj vodi tokom prvih pet prolaza, i rastu do 60% na desetom prolazu tečnosti kroz reaktor. Liu i saradnici [231] pokazali su da je



rekombinacija hidroksil radikala glavna reakcija koja vodi do formiranja  $\text{H}_2\text{O}_2$  u aktivnoj oblasti plazme u  $\text{He} + \text{H}_2\text{O}$  mešavini na atmosferskom pritisku. Sa druge strane, pražnjenje u kiseoniku pokazuje suprotno ponašanje sa većom proizvodnjom vodonik-peroksida u DMSO rastvoru nego u vodi. Očigledno je da u pražnjenjima u helijumu i kiseoniku i druge reakcije, pored rekombinacije, daju doprinos ukupnoj količini  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Poznato je iz radijacione hemije, da u prisustvu velikih koncentracija molekuskog kiseonika, vodonik-peroksid može nastati rekombinacijom hidroperoksil radikala,  $\text{HO}_2$ , kroz reakcije 2.28 i 2.29 [232]:



Prema rezultatima simulacije za pražnjenje u mešavini helijuma i vodene pare, pod naznačenim uslovima, generisanje  $\text{H}_2\text{O}_2$  preko reakcije 2.29 ne daje značajan doprinos ukupnoj koncentraciji  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Još jedna reakcija u kojoj može nastati  $\text{H}_2\text{O}_2$  je direktno formiranje vodonik-peroksida od vode reakcijom 2.30 [233].



Ipak, ne postoji poseban razlog zbog koga bi se ove reakcije odvijale samo u pražnjenjima u helijumu i kiseoniku. U nedavnoj studiji Magureanu i saradnika [234] ispitano je formiranje oksidirajućih vrsta u plazmi u kontaktu sa tečnosti i njihova reakcija sa organskim jedinjenjem (metilparaben). Naime, uočene su veće koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  u rastvoru metilparabena u odnosu na vodu i primećeno je da koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  raste sa porastom početne koncentracije organskog jedinjenja. Ovo ukazuje da pored pomenutih efekata hidroksil radikala na formiranje vodonik-peroksida, ovo jedinjenje doprinosi i razgradnji  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Koncentracija OH radikala manja je u rastvorima koji sadrže organsko jedinjenje u poređenju sa vodom tretiranom u plazmi, što ukazuje na potrošnju  $\cdot\text{OH}$  u reakcijama sa metilparabenom i produktima njegove degradacije. Reakcija ozona i  $\text{H}_2\text{O}_2$  vodi do razgradnje vodonik-peroksida i formiranja OH radikala. U eksperimentu je pokazano da u prvim minutama tretmana ozon preferencijalno reaguje sa metilparabenom i produktima njegove degradacije, dok kasnije u degradacionom procesu  $\cdot\text{OH}$  ima suštinski doprinos i  $\text{O}_3$  postaje dostupniji i važniji u formiranju vodonik-peroksida. Stoga, razgradnja  $\text{H}_2\text{O}_2$  u reakcijama sa  $\text{O}_3$  ili  $\cdot\text{OH}$

potisnuta je u prisustvu organskih jedinjenja, ali je istovremeno i manje OH radikala dostupno za njegovo formiranje [234], ove reakcije uravnotežavaju formiranje  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ovakvo ponašanje manifestuje se i u istraživanju u ovoj disertaciji u slučaju pražnjenja u kiseoniku gde se takođe primećuju više koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  u prisustvu jedinjenja koje zahvata  $\cdot\text{OH}$ . U procesu ozonizacije oksidacija DMSO daje dimetil sulfon, dok se metansulfonska kiselina generiše usled reakcije sa  $\cdot\text{OH}$  koji je glavni oksidant odgovoran za razgradnju DMSO [235]. Kako je početna koncentracija DMSO bila konstantna u svim eksperimentima, ovde ne možemo diskutovati uticaj koncentracije organskog jedinjenja na formiranje  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Radi boljeg pregleda i poređenja sa drugim plazma sistemima Tabela 2.1 daje energetske prinose i brzine proizvodnje vodonik-peroksida. Dobijene vrednosti u saglasnosti su sa opštim opsegom energetskih prinosa za vodonik-peroksid u pražnjenjima iznad površine tečnosti i sistemima sa padajućim filmom koji su sumirani u preglednom radu Lokea (Locke) i saradnika [233]. Većina podataka za pražnjenja iznad površine tečnosti daje vrednosti ispod  $1 \text{ g kWh}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ , kao u ovoj studiji, i jasno pokazuje da energetske prinose u sistemima sa padajućim filmom daju umerena poboljšanja u odnosu na direktna pražnjenja u vodi i iznad površine vode. Ovde je najveći prinos oko  $0,7 \text{ g kWh}^{-1}$  dobijen u argonu pri tretmanu destilovane vode, sa nižim prinosima u pražnjenju u helijumu, kiseoniku, vazduhu i azotu. U našem prethodnom istraživanju proizvodnja vodonik-peroksida merena je u istoj konfiguraciji reaktora, sa vazduhom kao radnim gasom, s tim što je bila različita unutrašnja elektroda, gde je čelična cev korišćena kao unutrašnja elektroda umesto posrebrene staklene cevi. Energetski prinos za vodonik-peroksid bio je  $0,5 \text{ g kWh}^{-1}$  [202], što je 2,5 puta veća vrednost od  $0,19 \text{ g kWh}^{-1}$  dobijenih u istraživanju sa staklenom elektrodom u pražnjenju u vazduhu. Ovakvi rezultati naglašavaju važnost brojnih faktora koji mogu da utiču na formiranje aktivnih vrsta u gasnim pražnjenjima i ukazuju na poteškoće pri poređenju različitih procesa.

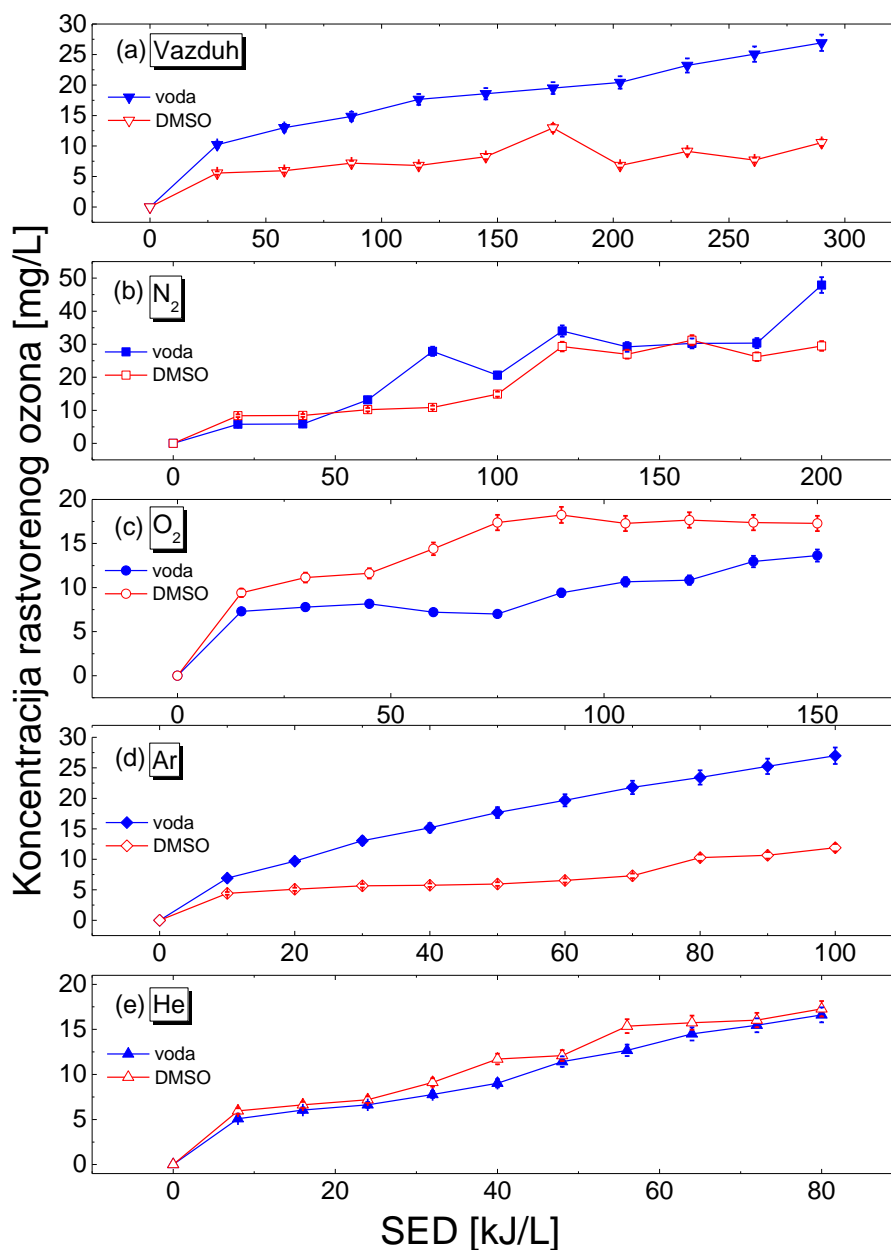
**Tabela 2.1** Pregled energetskega prinosu i brzina proizvodnje vodonik-peroksida u destilovanoj vodi i 250 mmol/L DMSO rastvoru tretiranim u DBP sa vodenim filmom u različitim gasovima [215].

Tip gasa i tečnosti	Snaga W	G vrednost		Brzina proizvodnje $10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
		molekula/100eV	g/kWh	
Vazduh, d. voda	60	0,016	0,197	18,5
Vazduh, DMSO	60	0,003	0,037	2,6
N <sub>2</sub> , d. voda	41	0,007	0,087	5,7
N <sub>2</sub> , DMSO	41	0	0	0
O <sub>2</sub> , d. voda	32	0,008	0,112	5,5
O <sub>2</sub> , DMSO	32	0,009	0,118	5,6
Ar, d. voda	21	0,058	0,736	24
Ar, DMSO	21	0,01	0,122	5,3
He, d. voda	16	0,035	0,449	11,7
He, DMSO	16	0,026	0,333	8,7

Formiranje ozona treba uzeti u obzir u pražnjenjima generisanim iznad površine vode u gasovima koji sadrže kiseonik jer ozon proizveden u plazmi može lako da se rastvori u vodi i da se eventualno razgradi formirajući druge vrste kao što je hidroksil radikal. Slika 2.8 predstavlja rezultate merenja koncentracije rastvorenog ozona primenom jodometrijske metode. Rezidualni ozon u vodi i DMSO rastvoru, određen indigo kolorimetrijskom metodom, daje Slika 2.9. Pošto ozon proizvodi oksidante koji interferiraju sa jodometrijskom metodom, rastvoreni ozon predstavlja merenje ukupnih oksidanata, tj. ukupne oksidacione moći rastvora, koji uključuju radikale i perokside formirane u reakciji ozona i vode. Indigo metoda ne meri oksidante proizvedene usled ozona, nego obezbeđuje kvantitativno i selektivno merenje ozona koji ostaje u vodi u formi O<sub>3</sub> nakon plazma tretmana.

Koncentracija rastvorenog ozona merena u destilovanoj vodi i u DMSO rastvoru u različitim gasovima raste sa porastom specifične gustine energije, tj. vremenom tretmana. Treba napomenuti da u jodometrijskoj metodi nitriti katalizuju konverziju jodida u jod što vodi do prividno više koncentracije rastvorenog ozona. Dalje u tekstu

biće predstavljeni rezultati merenja nitrita u tečnoj fazi. Pošto se nitriti formiraju u svim gasovima izuzev u kiseoniku, podaci vezani za merenje rastvorenog ozona u pražnjenjima u azotu, vazduhu, argonu i helijumu neće biti razmatrani u daljoj analizi.



**Slika 2.8** Koncentracija rastvorenog ozona u destilovanoj vodi i 250 mmol/L DMSO u DBP sa vodenim filmom u : (a) vazduhu, (b) azotu, (c) kiseoniku, (d) argonu i (e) helijumu [215].

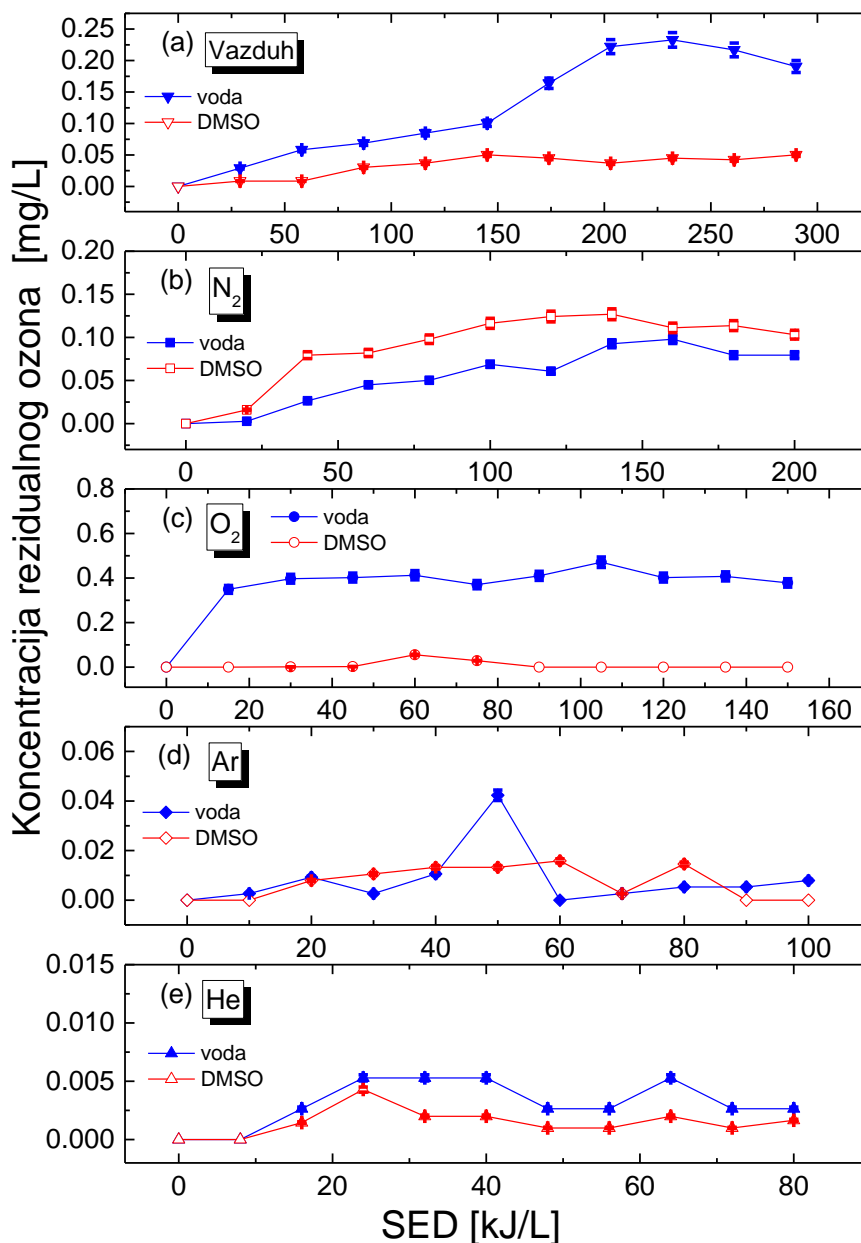
Ako uporedimo rezultate merenja rastvorenog ozona sa merenjima rezidualnog ozona u pražnjenju generisanom u kiseoniku, jasno je da na vrednosti dobijene jodometrijskom metodom u velikoj meri utiče prisustvo dugih oksidanata, osim ozona, ukazujući na prisustvo dugoživećih oksidativnih vrsta u svim eksperimentalnim uslovima.

Poznato je da na prinos ozona u gasnoj fazi, pored drugih faktora, direktno utiče sadržaj kiseonika u radnom gasu kao i gustina snage [236] koji dalje utiču na sadržaj ozona u tečnoj fazi. Uopšteno, što je veći sadržaj kiseonika u gasu to se može očekivati i veća proizvodnja ozona. U mešavinama kao što je vazduh, koje sadrže 20% kiseonika i 80% azota, formiraju se vrste kao što su azotovi oksidi ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  i  $N_2O_5$ ), a u ekstremnom slučaju pri veoma visokim vrednostima specifične energije proizvodnja ozona opada i formiraju se samo azotovi oksidi. U jednom od naših istraživanja, pod sličnim eksperimentalnim uslovima, pokazano je da koncentracija ozona u gasnoj fazi dostiže 1000 ppm kada pražnjenje radi sa vodenim filmom ali su generisane i azotove vrste kao  $N_2O$ ,  $N_2O_5$  i  $HNO_3$  [202]. Pavlovič (Pavlovich) i saradnici [173] pokazali su da je ozon dominantan u gasnoj fazi pri nižim vrednostima gustine snage ( $\leq 0,20 \text{ W cm}^{-2}$ ) i da azotovi oksidi postaju dominantni na višim gustinama snage ( $0,3 \text{ W cm}^{-2}$ ) u indirektnom DBP tretmanu vode, a time je pokazano i da hemijski procesi u tečnoj fazi prate modove prelaza u gasnoj fazi.

Gustina snage pražnjenja u DBP u vazduhu je  $0,25 \text{ W cm}^{-2}$  i rezidualni ozon u tečnoj fazi dostiže maksimalnu vrednost od  $0,23 \text{ mg/L}$  nakon samo 20 s vremena boravka u kontaktu sa plazmom. Dobijeni rezultati prevazilaze one navedene u radu Pavloviča i saradnika [173] za srednje gustine snage, što je i očekivano jer je u ovom eksperimentu voda tretirana direktno u zoni pražnjenja a postoji i uticaj mešanja usled cirkulacije vode u sistemu što poboljšava maseni transfer ozona iz gasne u tečnu fazu.

Gustine snage u drugim gasovima u ovom eksperimentu nalaze se u opsegu nižih gustina snage i najviša koncentracija rezidualnog ozona izmerena je u kiseoniku sa relativno konstantnom vrednošću tokom tretmana koja fluktuirala oko  $0,4 \text{ mg/L}$ . U pražnjenjima u argonu i helijumu proizvedene su veoma niske koncentracije ozona, uglavnom ispod granice detekcije. U pražnjenju u azotu sa destilovanom vodom i DMSO rastvorom (Slika 2.9 (b)) uočavamo slično ponašanje sa porastom koncentracije rezidualnog ozona koja dostiže maksimalnu vrednost oko  $0,1 \text{ mg/L}$ , sa neznatno nižim koncentracijama u vodi. Viša koncentracija rezidualnog ozona primećena u DMSO

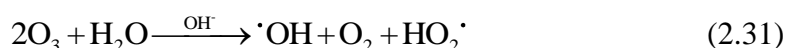
rastvoru u odnosu na vodu može biti posledica više koncentracije nitrita u vodi nego u DMSO (slede rezultati u daljem tekstu). U reakciji oksidacije sa ozonom nitriti prelaze u nitrata (reakcija 2.44) pa viša koncentracija nitrita vodi do pada koncentracije ozona. U DMSO rastvoru manje  $O_3$  se troši za oksidaciju nitrita u poređenju sa destilovanom vodom jer se u DMSO rastvoru formira niža koncentracija nitrita.



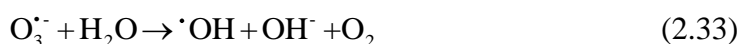
**Slika 2.9** Formiranje ozona (rezidualnog) u destilovanoj vodi i 250 mmol/L DMSO u DBP sa vodenim filmom u : (a) vazduhu, (b) azotu, (c) kiseoniku, (d) argonu i (e) helijumu [215].

U vazduhu i kiseoniku formiraju se veoma niske koncentracije ozona kada se tretira DMSO rastvor, sa maksimalnim vrednostima 0,05 mg/L. Niža koncentracija rezidualnog ozona tokom tretmana DMSO rastvora u vazduhu i kiseoniku može biti posledica nekoliko razloga. U pražnjenju u vazduhu izmerene su više koncentracije nitrita u DMSO rastvoru nego u destilovanoj vodi što doprinosi opadanju O<sub>3</sub> u DMSO rastvoru usled potrošnje ozona na oksidaciju nitrita u nitrate, slično kao i kod pražnjenja u azotu. Dalje, moguće je da ozon reaguje sa DMSO, ali ova reakcija je veoma spora u poređenju sa brzinom reakcije hidroksil radikala i DMSO. U ispitivanju degradacije DMSO pomoću unapređenih oksidacionih procesa na bazi ozona [237] za direktnu reakciju ozona sa DMSO konstanta brzine reakcije je 0,4162 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, što je 8 redova veličine niža vrednost od prethodno pomenute brzine reakcije hidroksil radikala i DMSO. Proizvod reakcije 2.17, metansulfonatni jon, je brzo dalje oksidovan ozonom do metansulfonata (k= 2×10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) [238] što ukazuje na kanal za potrošnju ozona. Ipak, ako se osvrnemo na prethodne rezultate i diskusiju o merenjima vodonik-peroksida u slučaju tretmana sa plazmom generisanom u kiseoniku, dobijene su veće vrednosti koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u DMSO rastvoru u odnosu na vodu. Ovo sugeriše da je to usled potrošnje ozona i hidroksil radikala u reakcijama sa DMSO i proizvodima njegove oksidacije. Ovaj rezultat je saglasan sa nedavno objavljenim istraživanjem u radu Magureanu i saradnika [234] i potrošnju ozona, kao što je već objašnjeno u prethodnoj diskusiji, treba smatrati odgovornom za uočene efekte u kiseoniku.

Pored toga, u ovom istraživanju testiran je potencijalni doprinos rezidualnog ozona formiranju hidroksil radikala. Naime, ozon (200 mg O<sub>3</sub>/h) proizveden u komercijalnom ozonizatoru (snabdevan suvim vazduhom) uveden je u 250 mmol/L rastvora DMSO sa početnim pH vrednostima podešenim na 2,60 i 9,00 i praćeno je formiranje formaldehida koji je korišćen za određivanje <sup>•</sup>OH. Tokom ozonizacije koncentracija HCHO raste linearno i posle 15 minuta tretmana za obe početne pH vrednosti rastvora izmereno je 25 μmol/L hidroksil radikala. Ovo jasno demonstrira da je uticaj ozona na formiranje hidroksil radikala veoma slab jer su mnogo veće koncentracije <sup>•</sup>OH merene u svim gasovima nakon 25 s vremena boravka rastvora u kontaktu sa plazmom. Ozon se razlaže putem lančanih reakcija u neutralnim i baznim rastvorima dajući još reaktivniji hidroksil radikal [239], reakcija 2.31:



Vodonik-peroksid takođe reaguje sa ozonom, dajući doprinos ukupnom generisanju OH radikala, ova reakcija je poznata kao perokson proces (*eng.* Peroxone process). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaguje sa O<sub>3</sub> samo kada se nalazi u jonizovanom obliku HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, reakcija 2.32, i proizvodi radikal O<sub>3</sub><sup>•-</sup> koji u brznoj reakciji sa vodom generiše hidroksil radikal, reakcija 2.33 [240]:

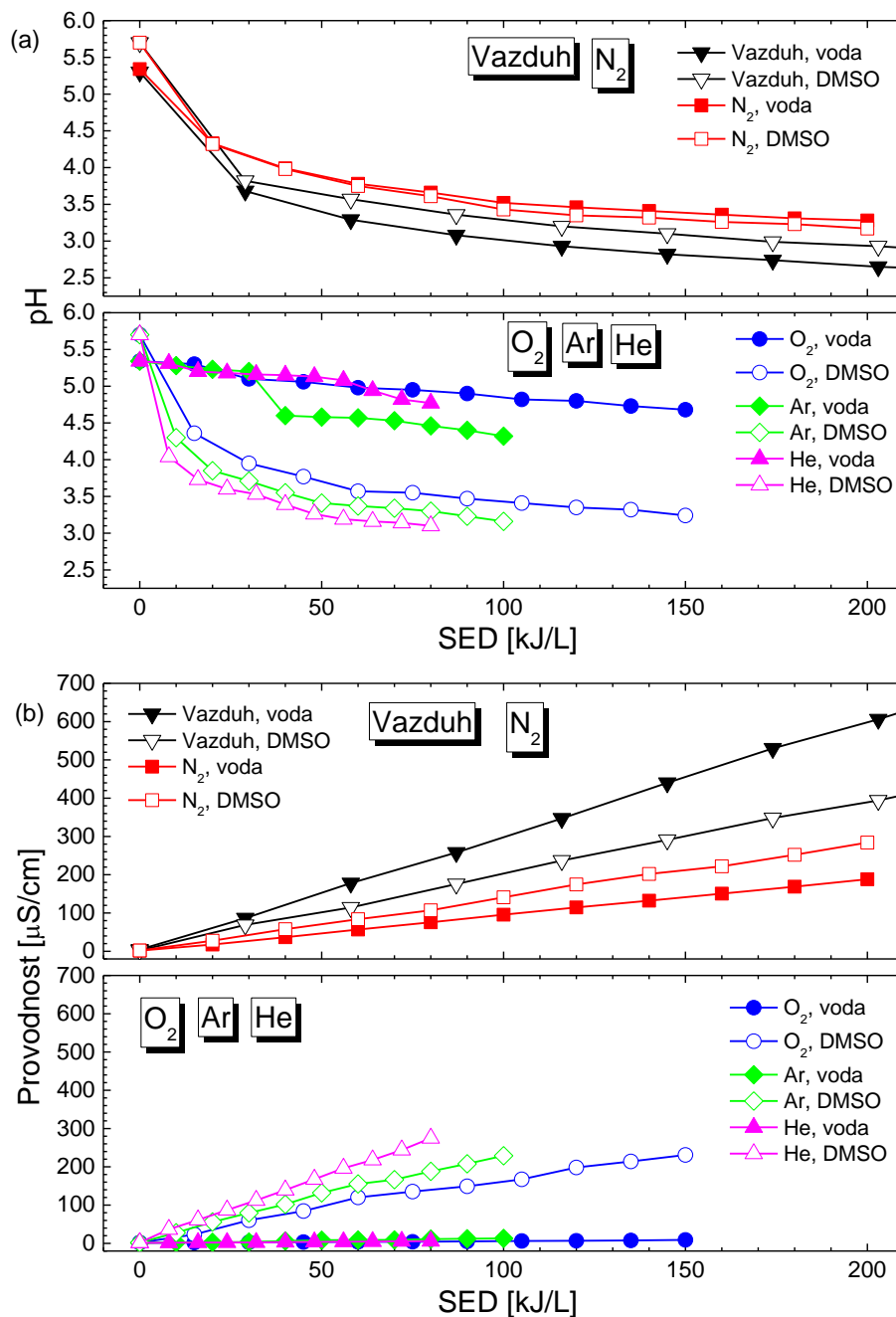


Kinetika ovih reakcija zavisi od pH vrednosti rastvora i veoma su spore u kiselim rastvorima, dok pri pH vrednostima iznad 5 dolazi do snažnog ubrzanja degradacije O<sub>3</sub> vodonik-peroksidom. Visoka reaktivnost HO<sub>2</sub><sup>-</sup> objašnjava da će se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> akumulirati tokom procesa ozonizacije samo ako se održava niska pH vrednost (pH<6) [240]. Ovo takođe sugerise da se u alkalnim ili neutralnim rastvorima mogu očekivati veće koncentracije hidroksil radikala nego u kiselim rastvorima.

Rezultate merenja pH vrednosti i provodnosti u destilovanoj vodi i DMSO rastvoru tretiranim u DBP sa vodenim filmom u različitim gasovima daje Slika 2.10. Radi boljeg pregleda i poređenja rezultati za sve gasove predstavljeni su sa istom skalom za SED, zbog toga poslednja tri merenja u vazduhu nisu vidljiva na slici. Acidifikacija (zakišeljavanje, smanjenje pH vrednosti) i porast provodnosti usled plazma tretmana mogu se primetiti u destilovanoj vodi i DMSO rastvoru u svim gasovima. Treba istaći da dobijeni rezultati predstavljaju native vrednosti, indukovane samo plazmom, bez bilo kakvih podešavanja sa puferom. Najjača acidifikacija dobijena je u vazduhu i azotu, sa najnižom vrednosti od 2,5 u destilovanoj vodi tretiranoj u pražnjenju u vazduhu, sa približno istim efektima u DMSO rastvoru. U pražnjenjima u kiseoniku, argonu i helijumu kada je tretirana destilovana voda pad pH vrednosti je mnogo manje izražen u poređenju sa pražnjenjima u azotu i vazduhu, i sa vrednostima oko 4,5 na kraju tretmana. Naprotiv, kada je tretiran DMSO rastvor skoro ista acidifikacija postignuta je u svim gasovima sa najnižom vrednošću oko 3. Provodnost rastvora raste linearno, sa najvišim vrednostima pri tretmanu u vazduhu i azotu, videti Sliku 2.10 (b). Provodnost je prilično niska u vodi tretiranoj u kiseoniku, argonu i



helijumu (oko 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), ali raste u DMSO rastvoru dostižući skoro istu vrednost (oko 250  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) u sva tri gasa.



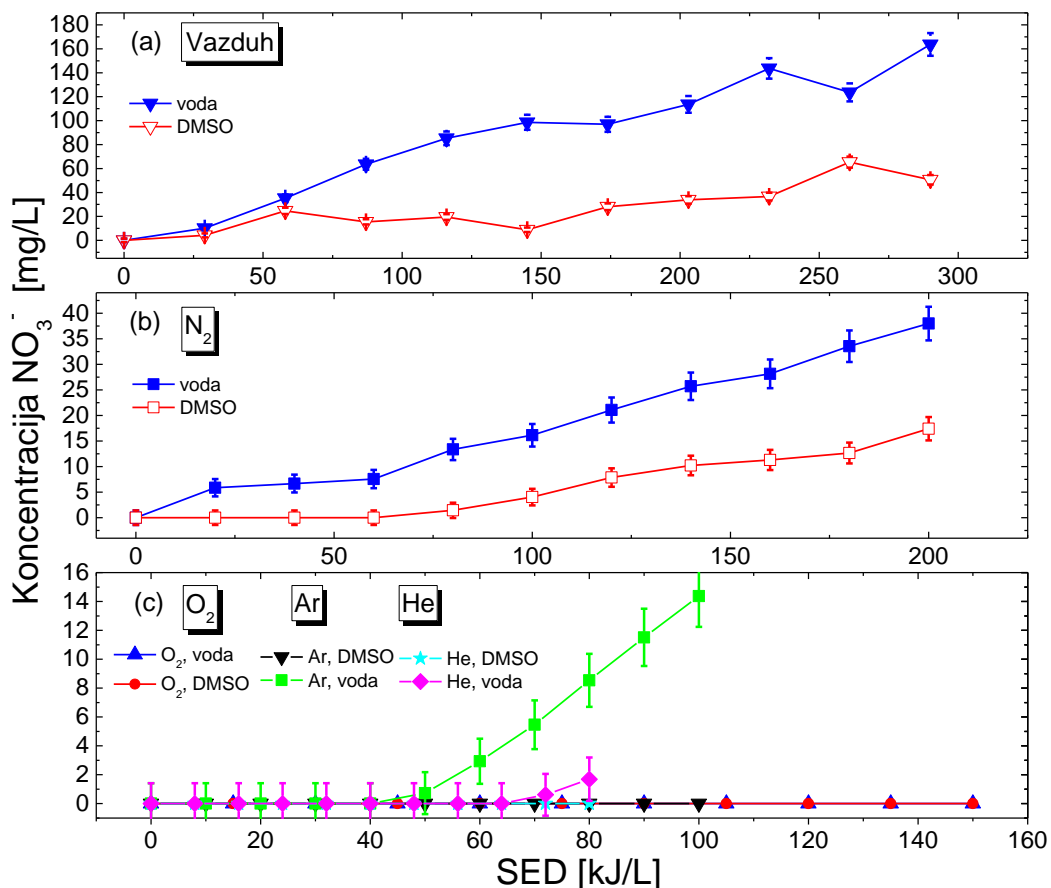
**Slika 2.10** Merenja (a) pH vrednosti i (b) provodnosti u destilovanoj vodi i 250 mmol/L rastvoru DMSO u DBP sa vodenim filmom u različitim gasovima [215].

Treba imati u vidu da su ova poređenja data samo za rezultate na kraju tretmana, bez obzira na SED, bolji uvid u merenja u svakom gasu dat je na Slici 2.10. Povećana kiselost DMSO rastvora pri tretmanu u kiseoniku, argonu i helijumu, ali i porast provodnosti, mogu biti pripisani stvaranju produkata degradacije DMSO, tj. metansulfonskoj kiselini, koji su u ovom slučaju dominantne vrste koje utiču na pH. Metansulfonska kiselina je slaba kiselina sa  $pK_a = 2.28$  i njen uticaj na pH vrednost nije očigledan kao što bi se očekivalo na osnovu razlike u koncentraciji OH radikala u pomenutim gasovima.

Sa druge strane, u pražnjenjima u vazduhu i azotu, na kiselost ne utiče tip rastvora i verovatno je određena azotovim vrstama, tj. nitratima i nitritima. U određenoj meri, to jednostavno pokazuje da je hemija u tečnoj fazi određena prirodom gasne faze i formiranjem vrsta u gasnoj fazi koje se prenose u tečnu fazu. Slika 2.11 i Slika 2.12 prikazuju formiranje nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ) i nitrita ( $\text{NO}_2^-$ ), respektivno, u destilovanoj vodi i DMSO rastvoru tretiranim u DBP sa vodenim filmom u različitim gasnim atmosferama. Najviša koncentracija nitrata od 160 mg/L izmerena je u vodi tretiranoj u vazduhu (Slika 2.11 (a)) i u vodi tretiranoj u azotu (Slika 2.11 (b)) sa približno 40 mg/L i znatno nižim vrednostima kada je tretiran DMSO rastvor u oba gasa. Ozon i hidrosil radikali troše se na reakcije sa DMSO i njegovim produktima degradacije, što sprečava formiranje nitrata u DMSO u poređenju sa vodom jer se nitrati uglavnom formiraju kroz oksidaciju prelaznih i primarnih azotnih vrsta, što će biti diskutovano u sledećim paragrafima. Slika 2.11 (c) jasno pokazuje da nema formiranja nitrata ni u vodi ni u DMSO rastvoru kada su radni gasovi kiseonik i helijum, dok se u vodi tretiranoj u argonu primećuje rast koncentracije nitrata posle četvrtog prolaza rastvora kroz reaktor. Takođe, primećuje se slabo povećanje nitrata na kraju tretmana u vodi tretiranoj u helijumu, a u DMSO rastvoru nisu detektovani nitrati u atmosferi argona.

Merenje generisanja nitrita u atmosferama vazduha i azota (Slika 2.12 (a), (b)) pokazuje rast koncentracije nitrita u tečnoj fazi. U vodi tretiranoj u vazduhu koncentracija nitrita opada posle četvrtog prolaza kroz pražnjenje sa 1 mg/L na 0,2 mg/L, dok u DMSO rastvoru, u istim fazama tretmana, dostiže skoro plato sa slabim padom koncentracije sa 1,6 mg/L na 1,3 mg/L. Najveća proizvodnja nitrita zabeležena je u pražnjenju generisanom u azotu sa skoro dvostruko većom koncentracijom u vodi nego u DMSO rastvoru. Kao što prikazuje Slika 2.12 (c), u gasnim atmosferama koje ne

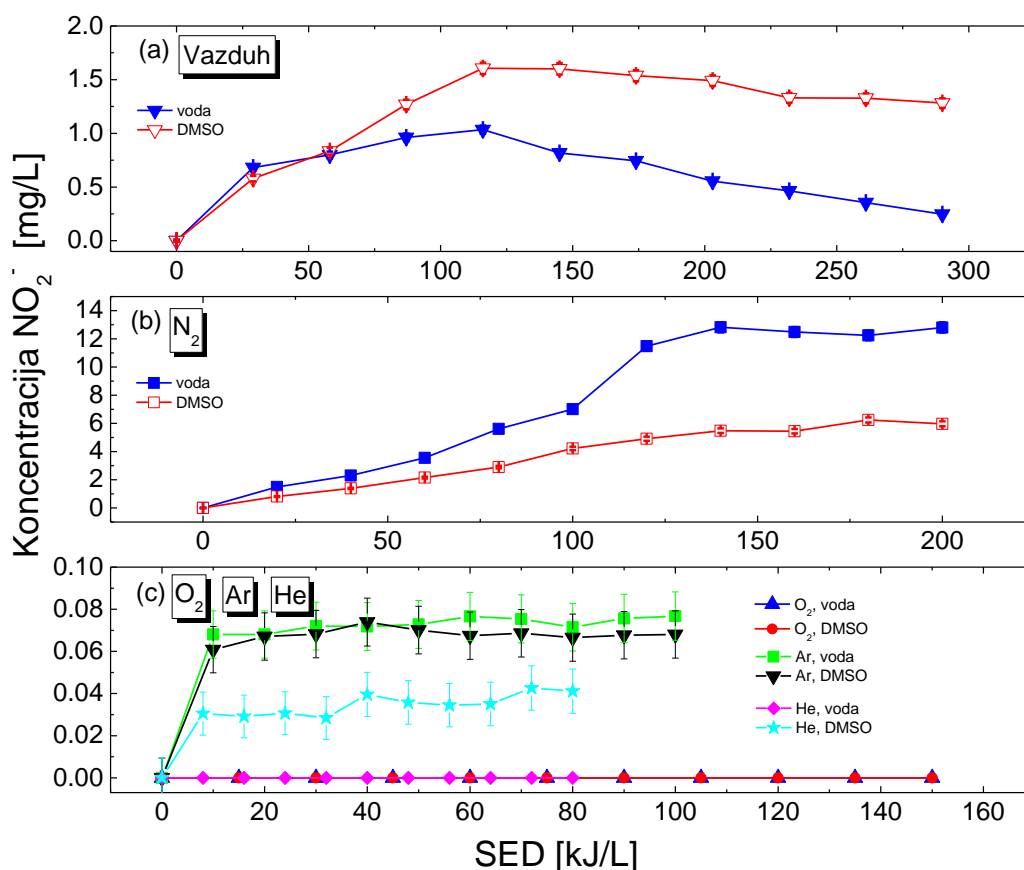
sadrže azot ne dolazi do formiranja nitrita u rastvorima, samo u vodi i DMSO rastvoru tretiranim u pražnjenju u argonu i u DMSO rastvoru tretiranom u helijumu izmerene su veoma niske koncentracije nitrita, ispod 0.08 mg/L, i konstantne tokom tretmana.



**Slika 2.11** Formiranje nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ) u destilovanoj vodi i 250 mmol/L DMSO u DBP sa vodenim filmom u : (a) vazduhu, (b) azotu, (c) kiseoniku, argonu i helijumu [215].

Više vrednosti koncentracije nitrita u tečnosti tretiranoj u pražnjenju u azotu u odnosu na pražnjenje u vazduhu mogu biti posledica veće koncentracije azotovih vrsta u gasnoj fazi koje su rastvorljive u vodi. Jedan od razloga za nižu koncentraciju  $\text{NO}_2^-$  u DMSO rastvoru nego u vodi u slučaju pražnjenja u azotu je zahvatanje hidroksil radikala i ozona sa DMSO, jer ove oksidativne vrste pospešuju formiranje azotovih vrsta rastvorljivih u vodi. U pražnjenju u vazduhu primećeno je drugačije formiranje vrsta sa većim koncentracijama  $\text{NO}_2^-$  u DMSO rastvoru. Ali kao što je prethodno

pomenuto, koncentracije nitrita su mnogo niže u vazduhu nego u azotu i razlika u rezultatima u vodi i DMSO rastvoru tretiranim u vazduhu postaje zanemarljiva ako se prikaže na istom grafiku kao merenja u azotu.



**Slika 2.12** Formiranje nitrita ( $\text{NO}_2^-$ ) u destilovanoj vodi i 250 mmol/L DMSO u DBP sa vodenim filmom u : (a) vazduhu, (b) azotu, (c) kiseoniku, argonu i helijumu [215].

Električna pražnjenja u gasno-tečnom okruženju indukuju zakišeljavanje vode i porast provodnosti rastvora, koji se u velikoj meri pripisuju formiranju azotne i azotaste kiseline. Ovo je tipično za pražnjenja u gasovima koji sadrže azot, najčešće u vazduhu, ali i reaktivne kiseonične vrste kao što je singletni kiseonik ili vodonik-peroksid mogu doprineti acidifikaciji, primarno u atmosferama bez azota [114]. Uopšteni mehanizam koji opisuje promene pH vrednosti i provodnosti u vodi tretiranoj u pražnjenju generisanom u vazduhu predložio je Lukeš i saradnici [114] i diskutovan je kroz reakcije koje slede. Pored prethodno navedenih reakcija u gasnoj fazi (reakcije 2.5, 2.6 i

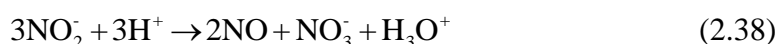
2.7), NO formiran u gasnoj fazi u plazmi brzo reaguje sa kiseoničnim vrstama dajući NO<sub>2</sub> (reakcije 2.34 i 2.35):



NO<sub>2</sub> iz gasne faze može da se rastvori u vodi i formira nitrite NO<sub>2</sub><sup>-</sup> i nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (reakcije 2.36 i 2.37):

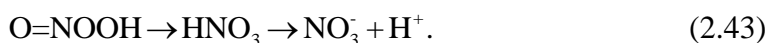
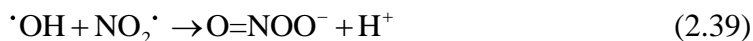


Ovo vodi do pada pH vrednosti u rastvoru i porasta provodnosti, što favorizuje disproporcionaciju nitrita do nitrata i azot monoksida (reakcija 2.38) [114]:



U jednom od naših istraživanja DBP sa vodenim filmom za degradaciju zagađujućih jedinjenja u gasnoj fazi jasno je pokazano da se azotna kiselina formirana u gasnoj fazi pražnjenja u vazduhu rastvara u vodenom filmu [215].

Prelazne vrste kao što je peroksinitritna kiselina i peroksinitrit uključeni su kao intermedijarna jedinjenja u konverziju nitrita u nitrate u tečnostima i značajno učestvuju u plazmom indukovanoj hemiji u tečnosti i antimikrobnim osobinama plazmom aktivirane vode (eng. plasma activated water, PAW) [182,241]. Nitritni anjon može biti formiran kroz opadanje peroksinitritne kiseline (O=NOOH) ili njene konjugovane baze peroksinitrita (O=NOO<sup>-</sup>) koji tipično nastaju od primarnih ROS i RNS u sledećim reakcijama [182,242–245]:



Reakcija 2.41 je od posebne važnosti jer se dešava u kiselom okruženju koje se najčešće nalazi u tečnostima tretiranim u plazmi i značajna količina vodonik-peroksida se proizvede u vodi u kontaktu sa plazmom ili u vlažnoj atmosferi [114]. Takođe, utvrđeno je da se u kiselom okruženju približno 30% ONOOH razlaže putem reakcije 2.42, dok se ostatak (oko 70%) razlaže preko reakcije 2.43 u nitratni anjon [182,244]. Formiranje ONOOH može biti pospešeno eliminisanjem hidroksil radikala odgovarajućim kvenčerom (*eng.* quencher) jer nitritni anjon i azotasta kiselina su veoma reaktivni prema hidroksil radikalu [182,244]. Dodatno, u prisustvu ozona dolazi do oksidacije nitrita u nitrate preko reakcije 2.44 [114]:



Zahvatanje hidroksil radikala značajno sprečava formiranje nitrata kada se vazduh ili azot koriste kao radni gasovi, Slika 2.11 (a) i (b). Štaviše, zahvatanje  $\cdot\text{OH}$  u potpunosti inhibira proizvodnju vodonik-peroksida u vazduhu i azotu, što sugeriše da se reakcija 2.41 neće desiti u DMSO rastvoru. Ovo vodi do zaključka da reakcije 2.39 i 2.41 daju veliki doprinos formiranju nitrita u tečnosti, pored navedenog rastvaranja nitrata iz gasne faze. Zapravo, ako razmotrimo proizvodnju nitrata i nitrita u gasovima koji ne sadrže azot, tj. kiseonik, argon i helijum, u kojima se skoro i ne formiraju ova jedinjenja, jasno je da su reakcije u gasnoj fazi i njihovi primarni i sekundarni proizvodi prekursori za dalju hemiju u tečnostima.

## 2.4 Zaključak

Dielektrično barijerno pražnjenje sa padajućim vodenim filmom više od decenije korišćeno je za degradaciju zagađujućih jedinjenja u tečnostima i gasnim strujama. Pošto je dokazana efikasnost u procesima primene, dalji fokus istraživanja bila je karakterizacija fizičkih i hemijskih osobina pražnjenja.

Ispitano je formiranje reaktivnih kiseoničnih i reaktivnih azotovih vrsta u vodi izloženoj delovanju neravnotežne plazme u DBP reaktoru sa vodenim filmom. Razmotrene su električne osobine kao i emisioni spektri pražnjenja. Ispitani su hemijski procesi koje plazma indukuje u vodi pri različitim gasnim atmosferama, pre svega u vazduhu, azotu, kiseoniku, argonu i helijumu, uzimajući u obzir uzajamni uticaj gasne i

tečne faze. Izmerene su koncentracije vodonik-peroksida, ozona, nitrata, nitrita i ukupnih oksidanasa generisanih u vodi. U fokusu ovog istraživanja bilo je formiranje hidroksil radikala i mogući uticaj njegovog zahvatanja hemijskom sondom na formiranje dugoživećih vrsta. Utvrđeno je da reakcija rekombinacije hidroksil radikala suštinski određuje formiranje vodonik-peroksida u pražnjenjima u vazduhu, azotu i argonu. U pražnjenju u kiseoniku koncentracija  $H_2O_2$  je veća u DMSO rastvoru nego u destilovanoj vodi. Prisustvo DMSO inhibira razlaganje  $H_2O_2$  pomoću  $O_3$  ili  $\cdot OH$ , jer se ova jedinjenja troše u reakciji sa DMSO, ali je u ovom slučaju manje OH radikala dostupno za formiranje  $H_2O_2$ . Dobijeni energetske prinosi i brzine proizvodnje za  $H_2O_2$  su u opsegu vrednosti dostupnih u literaturi za pražnjenja iznad površine tečnosti i u sistemima sa padajućim vodenim filmom. Najviša koncentracija rezidualnog ozona izmerena je u destilovanoj vodi tretiranoj u pražnjenju u kiseoniku sa konstantnom vrednosti tokom tretmana koja fluktuirala oko 0,4 mg/L. Nasuprot tome, mnogo niža koncentracija ozona u DMSO rastvoru pripisana je potrošnji ozona za oksidaciju DMSO, ali i za oksidaciju nitrita do nitrata. Tretman rastvora plazmom u svim gasovima vodi do acidifikacije i porasta provodnosti. Najjača acidifikacija zabeležena je u vodi i DMSO rastvoru tretiranim u pražnjenju u azotu i vazduhu. Pad pH vrednosti tokom tretmana skoro je isti za oba rastvora i posledica je formiranja prelaznih i dugoživećih azotovih vrsta u tečnoj i gasnoj fazi. Sa druge strane, povećana acidifikacija u DMSO rastvoru tretiranom u kiseoniku, argonu i helijumu, ali i porast provodnosti, prouzrokovana je proizvodima degradacije DMSO, tj. metansulfonskom kiselinom, koji su u ovom slučaju dominantne vrste koje utiču na pH. Zahvatanje hidroksil radikala sa DMSO značajno smanjuje formiranje stabilnih i dugoživećih nitrata i ukazuje na važnu ulogu procesa formiranja i razlaganja peroksinitritne kiseline i peroksinitrita. Uočeni efekti i korelacije između generisanja i razlaganja različitih jedinjenja veoma zavise od gasne faze pražnjenja i prisustva organskog jedinjenja DMSO. Kompleksnost rastvora koji sadrže organska jedinjenja, ROS i RNS i poteškoće u predviđanju kanala reakcije zahtevaju detaljan i posvećen pristup za svaku primenu u procesima dekontaminacije.

### 3 Interakcija plazmenog mlaza i vode

#### 3.1 Uvod

Neravnotežna niskotemperaturna pražnjenja na atmosferskom pritisku imaju širok spektar primena, od zaštite životne sredine, preko sinteze materijala do medicine. Plazmeni mlazevi na atmosferskom pritisku (*eng.* atmospheric pressure plasma jets, APPJ) su jedno od pražnjenja koje je najviše istraživano tokom protekle decenije [68,86]. Najistaknutije primene APPJ su u oblasti plazma medicine, u kojoj su sprovedene brojne i najrazličitije studije i još uvek privlače pažnju mnogih istraživačkih grupa [165]. Fizika, hemija i biologija interakcije plazmenih mlazeva i živih tkiva od ključne je važnosti za razumevanje i optimizaciju procesa izlečenja [68,167]. Tkivo se uglavnom sastoji od vode, stoga interakcija plazme i tkiva može biti aproksimirana interakcijom plazme i tečnosti. Skorija istraživanja pokazala su da je većina hemijskih vrsta ključnih za plazma medicinu generisana u gasnoj fazi [146], tj. unutar kapilare i u gasu koji ističe. Efikasnost proizvodnje hemijskih vrsta direktna je posledica fizičkih osobina samog pražnjenja. Pored toga, postoje i nedavne publikacije u kojima su predstavljeni rezultati modelovanja uticaja tečne mete na osobine plazmenog mlaza kao što su elektronska koncentracija, elektronska temperatura i raspodela električnog polja [147,246,247].

Cilj ovog rada je fizičko objašnjenje nedavnih rezultata merenja za proizvodnju hemijskih vrsta i eksperimentalna potvrda predviđanja najnovijih rezultata modelovanja. U ovoj disertaciji ispitana je prostorno-vremenski razložena interakcija helijumovog plazmenog mlaza i tečne mete. Merene su raspodele emisije nekoliko ekscitovanih hemijskih vrsta da bi se identifikovao glavni mehanizam ekscitacije. Korišćenjem metoda Štarkove polarizacione spektroskopije, izmerena je raspodela jačine električnog polja u helijumovom plazmenom mlazu koji interaguje sa tečnom metom i ovi rezultati su upoređeni sa slobodnim plazmenim mlazom (bez mete, *eng.* free expanding plasma jet). Poznato je i dokazano da je jačina električnog polja jedan od najvažnijih parametara plazmenog mlaza, što su i prepoznale mnoge istraživačke grupe koje ulažu napore u razvoj novih ili prilagođavanje postojećih metoda za određivanje električnog polja u različitim tipovima niskotemperaturnih plazmenih mlazeva [96,248–252].



---

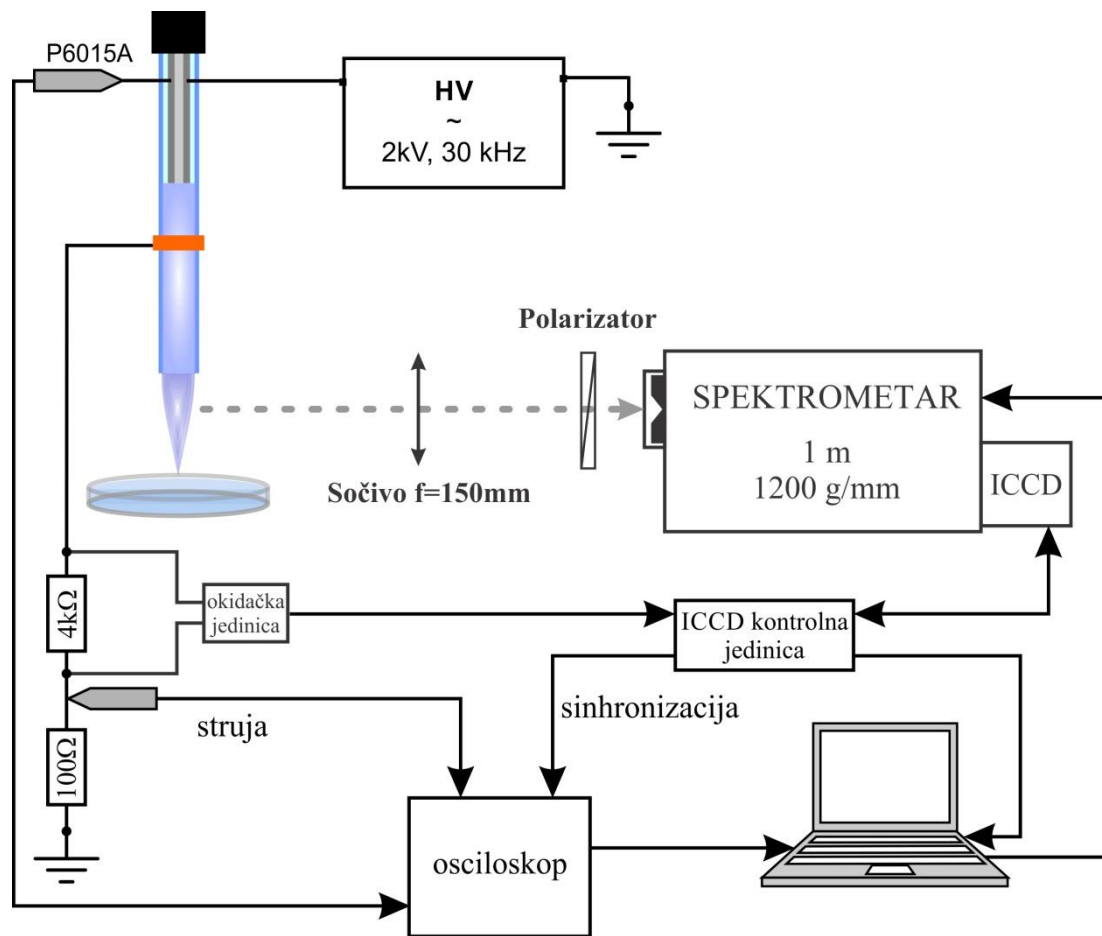
Merenja jačine električnog polja podražana su i istovremenom Šlirenovom vizuelizacijom (*eng.* Schlieren imaging) plazmenog mlaza i vodene mete.

Prethodno je pokazano, da za konstantnu brzinu protoka gasa, rastojanje između tečne mete i kapilare plazmenog mlaza utiče na proizvodnju aktivnih hemijskih vrsta kao što je OH radikal [146] i da pri fiksiranom rastojanju između kapilare i tečne mete, promena brzine proticanja gasa utiče na strukturu plazmenog mlaza i otisak plazmenog mlaza na tečnoj meti [145]. Opšti je zaključak da nakon napuštanja dielektrične cevčice jonizacioni talas ima zapreminsku trajektoriju koja prati liniju 98-99% molarnog udela helijuma u helijum-vazduh mešavini, granicu tzv. “helijumovog jezgra” [95,253–255]. Jonizacioni talas ima prstenastu strukturu koja se kontrahuje tokom propagacije usled difuzije vazduha u helijum i pomeranja linije koju pravi 98-99% helijum-vazduh molarni udeo prema osi plazmenog mlaza. Na propagaciju jonizacionog talasa utiče prisustvo mete i priroda interakcije zavisi od osobina mete, rastojanja od površine mete do izlaza cevčice i pozicije električnog uzemljenja [256–258]. Prisustvo metalne mete nizvodno od protoka helijuma može povećati maksimalnu brzinu strimera i do četiri puta i udvostručiti maksimalnu vrednost jačine električnog polja [106]. U slučaju mete napravljene od dielektrika, pokazano je da povećanje permitivnosti dovodi do porasta vrednosti parametara strimera kao što su brzina, jačina električnog polja, elektronska temperatura i proizvodnja jona usled direktne jonizacije [246]. U blizini površine pojavljuje se svetleći sloj, verovatno kao posledica pojačanja električnog polja, kao što je pokazano na primeru čvrste dielektrične mete [259,260]. Ovaj rad fokusiran je na detaljnu studiju plazmenog mlaza koji dodiruje površinu tečnosti. Da bi se naglasila složenost interakcije plazmenog mlaza sa tečnošću, menjana su dva parametra: rastojanje između izlaza iz dielektrične cevčice plazmenog mlaza i površine tečnosti, i brzina proticanja gasa.

### 3.2 Eksperiment i metode merenja

Helijumov plazmeni mlaz na atmosferskom pritisku koji je korišćen u ovom istraživanju, korišćen je i detaljno opisan i u prethodnim istraživanjima [260–263]. Plazmeni mlaz ima koaksijalnu konfiguraciju sa visokonaponskom elektrodom centriranom unutar pireks cevčice (2,5 mm unutrašnji prečnik, 4 mm spoljašnji prečnik) i uzemljenom prstenastom elektrodom (3 mm širine) postavljenom oko staklene cevčice, pozicioniranom 5 mm nizvodno od elektrode priključene na izvor visokog napona. Helijum (Messer, 99,996% purity) je uvođen kroz unutrašnju elektrodu koja je zapravo čelična igla (0,8 mm unutrašnji prečnik, 1,6 mm spoljašnji prečnik). Za kontrolu protoka gasa u upsegu 700- 2000 standardnih kubnih centimetara (eng. standard cubic centimeters, SCCM) korišćen je merač protoka Bronkhorst<sup>®</sup>. Pražnjenje se napaja sinusoidnim visokim naponom amplitude 2 kV i frekvencije 30 kHz. Za merenje napona korišćena je viskonaponska sonda Tektronix P6015A, a struja je merena pomoću 100  $\Omega$  neinduktivnog otpornika serijski vezanog sa uzemljenom elektrodom. Tečnost stavljena u Petrijevu šolju postavljena je nizvodno od pražnjenja tako da rastojanje između površine tečnosti i izlaza iz staklene cevčice bude 5 mm, 7 mm ili 10 mm, videti Sliku 3.1. Kao tačne mete korišćeni su destilovana voda i fiziološki rastvor (NaCl rastvor 0,85%).

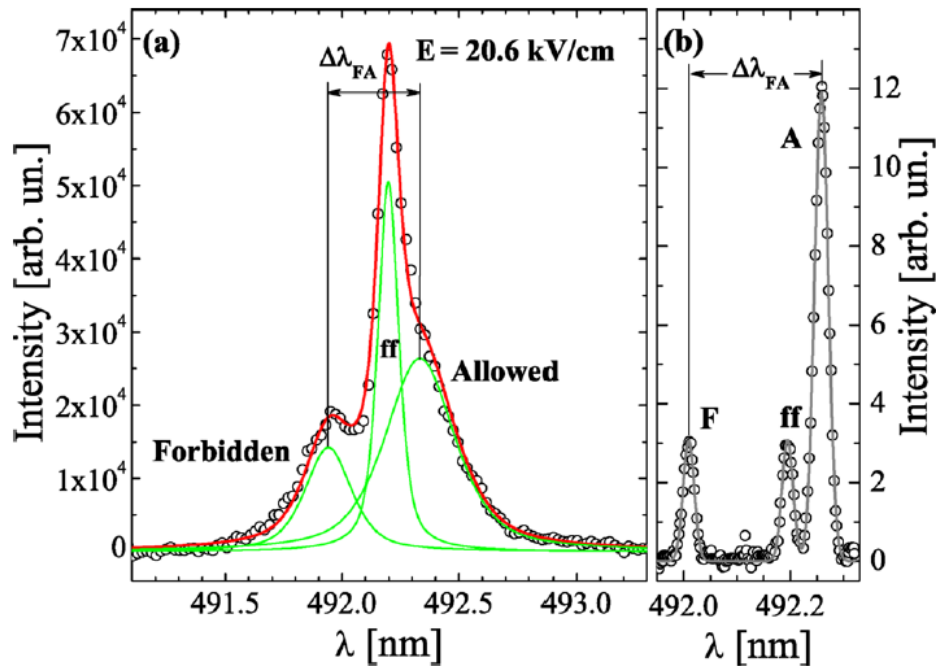
Dinamika propagacije jonizacionog talasa u cevčici, vazduhu i pri interakciji sa površinom tečnosti praćena je iCCD (Andor iStar) kamerom sa čipom od  $1024 \times 1024$  piksela. Za prostorno razložena spektroskopska merenja svetlost koju emituje plazmeni mlaz projektovana je ahromatskim sočivom (žižne daljine 150 mm) na prorez spektrometra (žižne daljine 1 m, SolarTII, MSDD 1000 ) sa difrakcionom rešetkom od 1200 zareza/mm u razmeri 1:1. Emitovana svetlost polarizovana je primenom plastičnog polarizatora u aksijalnom pravcu električnog polja ( $\pi$  polarizacija) i detektovana iCCD kamerom (PI-MAX2, Princeton Instruments) sa  $1024 \times 1024$  piksela. Širina slita postavljena je na 70  $\mu\text{m}$  što je rezultovalo instrumentalnom poluširinom od 0,051 nm, prostorna rezolucija bila je 12,5  $\mu\text{m}$ /piksel. Snimanje iCCD kamerom sinhronizovano je sa strujnim signalom korišćenjem spoljašnje okidačke jedinice i svaka slika dobijena je sa 90 akumulacija i 100 000 ekspozicija po akumulaciji.



**Slika 3.1** Šema eksperimentalne postavke za Štarkovu polarizacionu spektroskopiju [264].

Za merenje raspodele jačine električnog polja korišćena je Štarkova polarizaciona spektroskopija. To je neperturbativna metoda za merenje jačine električnog polja koju su još devedesetih godina prošlog veka razvili Kuraica i Konjević [265]. U osnovi, Štarkovo cepanje i pomeranje dozvoljene He I linije na 492,19nm ( $2^1P-4^1D$ ) i zabranjene He ( $2^1P-4^1F$ ) linije zavisi od vrednosti spoljašnjeg električnog polja. Merenjem rastojanja između ovih linija moguće je odrediti jačinu električnog polja. Ova metoda je razvijena i korišćena za merenje električnog polja u abnormalnom tinjavom pražnjenju Grimovog tipa u doktorskoj disertaciji prof. Kuraice [265–268]. Tokom poslednje dve decenije Štarkova polarizaciona spektroskopija uspešno je primenjena za merenje jačine električnog polja i u neravnotežnim pražnjenjima na atmosferskom pritisku [63,64,87,96,106,262,269–272]. Slika 3.2 prikazuje tipičan  $\pi$ - polarizovan

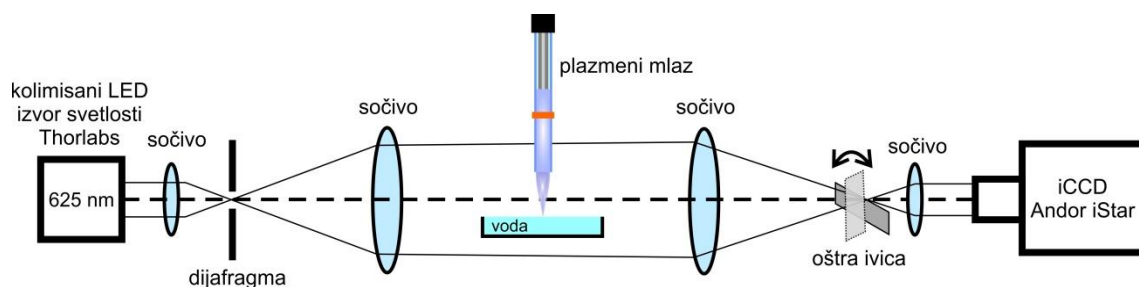
spektar He I 492,19 nm linije snimljen u plazmenom mlazu i abnormalnom DC pražnjenju [96,265]. Danas predstavlja utemeljenu metodu koja se koristi u drugim grupama [273] i kao pouzdana pri razvoju i primeni novih metoda [252] te ovde neće biti detaljno razmatrana, više informacija dostupno je u navedenoj literaturi.



**Slika 3.2** Tipičan  $\pi$ -polarizovan spektar He I 492,19 nm linije snimljene u (a) plazmenom mlazu i (b) abnormalnom DC pražnjenju, F- zabranjena linija (eng. forbidden line), A- dozvoljena linija (eng. allowed line), ff- “field free” komponenta [96,265].

Šlirenova fotografija koristi se za vizuelizaciju protoka fluida različite koncentracije (gustine). U osnovnoj postavci Šlirenovog sistema posmatrani objekat osvetljava se kolimisanim izvorom svetlosti koji se nalazi iza objekta u odnosu na instrument za snimanje slike. Varijacije u indeksu prelamanja usled gradijenta koncentracije fluida iskrivljuju kolimisani snop svetlosti, što dovodi do prostorne varijacije u intenzitetu svetlosti. Kolimisana svetlost fokusirana je sočivom u čijoj se žiži nalazi oštra ivica (ivica noža, žileta) postavljena tako da blokira približno polovinu svetlosti. Kod protoka sa ravnomernom koncentracijom ovo će smanjiti osvetljenost fotografije oko dva puta. Ukoliko u protoku postoje promene koncentracije iskrivljeni snop je loše fokusiran, i delovi koji su fokusirani u oblasti pokrivenoj oštrom ivicom su

blokirani. Rezultat je slika sa svetlijim i tamnijim delovima koji odgovaraju pozitivnom i negativnom gradijentu koncentracije fluida. Kada se koristi oštra ivica, sistem se naziva Šlirenov sistem, koji daje prvi izvod koncentracije u pravcu oštre ivice [68]. Za Šlirenovu vizuelizaciju korišćen je jednostavan sistem koji se sastoji od dva sočiva [274], žižne daljine 45 cm, LED izvora svetlosti talasne dužine 625 nm, oštrice noža (oštre ivice) i Andor iStar iCCD kamere za snimanje Šlirenovih slika, Slika 3.3. Pored toga korišćena su i dva sočiva i dijafragma za fokusiranje i podešavanje snopa svetlosti, kao što prikazuje slika. Sve slike su snimljene sa pozicijom oštre ivice u žižnoj ravni drugog sočiva sa vremenom ekspozicije za svaku sliku od 33  $\mu$ s, tj. jedan period napona. Dve pozicije oštre ivice omogućile su posmatranje promena gustine gasa u dva pravca. Radi posmatranja interakcije protoka gasa i plazmenog mlaza sa vodom, konstruisan je pravougaoni stakleni sud sa planparalelnim stranicama. Šlirenova vizuelizacija urađena je u saradnji sa grupom dr Olivijea Gajtele u Laboratoriji za fiziku plazme u Politehničkoj školi u Parizu (Dr Olivier Guaitella, Laboratoire de Physique des Plasmas, Ecole Polytechnique in Palaiseau, Paris).

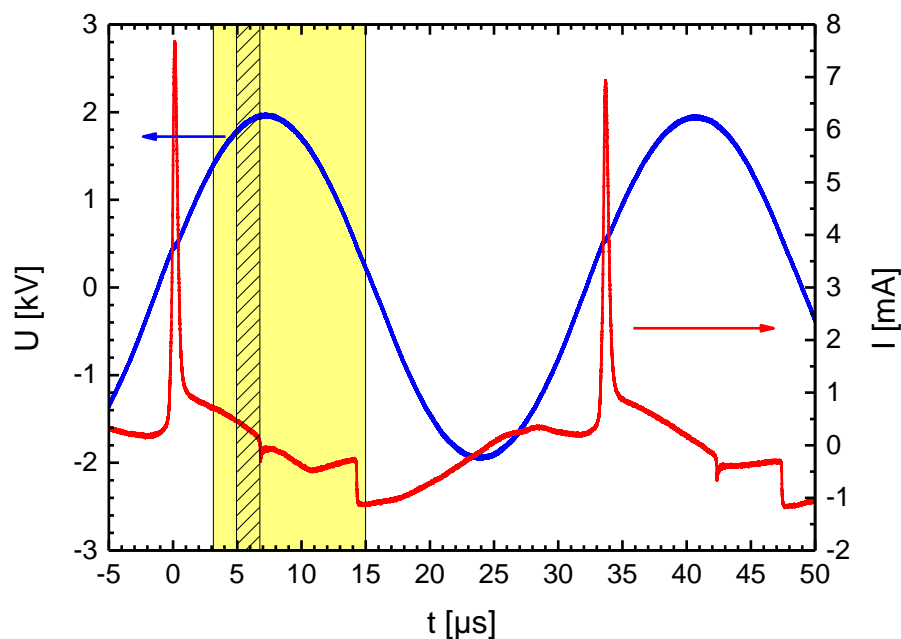


**Slika 3.3** Postavka eksperimenta za Šlirenovu vizuelizaciju [264].

### 3.3 Rezultati i diskusija

#### 3.3.1 Vremenski razložen razvoj plazme u plazmenom mlazu na atmosferskom pritisku i uticaj tečne mete

Slika 3.4 prikazuje električne osobine ispitivanog plazmenog mlaza koji interaguje sa destilovanom vodom postavljenu 7 mm nizvodno od dielektrične cevčice i pri protoku helijuma od 1000 SCCM. Kao što prikazuje Slika 3.1 struja je merena na uzemljenom kraju. Svaki pozitivan poluperiod napona karakteriše se jednim jakim strujnim pikom koji potiče od asimetričnog dielektričnog barijernog pražnjenja uspostavljenog između visokonaponske elektrode i staklom prekrivene uzemljene elektrode [260,263].



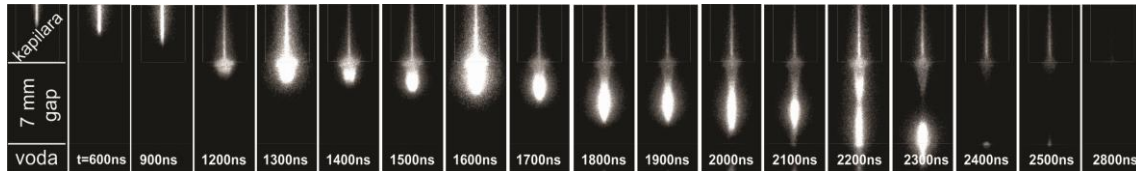
**Slika 3.4** Primenjeni napon i struja mereni na uzemljenoj elektrodi za metu postavljenu na 7 mm od cevčice i protok gas 1000 SCCM. Obojeni pravougaonik obeležava period razvoja pražnjenja u delu cevčice i u prostoru između cevčice i mete kao i interval prostorno-vremenski razloženih merenja razvoja emisije plazmenog mlaza. Manji, šrafirani pravougaonik odgovara propagaciji jonizacionog talasa i predstavlja širinu gejta za spektroskopska merenja [264].

Negativni strujni pik, koji se pojavljuje kada napon pražnjenja pređe iz pozitivne u negativnu vrednost, je mnogo manji ali značajno širi od pozitivnog [260]. Pored ovih

uobičajenih signala, manji strujni pik primećuje se oko sedam mikrosekundi posle pozitivnog pika. Ovakav događaj ne pojavljuje se u slučaju slobodnog plazmenog mlaza bez mete [263], ali je primećen kada je meta napravljena od čvrstog dielektrika [260]. Znak ovog strujnog pika suprotan je u odnosu na glavni pik i njegovo pojavljivanje odgovara trenutku kada jonizacioni talas stigne do mete. Slične električne karakteristike snimljene su za sve radne uslove i jedina primetna razlika je u poziciji malog strujnog pika usled različitih brzina jonizacionih talasa za različita odstojanja mete i protoke gasa. Žuto obojeni pravougaonik na Slici 3.4 odgovara vremenskom prozoru kada plazmeni mlaz emituje svetlost i njegova pozicija fluktuiru za različite setove uslova. Prostorno- vremenski razložena merenja emisije koja odgovaraju ovom prozoru prikazuje Slika 3.5. Manji šrafirani pravougaonik odgovara periodu propagacije jonizacionog talasa.

Slike koje slede u ovom podpoglavlju demonstriraju dramatične razlike u osobinama pražnjenja izazvane samo ne-električnim parametrima: brzinom protoka gasa i rastojanjem između kapilare i mete. Sve slike snimljene su sa vremenskom rezolucijom od 100 ns i prikazuju transfer jonizacionog talasa kroz deo kapilare, duž gapa i konačno razvoj svetlećeg sloja na površini tečnosti. Svaki razvoj pražnjenja snimljen je sa više frejmova a ovde su predstavljeni samo karakteristični, stoga predstavljeni frejmovi nisu ekvidistantni. Slika 3.5 daje snimljen razvoj svetljenja plazmenog mlaza za metu postavljenu na rastojanju od 7 mm i protok gasa od 700 SCCM. U ovom pražnjenju oslikava se veliki broj osobina slobodnog plazmenog mlaza; jonizacioni talas je mnogo brži u gapu nego u cevčici, sastoji se od svetleće glave i manje sjajnog kanala iza glave, čiji se radijus smanjuje kako se udaljava od izlaza iz cevčice. Dužinu rastojanja između izlaza iz dielektrične cevčice i površine vode (gapa) prelazi za približno jednu mikrosekundu. Kada strimer pređe gap, između mete i visokonaponske elektrode na  $t=2200$  ns formira se jak i svetao kanal koji ih povezuje (rekonektuje), naglašavajući provodnost strimerskog kanala. Potom, tokom sledećih nekoliko stotina nanosekundi može se uočiti veoma slabo i kratkotrajno katodno svetljenje. Konačno, celokupno pražnjenje u posmatranom prostornom okviru traje oko 2,7  $\mu$ s i radialno širenje strimera po površini vode nije uočeno, što je u saglasnosti sa predviđanjima proisteklim iz modelovanja [147]. Naime, nema naelektrisavanja površine za veće vrednosti dielektrične konstante mete koje bi indukovalo horizontalnu

komponentu električnog polja koja bi dalje proizvela površinski jonizacioni talas. Male vrednosti dielektrične konstante omogućavaju brzo naelektrisanje površine i visoke vrednosti jačine električnog polja u horizontalnom pravcu koje upravlja površinskim jonizacionim talasom [246].

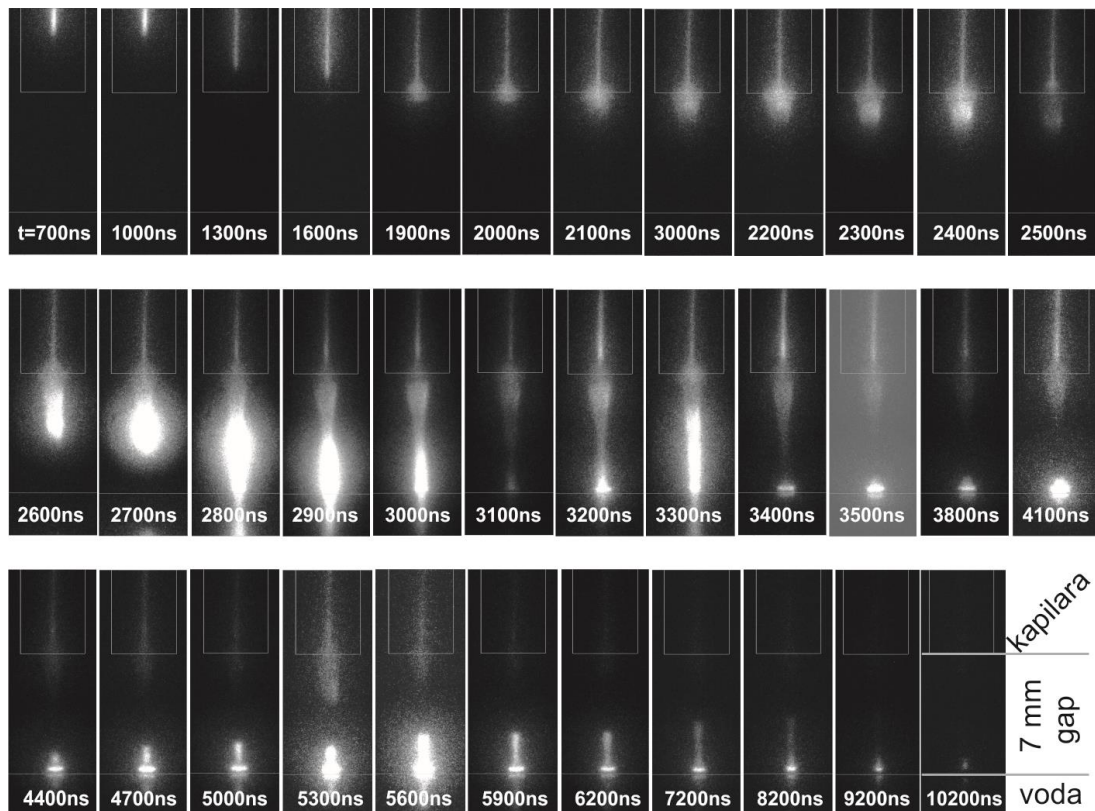


**Slika 3.5** Prostorno- vremenski razvoj emisije plazmenog mlaza tokom pozitivnog poluperioda, za protok gasa od 700 SCCM i rastojanje površine destilovane vode od staklene kapilare 7 mm [264]. (Frejmovi nisu vremenski ekvidistantni)

Neznatna promena uslova pražnjenja može značajno da utiče na osobine pražnjenja, kao što prikazuje Slika 3.6. Slika 3.6 prikazuje razvoj pražnjenja kada je meta postavljena na isto rastojanje kao na Slici 3.5, na 7 mm od kapilare, ali je protok gasa povećan sa 700 SCCM na 1000 SCCM, tj. brzina helijuma na izlazu iz cevčice povećala se sa 2,4 m/s na 3,4 m/s. Takva promena povećala je trajanje pražnjenja sa 2,7  $\mu$ s na 9,6  $\mu$ s, i trajanje čiste interakcije plazme i tečnosti sa manje od 0,5  $\mu$ s na više od 7,4  $\mu$ s. Razvoj pražnjenja koje prikazuje Slika 3.6 je prilično kompleksan. Katodno usmeren jonizacioni talas udara u površinu tečnosti približno 1  $\mu$ s nakon izlaska iz kapilare, slično jonizacionom talasu koga prikazuje Slika 3.5, i tačno u trenutku kada je na strujnom signalu detektovan mali pik, 7  $\mu$ s nakon glavnog strujnog pika pražnjenja. Kada strimer stigne do površine vode, pojavljuje se prvi kanal rekonekcije praćen slabim i kratkotrajnim katodnim svetljenjem. Ova pojava odgovara vremenskom prozoru 2900- 3200 ns koji prikazuje Slika 3.6 i približno 10  $\mu$ s na Slici 3.4. Na prvi pogled beznačajno povećanje protoka gasa, omogućava produžavanje interakcije plazme i tečnosti kroz drugi, intenzivniji kanal rekonekcije, 3300 ns frejm (Slika 3.6), i formiranje dugotrajnijeg i svetlijeg katodnog svetljenja. Pored toga, spor povratni front pražnjenja počinje propagaciju prema cevčici i traje oko 5  $\mu$ s. Na kraju pražnjenje iščezava kroz 2-3  $\mu$ s katodnog svetljenja. Veći protok gasa očigledno omogućava veću čistoću helijuma u blizini površine vode za razvoj svojevrsnog prelaznog tinjavog pražnjenja između visokonaponske elektrode i površine vode, slično kao kod dc



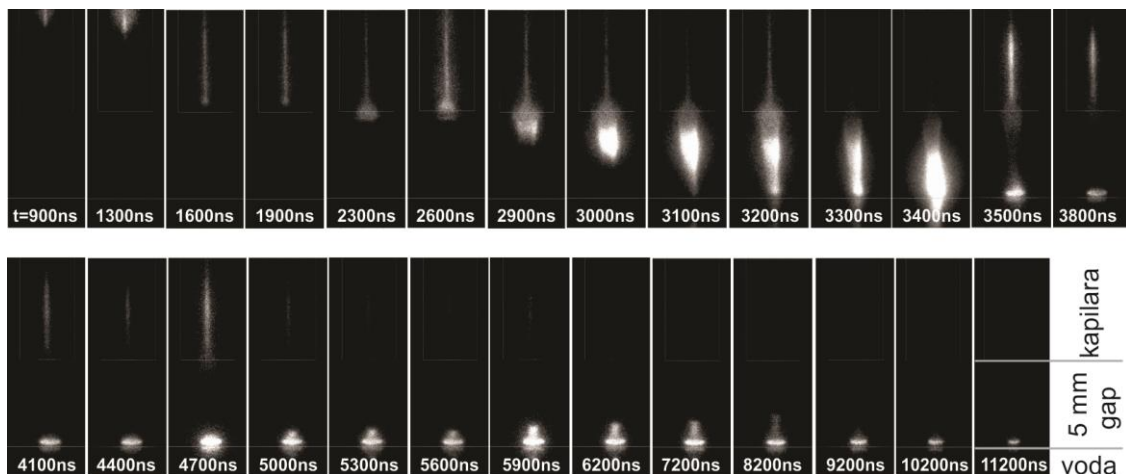
tinjavog pražnjenja na atmosferskom pritisku koje koristi tečnu elektrodu [275,276]. Intenzitet emisije katodnog sloja je očigledno slabiji od intenziteta emisije glave jonizacionog talasa ili kanala rekonekcije, verovatno usled male vrednosti koeficijenta sekundarne emisije, koji je 2- 3 reda veličine manji nego za metalnu elektrodu [108,277].



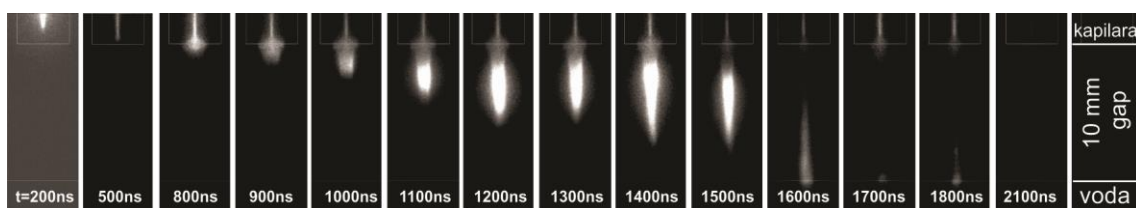
**Slika 3.6** Prostorno-vremenski razvoj emisije plazmenog mlaza tokom pozitivnog polu-perioda, za protok gasa od 1000 SCCM i rastojanje površine destilovane vode od staklene kapilare 7 mm [264]. (Frejmovi nisu vremenski ekvidistantni)

Radi potvrđivanja prethodnih rezultata urađena su dodatna merenja pri rastojanju mete od 5 mm i protoku gasa od 1000 SCCM, Slika 3.7, i pri udaljenosti mete od 10 mm i protoku gasa od 1000 SCCM, Slika 3.8. Prvi uslovi odgovaraju niskom sadržaju vazduha u helijumu, tj. izraženiji uslovi nego na Slici 3.6. Rezultati koje predstavlja Slika 3.7 veoma su slični rezultatima sa Slike 3.6. Pražnjenje se sastoji od strimera, kanala rekonekcije i katodnog svetljenja sa uočljivim sporim povratnim frontom pražnjenja, sa ukupnim trajanjem oko 10  $\mu$ s. Uslovi pražnjenja za rezultate koje

prikazuje Slika 3.8 slični su onima za rezultate koje predstavlja Slika 3.5, tj. oslikavaju situaciju sa većim udelom vazduha u helijumu. Kao što je i očekivano, rezultati su slični, pražnjenje se sastoji od strimera, slabog kanala i veoma kratkotrajnog i slabog katodnog svetljenja. Razvoj pražnjenja traje oko 1,9  $\mu$ s. Rezultati predstavljeni u ovom podpoglavlju još jednom ističu odlučujuću ulogu sastava radnog gasa u razvoju pražnjenja plazmenog mlaza u kontaktu sa tečnom metom.



**Slika 3.7** Prostorno-vremenski razvoj emisije plazmenog mlaza tokom pozitivnog polu-perioda, za protok gasa od 1000 SCCM i rastojanje površine destilovane vode od staklene kapilara 5 mm [264]. (Frejmovi nisu vremenski ekvidistantni)



**Slika 3.8** Prostorno-vremenski razvoj emisije plazmenog mlaza tokom pozitivnog polu-perioda, za protok gasa od 1000 SCCM i rastojanje površine destilovane vode od staklene kapilara 10 mm [264]. (Frejmovi nisu vremenski ekvidistantni)

Kao što prikazuje Slika 3.6, razvoj pražnjenja plazmenog mlaza u kontaktu sa metom je kvalitativno sličan razvoju jednog mikropražnjenja u dielektričnom barijernom pražnjenju (DBP) [23,24,107]. Prema tome, interakcija plazmenog mlaza i

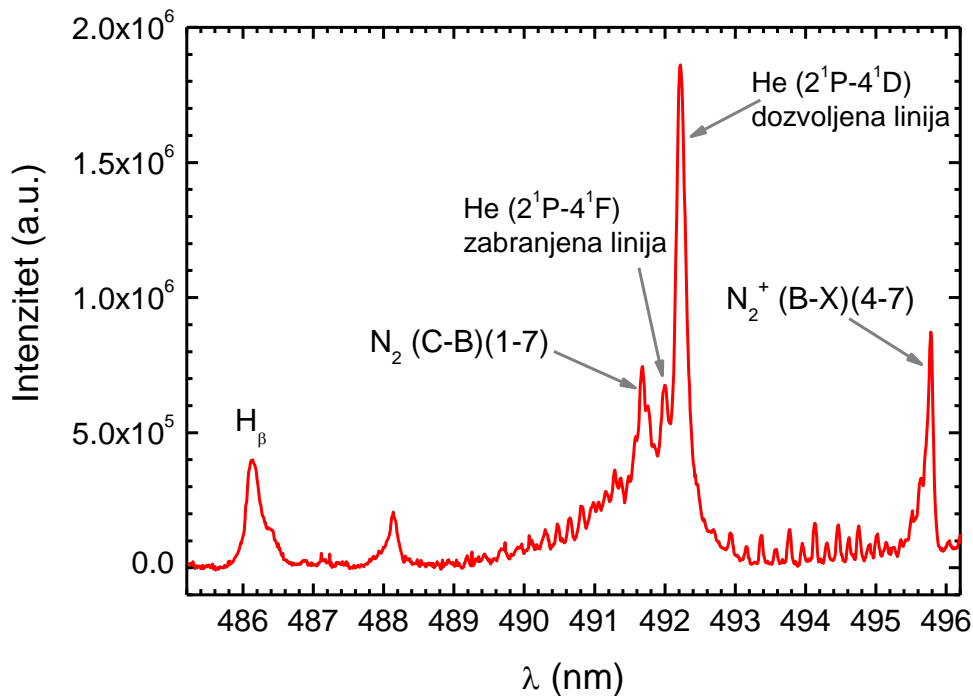
tečne mete mogla bi biti dobar model za mikropražnjenje iznad vode i u kontaktu sa vodom. Naime, DBP u kontaktu sa vodom, koje ima široku primenu u razgradnji različitih zagađujućih supstanci rastvorenih u vodi, sastoji se od velikog broja vremenski i prostorno nestabilnih mikropražnjenja čija dijagnostika predstavlja veliki izazov. Sa druge strane, interakcija plazmenog mlaza i tečnosti počinje sa vođenim jonizacionim talasom koji je reproducibilan i stabilan. Njegov razvoj je u okviru vremenske skale koja je veća za tri reda veličine nego u slučaju mikropražnjenja u vazduhu, pa je moguća primena uobičajenih dijagnostičkih instrumenata kao što je iCCD kamera. Takođe, jonizacioni talas se razvija u mnogo dužem gapu pražnjenja (reda centimetara). Razlike između mikropražnjenja u vazduhu i plazmenog mlaza u kontaktu sa metom uglavnom su posledica različitih vrednosti prvog Taunzendovog jonizacionog koeficijenta što dovodi do nižih vrednosti električnog polja i brzina jonizacionih talasa u helijumu.

### 3.3.2 Prostorna raspodela emisije nekih ekscitovanih vrsta

Merenja jačine električnog polja izvršena su korišćenjem spektroskopije dozvoljene He I ( $2^1P-4^1D$ ) i zabranjene He I ( $2^1P-4^1F$ ) linije na talasnim dužinama oko 492 nm tokom propagacije jonizacionog talasa, koja je obeležena manjim šrafiranim pravougaonikom na Slici 3.4. Snimanje prostornog razvoja ovih linija omogućilo je i ispitivanje razvoja nekoliko atomskih linija i molekulskih traka koji se pojavljuju u okviru istog spektralnog prozora iCCD kamere od 10 nm, videti Sliku 3.9. Pored helijumovih linija bilo je moguće posmatrati:  $H_\beta$  liniju na 486,14 nm, prelaz drugog pozitivnog sistema molekula azota  $N_2$  ( $C^3\Pi_u$ ) $_{v=1} \rightarrow (B^3\Pi_g)$  $_{v''=7}$  na 491,68 nm i prvi negativan sistem azotovog molekuskog jona  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+$ ) $_{v=4} \rightarrow (X^2\Sigma_g^+)$  $_{v''=7}$  na 495,79 nm [278].

Prema dominantnim mehanizmima ekscitacije, četiri optičke emisije izučavane u ovom podpoglavlju mogu biti podeljene u dve grupe [61,97]. Helijumova linija i traka drugog pozitivnog sistema azota (SPS) pripadaju grupi u kojoj je dominantna direktna ekscitacija energetskim elektronima, dok  $H_\beta$  linija i prvi negativan sistem azota (FNS) pripadaju grupi u kojoj metastabili igraju značajnu ulogu u procesima ekscitacije.

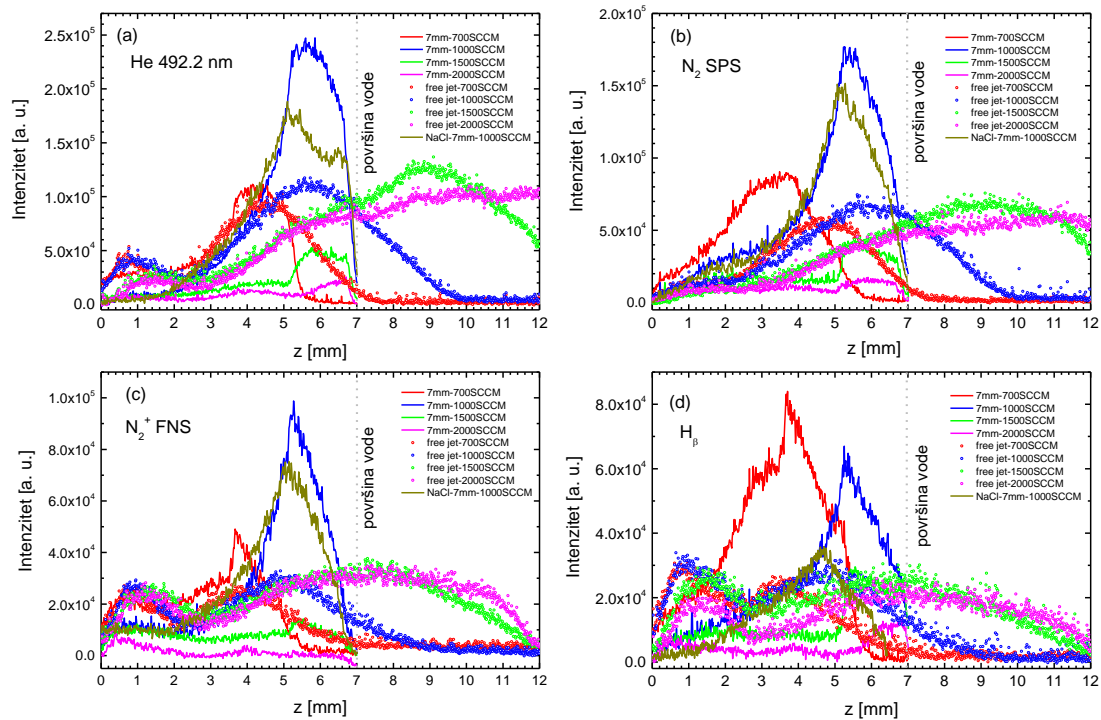
Ekscitovano stanje azotovog molekuskog jona ( $E_{N_2^+(C)}=18,7\text{eV}$ ) efikasno se proizvodi kroz rezonantni kanal reakcije između metastabila helijuma ( $E_{2^3S}=19,8\text{eV}$  i  $E_{2^1S}=20,6\text{eV}$ ) i azota u osnovnom stanju u tzv. procesu Penningove jonizacije.  $H_\beta$  se pojavljuje usled transfera energije sa He metastabila [He ( $2^3S$ )] i molekula [He<sub>2</sub> ( $a^3\Sigma_u$ )] [279], što je i eksperimentalno potvrđeno u helijumovom plazmenom mlazu [97].



**Slika 3.9** Deo emisionog spektra posmatranog tokom interakcije plazmenog mlaza i tečne mete, protok helijum 1000 SCCM, rastojanje mete 7mm [264].

Vreme ekspozicije, broj ekspozicija i akumulacija bili su isti za različite uslove pražnjenja, pa je moguće poređenje intenziteta posmatranih emisija i kvalitativna naliza proizvodnje ekscitovanih vrsta u zavisnosti od uslova u pražnjenju. Slika 3.10 prikazuje rezultate prostorno razloženih merenja optičke emisije četiri prelaza tokom propagacije jonizacionog talasa. Zavisnosti prostornih raspodela intenziteta od protoka gasa za slobodan plazmeni mlaz i plazmeni mlaz u kontaktu sa površinom tečnosti, Slika 3.10, daju grubu sliku o uticaju mete i protoka gasa na raspodelu električnog polja, koncentraciju metastabila i konačno na proizvodnju aktivnih hemijskih vrsta u

jonizacionom talasu. Takođe, Slika 3.10 prikazuje i rezultate uticaja provodnosti mete na ove raspodele. Slični rezultati su dobijeni i pri rastojanjima mete od 5 mm i 10 mm, te ovde nisu predstavljani.



**Slika 3.10** Prostorne raspodele različitih emisija za slobodan plazmeni mlaz bez mete (free jet) i plazmeni mlaz u kontaktu sa tečnom metom. Meta je postavljena 7 mm nizvodno od kraja staklene cevčice, protok gasa menjan je u opsegu 700-2000 SCCM [264].

Za slobodan plazmeni mlaz bez mete, maksimalne vrednosti svih emisija su slične, ali prostorno pomerene usled različitog sastava gasa izazvanog različitim protocima helijuma. Emisije prate trend raspodele jačine električnog polja, rezultati publikovani u [262], gde su maksimalne vrednosti električnog polja takođe slične, ali pomerene dalje od cevčice sa porastom protoka gasa. U slučaju slobodnog plazmenog mlaza sve četiri posmatrane emisije ponašaju se slično.

Kad je tečna meta postavljena 7 mm nizvodno od cevčice, u zavisnosti od protoka gasa razlikujemo dva scenarija, videti Sliku 3.5 i Sliku 3.6. Interakcija plazme i tečnosti je slaba za protok gasa od 700 SCCM, i pražnjenje se sastoji od strimera i kratkotrajnog kanala rekonekcije. Intenzitet emisije He I 492,19 nm linije, Slika 3.10

(a), sličan je kao u slučaju slobodnog plazmenog mlaza. Razlika između slobodnog plazmenog mlaza i plazmenog mlaza koji interaguje sa tečnom metom primećuje se u blizini mete kada dolazi do pada intenziteta posmatranih prelaza. Emisije helijumove linije i drugog pozitivnog sistema azota daju informaciju o konvoluciji elektronske koncentracije, energije elektrona i koncentracije atoma u osnovnom stanju. Intenzitet  $N_2$  SPS porastao je u poređenju sa slobodnim plazmenim mlazom za protok od 700 SCCM, i maksimum je bliži cevčici što se može objasniti mnogo nižom ekscitacionom energijom (11 eV) u poređenju sa He linijom (23,7 eV). Daleko interesantnije su emisije  $N_2^+$  FNS i posebno  $H_\beta$  linije, ove emisije porastu dva i četiri puta, respektivno, samo usled postavljanja mete. Maksimum intenziteta ove dve emisije pozicioniran je u centru gapa, slično kao kod emisije  $N_2$  SPS. Na osnovu intenziteta ovih emisija može se zaključiti da prisustvo mete indukuje porast koncentracije metastabila helijuma. Detaljno istraživanje uticaja provodne mete na proizvodnju helijumovih metastabila dato je u radu [280]. Pokazano je da prisustvo provodne mete indukuje porast koncentracije helijumovih metastabila za jedan red veličine. Ovi rezultati su takođe u saglasnosti sa rezultatima predstavljenim u [281], gde je potvrđena korelacija između koncentracije  $N_2^+$  i koncentracije metastabila za pozitivan polaritet plazmenog mlaza u kontaktu sa plazmenom metom. Pokazano je da je ponašanje emisije OH trake veoma slično raspodeli intenziteta  $H_\beta$  linije u helijumovom plazmenom mlazu koji interaguje sa provodnom metom [97]. Prisustvo mete izaziva veliki porast emisije  $H_\beta$  što vodi do zaključka da emisija OH takođe raste, što je u saglasnosti sa LIF merenjima OH koncentracije za slobodan plazmeni mlaz i plazmeni mlaz u kontaktu sa različitim metama, uključujući i tečne mete [282]. Povećanje protoka gasa na 1000 SCCM izaziva jaču interakciju između strimera i mete, prema intenzitetu većine linija. Takođe, većina emisije pomerena je prema tečnoj meti, što ovaj set radnih uslova čini boljim za primene. Osobine plazmenog mlaza pri dva protoka gasa, 700 i 1000 SCCM, uporedive su sa *kontaktnom* (eng. “touching”) i *bezkontaktnom* (eng. “non-touching”) situacijom plazmenog mlaza koje su izučavane u nedavnoj publikaciji koja se bavi modelovanjem interakcija plazmenog mlaza i tečne mete [147,283]. Ove studije predviđaju slab pad brzine jonizacionog talasa i izvora jonizacije usled porasta provodnosti tečnosti. Ovo se primećuje i na slici, Slika 3.10, gde intenziteti svih posmatranih emisija opadaju kada se destilovana voda kao meta zameni fiziološkim rastvorom. Konačno, drastičan porast

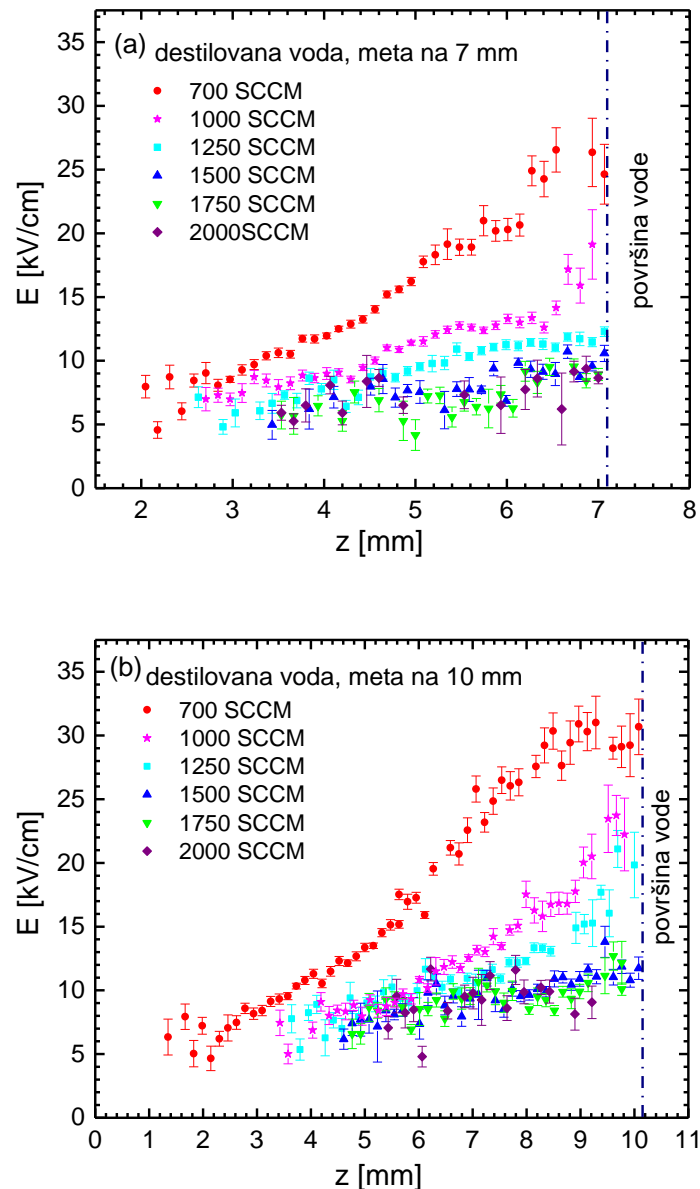
protoka gasa, 1500 i 2000 SCCM, vodi do pada intenziteta svih emisija daleko ispod emisije slobodnog plazmenog mlaza. Na osnovu svega navedenog u ovom podpoglavlju, jasno je da veoma jednostavna spektroskopska merenja mogu dati osnovne informacije o aktivnosti i efikasnosti interakcije plazmenog mlaza sa tečnom metom.

### 3.3.3 Merenja jačine električnog polja

Slika 3.11 prikazuje profile električnog polja u plazmenom mlazu dobijene za različite protoke helijuma kada plazmeni mlaz interaguje sa destilovanom vodom postavljenom 7 mm i 10 mm ispod staklene kapilare. Grafici pokazuju očigledan rast jačine električnog polja duž ose plazmenog mlaza za sve protoke gasa. Dramatičan uticaj brzine proticanja gasa na vrednosti jačine električnog polja predstavlja jedinstvenu osobinu plazmenog mlaza. Takav uticaj neelektričnog parametra na profil električnog polja u plazmenom mlazu uočen je i kod slobodnog plazmenog mlaza bez mete [262]. U oblasti prostora 1-2 mm iznad tečnosti postoji porast i saturacija električnog polja pri nižim protocima gasa, u odnosu na profil u većem delu gapa.

Za veće protoke gasa ne primećuje se posebna promena u profilima električnog polja u oblasti odmah iznad tečnosti. Vrednost jačine električnog polja na mestu kontakta povećava se tri puta za promenu protoka gasa od 2000 SCCM do 700 SCCM. Za sve protoke gasa električno polje dostiže maksimalnu vrednost blizu površine tečnosti i varira od 8 do 30 kV/cm, sa posebnom karakteristikom- što je niži protok helijuma veća je jačina električnog polja. Slični profili jačine električnog polja dobijaju se za rastojanja od 7 mm i 10 mm ali je nagib porasta polja nešto brži za kraća rastojanja. Jačine električnog polja u opsegu do 30 kV/cm koje su izmerene u glavi jonizacionog talasa blizu površine tečnosti pod određenim ispitanim uslovima mogu biti dovoljne za elektroporaciju ćelija ako je njihovo trajanje duže od 60 ns [284], što je ispunjeno u slučaju ispitanog plazmenog mlaza. Nakon analize slika koje prikazuju razvoj pražnjenja, prostornu raspodelu emisije različitih vrsta i jačinu električnog polja u glavi jonizacionog talasa pri različitim uslovima, jasno je da visoke vrednosti električnog polja u glavi strimera ne znače uvek i da je interakcija plazme i tečnosti najjača i najduža. Na osnovu ovih slika može se zaključiti da postoje optimalni uslovi koji mogu

da obezbede visoke vrednosti električnog polja sa visokom proizvodnjom reaktivnih vrsta i dugim vremenom interakcije. U našem eksperimentu ti uslovi su postignuti pri protoku gasa od 1000 SCCM sa metom postavljenom na rastojanju od 7 mm nizvodno od kapilare. Viši protok helijuma znači niže vrednosti električnog polja u glavi strimera.



**Slika 3.11** Raspodele jačine električnog polja u plazmenom mlazu koji dodiruje površinu destilovane vode postavljene na rastojanje (a) 7 mm i (b) 10 mm nizvodno od staklene cevčice za različite protoke gasa [264].

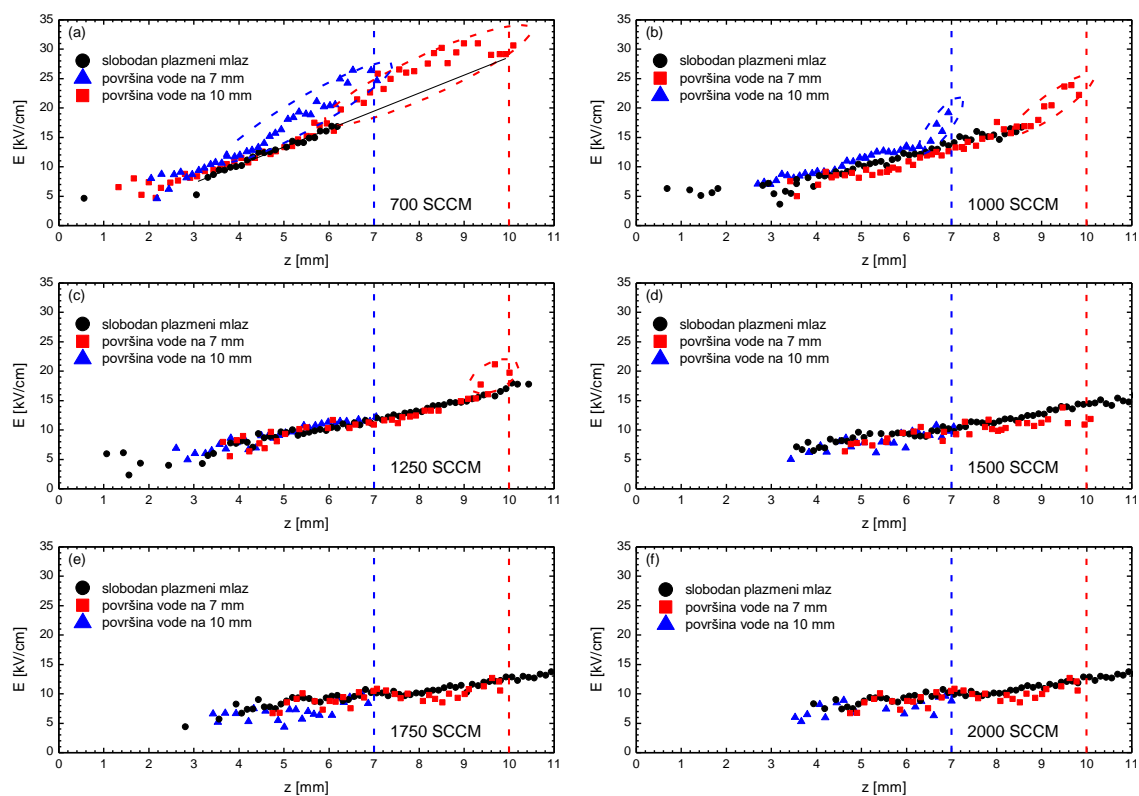


Ovo je posledica mnogo viših vrednosti prvog Taunzendovog koeficijenta za određeno električno polje u čistom helijumu nego u helijumu sa dodatkom vazduha [262,285,286]. Dalje, azotovi joni su glavni konstituenti sloja prostornog naelektrisanja i nedostatak azota u protoku redukuje koncentraciju prostornog naelektrisanja, i posledično i jačinu električnog polja. Sa druge strane, veći odnos He/ vazduh poželjan je za razvoj pražnjenja nalik tinjavom (*eng.* glow like discharge), slično konvencionalnom dielektričnom barijernom pražnjenju u helijumu [55]. Stoga, trajanje pražnjenja se produžava usled visoke čistoće helijuma kao radnog gasa. Ovo je razlog zašto više vrednosti jačine električnog polja jonizacionog talasa ne znače i jaču ukupnu interakciju plazmenog mlaza i tečne mete.

Da bi se odredilo koji parameter, protok gasa ili prisustvo tečne mete, ima odlučujući uticaj na raspodelu električnog polja u glavi strimera, Slika 3.12 predstavlja poređenje raspodela jačine električnog polja za slobodan plazmeni mlaz bez mete i plazmeni mlaz koji dodiruje površinu vode pri različitim protocima gasa. Jasno je da tečna meta utiče na vrednosti jačine električnog polja pri nižem protoku gasa i većoj udaljenosti mete, Slika 3.12 (a)-(c). Nasuprot tome, meta ne utiče na vrednosti jačine električnog polja za više protoke gasa, Slika 3.12 (d)-(f), ali na osnovu rasipanja eksperimentalnih tačaka vidi se da utiče na stabilnost i reproducibilnost pražnjenja. Postoje dva tipa uticaja mete na plazmeni mlaz. Prvi je elongacija plazmenog mlaza a drugi je porast električnog polja u blizini površine vode. Izduženje plazmenog mlaza posledica je interakcije plazme i protoka gasa koja se uočava kod ove vrste pražnjenja. Više diskusije o ovom fenomenu dato je u sledećem podpoglavlju. Povećanje jačine električnog polja u blizini površinskog sloja, koje je posebno primetno za protok gasa od 1000 SCCM, posledica je kompresije električnog potencijala nasuprot visokoj dielektričnoj propustljivosti sloja vode i naelektrisanja površine, kao što je objašnjeno u [283]. Pri većim protocima gasa ovaj efekat nije očigledan, verovatno usled većeg rasipanja eksperimentalnih tačaka i izraženijeg ulegnuća na površini vode, na mestu udara plazmenog mlaza na površinu vode što može da blokira optički put svetlosti.

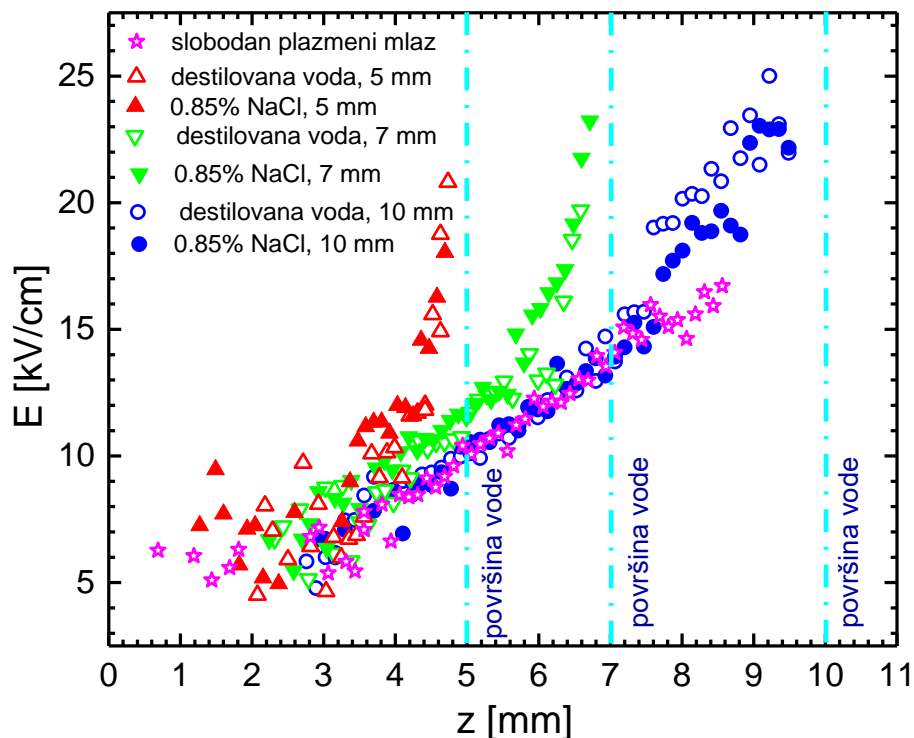
Takođe je od interesa i pitanje uticaja provodnosti vodene mete na raspodelu električnog polja. Dielektrična konstanta rastvora opada sa koncentracijom soli i za 0,85% NaCl rastvor smanjenje dielektrične konstante je manje od 2%, sa relativnom dielektričnom propustljivošću od 80 za vodu i oko 78,6 za rastvor [287,288].

Modelovanje plazmenog mlaza koji dodiruje dielektrične i metalne površine pokazalo je da porast relativne dielektrične konstante sa 2 na 80 vodi do porasta vrednosti električnog polja i saturacije na  $\epsilon_r=80$  pre udara na površinu sa maksimalnom vrednošću od 28 kV/cm [246]. Model predviđa da ne postoje značajne razlike u maksimalnim vrednostima i prostornoj raspodeli električnog polja između  $\epsilon_r=80$  i metalne površine. Kao što je primećeno u prethodnom podpoglavlju, porast provodnosti vode dovodi do slabog smanjenja intenziteta svih posmatranih emisija. Modelovanje interakcije plazmenog mlaza sa tečnom metom predviđa nezatno sporiji jonizacioni talas kada je provodnost mete značajno viša od provodnosti destilovane vode [283]. Povećana provodnost tečnosti dovodi do ravnomernije raspodele potencijala po površini, što zatim smanjuje vertikalno električno polje. Pored toga, predviđeno smanjenje vrednosti jačine električnog polja nije veliko, procenjeno je na 10% ili manje na površini tečne mete.



**Slika 3.12** Poređenje jačine električnog polja u strimeru slobodnog plazmenog mlaza i plazmenog mlaza koji interaguje sa tečnom metom pri različitim protocima gasa i rastojanjima mete [264].

Da bi se ispitao uticaj provodnosti tečnosti na jačinu električnog polja, umesto destilovane vode kao meta korišćen je 0,85% NaCl rastvor. Slika 3.13 prikazuje raspodele jačine električnog polja kada plazmeni mlaz dodiruje površinu destilovane vode i NaCl rastvora postavljene na rastojanje od 5 mm, 7 mm i 10 mm nizvodno od staklene cevčice, pri protoku helijuma od 1000 SCCM. Uprkos činjenici da je početna provodnost destilovane vode  $2,5 \mu\text{S}/\text{cm}$  dok je kod fiziološkog rastvora  $14,94 \text{ mS}/\text{cm}$ , rezultati merenja za ove dve tečnosti daju vrednosti električnog polja koje se skoro poklapaju u okviru vrednosti eksperimentalnih grešaka. Stoga, može se zaključiti da provodnost tečne mete ne menja značajno jačinu električnog polja u jonizacionom talasu što se dobro slaže sa rezultatima modelovanja.



**Slika 3.13** Raspodele jačine električnog polja u plazmenom mlazu koji dodiruje površinu destilovane vode i NaCl rastvora postavljenih na različita rastojanja od staklene cevčice pri protoku helijuma od 1000 SCCM [264].

Imajući u vidu razlike između eksperimentalnih uslova i konfiguracije korišćene u modelovanju, rezultati ovog istraživanja (jačina električnog polja  $26 \text{ kV}/\text{cm}$  za 7 mm rastojanje) su u dobroj saglasnosti sa rezultatima modelovanja. Modifikacija električnih

osobina vode dodavanjem natrijum-hlorida ne odražava se na rezultate merenja električnog polja. Sa druge strane, prisustvo mete može dovesti do značajnog povećanja jačine električnog polja u oblasti prostora neposredno iznad mete, u poređenju sa slobodnim plazmenim mlazom, kao što je prethodno pokazano za metalnu metu [106]. Na prvi pogled čini se da su prisustvo mete i brzina protoka gasa uslovi u pražnjenju od sekundarnog značaja. Ali dalja razmatranja ukazuju na to da protok gasa utiče na sastav gasa, sredinu u kojoj propagira jonizacioni talas. Propagacijom strimera upravlja vrednost prvog Taunzendovog koeficijenta, koja je određena sastavom gasa. Posledično, jasno je zašto brzina proticanja gasa dominantno utiče na jačinu električnog polja. Prisustvo mete menja primenjeni potencijal i tip mete takođe ima veliki uticaj na jačinu električnog polja, kao što je pokazano u studiji Norberga i saradnika [246].

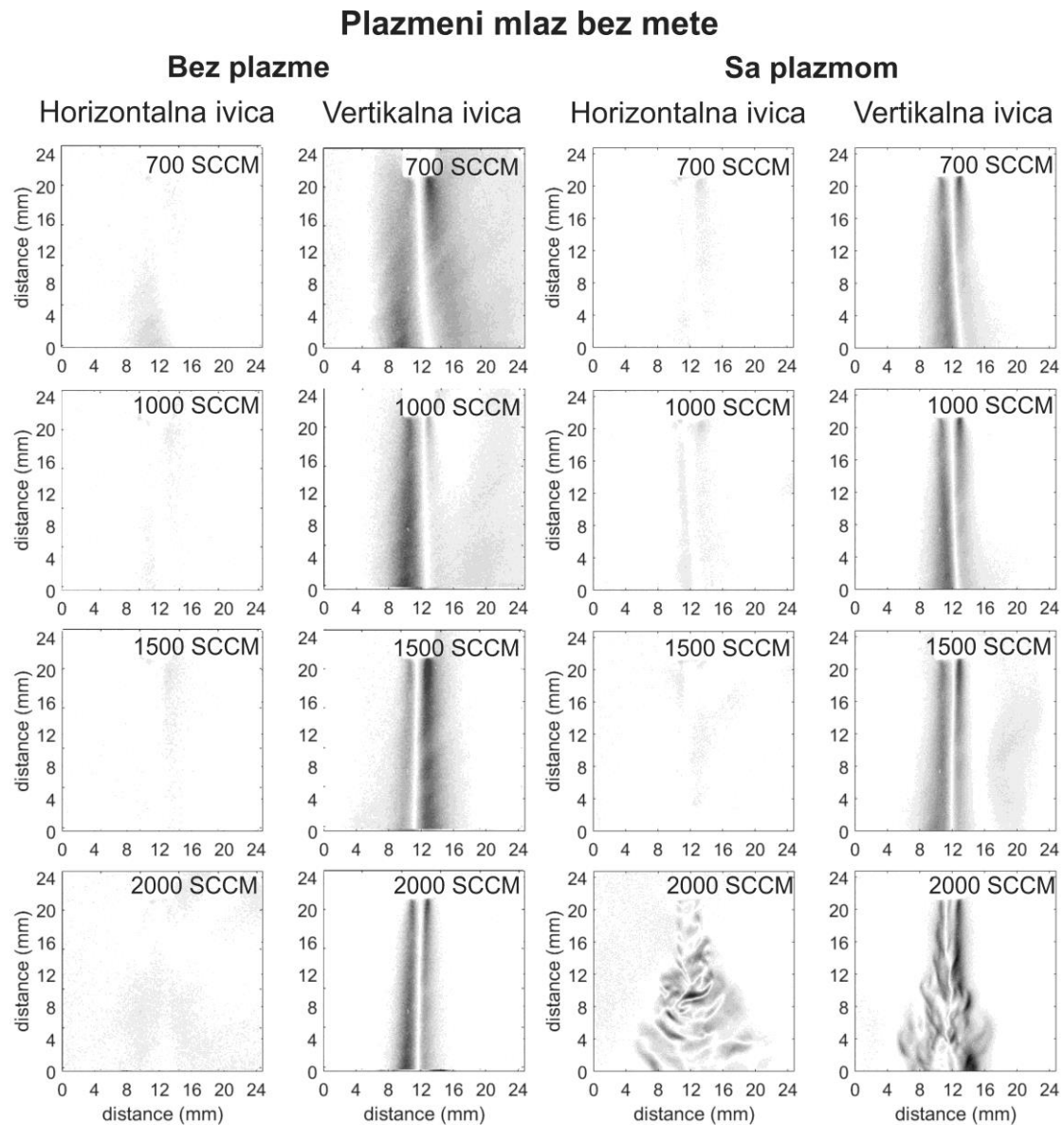
### **3.3.4 Šlirenova vizuelizacija**

Kao što je već istaknuto, najveći deo reaktivnih vrsta proizvodi se u gasnoj fazi plazmenog mlaza [146]. Pored toga pokazano je da udaljenost između mete i kapilare plazmenog mlaza, za fiksiran protok gasa, utiče na proizvodnju reaktivnih vrsta. Ove činjenice su u saglasnosti sa ishodima ovog istraživanja. Energija elektrona, koncentracija elektrona i konstante brzine reakcija za proizvodnju aktivnih hemijskih vrsta funkcija su jačine električnog polja [253,285]. Jačina električnog polja u jonizacionom frontu strimera je dobar parameter za modifikaciju i poređenje različitih konfiguracija plazmenih mlazeva. Naša prethodna istraživanja istog tipa plazmenog mlaza, ali bez mete, pokazala su da profilom električnog polja i dužinom plazmenog mlaza velikim delom upravlja mešanje gasa i promena molarnog odnosa gasova usled povećanja protoka gasa i nastanak turbulencija i vrtloga [262]. Molarni udeo vazduha u protoku helijuma raste sa porastom udaljenosti od kapilare [262], za niže protoke ovo vodi do konstrikcije plazmenog metka koji se urušava u tačku neposredno na površini tečnosti. Sužavanje plazmenog mlaza može se posmatrati i golim okom, dok pri visokim protocima dolazi do formiranja vrtloga i grananja plazmenog mlaza iznad površine tečnosti. Da bi se vizuelno povezala jačina električnog polja sa brzinom protoka helijuma, i posledičnim mešanjem helijuma sa vazduhom, korišćena je postavka eksperimenta za Šlirenovu vizuelizaciju.

Slika 3.14 i Slika 3.15 predstavljaju vizuelizaciju dinamike fluida u slobodnom plazmenom mlazu i u konfiguraciji plazmenog mlaza sa vodenom metom. Set prikazanih slika odabran je među mnoštvom snimaka tako da oslikava sveukupno ponašanje primećeno u svakom izučavanom slučaju. Oduzimanjem slika dobijenih bez protoka gasa i plazme dobijen je odgovarajući kontrast u svakoj situaciji. U gasnoj fazi posmatrani kontrast je posledica promena koncentracije usled mešanja helijuma i vazduha i mogućeg zagrevanja. U tečnoj fazi najverovatnije promena temperature izaziva promenu koncentracije što stvara kontrast.

Uticao pražnjenja na protok gasa jasno se uočava u svim uslovima kod slobodnog plazmenog mlaza, Slika 3.14. Naime, kako je plazmeni mlaz usmeren nadole a gustina helijuma je manja od gustine vazduha, efekat potiska je izražen kada nema pražnjenja i posebno je vidljiv za niže protoke gasa i vertikalni položaj oštrice kada je oblast mešanja gasa široka što je predstavljeno širokom sivom oblašću. Uočeni efekat potiska za predstavljenu konfiguraciju u saglasnosti je sa teorijskim predikcijama. Naime, potisak se može smatrati zanemarivim ako je Ričardsonov broj ( $R_i$ , Richardson number) u opsegu  $10^{-3}$  ili manji, videti [289] i reference u radu. Za slobodan plazmeni mlaz ispitivan u ovom radu  $R_i$  je u opsegu od 0.027 za protok gasa od 700 SCCM do 0.0033 za 2000 SCCM. Stoga, efekat potiska nije zanemariv u svim našim eksperimentima. Izračunata vrednost Rejnoldsovog broja (Reynolds number,  $R_e$ ) za iste uslove je u opsegu od 50 do 144. Kako raste protok gasa, oblast mešanja gasa se sužava jer sila dinamičkog pritiska prevazilazi silu potiska. Za celokupan ispitivani opseg protoka gasa, protok je laminaran kada se isključi plazma. Kada se uključi plazma, oblast mešanja se odmah sužava za sve protoke. To znači da sila indukovana plazmom ima isti pravac kao protok gasa. Kvalitativna analiza Šlirenovih slika snimljenih pri vertikalnoj poziciji oštre ivice dovodi do zaključka da plazma utiče na protok slično kao povećanje protoka gasa za 500 SCCM, usled sličnosti slika za 2000 SCCM bez plazme i 1500 SCCM sa plazmom. Interakcija plazme i protoka jasnije se uočava pri većim protocima gasa, tj. 2000 SCCM, kada uključivanje plazme indukuje modifikacije protoka gasa u obliku turbulentnih frontova propagacije u gasnoj fazi. Turbulencije su vidljive pri obe orijentacije oštre ivice. Prema [289], protok ostaje laminaran za  $R_e < 200$  kada dođe u prelazni režim i postaje potpuno turbulentan za  $R_e > 650$ . U slučaju ispitivanog plazmenog mlaza,  $R_e = 200$  za protok helijuma od 2770 SCCM, stoga

minimalan uticaj plazme na protok gasa odgovara povećanju protoka za oko 800 SCCM.



**Slika 3.14** Šlirenove slike plazmenog mlaza bez mete za različite protoke gasa. Izlaz vertikalno postavljene kapilare plazmenog mlaza vidljiv je pri vrhu na svim slikama [264].

Kada se nizvodno od staklene cevčice postavi tečna meta, protok gasa pravi malo udubljenje na površini vode prečnika sličnog prečniku cevčice koje se uočava posmatranjem. Pojava Tejlorovog konusa (*eng.* the Taylor cone) opisanog u literaturi

[290,291], kada se uključi plazma, nije primećena verovatno zbog kompenzacije efektom udubljenja, slično kao kod tinjavog pražnjenja na atmosferskom pritisku u konfiguraciji igle i tečne elektrode sa nizvodno usmerenim protokom helijuma [275,276].

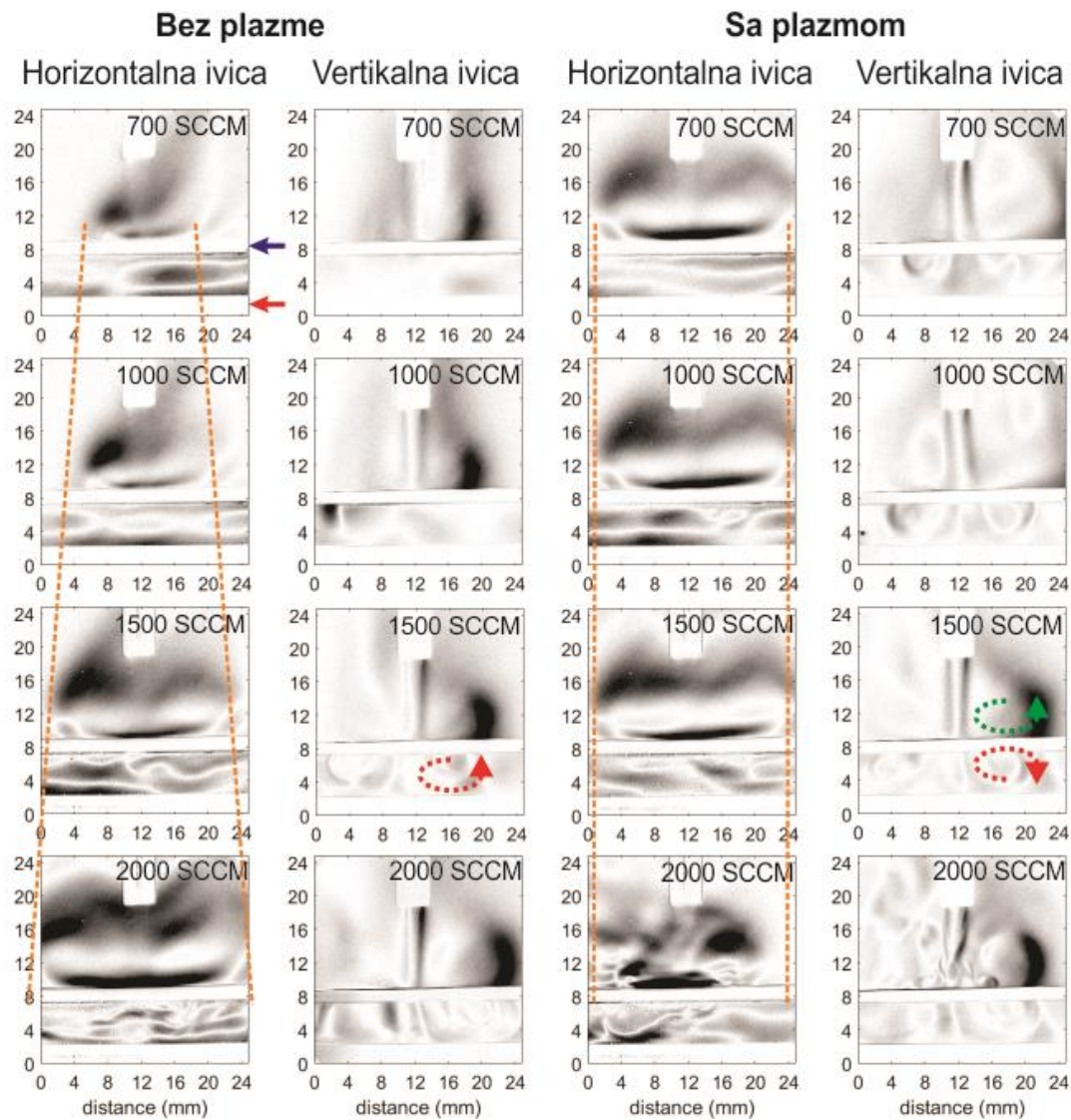
U konfiguraciji sa tečnom metom, pojavljuje se turbulentni talasni front koji propagira od ose plazmenog mlaza po površini vode i mogu se videti vrtlozi blizu tačke preseka plazmenog mlaza i površine. Slični efekti primećeni su sa metalnim i dielektričnim substratom u radu Boselija (Boselli) i saradnika [292]. Dodavanje NaCl destilovanoj vodi ne dovodi do приметnih razlika u dinamici protoka gasa u poređenju sa destilovanom vodom kao metom. Iz ovog razloga, Slika 3.15 daje samo slike koje prikazuju interakciju plazme i destilovane vode.

Nestabilnosti dinamike fluida i prelaz iz laminarnog protoka gasa u turbulentni detaljno su istraživani u skorašnjoj studiji [292,293]. Usled interakcije sa površinom tečnosti protok gasa širi se po površini vode i vraća uzvodno praveći oblik koji liči na pečurku, videti slike za horizontalnu poziciju oštre ivice sa vodom. Širenje protoka helijuma u radijalnom i aksijalnom pravcu (horizontalna i vertikalna pozicija oštre ivice, respektivno) vodi do postepenog širenja ovog oblika sa povećanjem protoka gasa do 2000 SCCM, Slika 3.15, videti isprekidane linije na levoj strani. Interesantan uticaj plazme na protok gasa takođe se primećuje i kada je prisutna meta. Uspostavljanje pražnjenja dovodi do širenja kanala proticanja helijuma i održava širenje oblasti mešanja gasa na konstantnu udaljenost za sve laminarne protoke, kao što je označeno isprekidanom linijom na desnoj strani, Slika 3.15. Presecanje plazmenog mlaz i površine vode rezultuje širenjem sloja neposredno iznad tečnosti sve dok postoji laminaran protok, dok pojavljivanje turbulencija sa plazmom pri protoku od 2000 SCCM vodi do neuniformne konstrikcije ove strukture.

Mešanje protoka helijuma sa vazduhom i lateralno širenje protoka iznad površine tečnosti kada se formira plazma, moglo bi objasniti niske vrednosti električnog polja merene na celom putu od izlaza iz cevčice do površine za visoke vrednosti protoka. Pored toga, kada se uporede Šlirenove slike za 5, 7 i 10 mm (nije prikazano ovde) jasno je da lateralno širenje protoka raste sa povećanjem rastojanja između cevčice i površine. Ovo ukazuje da je veći nagib profila električnog polja na 7 mm u odnosu na 10 mm rastojanje posledica razlika u mešanju gasa. Sličan efekat širenja

plazme na površini vode primećen je u modelovanju plazmenog mlaza koji interaguje sa tkivom prekrivenim tečnošću [147] i važan je za proizvodnju naelektrisanih vrsta u tečnoj fazi.

### Plazmeni mlaz u kontaktu sa destilovanom vodom, 10 mm rastojanje



**Slika 3.15** Šlireneve slike plazmenog mlaza sa tečnom metom za različite protoke gasa. Plava strelica označava granicu između gasa i tečnosti, crvena strelica označava dno suda u kome se nalazi voda. Izlaz vertikalno postavljene kapilare plazmenog mlaza vidljiv je pri vrhu na svim slikama [264].



Slike dobijene sa vertikalnom pozicijom oštre ivice ukazuju na pravilnu strukturu u dinamici protoka u vodi koja liči na strukture u gasnoj fazi i širi se od ose sa povećanjem protoka gasa. Takvo ponašanje i strukture nisu uočeni u sudu dubine 100 mm (rezultati nisu prikazani) što ukazuje na veliki uticaj čvrste površine na dnu sloja tečnosti (dno staklenog suda je na dubini oko 6 mm). Takođe, ovi efekti u vodi su izraženiji kada je površina vode na rastojanju 10 mm od cevčice nego za rastojanja od 5 mm i 7 mm. Sam protok helijuma indukuje cirkulaciju vode u suprotnom smeru od onog koji bi gasni mlaz normalno indukovao usled frikcije na graničnoj površini [294], Slika 3.15, videti crvene zakrivljene strelice na slici za protok od 1500 SCCM za mlaz bez plazme. Teško je doneti zaključak na osnovu jedne slike, ali se jasno uočava na filmu snimljenom za uzastopne plazmene metke. Posmatrani efekat može biti posledica hladnijeg gasa helijuma koji hladi vodu u tački udara i time indukuje uranjajući protok hladnije vode.

Kretanje i strukture u vodi postaju izraženiji sa uključivanjem plazme. Dejstvo plazme na protok u gasnoj i tečnoj fazi širi se radialno do istih rastojanja. Plazma menja smer cirkulisanja vode. Promena smera cirkulisanja sa uključivanjem pražnjenja može biti ili usled veće brzine protoka gasa na granici između tečnosti i gasa i veće frikcije ili usled zagrevanja površine u tački udara kao što je predloženo u [294] i [295].

Priroda interakcije plazme i protoka nije shvaćena u potpunosti. Postoje dva vodeća mišljenja o mogućim mehanizmima ove vrste interakcije. Prvi je jonski vetar usled ubrzavanja jona u električnom polju i drugi je akustični talas koji kreće sa zagrejane visokonaponske elektrode.

U nedavno publikovanom eksperimentalnom istraživanju, Darni (Darny) i saradnici tvrde da elektrohidrodinamika (EHD) negativnih jona izaziva glavne efekte plazme na protok helijuma [296]. Ova parametarska studija, uglavnom bazirana na Šlirenovoj vizuelizaciji, otkrila je da brzina širenja helijumovog fronta zavisi od amplitude primenjenog napona i od električnih karakteristika mete što sugerše da je mehanizam delovanja jonski vetar. Prema ovoj studiji, joni su ubrzani električnim poljem i zatim u sudarima transferuju svoju energiju okolnim neutralima. Autori su pokazali da efektivni protok gasa raste za negativne naponske impulse, što je saglasno sa mehanizmom rada plazma aktuatora kod kojih se 97% prenosa energije dešava u negativnom poluperiodu napona [297]. Zaista, geometrija ispitivanog plazmenog mlaza

je asimetrična, slična geometriji pražnjenja u ovom istraživanju, što je potrebno za generisanje jonskog vetra [293,298,299]. Prenos energije sa negativnih jona na neutrane je mnogo efikasniji od prenosa energije sa pozitivnih jona. Koncentracije jona merene su metodama masene spektrometrije i plazmeni mlazevi proizvode teške negativne jone i jonske klastere sa vremenom života oko 150  $\mu$ s, što je tri puta duže od vremena života lakših pozitivnih jona [300,301].

Drugi mogući mehanizam uticaja pražnjenja na protok gasa može biti akustični talas koji propagira sa brzo zagrejanog vrha visokonaponske elektrode. Modelovanje ovog procesa pokazalo je da se zagrevanje elektrode priključene na izvor visokog napona dešava na vremenskoj skali naponskog impulsa (100 ns) i da temperatura vrha može dostići 800 °C [302]. Akustični talas napušta cevčicu i utiče na protok gasa. Kada se u modelu isključi zagrevanje gasa, ne razvija se akustični talas niti promene u protoku. Naprotiv, uključivanje ili isključivanje transfera momenta impulsa usled naelektrisanih vrsta nije imalo značajan uticaj na protok gasa. Rezultati dobijeni u ovom radu slični su eksperimentalno dobijenim rezultatima [292,303]. Postoje eksperimentalni dokazi za emisiju udarnih talasa sa visokonaponske elektrode u iglavan impulsnom korona pražnjenju [304,305] i rezultati modelovanja koji su u skladu sa ovim tvrdnjama [306].

Teško je odlučiti koji mehanizam je dominantan i može da varira u zavisnosti od uslova i geometrije pražnjenja. Takođe, moguće je da oba mehanizma doprinose interakciji plazme i protoka. Stoga, neophodna su detaljnija istraživanja koja bi uzela u obzir različite geometrije plazmenih mlazeva i uslove pražnjenja da bi se sistematično odgovorilo na ova pitanja.

### 3.4 Zaključak

Predstavljeni rezultati istraživanja naglašavaju kompleksnost interakcije plazme i tečnosti na primeru plazmenog mlaza. Koristeći nekoliko dijagnostičkih metoda, pokazano je da neznatne promene neelektričnih parametara, kao što je udaljenost mete i brzina protoka gasa, mogu u potpunosti da promene prirodu pražnjenja. Uticaj brzine protoka gasa dominantan je u odnosu na uticaj mete u slučaju tečne mete, ali prisustvo mete nije zanemarivo.

Snimci razvoja pražnjenja dobijeni iCCD kamerom otkrivaju da interakcija pražnjenja sa metom može biti produžena nekoliko puta, do 10  $\mu$ s pri odgovarajućem izboru brzine protoka ili udaljenosti mete, tj. specifičnom sastavu gasa između cevčice i mete. Veći protoci gasa i visok sadržaj helijuma u gapu smanjuju proizvodnju hemijskih vrsta i jačinu električnog polja u jonizacionom talasu.

Ispitan je uticaj tečne mete na jačinu električnog polja u jonizacionom frontu. Pokazano je da samo prisustvo mete menja osobine plazmenog mlaza. Tečna meta ima dvostruki uticaj. Utiče na sastav gasa i menja potencijal u gapu, naročito u njenoj blizini, što se uočava kroz merene vrednosti električnog polja. Ove vrednosti su u opsegu 8-30 kV/cm, i zavise samo od protoka gasa i rastojanja mete, i saglasne su sa rezultatima modelovanja.

Šlirenovom vizuelizacijom demonstrirana je interakcija između protoka gasa i same plazme, u slučaju plazmenog mlaza bez mete kao i kod plazmenog mlaza u kontaktu sa tečnosti. Poseban doprinos ove studije je dokumentovan uticaj plazmenog mlaza na mešanje tečnosti.

Sva merenja su upoređena sa rezultatima dobijenim za slobodan plazmeni mlaz bez mete. Ovo poređenje vodi do zaključka da dijagnostiku plazmenog mlaza namenjenog za primene treba izvesti tokom kontakta sa metom, jer plazmeni mlaz bez mete i plazmeni mlaz u kontaktu sa metom predstavljaju dva suštinski različita pražnjenja.

## 4 Primene DBP sa padajućim vodenim filmom

Osnovna motivacija za istraživanje pražnjenja u kontaktu sa vodom i u vodi, pored zanimljivih fundamentalnih fizičkih procesa, je širok spektar primena ovih pražnjenja. Konstrukciju dielektričnog barijernog pražnjenja (DBP) sa padajućim vodenim filmom koja je istraživana u ovom radu karakteriše mogućnost tretmana gasne ili tečne faze ili obe faze istovremeno. Pored toga, elektrodna konfiguracija je jednostavna i lako se reskalira do potrebnih dimenzija i kapaciteta za određenu vrstu primene. Tokom poslednjih petnaest godina primena ovog reaktora uglavnom je bila usmerena na tretman različitih rastvora koji sadrže zagađujuće supstance [138,195–198,201]. Ovakve primene zahtevaju multidisciplinarni pristup zbog kompleksne analize hemijskih procesa i dijagnostike gasne i tečne faze. U saradnji sa Hemijskim fakultetom u Beogradu omogućena je primena savremenih dijagnostičkih metoda za praćenje procesa degradacije zagađujućih jedinjenja u rastvorima kao i analizu hemijskih procesa koje u tretiranoj tečnosti indukuje plazma.

U okviru ove disertacije ispitane su i nove primene DBP sa padajućim vodenim filmom. Naime, ispitano je uklanjanje isparljivih ugljovodonika u gasnoj fazi, koji su nerastvorljivi u vodi. Tretmanom ovih gasova u DBP-u sa vodenim filmom moguće je da se jedinjenja nerastvorna u vodi usled interakcije sa reaktivnim vrstama u plazmi razgrade do jednostavnijih jedinjenja koja su rastvorna u vodi, a zatim da se vodeni film iskoristi za “ispiranje” gasne faze odnosno zahvatanje produkata razgradnje. Konverzija nerastvornih jedinjenja u rastvorna je obećavajući korak ka razvoju kompaktne inovativne tehnologije koja kombinuje plazma tretman i tehnologiju skrubera (*eng.* scrubber). Ovo istraživanje urađeno je u saradnji sa grupom Ronija Brandenburga sa Lajbnicovog instituta u Grajfswaldu (Dr Ronny Brandenburg, Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie, Greifswald, Germany). U prvom poglavlju biće izloženi najvažniji rezultati ovog istraživanja.

Prva ispitivanja DBP sa vodenim filmom u oblasti biomedicinskih primena urađena su u saradnji sa Mikrobiološkom laboratorijom i Odsekom za plazma medicinu Lajbnicovog instituta u Grajfswaldu u grupi profesora Tomasa fon Vodkea (Prof. Dr. Thomas von Woedtke, Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie, Greifswald, Germany). Ispitana je inaktivacija različitih vrsta mikroorganizama u

tečnostima. U drugom poglavlju biće predstavljeni rezultati primene plazme na inaktivaciju tipičnih predstavnika gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija.

U trećem poglavlju biće prikazan kratak pregled istraživanja koje se odnosi na uklanjanje zagađujućih supstanci u tečnoj fazi koje predstavljaju veliki problem u tretmanu otpadnih i pijaćih voda. Ispitan je uticaj različitih homogenih katalizatora i njihove doze na process degradacije herbicida mezotriona, farmaceutskog jedinjenja ibuprofena i nikotina u DBP sa vodenim filmom.

#### **4.1 Degradacija isparljivih organskih jedinjenja**

Prema definiciji Svetske zdravstvene organizacije isparljiva organska jedinjenja (*eng.* volatile organic compounds), u daljem tekstu VOCs, uključuju sva organska jedinjenja sa temperaturama ključanja u opsegu 50-260 °C, izuzev pesticide. Ovo znači da su vrlo verovatno prisutni kao para ili gas pri normalnim ambijentalnim temperaturama, a poznato je da ova vrsta zagađivača ima štetan uticaj na zdravlje ljudi. Supstance koje obuhvata VOC kategorija zagađivača uključuju alifatične ugljovodonike (kao što je heksan), aromatične ugljovodonike (kao što je benzen, toluen i ksilen) i oksidovana jedinjenja (kao što je aceton i slični ketoni). Glavni izvori VOCs su izduvni gasovi motornih vozila, rafinerije nafte i skladišta goriva, benzin, boje, rastvarači, sredstva za dezinfekciju i čišćenje, lakovi, lepkovi, industrija za proizvodnju hrane, drveta i farmaceutskih proizvoda. Konvencionalne tehnologije, kao što je katalitička/termalna oksidacija, regenerativno termalno spaljivanje i naročito sistemi za regenerativnu termalnu oksidaciju, imaju suviše visoke godišnje troškove i nisu ekonomične za velike protoke gasa (50.000–250.000 scfm) i niske koncentracije VOC (<100 ppm). Nove tehnologije za tretman VOC na niskim temperaturama su niskotemperaturna kataliza, biofiltracija i niskotemperaturna neravnotežna plazma na atmosferskom pritisku (skraćeno NTP). Primena NTP (naročito impulsne korone, DBP i elektronskih snopova) rešava većinu problema tipičnih za alternativne metode tretmana VOC [153]. Primena plazme obično je energetski efikasnija i konkurentna drugim metodama kada se tretiraju veliki protoci gasa i kada je niska koncentracija zagađujućih molekula [17]. Konvencionalne metode koje najčešće uključuju procese termalnog spaljivanja zahtevaju zagrevanje celokupne struje gasa da bi se uništili zagađivači. U

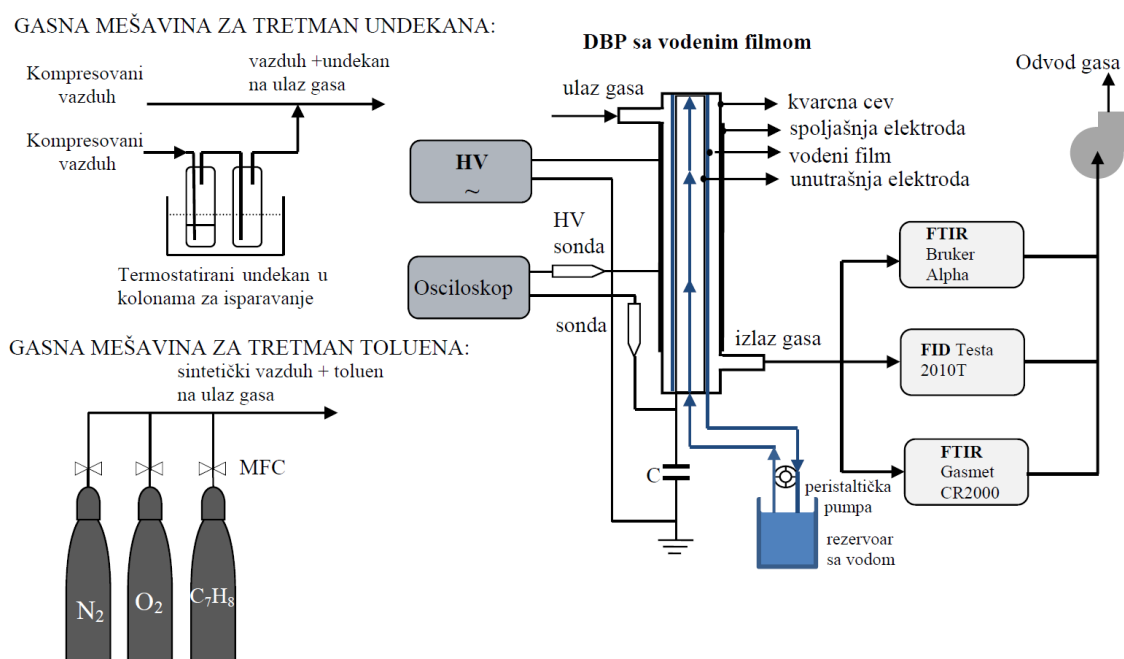
niskotemperaturnoj plazmi većina uložene električne energije primarno odlazi na proizvodnju energetskih elektrona umesto na zagrevanje celokupne gasne struje. Ovi energetski elektroni proizvode ekscitovane vrste, slobodne radikale i jone kao i dodatne elektrone kroz disocijaciju u sudaru sa elektronima, ekscitaciju i jonizaciju molekula tretiranog gasa. Dobijene ekscitovane vrste zatim oksiduju, redukuju i razlažu zagađujuće molekule u različitim procesima kontrole zagađenja [11,154].

Linearne konfiguracije koje uključuju sekciju sa izvorom neravnotežne plazme i sekciju sa skruberom za uklanjanje VOC već su opisane u literaturi [17]. Principijelno, neravnotežna plazma može da konvertuje nerastvorna jedinjenja u rastvorna koja zatim mogu biti uklonjena u sekciji skruberu. Cilj ove studije je da se ispita da li je ovo moguće izvesti u konfiguraciji sa jednim stepenom. To bi omogućilo kompaktniju konfiguraciju za tretman otpadnih gasova, koja se lako reskalira do potrebnih kapaciteta paralelnim vezivanjem više reaktora. Takođe, direktan kontakt između plazme i tečnosti može povećati efikasnost tretmana (npr. usled veće koncentracije OH radikala) i dovesti do prečišćavanja tečne faze usled uticaja ozona i drugih reaktivnih vrsta. Da bi ispitali ovu hipotezu kao model odabrani su nerastvorni ugljovodonici. U ovom istraživanju za tretman isparljivih organskih jedinjenja u DBP sa padajućim vodenim filmom kao modeli izabrani su undekan i toluen. Undekan je tečni alkan sa hemijskom formulom  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ , nerastvoran je u vodi i sastavni je deo dizel goriva i kerozina. Toluen je aromatični ugljovodonik nerastvoran u vodi sa hemijskom formulom  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , ima rasprostranjenu upotrebu u industriji kao sirovina i rastvarač, najčešće se nalazi u benzinu, biljkama, lepkovima i lakovima. Efikasnost uklanjanja undekana i toluena iz gasne struje, u DBP sa vodenim filmom, u odnosu na specifičnu gustinu energije i prisustvo vodenog filma u reaktoru predstavljena je u daljem tekstu.

#### **4.1.1 Eksperiment i metode**

Za ispitivanje degradacije isparljivih organskih jedinjenja u dielektričnom barijernom pražnjenju sa vodenim filmom korišćena je konfiguracija koja je opisana u drugoj glavi ove disertacije, sa razlikom što je unutrašnja elektroda čelična cev bez dielektrika. Korišćeni reaktor sastoji se od dve elektrode i dielektrične barijere. Dielektrik je kvarcna cev unutrašnjeg prečnika 26 mm, dužine 500 mm i debljine 1,7 mm. Unutrašnja elektroda je čelična cev spoljašnjeg prečnika 20 mm i dužine 500 mm.

Spoljašnja elektroda je aluminijumska folija dužine 400 mm omotana oko kvarcne cevi. Kvarcna cev, unutrašnja i spoljašnja elektroda postavljene su koaksijalno. Barijerno pražnjenje generisano je u prostoru  $\sim 3\text{ mm}$  između metalne elektrode i kvarcne cevi. Kada pražnjenje radi sa padajućim vodenim filmom protok vode od  $100\text{ mL/min}$  obezbeđuje peristaltička pumpa. Izvor napajanja i postavka za merenje električnih osobina pražnjenja (napon pražnjenja, jačina struje, određivanje snage pražnjenja primenom Q-U grafika) isti su kao što je opisano u podpoglavlju 2.2.1. Spoljašnja elektroda priključena je na visok napon a unutrašnja elektroda je serijski povezana sa kondenzatorom ( $470\text{ nF}$ ) i uzemljena. Pražnjenje je generisano primenom napona amplitudne vrednosti do  $20\text{ kV}$  i frekvencije  $300\text{ Hz}$ . Slika 4.1 prikazuje postavku eksperimenta za tretman undekana i toluena.



**Slika 4.1** Šematski prikaz postavke eksperimenta za tretman undekana i toluena.

Svi eksperimenti izvedeni su na atmosferskom pritisku i sobnoj temperaturi. Načine uvođenja različitih gasnih mešavina i protok gasa kroz reaktor, kao i instrumente za analizu gasa nakon tretmana u plazmi prikazuje Slika 4.1. U svim eksperimentima protok gasa kontrolisan je pomoću merača brzine protoka gasa (*eng.* mass flow controller- MFC).

Za tretman undekana, mešavina vazduha i undekana dobijena je propuštanjem komprimovanog vazduha kroz tečni undekan koji je radi lakšeg isparavanja zagrejan u parnom kupatilu na temperaturi od 40°C. Da bi se izbegla kondenzacija i pojava tečnog undekana u protoku gasa korišćene su dve Drekselove boce za ispiranje gasa (*eng.* Gas washing bottle, Drechsel), u prvoj boci nalazila se manja količina undekana za isparavanje dok je druga služila za sakupljanje kapljica koje bi se mogle naći u gasu nakon prolaska kroz prvu bocu. Zatim je ova gasna struja, nakon prolaska kroz dva Drekselova suda, radi dobijanja određene koncentracije undekana u vazduhu koji protiče kroz reaktor pomešana sa drugom linijom protoka gasa u kojoj se nalazio samo komprimovani vazduh. Ovakva mešavina dovodi se na ulaz gasa u reaktor i dalje tretira primenom plazme. Efikasnost DBP reaktora sa padajućim vodenim filmom za uklanjanje undekana u vazduhu procenjena je pri protoku gasa od 800 L/h sa početnom koncentracijom undekana od 55 ppm mereno sa FID na izlazu iz reaktora. Kada u pražnjenju cirkuliše voda početna koncentracija undekana je nešto niža i iznosi 40 ppm. Pre eksperimenta proverena je mogućnost apsorpcije undekana vodom koja cirkuliše u reaktoru i pokazano je da nema gubitaka usled apsorpcije.

Gasna mešavina koja sadrži toluen dobijena je mešanjem sintetičkog vazduha (80% azot, 20% kiseonik, Air Liquid) i toluena iz gasne boce (50 ppm Toluena u azotu, Air Liquid). Koncentracija kiseonika uvek je podešavana na 20% a koncentracija toluena u ukupnom protoku gasa regulisana je promenom protoka gasova. Degradacija toluena ispitivana je za dve početne koncentracije, 20 ppm i 40 ppm, toluena u sintetičkom vazduhu. Sva merenja izvedena su kada je reaktor suv, bez prisustva vode, i sa cirkulisanjem destilovane vode (ukupne zapremine 300 ml) u pražnjenju. U eksperimentima sa početnom koncentracijom toluena od 20 ppm ukupan protok gasa je 900 L/h, a u slučaju 40 ppm toluena u sintetičkom vazduhu protok gasa je 300 L/h.

Nakon izlaska iz reaktora, tretirani gas istovremeno prolazi kroz tri instrumenta za analizu gasa. Za analizu sastava gasa i dobijanje apsorpcionih spektara korišćena su



dva FTIR spektrometra (*eng.* Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy). FTIR spektrometar Bruker Alpha (Bruker Optik GmbH, Germany) sa gasnom ćelijom dužine 4,9 m i spektralnom rezolucijom  $1\text{ cm}^{-1}$  korišćen je za kvalitativnu analizu identifikaciju jedinjenja nastalih u gasu koji je tretiran u barijernom pražnjenju. Za kvantitativnu *on-line* analizu i kontinualna merenja korišćen je Gasmeter CR- 2000 (Ansyco, Germany) FTIR spektrometar sa gasnom ćelijom dužine 2 m i osetljivošću ispod 2 ppm, koji je kalibrisan za kvantitativno određivanje koncentracije nekih jedinjenja. Prateći programski paket CALCMET korišćen je za proračune i analizu podataka.

Za merenje početnih koncentracija undekana i toluena i kontinualno praćenje koncentracije ukupnih ugljovodonika u gasu tretiranom u plazmi, korišćen je plameni jonizujući detektor (*eng.* Flame ionizing detector, FID) TESTA 2010T (TESTA GmbH, Germany) sa osetljivošću ispod 0,2 ppm. FID analizator kalibrisan je sa propanom ( $(79.8 \pm 1.6)\text{ ppm C}_3\text{H}_8$ , Air Liquid) pre svakog merenja. Kako gasna hromatografija nije bila dostupna metoda za razdvajanje undekana i toluena od njihovih proizvoda degradacije, konverzija undekana i toluena određena je samostalnim FID analizatorom koristeći izmerenu početnu koncentraciju ukupnih ugljovodonika na izlazu iz reaktora i koncentraciju ukupnih ugljovodonika u funkciji specifične gustine energije kada radi pražnjenje. Konverzija ispitivanih jedinjenja izračunata je kao:

$$\text{konverzija} (\%) = \left( 1 - \frac{C_{\text{izlaz}}}{C_{\text{ulaz}}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

gde je  $C_{\text{ulaz}}$  početna koncentracija undekana ili toluena merena kao koncentracija ukupnih ugljovodonika na izlazu iz reaktora kada nije uključeno pražnjenje,  $C_{\text{izlaz}}$  je koncentracija ukupnih ugljovodonika merena na izlazu iz reaktora kada je uključeno pražnjenje. Studija Hoebena (Hoeben) i saradnika [307] pokazala je da je samostalni FID analizator jednostavan i robustan instrument za određivanje donjeg limita nivoa konverzije ciljanih jedinjenja ugljovodonika, naročito je podesan u situacijama kada GC-MS nije primenljiv ili nije dostupan.

#### 4.1.2 Rezultati i diskusija

U diskusiji o plazma-hemijskoj konverziji treba imati u vidu dva aspekta, efikasnost i selektivnost. Efikasnost predstavlja energiju potrebnu da se izvede određeni broj hemijskih reakcija. Alternativno, koristi se i energetske prinos (*eng.* energy yield-EY) kao što je definisano jednačinom 4.2, i predstavlja masu razloženog jedinjenja po disipiranoj energiji. U ovom kontekstu specifična gustina energije (SED) predstavlja količnik snage disipirane u pražnjenju i zapreminskog protoka gasa kroz pražnjenje.

$$EY = \frac{C_{ulaz} \eta M}{SED} \frac{p}{R_0 T} \quad (4.2)$$

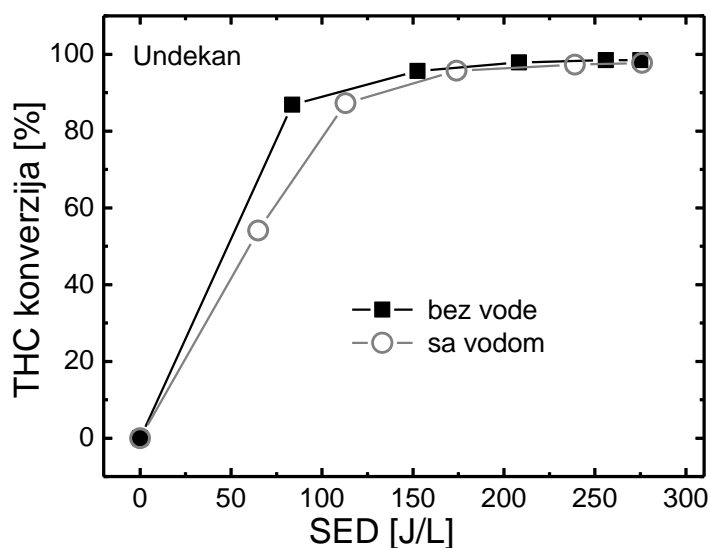
Efikasnost uklanjanja zagađujuće supstance je  $\eta = (C_{ulaz} - C_{izlaz}) / C_{ulaz}$ , gde je  $C_{ulaz}$  početna a  $C_{izlaz}$  krajnja molarna frakcija zagađujućeg molekula molarne mase  $M$ . Član  $(p/R_0T)$  opisuje inverznu molarnu zapreminu  $V_m$  na temperaturi  $T$  i pritisku  $p$  sa univerzalnom gasnom konstantom  $R_0$  (pretpostavljajući idealan gas).

Energija od 10- 30 eV je neophodna za proizvodnju OH radikala u vlažnom vazduhu, što razgradnju razređenih zagađivača čini energetske zahtevnom. Ukupna potrošnja energije može biti niska za niže koncentracije molekula zagađivača, što znači da su procesi zasnovani na primeni neravnotežne plazme isplativi pri nižim nivoima kontaminacije. Za isparljiva organska jedinjenja ovaj nivo je oko 100 mg/m<sup>3</sup><sub>N</sub> (N se odnosi na standardne uslove za p i T) [17,308].

Selektivnost se definiše kao deo željenog proizvoda plazma-hemijske konverzije prema ukupnoj količini proizvoda procesa konverzije. Hemijske osobine i frakcija željenog proizvoda i nepoželjnih nusproizvoda karakteriše se i masenim balansom (npr. balans ugljenika u slučaju konverzije ugljovodonika). Neophodna je visoka selektivnost procesa konverzije da bi se postigao prihvatljiv učinak u pogledu energetske efikasnosti i nusproizvoda [309]. Visoka reaktivnost radikala obično rezultuje slabom selektivnošću, jer se istovremeno odvijaju konkurentne reakcije u kojima se formiraju neželjeni nusproizvodi. Važna reakcija u kojoj se troše radikali kiseonika je generisanje ozona, pored reakcija sa zagađujućim molekulima. Za neka jedinjenja (npr. NO<sub>x</sub>) ozon je efikasno oksidaciono sredstvo, ali u drugim slučajevima predstavlja dodatni

zagađujući nusproizvod. Analiza efikasnosti i selektivnosti procesa degradacije u DBP sa vodenim filmom biće data na primeru undekana.

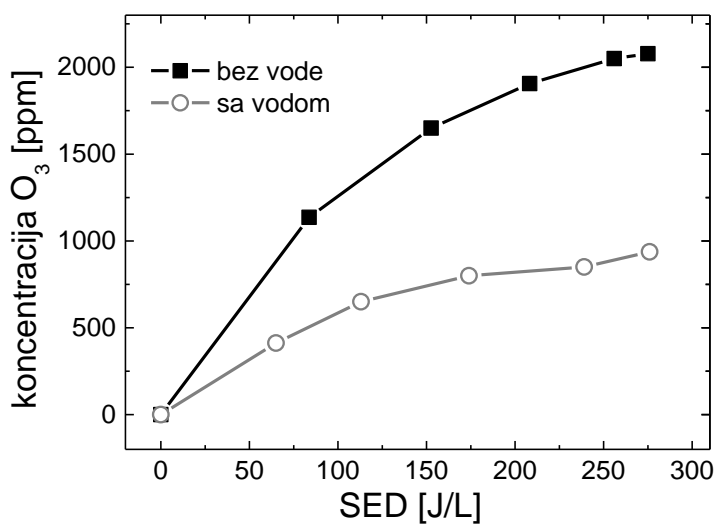
Konverziju ukupnih ugljovodonika (*eng.* total hydrocarbons- THC) pri tretmanu undekana određenu na osnovu rezultata merenja sa FID kao funkciju SED prikazuje Slika 4.2. Konverzija je ispitana bez vode i sa vodenim filmom u pražnjenju. Iako je procedura dobijanja mešavine vazduha i undekana bila ista u svim eksperimentima postoji varijacija početne koncentracije undekana. Kada pražnjenje radi sa vodenim filmom početna koncentracija je 40 ppm, a u eksperimentima bez vode 56 ppm. U pražnjenju bez vode, konverzija undekana i svih mogućih nusproizvoda dostiže 87 % pri SED od 83 J/L (EY oko 13,5 g/kWh pretpostavljajući da je undekan glavno organsko jedinjenje). Isti nivo konverzije primenom pražnjenja sa vodom dostignut je pri SED od 112 J/L što odgovara EY od oko 7 g/kWh. U oba slučaja dostignut je maksimalni nivo konverzije od 98 %, i pri tom je dobijen energetske prinos od 6 g/kWh i 3,3 g/kWh u pražnjenju bez vode i sa vodom, respektivno.



**Slika 4.2** Konverzija ukupnih ugljovodonika (THC) u DBP sa vodenim filmom u funkciji od SED [202].

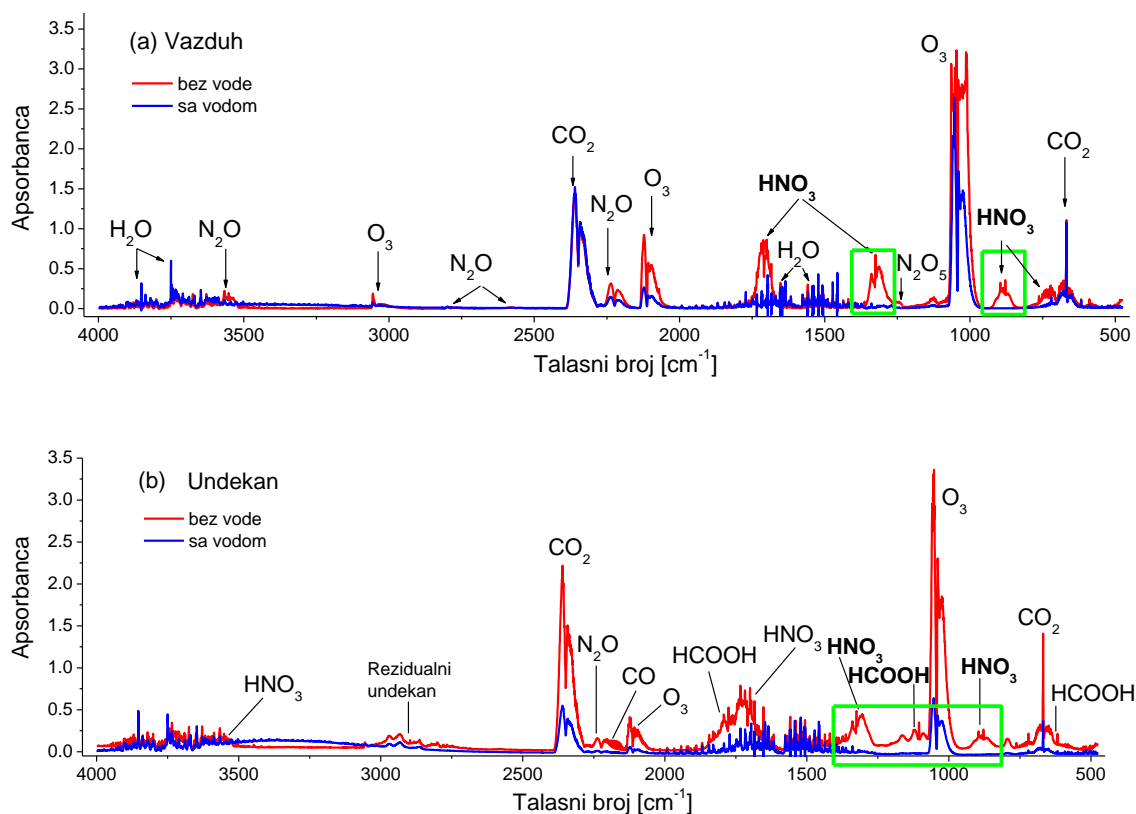
Smanjenje efikasnosti u prisustvu vode povezano je sa promenom parametara plazme. FTIR merenjima dobijena je koncentracija ozona oko 1200 ppm pri SED od 100 J/L bez

vodenog filma, ali samo 600 ppm pri istoj vrednosti SED kada pražnjenje radi sa vodom, Slika 4.3. Ozon može da dovede do oksidacije undekana i da se rastvori u vodi, ali se istovremeno može koristiti i kao mera hemijske aktivnosti plazme. Evidentno je da kada su mikropražnjenja u kontaktu sa vodom formira se manje atomskog kiseonika i drugih radikala.



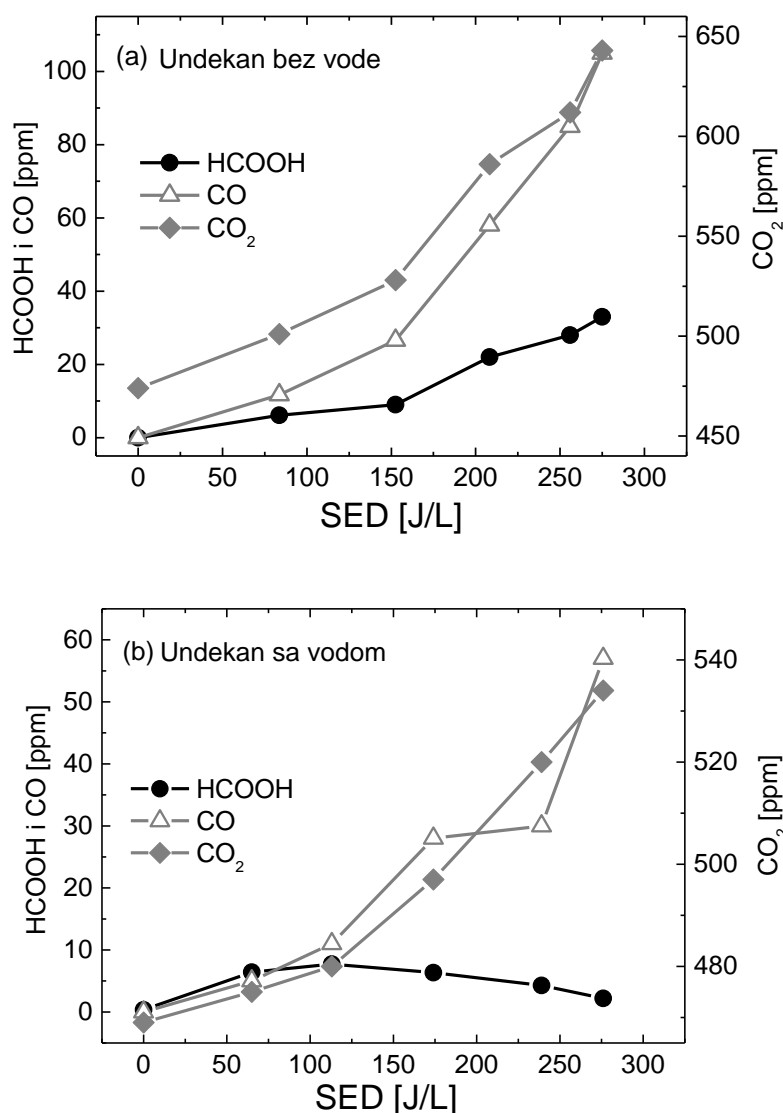
**Slika 4.3** Proizvodnja ozona u gasnoj fazi u DBP sa vodenim filmom [202].

Iako prisustvo vode ima štetan uticaj na energetska efikasnost konverzije undekana, analiza apsorpcionih spektara dobijena FTIR spektroskopijom pokazala je da prisustvo vode poboljšava i unapređuje proces prečišćavanja gasa. Slika 4.4 predstavlja odabrane FTIR spektre vazduha tretiranog u plazmi (a) i mešavinu undekana i vazduha tretiranu u plazmi (b). Nusproizvodi generisani u nezagađenom ambijentalnom vazduhu uključuju ozon O<sub>3</sub>, azotnu kiselinu HNO<sub>3</sub> i azotsuboksid N<sub>2</sub>O, Slika 4.4 (a). Slični rezultati dobijeni su i u drugim studijama, npr. indirektan tretman tečnosti pomoću površinskog DBP [171]. Na apsorpcionom spektru undekana tretiranog u plazmi uočavaju se CO<sub>2</sub>, CO i mravlja kiselina HCOOH kao glavni proizvodi degradacije undekana. Apsorpcione trake obeležene kao rezidualni undekan, Slika 4.4 (b), odnose se na neoksidovani undekan i alkane sa nižim brojem ugljenikovih atoma (npr. dekan, nonan, oktan). Alkani sa nižim brojem ugljenikovih atoma imaju skoro isti FTIR spektar kao undekan, stoga nije bilo moguće razlikovati ova jedinjenja.



**Slika 4.4** FTIR spektri gasa tretiranog u DBP sa padajućim vodenim filmom (pri radu bez vode i sa vodom) kada je gas (a) vazduh i (b) undekan razređen u vazduhu. Uokvirene oblasti (zelena linija) označavaju najznačajnije promene [202]

Poređenjem dva spektra koje prikazuje Slika 4.4 (a) uočava se da su nusproizvodi značajno smanjeni kada DBP radi sa vodenim filmom. Naročito je niži signal za  $\text{HNO}_3$ . Azotna kiselina rastvorljiva je u vodi i može biti efikasno isprana iz gasne faze. Isti rezultati dobijeni su u FTIR spektrima undekana razređenog u vazduhu, Slika 4.4 (b). Dalje, smanjena je proizvodnja mravlje kiseline koja se formira usled oksidacije undekana (videti uokvirenu oblast na slici). Slika 4.5 prikazuje izmerene vrednosti glavnih proizvoda degradacije undekana u zavisnosti od specifične gustine energije, kada pražnjenje radi bez vode i sa vodenim filmom. Kada pražnjenje radi bez vode, koncentracija mravlje kiseline raste sa SED. Pri SED od 250 J/L, izmereno je oko 28 ppm  $\text{HCOOH}$ . Pod ovim uslovima generiše se oko 85 ppm  $\text{CO}$  i 140 ppm  $\text{CO}_2$  dok je konvertovano 37 ppm ukupnih ugljovodonika.



**Slika 4.5** Koncentracije proizvoda degradacije undekana u DBP reaktoru (a) bez vode i (b) sa vodom.

Ovo rezultuje selektivnošću  $S_{CO_2}$  za formiranje  $CO_2$  od oko 55% i balansom ugljenika (*eng.* carbon balance- CB) od 62% (videti jednačine 4.3 i 4.4), tj. oko 38% početnog ugljenika nije sadržano u CB. Jedan od mogućih razloga može biti depozicija slojeva ugljenika u reaktoru, ili prijanjanje undekana ili drugih jedinjenja na zidove reaktora, creva za gas itd. Treba napomenuti da merenje THC koncentracije na izlazu gasa iz reaktora takođe uključuje alkane sa nižim brojem atoma ugljenika, koji mogu biti generisani usled razgradnje undekana. Usled toga, navedene vrednosti za

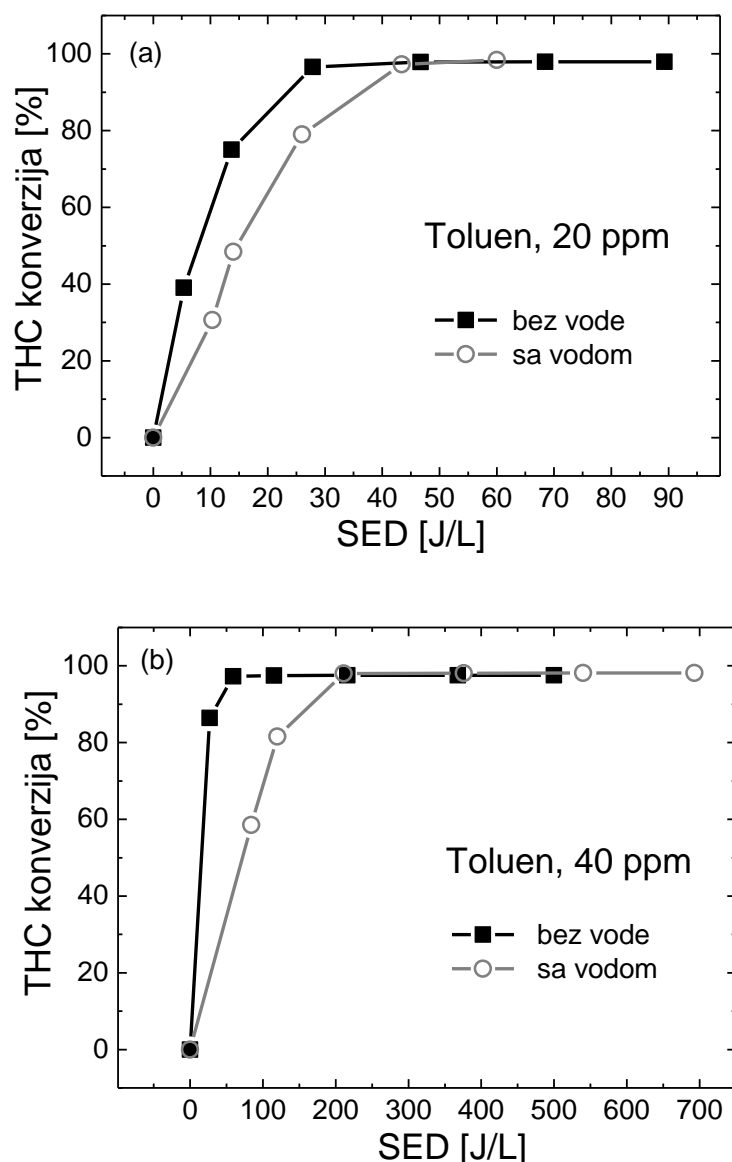
selektivnost i CB mogu se smatrati samo kao gornje i donje granične vrednosti, respektivno.

$$S_{CO(2)} = \frac{[CO_{(2)}]}{[CO_2] + [CO] + [HCOOH]} \times 100 \quad (4.3)$$

$$CB = \frac{[CO_2] + [CO] + [HCOOH]}{11([C_{11}H_{24}]_{ulaz} - [C_{11}H_{24}])} \times 100 \quad (4.4)$$

Kada pražnjenje radi sa vodenim filmom, koncentracija HCOOH u gasnoj fazi nikad ne prelazi vrednost od 8 ppm. Aldehidi i organske kiseline mogu se smatrati međuproizvodima oksidacije undekana. Pošto su rastvorni u vodi, bivaju uklonjeni iz gasne faze pre nego što dođe do potpune oksidacije. Pri SED od 250 J/L detektovano je 30 ppm CO, 51 ppm CO<sub>2</sub> i 4 ppm HCOOH. Posledično, selektivnost  $S_x$  prema CO i CO<sub>2</sub> poboljšana je na 60 % i CB je promenjeno na 24 %. Velika razlike u vrednosti CB posledica je uklanjanja rastvorljive mravlje kiseline i međuproizvoda rastvaranjem u vodi. Koncentracije CO i CO<sub>2</sub> značajno su niže za skoro istu količinu uklonjenog undekana (oko 30 ppm) kao u slučaju rada pražnjenja bez vode. Moguće objašnjenje za ovo je da su međuproizvodi rastvoreni u vodi pre nego što dođe do totalne oksidacije ovih jedinjenja. Na kraju, zagađujući molekuli uklonjeni su iz gasne faze ali nisu u potpunosti razgrađeni. Deo nusproizvoda zagađuje vodu i primena skrubera sa plazmom biće isplativa u industrijskim procesima gde već postoji zagađena voda.

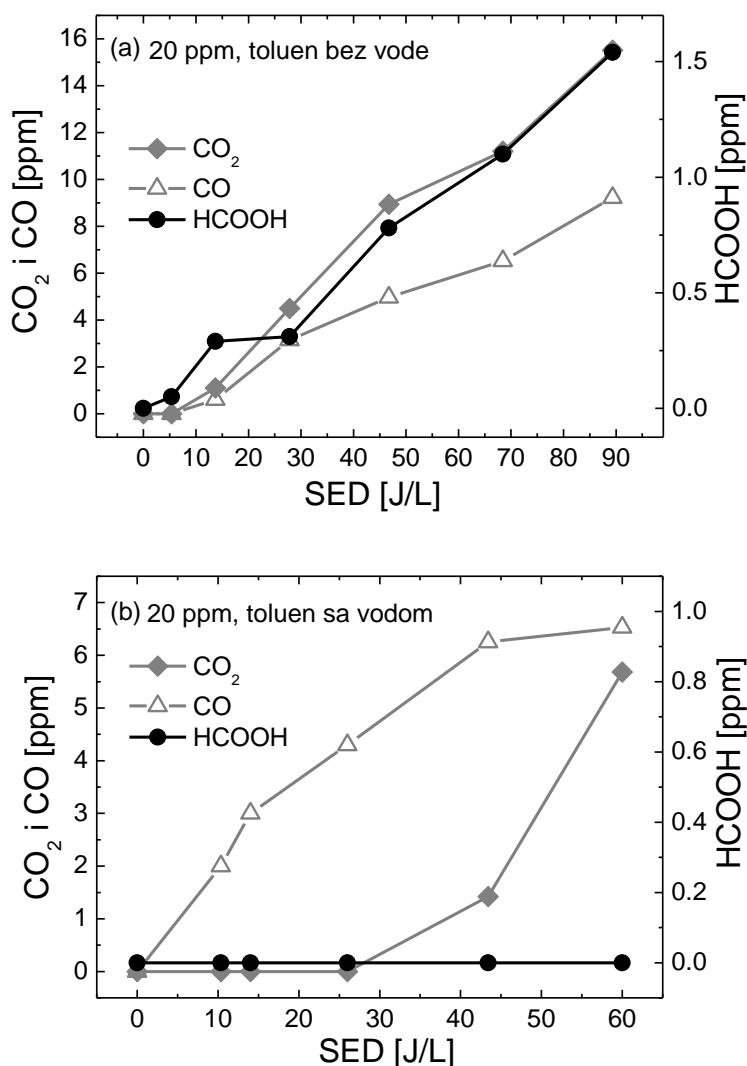
Konverzija toluena u dielektričnom barijernom pražnjenju sa padajućim vodenim filmom ispitivana je pri dve početne koncentracije 20 ppm i 40 ppm toluena u sintetičkom vazduhu. U eksperimentu sa 20 ppm toluena ukupan protok gasa bio je 900 L/h (360 L/h N<sub>2</sub>+180 L/h O<sub>2</sub>+360 L/h toluen), dok je za 40 ppm toluena u sintetičkom vazduhu ukupan protok gasa bio 300 L/h (60 L/h O<sub>2</sub>+240 L/h toluen). Pre merenja i plazma tretmana reaktor je ispiran pola sat sa određenom mešavinom vazduh/ toluen. Koncentracija ukupnih ugljovodonika u sintetičkom vazduhu, pre uvođenja toluena, merena na izlazu iz reaktora bila je 0,5 ppm. Slika 4.6 prikazuje efikasnost konverzije toluena u DBP reaktoru bez vode i sa vodom kada su početne koncentracije toluena 20 ppm i 40 ppm.



**Slika 4.6** Konverzija ukupnih ugljovodonika (THC) u DBP sa vodenim filmom u funkciji od SED kada se tretira toluen početne koncentracije (a) 20 ppm i (b) 40 ppm.

Nivo konverzije početne koncentracije 20 ppm toluena je 97 % za tretman u DBP reaktoru bez vode pri specifičnoj gustini energije od 28 J/L, dok je za isti nivo konverzije od 97 % kada reaktor radi sa vodenim filmom potrebno 43 J/L. Koncentracije glavnih proizvoda degradacije 20 ppm toluena prikazuje Slika 4.7. Koncentracije formiranih gasnih proizvoda određene su za gas tretiran u suvom reaktoru i u reaktoru sa vodenim filmom. Glavni proizvodi oksidacije toluena su  $\text{CO}_2$ , CO i mravlja kiselina. U pražnjenju sa vodom nije detektovano formiranje mravlje kiseline.

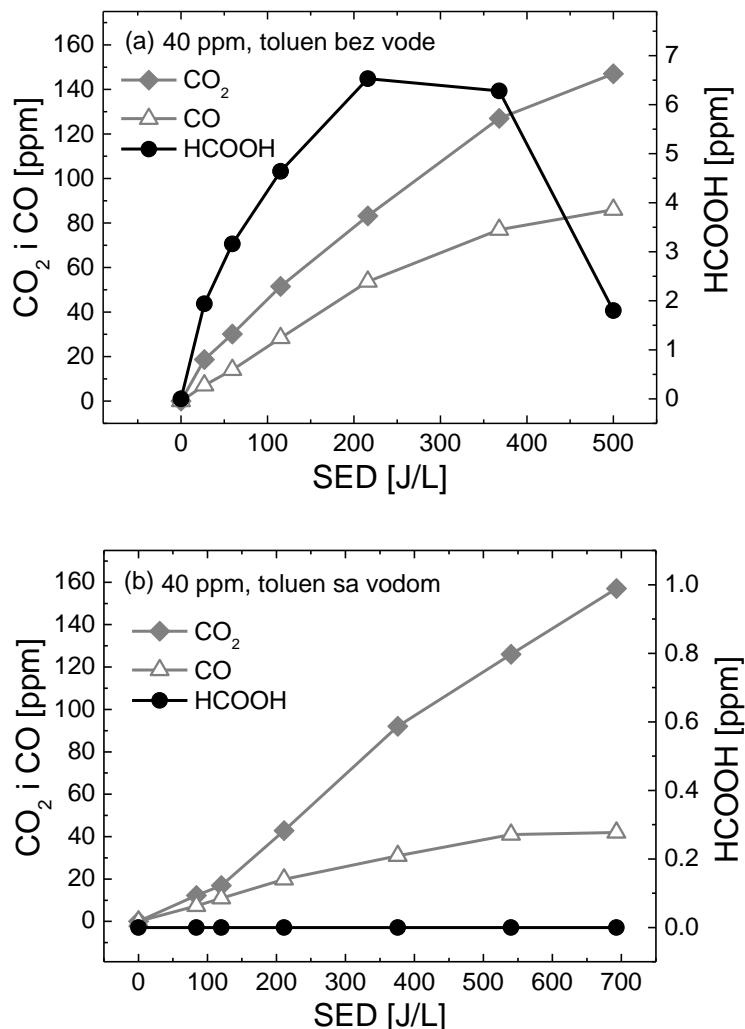




**Slika 4.7** Koncentracije proizvoda degradacije 20 ppm toluena u DBP reaktoru (a) bez vode i (b) sa vodom.

U eksperimentu sa višom početnom koncentracijom toluena od 40 ppm, za isti nivo konverzije od 97 % potrebna je specifična gustina energije od 59 J/L, a u pražnjenju sa vodom SED raste na 210 J/L, Slika 4.6 (b). Ovo ukazuje da potrošnja energije za degradaciju toluena značajno raste sa porastom početne koncentracije. Slika 4.8 (a) i (b) prikazuje koncentracije glavnih proizvoda degradacije 40 ppm toluena u zavisnosti od SED u DBP reaktoru bez vode i sa vodenim filmom. Kao i u prethodnom slučaju, glavni proizvodi degradacije 40 ppm toluena su mravlja kiselina, CO<sub>2</sub> i CO.

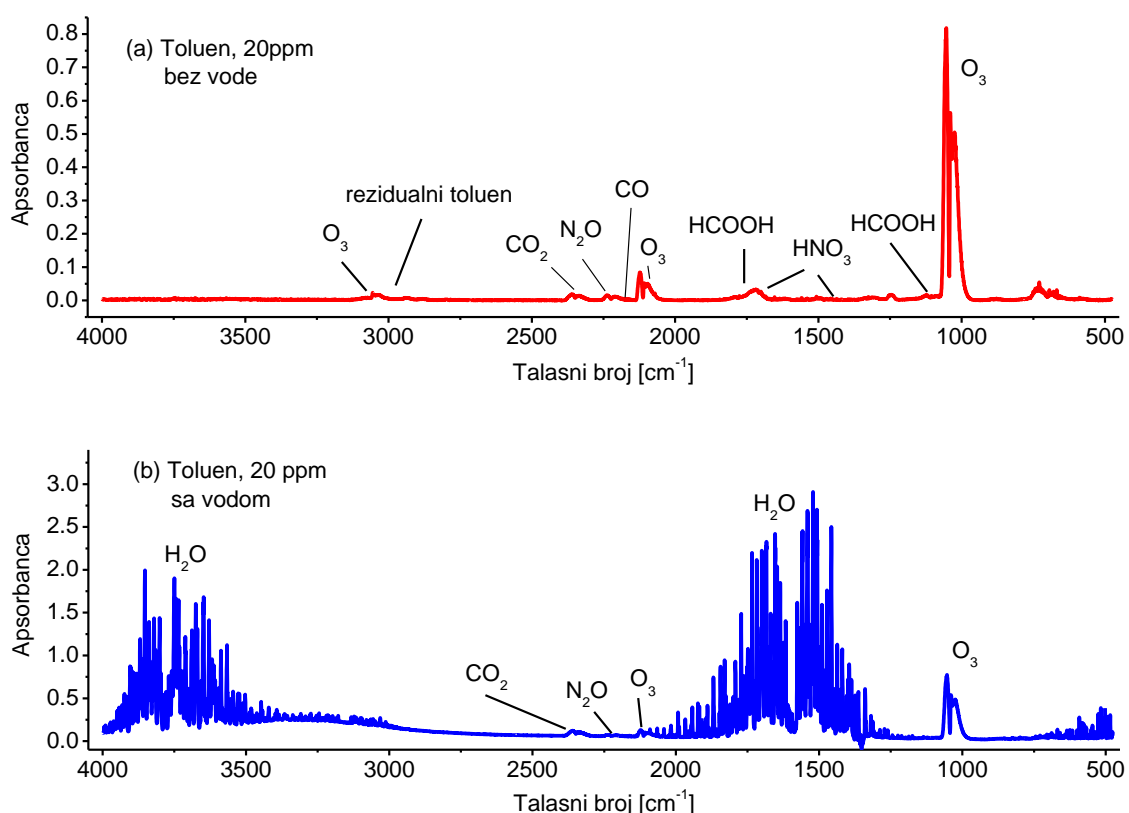
Takođe, pri degradaciji 40 ppm toluena u pražnjenju sa vodenim filmom nije detektovana mravlja kiselina.



**Slika 4.8** Koncentracije proizvoda degradacije 40 ppm toluena u DBP reaktoru (a) bez vode i (b) sa vodom.

Slika 4.9 daje primer FTIR spektara dobijenih snimanjem apsorpcionog spektra mešavine sintetičkog vazduha i 20 ppm toluena (početna koncentracija) nakon tretmana u dielektričnom barijernom pražnjenju bez vodenog filma (a) i sa vodenim filmom (b). Degradacija toluena u plazmi vodi do formiranja gasnih proizvoda kao što su CO<sub>2</sub>, CO i HCOOH, u pražnjenju koje radi bez vode. Pored ovih vrsta, formiraju se i HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O i O<sub>3</sub>. Traka CO se ne izdvaja jasno jer se preklapa sa bliskim trakama N<sub>2</sub>O i O<sub>3</sub> i koncentracija CO je relativno niska. Karakteristične trake toluena pozicionirane na oko

3000  $\text{cm}^{-1}$  i 700  $\text{cm}^{-1}$  preklapaju se sa trakom ozona i  $\text{CO}_2$  trakom, respektivno. Na apsorpcionom spektru (nije prikazano) snimljenom za 20 ppm toluena u vazduhu, bez primene plazme, karakterističan je prilično nizak odnos signala prema šumu i intenzitet toluenovih traka je veoma nizak u poređenju sa intenzitetom drugih vrsta proizvedenih u pražnjenju (Slika 4.9 (a)), što otežava da se uoči jasno izdvojena traka toluena u ukupnom spektru tretiranog gasa. Apсорpcione trake mravlje kiseline i azotne kiseline u FTIR spektru tretiranog gasa u pražnjenju sa vodom nisu detektovane na talasnim brojevima na kojima se ove trake sigurno ne preklapaju sa trakama vode. Kada pražnjenje radi sa vodenim filmom u apsorpcionom spektru su dominantne trake vode što otežava analizu spektara.



**Slika 4.9** FTIR spektri gasa na izlazu iz reaktora, sintetički vazduh sa 20 ppm toluena (a) posle plazma tretmana u pražnjenju bez vode, (b) posle plazma tretmana u pražnjenju sa vodenim filmom.

Zaključuje se da prisustvo vodenog filma u pražnjenju snižava efikasnost konverzije toluena u pogledu potrošnje energije, ali sa druge strane omogućava efikasno uklanjanje mravlje i azotne kiseline spiranjem vodenim filmom, što se jasno uočava na apsorpcionim spektrima.

Demonstrirana je mogućnost primene dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom u procesima prečišćavanja gasova i tečnosti. Pokazana je degradacija štetnih ugljovodonika sa smanjenom emisijom nusproizvoda. Konverzija nerastvornih jedinjenja u rastvorna, pomoću plazme, je obećavajući korak u razvoju kompaktne skruber tehnologije bazirane na plazmi u kombinaciji sa procedurama za prečišćavanje vode.

Plazma tehnologija je tehnologija zaštite životne sredine. Primena izvora niskotemperaturne neravnotežne plazme na atmosferskom pritisku za tretman gasova i tečnosti pokazala je veliki potencijal za rešavanje nekih ključnih problema u zaštiti životne sredine i rešavanju problema zagađenja. Istraživanje fizičkih osobina filamentarne plazme i mikropražnjenja u gasovima koji sadrže zagađujuća jedinjenja kao i ispitivanje mehanizama interakcije u hibridnim procesima unaprediće potencijal za buduće primene. Naročito je potrebno kvantitativno razumevanje interakcije plazme i katalizatora i plazme i adsorbenta.

## 4.2 Inaktivacija mikroorganizama u vodenom rastvoru

Neravnotežna plazma na atmosferskom pritisku u tečnostima ili u kontaktu sa tečnostima prepoznata je kao nova tehnika za dezinfekciju vode i degradaciju organskih zagađivača u vodi. Iako je upotreba hlora za dezinfekciju rasprostranjena u fabrikama za tretman pijaće vode i tretman otpadnih voda, primena hlora rezultuje generisanjem toksičnih nusproizvoda dezinfekcije, od kojih neki imaju kancerogena svojstva. Pokazalo se da je ozon dobro alternativno dezinfekciono sredstvo koje ima visoku oksidacionu moć [310]. Prva velika primena neravnotežne plazme za tretman vode zabeležena je pre više od sto godina, u fabrici za preradu pijaće vode gde je ozon generisan u dielektričnom barijernom pražnjenju korišćen kao dezinfekciono sredstvo [23].

Danas je poznato da se u neravnotežnoj plazmi u vazduhu pored ozona i UV zračenja proizvodi mnoštvo reaktivnih kiseoničnih (ROS) i reaktivnih azotovih (RNS) vrsta kao što su radikali, joni, ekscitovani atomi i molekuli. Većina ovih vrsta klasifikovane su kao jaka oksidaciona sredstva i imaju ključnu ulogu u degradaciji zagađujućih jedinjenja. Pošto većina generisanih vrsta ima kratko vreme života, da bi se maksimalno iskoristile osobine neravnotežnih plazmi u procesima prečišćavanja vode, neophodno je prilagoditi dizajn reaktora tako da se pražnjenje formira direktno u tečnosti ili blizu površine tečnosti. Ovo omogućava interakciju plazme i tečnosti kao i rastvaranje aktivnih vrsta u vodi. Ove aktivne vrste mogu da deaktiviraju, usmrte ili čak u potpunosti dezintegrišu bakterije, viruse i druge mikroorganizme bez značajnih temperaturnih efekata [17]. Ukoliko je tečnost koja sadrži mikroorganizme u direktnom kontaktu sa plazmom, pored pomenutih aktivnih vrsta i UV zračenja treba imati u vidu da naelektrisane čestice mogu imati veoma značajnu ulogu u rupturi spoljašnje membrane ćelija bakterija [75].

Tipični izvori neravnotežne plazme na atmosferskom pritisku razvijeni za biomedicinske primene (biodekontaminaciju, zaceljivanje rana, tretman ćelija kancera, itd.) uglavnom su zasnovani na korona pražnjenju, DBP, klizećem luku i plazmenim mlazevima. Pokazano je da su različite vrste ovih konfiguracija efikasne za mikrobilošku dekontaminaciju čvrstih površina i vodenih rastvora [75,164]. Detaljna

analiza uloga ROS i RNS u redoks biologiji i posledice za biomedicinske primene neravnotežnih plazmi dati su u radu Grejvsa (Graves) [113].

Za inaktivaciju mikroorganizama u tečnostima, u zavisnosti od konfiguracije plazma uređaja, principijelno se razlikuju dve metode izlaganja tečnosti delovanju plazme: direktni plazma tretman i indirektni plazma tretman. Direktni plazma tretman podrazumeva direktan kontakt plazme i tečnosti, najčešće je tečnost deo elektrodne konfiguracije pražnjenja ili je plazma generisana direktno u tečnosti [129,190,311–316]. Ove konfiguracije omogućavaju maksimalno iskorišćenje agenasa generisanih u plazmi u procesima inaktivacije bakterija. U indirektnom plazma tretmanu plazma je blizu površine tečnosti ali tečnost nije deo konfiguracije pražnjenja. U ovom slučaju tečnost je izložena radnom gasu i nekim oblastima pražnjenja što rezultuje interakcijom reaktivnih vrsta generisanih u plazmi i tečnosti [129,141,171,172,317–319]. Ova interakcija uključuje difuziju vrsta generisanih u plazmi u vodu ali i formiranje novih vrsta na granici gas- tečnost i u zapremini tečnosti [129].

Kao rezultat tretmana plazmom generisanom u vazduhu u tečnosti/ vodi dolazi do smanjenja pH vrednosti i formiranja vodonik-peroksida ( $H_2O_2$ ), nitrita ( $NO_2^-$ ), nitrata ( $NO_3^-$ ) i nekih drugih vrsta [129,141,213,311,320,321]. Takođe, pokazano je da plazmom indukovana inaktivacija bakterija u tečnostima usko povezana sa acidifikacijom tečnosti i formiranjem ROS/ RNS, ali primena ovih faktora pojedinačno u odsustvu pražnjenja, tj. inkubacija mikroorganizama u tečnostima različite pH vrednosti ili uz dodavanje  $H_2O_2$  rastvoru, pokazala je značajno nižu efikasnost inaktivacije bakterija u poređenju sa plazma tretmanom [112,141,175,316,318,319].

Nedavno je istaknuto privremeno ponašanje nakon pražnjenja vode tretirane plazmom u smislu dezinfekcije [141,172,322–325]. Plazma tretman indukuje zakišeljavanje i formiranje dugoživećih hemijskih vrsta koje imaju poznata antimikrobna svojstva i čije postojanje i reakcije se nastavljaju nakon isključivanja pražnjenja. Ovakvi ratvori uobičajeno se nazivaju plazmom aktivirana voda (*eng.* plasma-activated water, PAW). Poznata je perzistentna antimikrobna efikasnost PAW u period do sedam dana nakon nastanka [172]. Dugotrajni efekti PAW bez potrošnje energije od velikog su značaja za primene u industriji i zaštiti životne sredine.

U ovom radu testirana je primena dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom za inaktivaciju mikroorganizama u vodenom rastvoru, sa

ciljem ispitivanja efekata dezinfekcije i energetske efikasnosti DBP reaktora u tretmanu suspenzije bakterija ili fiziološkog rastvora (tj. PAW) koji se direktno dodaje suspenziji bakterija.

#### 4.2.1 Eksperiment i metode

Za ispitivanje inaktivacije mikroorganizama primenom plazme korišćeno je dielektrično barijerno pražnjenje sa padajućim vodenim filmom. Konfiguracija korišćenog reaktora identična je reaktoru opisanom u drugoj glavi ove disertacije, Slika 2.1, kao i izvor napajanja i postavka za električna merenja i praćenje parametara pražnjenja. Pomoću peristaltičke pumpe podešen je protok tečnosti na 100 mL/ min. Svi eksperimenti izvedeni su na atmosferskom pritisku i sobnoj temperaturi, protok vazduha kao radnog gasa je podešen na 2 L/min. Amplituda primenjenog napona je 18 kV, frekvencija 300 Hz a filamentarno barijerno pražnjenje generisano je u 4,5 mm širokom međuelektrodnom rastojanju. U svim eksperimentima u plazmi je disipirana električna snaga od 43 W. Za merenje pH vrednosti tretiranog rastvora korišćen je pH metar (WTW GmbH, Germany) i semimikro pH elektroda (SENTEK P13, Sentek Ltd., UK).

Za ispitivanje efikasnosti dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom u procesima mikrobiološke inaktivacije primenjene su dve procedure: *Indirektan tretman bakterija plazmom* odnosi se na tretman tečnosti bez mikroorganizama koja se odmah nakon tretman plazmom dodaje suspenziji mikroorganizama.

*Direktan tretman bakterija plazmom* odnosi se na tretman tečnosti koja sadrži suspendovane mikroorganizme.

Rastvor natrijum-hlorida (NaCl 0,85 %; 8,5 g NaCl na 1000 mL vode) je odabran kao tečnost za testiranje u eksperimentu.

Za testiranje su odabrane dve vrste mikroorganizama *Escherichia coli* NTCC 10538 (*E. coli*) i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (*S. aureus*), koje je obezbedio Institut za higijenu i medicinu životne sredine iz Grajfsvalda (Institute of Hygiene and Environmental Medicine, Ernst Moritz Arndt University, Greifswald, Germany). Kulture *E. coli* i *S. aureus*, koje su inkubirane preko noći, razređene su pomoću rastvora

natrijum-hlorida da bi se dobile koncentracije od  $10^7$ -  $10^9$  jedinica za formiranje kolonija po mililitru ( $\text{cfu} \cdot \text{ml}^{-1}$ , colony forming unites per milliliter).

Za indirektan tretman bakterija plazmom u pražnjenju je tretirano 100 mL rastvora NaCl (0,85 %) bez bakterija. Početna zapremina od 100 mL cirkuliše tokom tretmana u DBP sa padajućim vodenim filmom. Na svakih 10 minuta u okviru 60 minuta ukupnog vremena tretmana uzorkovano je 11 mL tretiranog rastvora. Od toga je 1 mL uzorka korišćen za merenje pH. Preostalih 10 mL uzorka podeljeno je na dva dela i odmah dodato u epruvete u kojima se nalazi suspenzija *E. coli* i *S. aureus*, respektivno. Za svaki tip mikroorganizama 5 mL uzorka podeljeno je na dva dela (2,45 mL svaki) i pipetirano u dve epruvete koje sadrže 50  $\mu\text{L}$  (u svakoj epruveti) suspenzije jedne vrste mikroorganizama. Nakon 15 minuta izlaganja delovanju NaCl rastvora tretiranog u plazmi, odmah je izvršeno serijsko razređenje bakterijske suspenzije. Uzorak od 100  $\mu\text{L}$  od svakog koraka razređenja razmazan je na agaru i inkubiran preko noći na  $37^\circ\text{C}$ , nakon čega su izbrojane kolonije da bi se procenio broj preživelih mikroorganizama. Za svakih deset minuta tretmana izračunata je specifična gustina energije po formuli

$$E_n = \frac{P \cdot t_t}{V_n} + E_{n-1} \quad [J / L] , \text{ gde je } E_n \text{ specifična gustina energije (SED) za } n\text{-ti uzorak, } P$$

je snaga disipirana u pražnjenju. Pošto je početna zapremina tečnosti od 100 mL koja cirkuliše kroz reaktor umanjena za zapreminu uzorka koja se uzima svakih 10 minuta,  $V_n$  je zapremina tečnosti tretirane u pražnjenju pre uzimanja  $n$ -tog uzorka,  $t_t$  je vreme tretmana između uzimanja dva uzorka (u ovom eksperimentu  $t_t = 10$  min za sve uzorke).

Pri direktnom tretmanu bakterija plazmom u pražnjenju je tretirano 100 mL *E. coli* i *S. aureus* suspenzije, respektivno, tokom različitog vremena tretmana (1-15 minuta). Nakon određenog vremena tretmana uzorkovano je 4 mL tretirane suspenzije i odmah je izvršeno serijsko razređenje. Dalja procedura ista je kao kod indirektnog tretmana bakterija. Pri tretmanu suspenzije *E. coli* uzorkovanje je vršeno posle 1, 2, 5, 10 i 15 minuta tretmana plazmom, a u slučaju *S. aureus* uzorci su uzimani posle 1, 2, 3, 5 i 10 minuta plazma tretmana. Specifična gustina energije izračunata je na isti način kao što je opisano za indirektan tretman.

U oba slučaja serijsko razređivanje suspenzije mikroorganizama sprečava dalju antimikrobnu aktivnost reaktivnih vrsta generisanih u tečnosti tokom plazma tretmana.



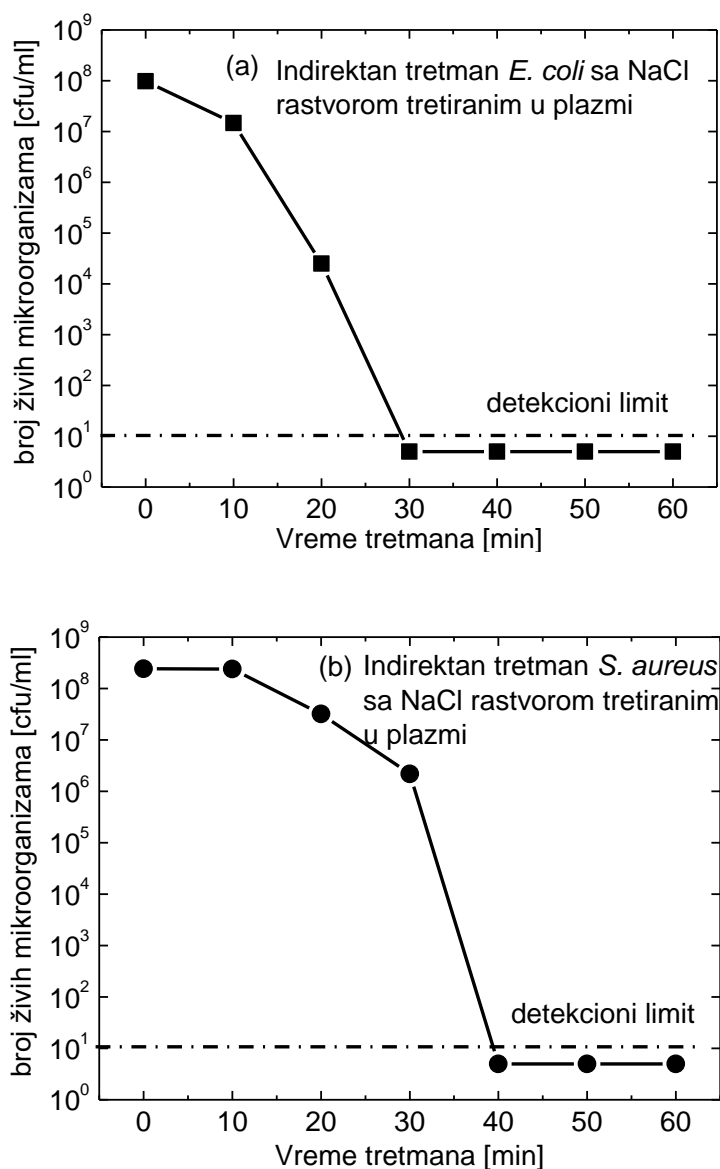
Broj živih mikroorganizama ( $\text{cfu}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) procenjen je metodom brojanja površinskog razmazivanja na ploči (*eng.* surface-spread plate count method) koristeći alikvot serijskog razblaživanja suspenzija mikroorganizama prema Farmakopeji (European Pharmacopoeia). Detekcioni limit ove metode je  $10 \text{ cfu}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Kinetika inaktivacije mikroorganizama prikazana je na semilogaritamskim graficima. Kada broj mikroorganizama padne ispod detekcionog limita, tj. nisu pronađeni živi mikroorganizmi, radi jasnoće prikaza ove vrednosti su na graficima podešene na  $5 \text{ cfu}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Rezultati i diskusija

Električne karakteristike pražnjenja u vazduhu kao i emisioni i apsorpcioni spektar ne razlikuju se od već prikazanih rezultata u glavi 2 i poglavlju 4.1 te ovde neće biti ponovo razmatrani.

Uticaj plazma tretiranog NaCl rastvora na inaktivaciju *E. coli* i *S. aureus* prikazuje Slika 4.10. Rezultati pokazuju da je inaktivacija *E. coli* efikasnija u odnosu na inaktivaciju *S. aureus*. Potpuna inaktivacija *E. coli* postignuta je NaCl rastvornim tretiranim u plazmi 30 minuta. Ovo odgovara smanjenju od 8 log redova veličine *E. coli* sa specifičnom gustinom energije od oko 880 kJ/L. *S. aureus* je uopšteno otpornija na spoljašnje uticaje u odnosu na *E. coli*. Potpuna inaktivacija *S. aureus* postignuta je sa NaCl rastvorom tretiranim u plazmi 40 minuta. U slučaju *S. aureus* redukcija od 8 log redova veličine dobijena je pri specifičnoj gustini energije od 1260 J/L.

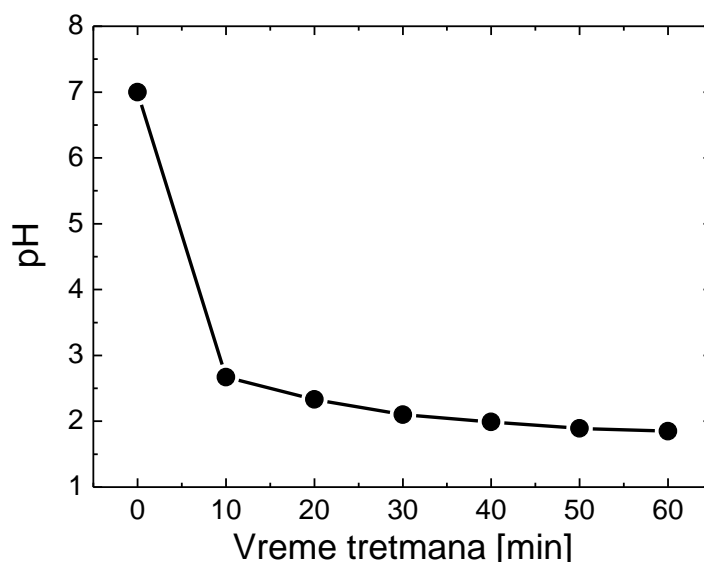
Slika 4.11 prikazuje promenu pH vrednosti tretiranog NaCl rastvora tokom plazma tretmana. Prvih deset minuta tretmana u pražnjenju rezultuje strmim padom pH vrednosti sa 7 na manje od 3, ovo je praćeno daljim slabim padom i pH vrednošću nižom od 2 posle 60 minuta plazma tretmana. Poznato je da su u slučaju dezinfekcije vode plazma tretmanom, antimikrobni efekti plazme bar delimično povezani sa padom pH vrednosti, tj. zakišeljavanjem tečnosti. Voda tretirana plazmom koja je generisana u vazduhu postaje kisela i sadrži aktivne vrste kao što su nitrati, nitriti i vodonik-peroksid.



**Slika 4.10** Uticaj NaCl rastvora tretiranog u plazmi na inaktivaciju (a) *E. coli* i (b) *S. aureus* [326].

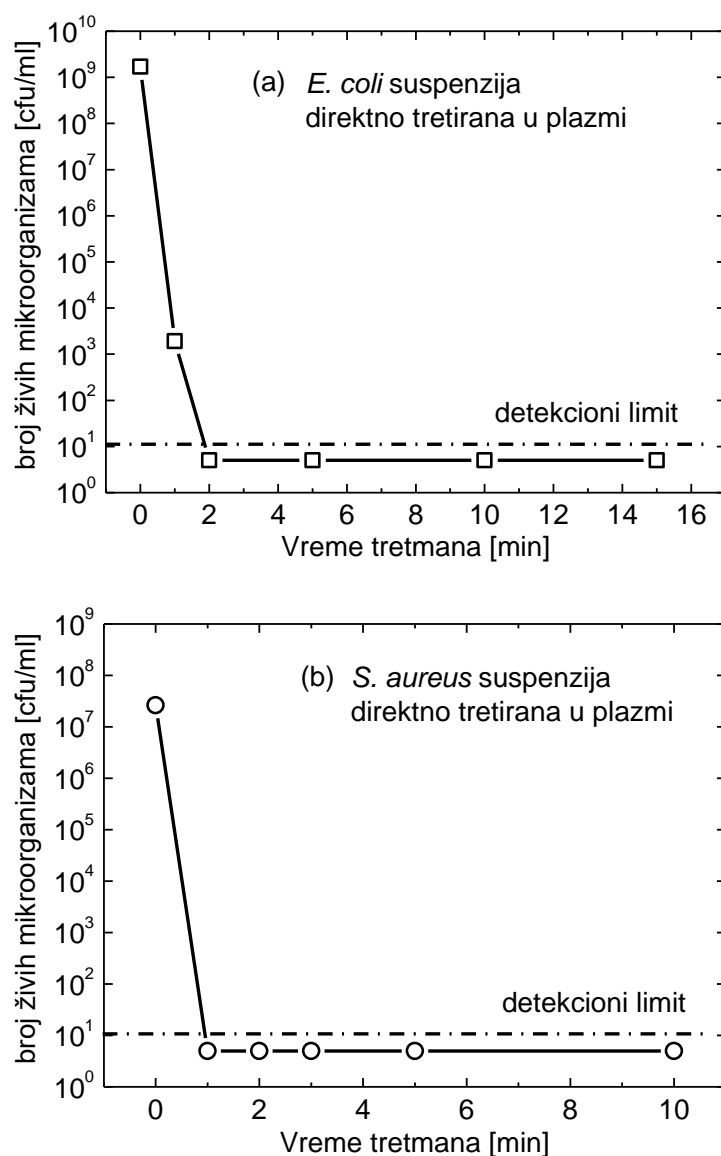
U plazmi u vazduhu reaktivne azotove i kiseonične vrste generisane su u gasnoj fazi i rastvaraju se pri interakciji plazme i tečnosti. Rastvaranje ovih reaktivnih vrsta vodi do zakišeljavanja tečnosti koja je izložena plazmi. Ovo je potvrđeno i u slučaju dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom [215] i detaljno analizirano u drugoj glavi ove disertacije. U podpoglavlju 4.1.2 analizirani su

apsorpcioni spektri vazduha tretiranog u DBP sa vodom i bez vode i potvrđeno je da vrste generisane u gasnoj fazi difunduju i interaguju sa vodom, što dalje vodi do hemijskih reakcija u vodi i proizvodnje novih vrsta.



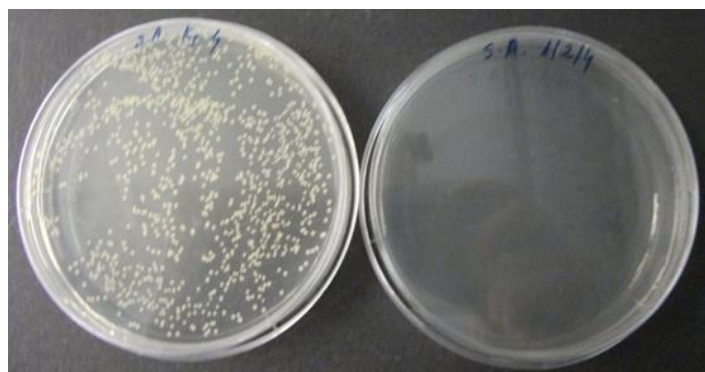
**Slika 4.11** Promena pH vrednosti NaCl rastvora u zavisnosti od vremena tretmana plazmom u DBP sa padajućim vodenim filmom [326].

Slika 4.12 prikazuje kinetiku inaktivacije *E. coli* i *S. aureus* u suspenziji direktno izloženoj plazmi u zavisnosti od vremena plazma tretmana. Posle jednog minuta tretmana u plazmi izmereno je smanjenje preživljavanja *E. coli* od 6 log redova veličine. Potpuna inaktivacija *E. coli* postignuta je posle 2 minuta plazma tretmana. U ovom eksperimentu potpuna inaktivacija *E. coli* odgovara smanjenju broja živih mikroorganizama od 9 log redova veličine koje je postignuto sa specifičnom gustinom energije od  $\sim 52$  kJ/L. Početna koncentracija *E. coli* je nešto viša od početne koncentracije *S. aureus*. Potpuna inaktivacija *S. aureus* postignuta je posle 1 minuta tretmana u pražnjenju što odgovara smanjenju od 7 log redova veličine sa specifičnom gustinom energije od  $\sim 25$  kJ/L.



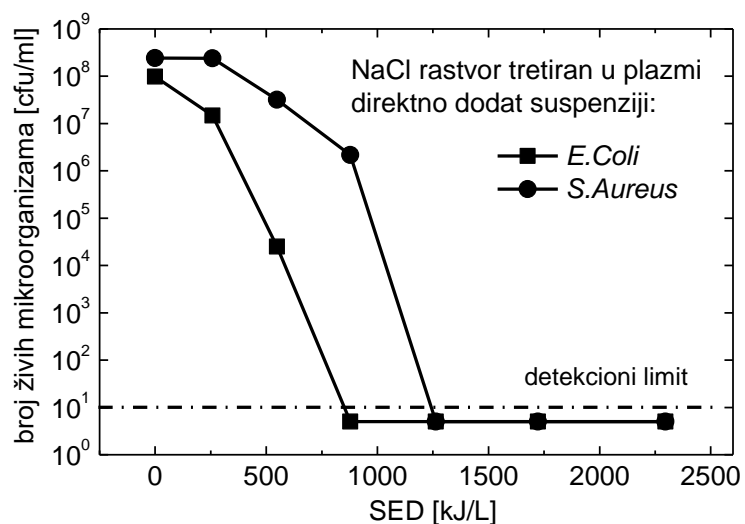
**Slika 4.12** Koncentracije (a) *E. coli* i (b) *S. aureus* u suspenzijama tretiranim u plazmi u zavisnosti od vremena tretmana [326].

Slika 4.13 daje primer fotografije na kojoj je upoređen razmaz uzorka na agaru nakon inkubacije preko noći u slučaju kontrolnog uzorka *S. aureus* i uzorka *S. aureus* direktno tretiranog u plazmi 1 minut, za iste korake rezredenja uzorka.



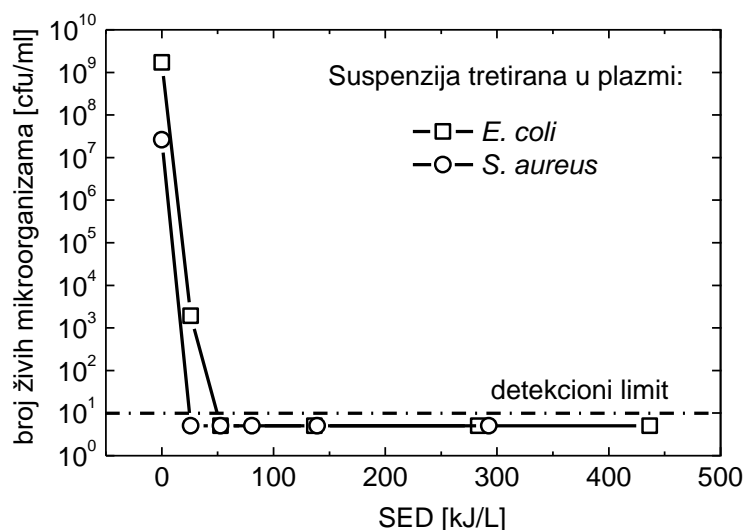
**Slika 4.13** Fotografija kontrolnog uzorka *S. aureus* (levo) i uzorka posle 1 min direktnog tretmana u plazmi (desno), za isti korak razređenja.

Uzimajući u obzir da je početna koncentracija *E. coli* viša od početne koncentracije *S. aureus* za skoro dva reda veličine, zaključuje se da je pod ispitanim eksperimentalnim uslovima potrebno približno 1 minut direktnog tretmana za smanjanje broja živih mikroorganizama *S. aureus* ili *E. coli* za sedam redova veličine, što odgovara specifičnoj gustini energije od 25 kJ/L.



**Slika 4.14** Inaktivacija *E. coli* i *S. aureus* u indirektnom plazma tretmanu u zavisnosti od SED [326].

Slika 4.14 i Slika 4.15 prikazuju inaktivaciju *E. coli* i *S. aureus* u indirektnom i direktnom plazma tretmanu kao funkciju specifične gustine energije, respektivno.



**Slika 4.15** Inaktivacija *E. coli* i *S. aureus* u direktnom plazma tretmanu u zavisnosti od SED [326].

U pogledu energetske efiksnosti reaktor na bazi dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom pokazuje visoku efikasnost u antimikrobnoj aktivnosti u poređenju sa nekim od rezultata u literaturi gde je tečnost koja sadrži mikroorganizme u direktnom kontaktu sa plazmom [327]. Potrebno je oko 40 minuta tretmana da bi se postiglo smanjenje koncentracije *E. coli* za pet redova veličine, što odgovara energiji od 120 J/mL prema podacima u [327]. Iako je potrošnja energije u indirektnom tretmanu u ovom radu znatno viša od energije utrošene za isti nivo inaktivacije u direktnom tretmanu, biološki efekti plazmom aktivirane vode i antibakterijska efikasnost u period do sedam dana nakon plazma tretmana [172] čine indirektan tretman značajnim u procesima bio-dekontaminacije (antimikrobni tretman različitih površina, medicinskih instrumenata i opreme, različitih prehrambenih proizvoda, itd.) primenom plazme.

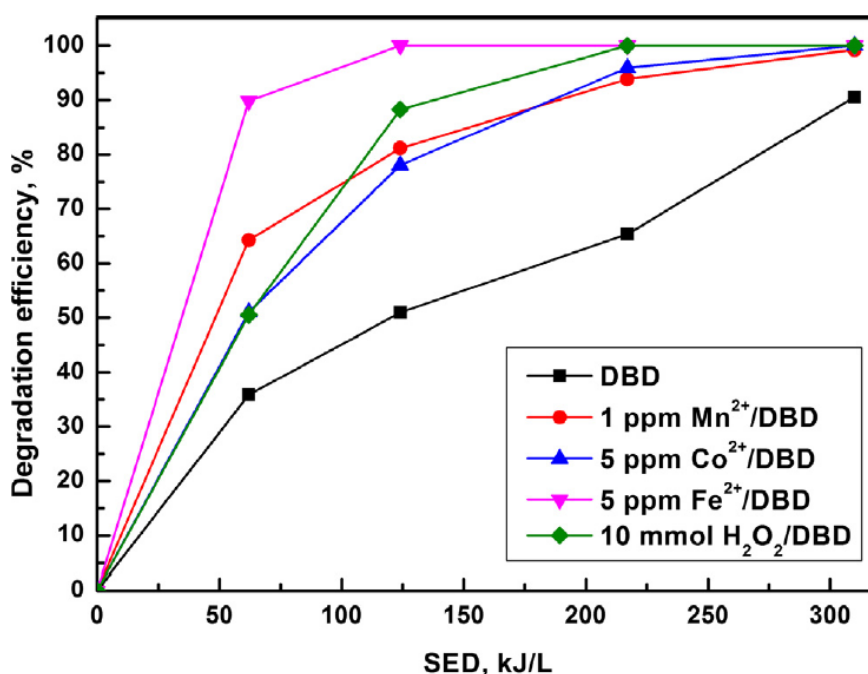
### 4.3 Degradacija štetnih supstanci u vodenim rastvorima

Primena niskotemperaturne neravnotežne plazme na atmosferskom pritisku za prečišćavanje otpadnih i pijaćih voda je multidisciplinarna oblast koja zahteva ekspertsku znanja kako iz oblasti fizike plazme tako i iz hemije plazme i hemijskih procesa u tretiranoj tečnosti. Za razumevanje procesa degradacije zagađujućih jedinjenja neophodna je napredna dijagnostika i analiza tečne faze tretirane u plazmi. Pored toga, važno je utvrditi i toksičnost nusproizvoda pri degradaciji određenog jedinjenja radi procene efikasnosti i pogodnosti procesa za primenu u realnim uslovima, što zahteva mikrobiološka ispitivanja tretirane vode.

Primena dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom u velikoj meri je usmerena na tretman vode koja sadrži određena štetna jedinjenja. Tokom poslednjih petnaest godina u saradnji sa kolegama sa Hemijskog fakulteta u Beogradu urađena su brojna istraživanja vezana za primenu DBP za tretman otpadnih voda, koja su se nastavila i tokom izrade ove disertacije. Detaljna analiza primene plazme za unapređene oksidacione procese, utvrđivanje mehanizama razgradnje zagađujućih molekula i biološka ispitivanja toksičnosti nusproizvoda degradacije različitih zagađivača prevazilaze temu i cilj istraživanja ove disertacije. Stoga će ovde biti dat kratak pregled najvažnijih rezultata koji su dobijeni tokom rada na doktorskoj disertaciji a koji se odnose na degradaciju štetnih supstanci u vodenim rastvorima primenom plazme. Naime, ispitana je degradacija mezotriona, ibuprofena i nikotina u dielektričnom barijernom pražnjenju sa padajućim vodenim filmom. U svim eksperimentima korišćene su konfiguracije DBP i izvori napajanja koji su već detaljno opisani u okviru glave 2 i poglavlja 4.1 ovog rada, pa ovde neće biti ponovo razmatrani.

### 4.3.1 Uticaj različitih katalizatora na degradaciju mezotriona u DBP sa padajućim vodenim filmom

U ovom istraživanju ispitan je uticaj različitih homogenih katalizatora i njihove doze na degradaciju herbicida mezotriona u DBP reaktoru sa padajućim vodenim filmom. Ispitana su četiri katalitička sistema  $\text{Mn}^{2+}/\text{DBP}$ ,  $\text{Co}^{2+}/\text{DBP}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{DBP}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBP}$ . Da bi se našli optimalni uslovi za degradaciju u svakom sistemu su testirane različite koncentracije katalizatora i specifične gustine energije (SED) pražnjenja. Efikasnost degradacije mezotriona određena je primenom tečne hromatografije (HPLC-DAD) a efikasnost mineralizacije preko TOC (eng. total organic carbon) vrednosti. Slika 4.16 prikazuje efikasnost degradacije u DBP reaktoru sa padajućim vodenim filmom sa optimalnim koncentracijama katalizatora za različite sisteme: 1 ppm  $\text{Mn}^{2+}$  za  $\text{Mn}^{2+}/\text{DBP}$ , 5 ppm  $\text{Fe}^{2+}$  za  $\text{Fe}^{2+}/\text{DBP}$ , 5 ppm  $\text{Co}^{2+}$  za  $\text{Co}^{2+}/\text{DBP}$  i 10 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  za  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBP}$  sistem. Pri najvišoj ispitivanoj vrednosti SED od 310 kJ/L u svim katalitičkim sistemima postignuta je 100 % efikasnost degradacije, dok se u nekatalitičkom tretmanu, samo primena plazme, dobija efikasnost degradacije od 91%.



**Slika 4.16** Efikasnost degradacije mezotriona (150 ppm) u DBD reaktoru sa padajućim vodenim filmom sa dodatkom homogenih katalizatora : 1 ppm  $\text{Mn}^{2+}$ , 5 ppm  $\text{Co}^{2+}$ , 5 ppm  $\text{Fe}^{2+}$  i 10 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$  [201].



Konfiguracija DBP reaktora korišćena u ovom eksperimentu kao unutrašnju elektrodu koristi čeličnu cev i identična je reaktoru opisanom u poglavlju 4.1.

Proizvodi degradacije određeni su pomoću tačne hromatografije i masene spektrometrije (UHPLC-Orbitrap-MS) i upoređeni nakon određivanja optimalne koncentracije za svaki katalitički sistem. Svi ispitivani katalitički sistemi pokazali su se kao uspešni u unapređenju uklanjanja mezotriona, ali je najveće poboljšanje u efikasnosti degradacije dobijeno u katalitičkom sistemu 5 ppm Fe<sup>2+</sup>/DBP (za 50 % poboljšanje pri SED 124 kJ/L) i 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DBP za poboljšanje efikasnosti mineralizacije (za 45 % poboljšanje pri SED 310 kJ/L). U katalitičkim DBP tretmanima identifikovano je devet proizvoda degradacije (glavni proizvodi: glutarna kiselina, 2-nitro-4-metilsulfonilbenzaldehyd i 2-nitro-4-metilsulfonilbenzojeva kiselina). Katalitički sistem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DBP daje značajno različite proizvode degradacije u odnosu na druge sisteme. Proizvodi degradacije koji su dominantni u drugim sistemima nisu identifikovani u sistemu sa vodonik- peroksidom, što podržava činjenicu da je najviša efikasnost mineralizacije postignuta u katalitičkom sistemu sa vodonik- peroksidom. Globalna toksičnost uzoraka nakon degradacije u svakom sistemu određena je pomoću *Artemia Salina* i dobijeni rezultati pokazuju da se uzorci mogu smatrati netoksičnim.

#### **4.3.2 Degradacija ibuprofena primenom DBP sa padajućim vodenim filmom i Fentonskih reakcija**

Farmaceutska jedinjenja kao što je ibuprofen često su detektovana u površinskim i podzemnim vodama u nedozvoljenim koncentracijama usled rasprostranjene primene. Unapređeni oksidacioni procesi (*eng.* Advanced Oxidation Processes, AOPs) pokazali su se kao veoma efikasni za uklanjanje različitih organskih jedinjenja. Ipak, usled nepotpune degradacije, toksična međujedinjenja i nusproizvodi mogu imati štetniji uticaj od polaznog jedinjenja.

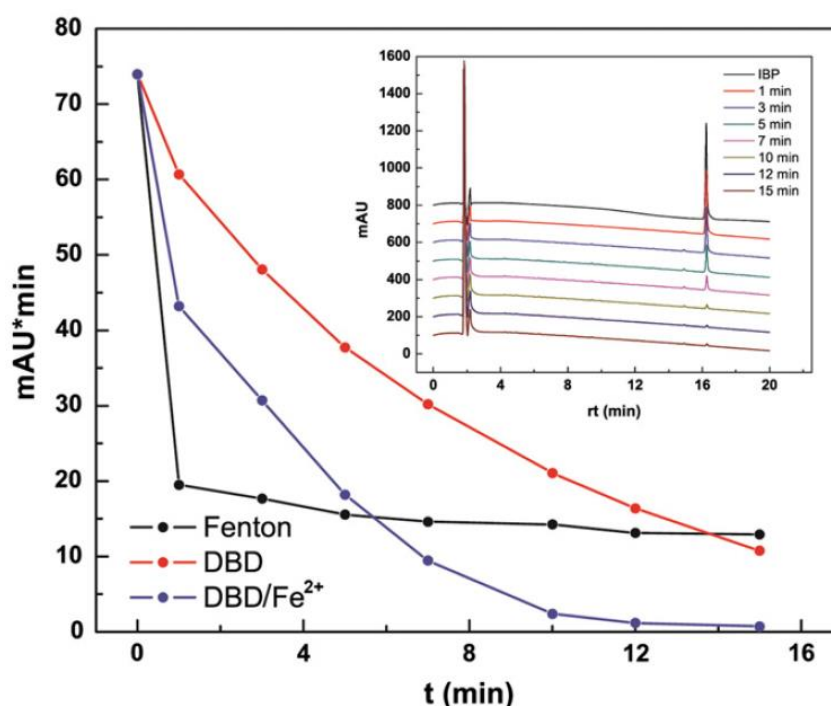
U ovom istraživanju ispitana je efikasnost i kapacitet tri različita AOPs za primene u zaštiti životne sredine. Tri eksperimentalna sistema primenjena su za degradaciju ibuprofena u vodenom rastvoru:

a) DBP tretman- tretman rastvora u deilektričnom barijernom pražnjenju (DBP) sa padajućim vodenim filmom,

- b) DBP/Fe<sup>2+</sup> tretman- tretman rastvora u DBP reaktoru sa padajućim vodenim filmom uz dodatak soli gvožđa kao homogenog katalizatora,
- c) Fenton tretman izveden je u jednostavnom sudu za reakciju, gde je Fentonova reakcija generisana uvođenjem vodonik- peroksida i soli gvožđa u vodeni rastvor ibuprofena.

Konfiguracija DBP reaktora korišćena u ovom eksperimentu kao unutrašnju elektrodu koristi čeličnu cev i identična je reaktoru opisanom u poglavlju 4.1.

Efikasnost degradacije ibuprofena određena je primenom tečne hromatografije (HPLC-DAD) a glavni proizvodi degradacije određeni su pomoću tečne hromatografije i masene spektroskopije (LC-MS TOF). Identifikovano je dvanaest proizvoda degradacije, i uočene su razlike u zavisnosti od primnjenog tretmana. Prednost svih primenjenih tretmana je veoma visok procenat degradacije (preko 80 %) ibuprofena koji je dostignut nakon kratkog vremena tretmana (15 min) i praćen je otvaranjem aromatičnog prstena. Slika 4.17 prikazuje efikasnost degradacije ibuprofena u različitim sistemima.



**Slika 4.17** Efikasnost degradacije (%) ibuprofena u DBP reaktoru bez katalizatora (DBD), sa katalizatorom (DBD/Fe<sup>2+</sup>) i u Fentonovom tretmanu. Umanjeni prikaz hromatograma u desnom uglu odnosi se na rastvor ibuprofena posle 1, 3, 5, 7, 10, 12 i 15 minuta tretmana u DBD/Fe<sup>2+</sup> sistemu ( $\lambda = 220$  nm) [328].

DBP i Fenton tretmani dostižu 80 % uklanjanja ibuprofena, dok je u slučaju DBP/Fe<sup>2+</sup> dotignuto 99 %. Dodavanje homogenog katalizatora unapredilo je tretman plazmom i doprinelo efikasnoj degradaciji i mineralizaciji zagađujućeg jedinjenja u poređenju sa DBP i Fenton sistemima. U ovom tretmanu detektovane su samo četiri alifatične karboksilne kiseline. Takođe ovo je prva studija u kojoj je za degradaciju ibuprofena primenjen plazma- katalitički sistem.

Efekti toksičnosti tretiranih rastvora određeni su na osnovu dva biološka testa koristeći *Vibrio fischeri* i *Artemia salina*. *V. fischeri* test pokazao je veću osetljivost na rastvor ibuprofena nakon Fenton tretmana u poređenju sa *A. salina*. Oba testa potvrdila su netoksične efekte rastvora ibuprofena tretiranog u DBP reaktoru, čak i u prisustvu katalizatora.

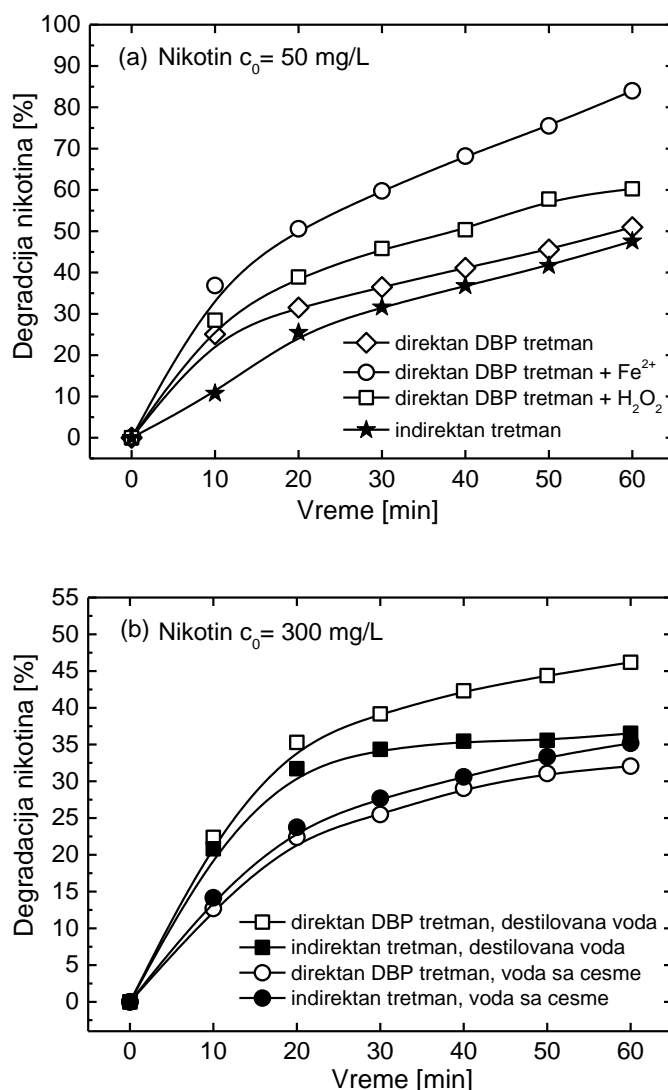
AOPs se uobičajeno smatraju veoma efikasnim i isplativim predtretmanom otpadnih voda. Model koji je ovde ispitan mogao bi se primeniti kao predtretman za poboljšanje biorazgradivosti organskih zagađivača ili kao post-tretman za degradaciju jedinjenja koja se teško razgrađuju konvencionalnim tretmanima.

#### **4.3.3 Degradacija nikotina u vodenim rastvorima primenom DBP sa padajućim vodenim filmom: direktan i indirektan tretman**

Ispitana je efikasnost degradacije nikotina u vodenim rastvorima primenom dielektričnog barijernog pražnjenja sa vodenim filmom. Primljena su dva tretmana, direktni- koji podrazumeva recirkulaciju rastvora kroz DBP, i indirektni, koji uključuje propuštanje gasa iz DBPa kroz porozni filter u rastvoru. U posebnom eksperimentu, ispitani su i poređeni uzorci sa destilovanom vodom i vodom iz česme nakon oba tretmana. Takođe, ispitan je uticaj homogenih katalizatora, Fe<sup>2+</sup> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, u direktnom tretmanu. Efikasnost degradacije određena je primenom tečne hromatografije (HPLC-DAD). Rezultate degradacije nikotina prikazuje Slika 4.18 , na slici (a) predstavljena je degradacija 50 mg/L nikotina u destilovanoj vodi i sa dodatkom katalizatora, slika (b) prikazuje degradaciju 300 mg/L nikotina u destilovanoj vodi i vodi iz česme.

Najbolji rezultati, kada je dostignuta degradacija od 90 %, dobijeni su posle direktnog tretmana sa dodatkom katalizatora Fe<sup>2+</sup>. Viša koncentracija od 300 mg/L nikotina za posledicu ima niži nivo degradacije od svega 46 %, pri čemu je efikasnost veća u destilovanoj vodi nego u vodi iz česme, što je i očekivano jer voda iz česme

sadrži druga jedinjenja kao što je kalcijum-karbonat koji reaguje sa hidroksil radikalom i drugim vrstama. Analizom masenog spektra (UHPLC-LTQ Orbitrap MS) identifikovano je ukupno 18 proizvoda degradacije nikotina.



**Slika 4.18** Efikasnost degradacije nikotina u direktnom i indirektnom tretmanu: (a) u destilovanoj vodi sa 50 mg/L nikotina sa dodatkom homogenog katalizatora ( $0.5$  mmol/L  $Fe^{2+}$ ,  $10$  mmol/L  $H_2O_2$ ) i (b) u destilovanoj vodi i vodi sa česme sa 300 mg/L nikotina [329].

Nakon svih tretmana degradacije radi analize biorazgradljivosti, nivoa mineralizacije i toksičnosti dobijenih mešavina određene su vrednosti sledećih parametara: ukupni organski ugljenik (eng. total organic carbon, TOC), hemijska

potrošnja kiseonika (*eng.* chemical oxygen demand, COD), biohemijska potrošnja kiseonika (*eng.* biochemical oxygen demand, BOD<sub>5</sub>) i *Artemia Salina* test toksičnosti.

Vrednosti COD/BOD<sub>5</sub> pokazuju da se nakon 60 minuta pri svim tretmanima od jedne supstance koja nije biorazgrađiva dobija umereno biorazgrađiva mešavina.

Rezultati *Artemia Salina* testa toksičnosti pokazuju da je najniži mortalitet *A. salina* organizama primećen u rastvoru nikotina sa dodatkom Fe<sup>2+</sup> koji je direktno tretiran u DBP. Porast koncentracije nikotina dovodi do porasta mortaliteta organizama, i poređenje rezultata u destilovanoj vodi i vodi iz česme daje prednost indirektnom tretmanu, što je blisko povezano sa mehanizmima degradacije i proizvodima degradacije u svakom procesu. Pored toga, u svim uzorcima je postignuta parcijalna mineralizacija i smanjenje mortaliteta *A. salina* organizama, što ukazuje na efikasno uklanjanje nikotina i stvaranje manje toksičnih proizvoda degradacije.

## Zaključak

Ova doktorska disertacija posvećena je istraživanju dielektričnog barijernog pražnjenja u kontaktu sa vodom i njegovim primenama. Izučavano je dielektrično barijerno pražnjenje sa padajućim vodenim filmom i helijumov plazmeni mlaz u kontaktu sa tečnom metom.

Osnovni rezultat ove doktorske disertacije je karakterizacija plazme i tečnosti u kontaktu sa plazmom u različitim vrstama gasova radi razumevanja fizičkih i hemijskih procesa na granici plazme i tečnosti. Ovo obuhvata kvalitativno i kvantitativno definisanje mehanizama generisanja aktivnih hemijskih vrsta. U fokusu istraživanja bio je uticaj vodenog filma na osobine dielektričnog barijernog pražnjenja generisanog u različitim gasovima (vazduh, azot, kiseonik, argon i helijum) i formiranje reaktivnih vrsta u destilovanoj vodi i dimetil sulfoksidu. Emisiona i apsorpciona spektroskopija pružaju kompletan uvid u stvaranje aktivnih kratkoživećih i dugoživećih vrsta u plazmi kao i uticaj prisustva vodenog filma na plazmu koji posledično utiče na formiranje aktivnih vrsta u tečnosti. Jasno je pokazano da u prisustvu vodenog filma dolazi do rastvaranja jedinjenja iz gasne faze (kao što je  $\text{HNO}_3$ ) u vodenom filmu. Hidroksil radikal predstavlja jednu od najreaktivnijih hemijskih vrsta i od velikog je značaja u svim vrstama primena. Dimetil sulfoksid se odlikuje izuzetno velikom brzinom reakcije sa hidroksil radikalom u kojoj se dobija formaldehid što je omogućilo direktno merenje koncentracije hidroksil radikala u vodi u kontaktu sa plazmom. Pokazana je izuzetna efikasnost reaktora u generisanju aktivnih jedinjenja u tečnoj fazi, naročito formiranje hidroksil radikala, i konstanta brzine reakcije formiranja pojedinih vrsta je i do nekoliko redova veličine veća od podataka koji se mogu naći u literaturi za druge konfiguracije pražnjenja sa vodom ili u vodi. Pokazano je da u pražnjenjima generisanim u vazduhu, azotu i argonu reakcija rekombinacije hidroksil radikala direktno utiče na formiranje vodonik-peroksida. Zahvatanje hidroksil radikala sa DMSO značajno utiče na formiranje stabilnih i dugoživećih jedinjenja.

Dielektrično barijerno pražnjenje u vazduhu i drugim mešavinama gasova generisano nad vodom se sastoji iz velikog broja mikropražnjenja tipičnog submikrosekundnog trajanja sa strujama do nekoliko stotina miliampera. Ovakva

mikropražnjenja su stohastična i teško se mogu sistematski istraživati korišćenjem naprednih spektroskopskih tehnika koje zahtevaju akumulaciju emisija velikog broja pojedinačnih mikropražnjenja, jer se oni nikada ne javljaju na istom mestu i u istim vremenskim razmacima. Zbog toga se pristupilo istraživanju plazmenog mlaza u helijumu sa tečnom metom. Naime, pokazano je da plazmeni mlaz emituje strimere, jonizacione talase, koji su veoma slični strimerima kod DBP-a u kontaktu sa vodom, posle kojih sledi prelazno tinjavo pražnjenje koje je takođe karakteristika mikropražnjenja u vazduhu i mikropražnjenja sa tečnom elektrodom. Razlika između ova dva tipa pražnjenja proizilazi jedino iz drugačijeg sastava gasne mešavine u kojem pražnjenje radi, odnosno vrednosti prvog Taunzendovog jonizacionog koeficijenta od kojeg propagacija strimera najviše zavisi. Zbog toga razvoj strimera i celokupne interakcije plazmenog mlaza sa tečnom elektrodom traje 10-100 puta duže i prostire se na mnogo većim rastojanjima, što omogućava detaljna, prostorno i vremenski razložena spektroskopska istraživanja interakcije između pražnjenja i tečne mete. Ovi rezultati su značajni za razumevanje interakcije plazme i tečnosti, i komplementarni su „makroskopskim“ merenjima spektara i aktivnih hemijskih vrsta u barijernom pražnjenju sa vodenim filmom.

Rezultati prostorno-vremenskog razvoja plazmenog mlaza u kontaktu sa tečnom metom, razvoja električnog polja merenog metodom Štarkove polarizacione spektroskopije i mešanja gasa i tečnosti usled dejstva pražnjenja dobijeni pomoću Šlirene vizuelizacije predstavljani su u ovoj doktorskoj disertaciji. Sva merenja upoređena su rezultatima dobijenim za slobodan plazmeni mlaz bez mete. Parametarska merenja pokazala su da promene udaljenosti mete i brzine protoka gasa mogu u potpunosti da promene prirodu pražnjenja. Snimci vremenskog razvoja pražnjenja ukazuju da vreme interakcije plazme i tečnosti može biti produženo nekoliko puta sa odgovarajućim izborom sastava gasa u oblasti između cevčice i mete, što zavisi od brzine protoka gasa i udaljenosti mete. Povećanje provodnosti tečnosti ne utiče značajno na osobine pražnjenja. Merene vrednosti jačine električnog polja su u opsegu 8-30 kV/cm, i zavise samo od protoka gasa i rastojanja mete, i saglasne su sa rezultatima modelovanja. Mešanje helijuma sa okolnim vazduhom i lateralno širenje protoka iznad površine tečnosti kada se formira plazma vodi do razlika u profilima električnog polja za različite protoke helijuma. Šlirenovom vizuelizacijom uočen je jedinstven uticaj

plazmenog mlaza na mešanje tečnosti, a pokazana je i interakcija između protoka gasa i same plazme. Ovi rezultati su od izuzetnog značaja za biomedicinske primene jer naglašavaju kompleksnu prirodu interakcije plazmenog mlaza i tečne mete i analiza svih rezultata vodi do zaključka da prisustvo mete suštinski utiče na osobine pražnjenja. Ovo zahteva da se kod plazmenih mlazeva koji se koriste za primene dijagnostika izvodi tokom kontakta sa metom.

Osnovna motivacija za istraživanje pražnjenja u kontaktu sa vodom i u vodi je širok spektar primena ovih pražnjenja. Konstrukciju dielektričnog barijernog pražnjenja sa padajućim vodenim filmom koja je istraživana u ovom radu karakteriše mogućnost tretmana gasne ili tečne faze ili obe faze istovremeno. Pored toga, elektrodna konfiguracija je jednostavna i lako se reskalira do potrebnih dimenzija i kapaciteta za određenu vrstu primene. U disertaciji je predstavljeno nekoliko primera primene opisanog pražnjenja za uklanjanje različitih zagađujućih supstanci kako iz gasne tako i iz tečne faze. Ispitano je uklanjanje isparljivih ugljovodonika u gasnoj fazi koristeći kao model isparljiva organska jedinjenja undekan i toluen, koja su oba nerastvorna u vodi. Tretmanom ovih gasova u DBP-u sa vodenim filmom pokazano je da je moguće jedinjenja koja su nerastvorna u vodi usled interakcije sa reaktivnim vrstama u plazmi razgraditi do jednostavnijih jedinjenja koja su rastvorna u vodi, a zatim iskoristiti vodeni film za „ispiranje“ gasne faze odnosno zahvatanje produkata razgradnje. Ispitana je i mogućnost primene ovog reaktora za inaktivaciju različitih vrsta mikroorganizama u tečnostima. U svim eksperimentalnim postavkama postignuta je potpuna inaktivacija, sa merenim koncentracijama ispod praga detekcije, i visoka efikasnost u poređenju sa rezultatima objavljenim u literaturi. Urađeno je i istraživanje uklanjanja različitih zagađujućih supstanci u vodenoj fazi koje predstavljaju problem u tretmanu otpadnih i pijaćih voda. Ispitan je uticaj različitih homogenih katalizatora i njihove doze na proces degradacije herbicida meotriona, farmaceutskog jedinjenja ibuprofena i nikotina u DBP-u sa vodenim filmom. Pokazana je visoka efikasnost (do 99 %) degradacije i proizvodi degradacije za svaki ispitivani sistem pokazali su netoksične efekte.

Poseban doprinos istraživanja različitih primena DBP sa vodenim filmom je konverzija nerastvornih jedinjenja u gasnoj fazi u rastvorna primenom plazme i predstavlja obećavajući korak ka razvoju kompaktne inovativne tehnologije koja kombinuje plazma tretman i tehnologiju skrubera.



## Literatura

- [1] Labat J 1991 *Fizika jonizovanih gasova* (Beograd: Fizički fakultet)
- [2] Raizer Y P 1991 *Gas discharge physics* (Berlin: Springer)
- [3] Rutgers W R and van Veldhuizen E M 1999 Fundamentals of Non-Thermal Gas Discharges at Atmospheric Pressure *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications* ed E M van Veldhuizen (New York: Nova Science Publishers) pp 5–20
- [4] Loeb L B 1939 *Fundamental processes of electrical discharges in gases* (New York: Wiley and Sons)
- [5] Raether H 1937 Untersuchung der Elektronenlawine mit der Nebelkammer *Zeitschrift für Phys.* **107** 91–110
- [6] Meek J M 1940 Theory of Spark Discharge *Phys. Rev.* **57** 722–8
- [7] Meek J M and Craggs J D 1953 *Electrical breakdown of gases* (Oxford: Clarendon)
- [8] Loeb L B 1965 Ionizing Waves of Potential Gradient *Science (80-. )*. **148** 1417–26
- [9] Cabannes F and Chapelle J 1970 Spectroscopic plasma diagnostics *Reactions under plasma conditions* ed M Venugopalan (New York: Wiley) pp 367–469
- [10] Kogelschatz U, Akishev Y S and Napartovich A P 2005 History of non-equilibrium air discharges *Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure* ed K H Becker, U Kogelschatz, K H Schoenbach and R J Barker (Bristol: Institute of Physics Publishing) pp 17–75
- [11] Fridman a, Chirokov a and Gutsol a 2005 Non-thermal atmospheric pressure discharges *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** R1–24
- [12] Tendero C, Tixier C, Tristant P, Desmaison J and Leprince P 2006 Atmospheric pressure plasmas: A review *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **61** 2–30
- [13] Napartovich A P 2001 Overview of Atmospheric Pressure Discharges Producing Nonthermal Plasma *Plasmas Polym.* **6** 1–14
- [14] Townsend J S 1910 *The theory of ionization of gases by collision* (New York: D. Van Nostrand co.)

- [15] Druyvesteyn M J and Penning F M 1940 The Mechanism of Electrical Discharges in Gases of Low Pressure *Rev. Mod. Phys.* **12** 87–174
- [16] Bazelyan E M and Raizer Y P 1998 *Spark discharge* (CRC Press, Boca Raton FL)
- [17] Fridman A 2008 *Plasma Chemistry* (New York: Cambridge University Press)
- [18] Dawson G A and Winn W P 1965 A model for streamer propagation *Zeitschrift für Phys.* **183** 159–71
- [19] Gallimberti I 1972 A computer model for streamer propagation *J. Phys. D. Appl. Phys.* **5** 2179–89
- [20] Klingbeil R, Tidman D A and Fernsler R F 1972 Ionizing Gas Breakdown Waves in Strong Electric Fields *Phys. Fluids* **15** 1969–73
- [21] Lozansky E D and Firsov O B 1975 *Theory of Sparks* (Moscow: Atomizdat)
- [22] Baselyan E M and Goryunov A Y 1986 Streamer growth processes in sharply-nonuniform electrical fields *Elektrichestvo* **11** 27–33
- [23] Kogelschatz U 2003 Dielectric-barrier Discharges : Their History , Discharge Physics , and Industrial Applications *Plasma Chem. Plasma Process.* **23** 1–46
- [24] Brandenburg R 2017 Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 53001
- [25] Siemens W 1857 Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten *Poggendorfs Ann. Phys. Chem.* **102** 66–122
- [26] Buss K 1932 Die elektrodenlose Entladung nach Messung mit dem Kathodenoszillographen *Arch. für Elektrotechnik* **26** 261–5
- [27] Klemenc A, Hintenberger H and Höfer H 1937 Über den Entladungsvorgang in einer Siemens-Ozonröhre *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **43** 708–12
- [28] Eliasson B, Hirth M and Kogelschatz U 1987 Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges *J. Phys. D. Appl. Phys.* **20** 1421–37
- [29] Kogelschatz U, Eliasson B and Hirth M 1988 Ozone Generation from Oxygen and Air : Discharge Physics and Reaction Mechanisms *Ozone Sci. Eng.* **10** 367–78
- [30] Kogelschatz U, Eliasson B and Egli W 1997 Dielectric-Barrier Discharges.

Principle and Applications *Le J. Phys. IV* **7** C4-47-C4-66

- [31] Kogelschatz U 2002 Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30** 1400–8
- [32] Kogelschatz U 2017 Ozone and beyond: the marvelous development of dielectric barrier discharges *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50** 51001
- [33] Kogelschatz U, Akishev Y S, Becker K H, Kunhardt E E, Kogoma M, Kuo S, Laroussi M, Napartovich A P, Okazaki S and Schoenbach K H 2005 DC and Low Frequency Air Plasma Sources *Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure* ed K Becker, U Kogelschatz, K H Schoenbach and R J Barker (Bristol: Institute of Physics Publishing) pp 276–361
- [34] Kozlov K, Shepeliuk O and Samoilovich V 1995 Spatio-temporal evolution of the dielectric barrier discharge channels in air at atmospheric pressure *Proc. 11th Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications* (Tokyo, Japan) p vol 2, 142-5
- [35] Kozlov K, Shepeliuk O, Monyakin A, Dobryakov V and Samoilovich V 1995 Experimental study of statistical behaviour of separate microdischarges in air-fed ozonizer *Proc. Annual Congress of the Polish Chemistry Society* (Lublin, Poland) pp 79–83
- [36] Brandenburg R, Kozlov K, Michel P and Wagner H-E 2000 Diagnostics of the single filament barrier discharge in air by cross-correlation spectroscopy *Proc. 7th Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry* (Greifswald, Germany) pp 189–93
- [37] Kozlov K V, Wagner H, Brandenburg R and Michel P 2001 Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air **34** 3164–3176
- [38] Wagner H-E, Brandenburg R, Kozlov K V, Sonnenfeld a., Michel P and Behnke J F 2003 The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment *Vacuum* **71** 417–36
- [39] Wagner H-E, Brandenburg R, Kozlov K V., Morozov a. M and Michel P 2005 Cross-Correlation Spectroscopy Applied to the Investigation of Barrier Discharges in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Mixtures at Atmospheric Pressure *Contrib. to Plasma Phys.* **45** 338–47
- [40] Navrátil Z, Brandenburg R, Trunec D, Brablec A, St’ahel P, Wagner H-E and

- Kopecký Z 2006 Comparative study of diffuse barrier discharges in neon and helium *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** 8–17
- [41] Paris P, Aints M, Valk F, Plank T, Haljaste A, Kozlov K V and Wagner H E 2005 Intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electric field strength in plasmas *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** 3894–9
- [42] Gibalov V I and Pietsch G J 2000 The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces *J. Phys. D. Appl. Phys.* **33** 2618–36
- [43] Brandenburg R, Hoder T and Wagner H-E 2008 Two-Dimensional Spatially Resolved Cross-Correlational Spectroscopy of the Microdischarge Development in Barrier Discharges in Air *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 1318–9
- [44] Brandenburg R, Wagner H-E, Morozov a M and Kozlov K V 2005 Axial and radial development of microdischarges of barrier discharges in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixtures at atmospheric pressure *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** 1649–57
- [45] Gherardi N, Gouda G, Gat E, Ricard A and Massines F 2000 Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** 340–6
- [46] Manley T C 1943 The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge *Trans. Electrochem. Soc.* **84** 83
- [47] Falkenstein Z and Coogan J J 1997 Microdischarge behaviour in the silent discharge of nitrogen - oxygen and water - air mixtures *J. Phys. D. Appl. Phys.* **30** 817–25
- [48] Kanazawa S, Kogoma M, Moriwaki T and Okazaki S 1988 Stable glow plasma at atmospheric pressure *J. Phys. D. Appl. Phys.* **21** 838–40
- [49] Yokoyama T, Kogoma M, Moriwaki T and Okazaki S 1990 The mechanism of the stabilisation of glow plasma at atmospheric pressure *J. Phys. D. Appl. Phys.* **23** 1125–8
- [50] Yokoyama T, Kogoma M, Kanazawa S, Moriwaki T and Okazaki S 1990 The improvement of the atmospheric-pressure glow plasma method and the deposition of organic films *J. Phys. D. Appl. Phys.* **23** 374–7
- [51] Okazaki S, Kogoma M, Uehara M and Kimura Y 1993 Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source *J. Phys. D. Appl. Phys.* **26** 889–92

- [52] Massines F, Rabehi A, Decomps P, Gadri R Ben, Ségur P and Mayoux C 1998 Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier *J. Appl. Phys.* **83** 2950–7
- [53] Massines F, Gherardi N, Naudé N and Ségur P 2005 Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere *Plasma Phys. Control. Fusion* **47** B577–88
- [54] Massines F, Gherardi N, Naudé N and Ségur P 2009 Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **47** 22805
- [55] Brandenburg R, Navrátil Z, Jánský J, St’ahel P, Trunec D and Wagner H-E 2009 The transition between different modes of barrier discharges at atmospheric pressure *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 85208
- [56] Brandenburg R, Maiorov V a, Golubovskii Y B, Wagner H-E, Behnke J and Behnke J F 2005 Diffuse barrier discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen: discharge mechanism and transition to the filamentary regime *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** 2187–97
- [57] Golubovskii Y B, Maiorov V A, Behnke J and Behnke J F 2003 Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure *J. Phys. D. Appl. Phys.* **36** 39–49
- [58] Golubovskii Y B, Maiorov V A, Li P and Lindmayer M 2006 Effect of the barrier material in a Townsend barrier discharge in nitrogen at atmospheric pressure *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39** 1574–83
- [59] Golubovskii Y B, Maiorov V A, Behnke J F and Behnke J F 2002 Influence of interaction between charged particles and dielectric surface over a homogeneous barrier discharge in nitrogen *J. Phys. D. Appl. Phys.* **35** 751–61
- [60] Martens T, Brok W J M, van Dijk J and Bogaerts A 2009 On the regime transitions during the formation of an atmospheric pressure dielectric barrier glow discharge *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 122002
- [61] Bogaczyk M, Sretenović G B and Wagner H E 2013 Influence of the applied voltage shape on the barrier discharge operation modes in helium *Eur. Phys. J. D* **67**
- [62] Yan-Hui W and De-Zhen W 2004 Modes of Homogeneous Barrier Discharge at

- Atmospheric Pressure in Helium *Chinese Phys. Lett.* **21** 2234–7
- [63] Obradović B M, Ivković S S and Kuraica M M 2008 Spectroscopic measurement of electric field in dielectric barrier discharge in helium *Appl. Phys. Lett.* **92** 191501
- [64] Ivković S S, Obradović B M, Cvetanović N, Kuraica M M and Purić J 2009 Measurement of electric field development in dielectric barrier discharge in helium *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 225206
- [65] Kong M G, Ganguly B N and Hicks R F 2012 Plasma jets and plasma bullets *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 30201
- [66] Winter J, Brandenburg R and Weltmann K-D 2015 Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 64001
- [67] Samukawa S, Hori M, Rauf S, Tachibana K, Bruggeman P, Kroesen G, Whitehead J C, Murphy A B, Gutsol A F, Starikovskaia S, Kortshagen U, Boeuf J-P, Sommerer T J, Kushner M J, Czarnetzki U and Mason N 2012 The 2012 Plasma Roadmap *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45** 253001
- [68] Lu X, Naidis G V., Laroussi M and Ostrikov K 2014 Guided ionization waves: Theory and experiments *Phys. Rep.* **540** 123–66
- [69] Teschke M, Kedzierski J, Finantu-Dinu E G, Korzec D and Engemann J 2005 High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** 310–1
- [70] Sands B L, Ganguly B N and Tachibana K 2008 A streamer-like atmospheric pressure plasma jet *Appl. Phys. Lett.* **92** 21–4
- [71] Bruggeman P, Walsh J L, Schram D C, Leys C and Kong M G 2009 Time dependent optical emission spectroscopy of sub-microsecond pulsed plasmas in air with water cathode *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** 45023
- [72] von Woedtke T, Reuter S, Masur K and Weltmann K-D 2013 Plasmas for medicine *Phys. Rep.* **530** 291–320
- [73] Graves D B 2014 Low temperature plasma biomedicine: A tutorial review *Phys. Plasmas* **21** 80901
- [74] Stoffels E, Flikweert a J, Stoffels W W and Kroesen G M W 2002 Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of

- (bio)materials *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** 383–8
- [75] Laroussi M 2005 Low Temperature Plasma-Based Sterilization: Overview and State-of-the-Art *Plasma Process. Polym.* **2** 391–400
- [76] Kieft I E, Broers J L V, Caubet-Hilloutou V, Slaaf D W, Ramaekers F C S and Stoffels E 2004 Electric discharge plasmas influence attachment of cultured CHO K1 cells *Bioelectromagnetics* **25** 362–8
- [77] Stoffels E, Kieft I E and Sladek R E J 2003 Superficial treatment of mammalian cells using plasma needle *J. Phys. D. Appl. Phys.* **36** 2908–13
- [78] Laroussi M, Tendero C, Lu X, Alla S and Hynes W L 2006 Inactivation of Bacteria by the Plasma Pencil *Plasma Process. Polym.* **3** 470–3
- [79] Barekzi N and Laroussi M 2012 Dose-dependent killing of leukemia cells by low-temperature plasma *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45** 422002
- [80] Fridman G, Peddinghaus M, Balasubramanian M, Ayan H, Fridman A, Gutsol A and Brooks A 2006 Blood Coagulation and Living Tissue Sterilization by Floating-Electrode Dielectric Barrier Discharge in Air *Plasma Chem. Plasma Process.* **26** 425–42
- [81] Lloyd G, Friedman G, Jafri S, Schultz G, Fridman A and Harding K 2010 Gas plasma: Medical uses and developments in wound care *Plasma Process. Polym.* **7** 194–211
- [82] Lee J-H, Choi E-H, Kim K-M and Kim K-N 2016 Effect of non-thermal air atmospheric pressure plasma jet treatment on gingival wound healing *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49** 75402
- [83] Schlegel J, Köritzer J and Boxhammer V 2013 Plasma in cancer treatment *Clin. Plasma Med.* **1** 2–7
- [84] Kim W, Woo K-C, Kim G-C and Kim K-T 2011 Nonthermal-plasma-mediated animal cell death *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 13001
- [85] Weltmann K-D and von Woedtke T 2017 Plasma medicine—current state of research and medical application *Plasma Phys. Control. Fusion* **59** 14031
- [86] Lu X, Laroussi M and Puech V 2012 On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 34005
- [87] Sretenović G B 2015 *Spektroskopska istraživanja dinamike razvoja strimera u helijumu* (Univerzitet u Beogradu)

- [88] Walsh J L and Kong M G 2008 Contrasting characteristics of linear-field and cross-field atmospheric plasma jets *Appl. Phys. Lett.* **93** 111501
- [89] Laroussi M and Lu X 2005 Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications *Appl. Phys. Lett.* **87**
- [90] Lu X, Jiang Z, Xiong Q, Tang Z, Hu X and Pan Y 2008 An 11 cm long atmospheric pressure cold plasma plume for applications of plasma medicine *Appl. Phys. Lett.* **92** 10–2
- [91] Walsh J L, Shi J J and Kong M G 2006 Contrasting characteristics of pulsed and sinusoidal cold atmospheric plasma jets *Appl. Phys. Lett.* **88** 171501
- [92] Karakas E, Akman M A and Laroussi M 2012 The evolution of atmospheric-pressure low-temperature plasma jets: jet current measurements *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 34016
- [93] Mericam-Bourdet N, Laroussi M, Begum A and Karakas E 2009 Experimental investigations of plasma bullets *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 55207
- [94] Sakiyama Y, Graves D B, Jarrige J and Laroussi M 2010 Finite element analysis of ring-shaped emission profile in plasma bullet *Appl. Phys. Lett.* **96** 41501
- [95] Naidis G V 2011 Modelling of plasma bullet propagation along a helium jet in ambient air *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 215203
- [96] Sretenović G B, Krstić I B, Kovačević V V., Obradović B M and Kuraica M M 2011 Spectroscopic measurement of electric field in atmospheric-pressure plasma jet operating in bullet mode *Appl. Phys. Lett.* **99** 161502
- [97] Sretenović G B, Krstić I B, Kovačević V V., Obradović B M and Kuraica M M 2012 Spectroscopic Study of Low-Frequency Helium DBD Plasma Jet *IEEE Trans. Plasma Sci.* 1–9
- [98] Karakas E and Laroussi M 2010 Experimental studies on the plasma bullet propagation and its inhibition *J. Appl. Phys.* **108** 63305
- [99] Lu X P, Jiang Z H, Xiong Q, Tang Z Y, Xiong Z L, Hu J, Hu X W and Pan Y 2008 Effect of E-Field on the Length of a Plasma Jet *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 988–9
- [100] Sands B L, Leiweke R J and Ganguly B N 2010 Spatiotemporally resolved Ar ( $1s_5$ ) metastable measurements in a streamer-like He/Ar atmospheric pressure plasma jet *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 282001



- [101] Naidis G V. 2011 Simulation of streamers propagating along helium jets in ambient air: Polarity-induced effects *Appl. Phys. Lett.* **98** 141501
- [102] Jiang C, Chen M T and Gundersen M A 2009 Polarity-induced asymmetric effects of nanosecond pulsed plasma jets *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 232002
- [103] Xiong Z, Lu X, Xian Y, Jiang Z and Pan Y 2010 On the velocity variation in atmospheric pressure plasma plumes driven by positive and negative pulses *J. Appl. Phys.* **108** 103303
- [104] Oh J-S, Walsh J L and Bradley J W 2012 Plasma bullet current measurements in a free-stream helium capillary jet *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 34020
- [105] Xian Y, Zhang P, Lu X, Pei X, Wu S, Xiong Q and Ostrikov K 2013 From short pulses to short breaks: exotic plasma bullets via residual electron control *Sci. Rep.* **3** 1599
- [106] Sretenović G B, Krstić I B, Kovačević V V, Obradović B M and Kuraica M M 2014 Spatio-temporally resolved electric field measurements in helium plasma jet *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** 102001
- [107] Brandenburg R, Bogaczyk M, Höft H, Nemschokmichal S, Tschiersch R, Kettlitz M, Stollenwerk L, Hoder T, Wild R, Weltmann K-D, Meichsner J and Wagner H-E 2013 Novel insights into the development of barrier discharges by advanced volume and surface diagnostics *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46** 464015
- [108] Bruggeman P and Leys C 2009 Non-thermal plasmas in and in contact with liquids *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 53001
- [109] Bruggeman P J, Kushner M J, Locke B R, Gardeniers J G E, Graham W G, Graves D B, Hofman-Caris R C H M, Maric D, Reid J P, Ceriani E, Fernandez Rivas D, Foster J E, Garrick S C, Gorbanev Y, Hamaguchi S, Iza F, Jablonowski H, Klimova E, Kolb J, Krcma F, Lukes P, Machala Z, Marinov I, Mariotti D, Mededovic Thagard S, Minakata D, Neyts E C, Pawlat J, Petrovic Z L, Pflieger R, Reuter S, Schram D C, Schröter S, Shiraiwa M, Tarabová B, Tsai P A, Verlet J R R, von Woedtke T, Wilson K R, Yasui K and Zvereva G 2016 Plasma–liquid interactions: a review and roadmap *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 53002
- [110] Malik M A, Ghaffar A and Malik S A 2001 Water purification by electrical discharges *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 82–91
- [111] Locke B R, Sato M, Sunka P, Hoffmann M R and Chang J-S 2006

- Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** 882–905
- [112] Woedtke T V O N, Oehmigen K, Brandenburg R, Hoder T, Wilke C, Hähnel M and Weltmann K 2012 Plasma-liquid interactions : chemistry and antimicrobial effects *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology* ed Z Machala, K H Hensel and Y Akishev (Springer Netherlands) pp 67–78
- [113] Graves D B 2012 The emerging role of reactive oxygen and nitrogen species in redox biology and some implications for plasma applications to medicine and biology *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45** 263001
- [114] Lukes P, Locke B R and Brisset J-L 2012 Aqueous-Phase Chemistry of Electrical Discharge Plasma in Water and in Gas-Liquid Environments *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids* ed P L V. I. Parvulescu, M. Magureanu (Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) pp 243–308
- [115] Foster J, Sommers B S, Gucker S N, Blankson I M and Adamovsky G 2012 Perspectives on the Interaction of Plasmas With Liquid Water for Water Purification *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40** 1311–23
- [116] Šunka P 2001 Pulse electrical discharges in water and their applications *Phys. Plasmas* **8** 2587–94
- [117] An W, Baumung K and Bluhm H 2007 Underwater streamer propagation analyzed from detailed measurements of pressure release *J. Appl. Phys.* **101** 53302
- [118] Akiyama H 2000 Streamer discharges in liquids and their applications *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **7** 646–53
- [119] Malik M a., Minamitani Y and Schoenbach K H 2005 Comparison of catalytic activity of aluminum oxide and silica gel for decomposition of volatile organic compounds (VOCs) in a plasmacatalytic Reactor *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** 50–6
- [120] Schoenbach K, Kolb J, Xiao S, Katsuki S, Minamitani Y and Joshi R 2008 Electrical breakdown of water in microgaps *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 24010
- [121] Medodovic S and Locke B R 2009 Primary chemical reactions in pulsed

- electrical discharge channels in water *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 049801–049801
- [122] Marinov I, Starikovskaia S and Rousseau A 2014 Dynamics of plasma evolution in a nanosecond underwater discharge *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** 224017
- [123] Marinov I L, Guaitella O, Rousseau A and Starikovskaia S M 2011 Successive Nanosecond Discharges in Water *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 2672–3
- [124] Bruggeman P, Graham L, Degroote J, Vierendeels J and Leys C 2007 Water surface deformation in strong electrical fields and its influence on electrical breakdown in a metal pin–water electrode system *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40** 4779–86
- [125] Bruggeman P, Degroote J, Vierendeels J and Leys C 2008 Plasma characteristics and electrical breakdown between metal and water electrodes **10** 1964–7
- [126] Janca J, Kuzmin S and Maximov A 1999 Investigation of the chemical action of the gliding and “point” arcs between the metallic electrode and aqueous solution *Plasma Chem. plasma Process.* **19** 53–67
- [127] Locke B R, Member S and Thagard S M 2009 Analysis of Chemical Reactions in Gliding-Arc Reactors With Water Spray Into Flowing Oxygen **37** 494–501
- [128] Czemichowski A 1994 Gliding arc. Applications to engineering and environment control **66** 1301–10
- [129] Burlica R, Kirkpatrick M J and Locke B R 2006 Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water *J. Electrostat.* **64** 35–43
- [130] Lukes P and Locke B R 2005 Degradation of Substituted Phenols in a Hybrid Gas–Liquid Electrical Discharge Reactor *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** 2921–30
- [131] Lukes P, Appleton A T and Locke B R 2004 Hydrogen Peroxide and Ozone Formation in Hybrid Gas–Liquid Electrical Discharge Reactors *IEEE Trans. Ind. Appl.* **40** 60–7
- [132] Lukes P, Clupek M, Babicky V, Janda V and Sunka P 2005 Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas–liquid electrical discharge reactor *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** 409–16
- [133] Lukes P and Locke B R 2005 Plasmachemical oxidation processes in a hybrid gas–liquid electrical discharge reactor *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** 4074–81
- [134] Grabowski L R, Veldhuizen E M, Pemen a. J M and Rutgers W R 2006 Corona Above Water Reactor for Systematic Study of Aqueous Phenol Degradation

- Plasma Chem. Plasma Process.* **26** 3–17
- [135] Grabowski L R, Veldhuizen E M Van, Pemen a J M and Rutgers W R 2007 Breakdown of methylene blue and methyl orange by pulsed corona discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 226–32
- [136] Magureanu M, Piroi D, Gherendi F, Mandache N B and Parvulescu V 2008 Decomposition of Methylene Blue in Water by Corona Discharges *Plasma Chem. Plasma Process.* **28** 677–88
- [137] Grymonpre D R, Finney W C and Locke B R 1999 Aqueous-phase pulsed streamer corona reactor using suspended activated carbon particles for phenol oxidation : model-data comparison **54** 3095–105
- [138] Kuraica M M, Obradović B M, Manojlović D, Ostojić D R and Purić J 2004 Ozonized water generator based on coaxial dielectric-barrier-discharge in air *Vacuum* **73** 705–8
- [139] Grinevich V I, Kvitkova E Y, Plastinina N a. and Rybkin V V. 2011 Application of Dielectric Barrier Discharge for Waste Water Purification *Plasma Chem. Plasma Process.* **31** 573–83
- [140] Magureanu M, Piroi D, Mandache N B and Parvulescu V 2008 Decomposition of methylene blue in water using a dielectric barrier discharge: Optimization of the operating parameters *J. Appl. Phys.* **104** 103306
- [141] Oehmigen K, Hähnel M, Brandenburg R, Wilke C, Weltmann K-D and von Woedtke T 2010 The Role of Acidification for Antimicrobial Activity of Atmospheric Pressure Plasma in Liquids *Plasma Process. Polym.* **7** 250–7
- [142] Baroch P, Saito N and Takai O 2008 Special type of plasma dielectric barrier discharge reactor for direct ozonization of water and degradation of organic pollution *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41** 85207
- [143] Meyer C, Müller S, Gurevich E L and Franzke J 2011 Dielectric barrier discharges in analytical chemistry *Analyst* **136** 2427
- [144] Winter T, Winter J, Polak M, Kusch K, Mäder U, Sietmann R, Ehlbeck J, van Hijum S, Weltmann K-D, Hecker M and Kusch H 2011 Characterization of the global impact of low temperature gas plasma on vegetative microorganisms *Proteomics* **11** 3518–30
- [145] Uchida G, Nakajima A, Takenaka K, Koga K, Shiratani M and Setsuhara Y 2015

- Gas Flow Rate Dependence of the Discharge Characteristics of a Plasma Jet Impinging Onto the Liquid Surface *IEEE Trans. Plasma Sci.* **43** 4081–7
- [146] Gorbanev Y, O’Connell D and Chechik V 2016 Non-Thermal Plasma in Contact with Water: The Origin of Species *Chem. - A Eur. J.* **22** 3496–505
- [147] Norberg S A, Tian W, Johnsen E and Kushner M J 2014 Atmospheric pressure plasma jets interacting with liquid covered tissue: touching and not-touching the liquid *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** 475203
- [148] Kurahashi M, Katsura S and Mizuno A 1997 Radical formation due to discharge inside bubble in liquid *J. Electrostat.* **42** 93–105
- [149] Tian W, Tachibana K and Kushner M J 2014 Plasmas sustained in bubbles in water: optical emission and excitation mechanisms *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** 55202
- [150] Miichi T, Hayashi N, Ihara S, Satoh S and Yamabe C 2002 Generation of Radicals using Discharge inside Bubbles in Water for Water Treatment *Ozone Sci. Eng.* **24** 471–7
- [151] Bruggeman P, Degroote J, Vierendeels J and Leys C 2008 DC-excited discharges in vapour bubbles in capillaries *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 25008
- [152] Sommers B S and Foster J E 2014 Plasma formation in underwater gas bubbles *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 15020
- [153] van Veldhuizen E M 1999 *Electrical discharges for environmental purposes : fundamentals and applications* ed E M van Veldhuizen (New York: Nova Science Publishers)
- [154] Penetrante B M, Brusasco R M, Merritt B T and Vogtlin G E 1999 Environmental applications of low-temperature plasmas *Pure Appl. Chem.* **71** 1829–35
- [155] Penetrante B M, Hsiao M C, Bardsley J N, Merritt B T, Vogtlin G E, Kuthi a, Burkhart C P and Bayless J R 1997 Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** 251–9
- [156] Jiang B, Zheng J, Qiu S, Wu M, Zhang Q, Yan Z and Xue Q 2014 Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation *Chem. Eng. J.*

- [157] Bruggeman P, Ribežl E, Maslani A, Degroote J, Malesevic A, Rego R, Vierendeels J and Leys C 2008 Characteristics of atmospheric pressure air discharges with a liquid cathode and a metal anode *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 25012
- [158] Bruggeman P, Liu J, Degroote J, Kong M G, Vierendeels J and Leys C 2008 Dc excited glow discharges in atmospheric pressure air in pin-to-water electrode systems *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41** 215201
- [159] Titov V A, Rybkin V V., Smirnov S A, Kulentsan A N and Choi H-S 2006 Experimental and Theoretical Studies on the Characteristics of Atmospheric Pressure Glow Discharge with Liquid Cathode *Plasma Chem. Plasma Process.* **26** 543–55
- [160] Bobkova E S, Smirnov S A, Zalipaeva Y V. and Rybkin V V. 2014 Modeling Chemical Composition for an Atmospheric Pressure DC Discharge in Air with Water Cathode by 0-D model *Plasma Chem. Plasma Process.* **34** 721–43
- [161] Xiong Q, Yang Z and Bruggeman P J 2015 Absolute OH density measurements in an atmospheric pressure dc glow discharge in air with water electrode by broadband UV absorption spectroscopy *J. Phys. D. Appl. Phys.* **48** 424008
- [162] Naidis G V. 2014 Production of active species in cold helium–air plasma jets *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 65014
- [163] Tian W and Kushner M J 2014 Atmospheric pressure dielectric barrier discharges interacting with liquid covered tissue *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** 165201
- [164] Ehlbeck J, Schnabel U, Polak M, Winter J, von Woedtke T, Brandenburg R, von dem Hagen T and Weltmann K-D 2011 Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 13002
- [165] von Woedtke T, Reuter S, Masur K and Weltmann K-D 2013 Plasmas for medicine *Phys. Rep.* **530** 291–320
- [166] Laroussi M, Fridman A and Satava R M 2008 Editorial *Plasma Process. Polym.* **5** 501–2
- [167] Lu X, Naidis G V., Laroussi M, Reuter S, Graves D B and Ostrikov K 2016 Reactive species in non-equilibrium atmospheric-pressure plasmas: Generation,

- transport, and biological effects *Phys. Rep.* **630** 1–84
- [168] Winter J, Wende K, Masur K, Iseni S, Dünnbier M, Hammer M U, And H T, Weltmann K-D and Reuter S 2013 Feed gas humidity: a vital parameter affecting a cold atmospheric-pressure plasma jet and plasma-treated human skin cells *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46** 295401
- [169] Laroussi M, Lu X and Malott C M 2003 A non-equilibrium diffuse discharge in atmospheric pressure air *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 53–6
- [170] Lu X, Leipold F and Laroussi M 2003 Optical and electrical diagnostics of a non-equilibrium air plasma *J. Phys. D. Appl. Phys.* **36** 2662–6
- [171] Oehmigen K, Winter J, Hähnel M, Wilke C, Brandenburg R, Weltmann K-D and von Woedtke T 2011 Estimation of Possible Mechanisms of Escherichia coli Inactivation by Plasma Treated Sodium Chloride Solution *Plasma Process. Polym.* **8** 904–13
- [172] Traylor M J, Pavlovich M J, Karim S, Hait P, Sakiyama Y, Clark D S and Graves D B 2011 Long-term antibacterial efficacy of air plasma-activated water *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 472001
- [173] Pavlovich M J, Chang H-W, Sakiyama Y, Clark D S and Graves D B 2013 Ozone correlates with antibacterial effects from indirect air dielectric barrier discharge treatment of water *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46** 145202
- [174] Tang Q, Jiang W, Cheng Y, Lin S, Lim T M and Xiong J 2011 Generation of Reactive Species by Gas-Phase Dielectric Barrier Discharges *Ind. Eng. Chem. Res.* **50** 9839–46
- [175] Ikawa S, Kitano K and Hamaguchi S 2010 Effects of pH on Bacterial Inactivation in Aqueous Solutions due to Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma Application *Plasma Process. Polym.* **7** 33–42
- [176] Reuter S, Tresp H, Wende K, Hammer M U, Winter J, Masur K, Schmidt-Bleker A and Weltmann K-D 2012 From RONS to ROS: Tailoring Plasma Jet Treatment of Skin Cells *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40** 2986–93
- [177] Burlica R, Shih K-Y and Locke B R 2010 Formation of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a Water-Spray Gliding Arc Nonthermal Plasma Reactor *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** 6342–9
- [178] Joshi A A, Locke B R, Arce P and Finney W C 1995 Formation of hydroxyl

- radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution *J. Hazard. Mater.* **41** 3–30
- [179] Grymonpre D R, Finney W C, Clark R J and Locke B R 2004 Hybrid Gas - Liquid Electrical Discharge Reactors for Organic Compound Degradation *Ind. Eng. Chem. Res.* 1975–89
- [180] Kirkpatrick M J and Locke B R 2005 Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation in Aqueous Phase Pulsed Corona Electrical Discharge *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** 4243–8
- [181] Sahni M and Locke B R 2006 The Effects of Reaction Conditions on Liquid-Phase Hydroxyl Radical Production in Gas-Liquid Pulsed-Electrical-Discharge Reactors *Plasma Process. Polym.* **3** 668–81
- [182] Lukes P, Dolezalova E, Sisrova I and Clupek M 2014 Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>2</sub> *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 15019
- [183] Machala Z, Chládeková L and Pelach M 2010 Plasma agents in bio-decontamination by dc discharges in atmospheric air *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 222001
- [184] Machala Z, Tarabova B, Hensel K, Spetlikova E, Sikurova L and Lukes P 2013 Formation of ROS and RNS in water electro-sprayed through transient spark discharge in air and their bactericidal effects *Plasma Process. Polym.* **10** 649–59
- [185] Sahni M and Locke B R 2006 Quantification of Hydroxyl Radicals Produced in Aqueous Phase Pulsed Electrical Discharge Reactors *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** 5819–25
- [186] Kanazawa S, Kawano H, Watanabe S, Takashi F, Shuichi A, Ryuta I, Toshikazu O, Marek K and Jerzy M 2011 Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 34010
- [187] Bian W, Zhou M and Lei L 2007 Formations of Active Species and By-Products in Water by Pulsed High-Voltage Discharge *Plasma Chem. Plasma Process.* **27** 337–48
- [188] Chen X, Bian W, Song X, Liu D and Zhang J 2013 Degradation of 4-chlorophenol in a dielectric barrier discharge system *Sep. Purif. Technol.* **120**



- [189] Tani A, Ono Y, Fukui S, Ikawa S and Kitano K 2012 Free radicals induced in aqueous solution by non-contact atmospheric-pressure cold plasma *Appl. Phys. Lett.* **100** 254103
- [190] Bai N, Sun P, Zhou H, Wu H, Wang R, Liu F, Zhu W, Lopez J L, Zhang J and Fang J 2011 Inactivation of *Staphylococcus aureus* in Water by a Cold, He/O<sub>2</sub> Atmospheric Pressure Plasma Microjet *Plasma Process. Polym.* **8** 424–31
- [191] Sun P, Sun Y, Wu H, Zhu W, Lopez J L, Liu W, Zhang J, Li R and Fang J 2011 Atmospheric pressure cold plasma as an antifungal therapy *Appl. Phys. Lett.* **98** 21501
- [192] Zhang Q, Sun P, Feng H, Wang R, Liang Y, Zhu W, Becker K H, Zhang J and Fang J 2012 Assessment of the roles of various inactivation agents in an argon-based direct current atmospheric pressure cold plasma jet *J. Appl. Phys.* **111** 123305
- [193] Wu H, Sun P, Feng H, Zhou H, Wang R, Liang Y, Lu J, Zhu W, Zhang J and Fang J 2012 Reactive Oxygen Species in a Non-thermal Plasma Microjet and Water System: Generation, Conversion, and Contributions to Bacteria Inactivation-An Analysis by Electron Spin Resonance Spectroscopy *Plasma Process. Polym.* **9** 417–24
- [194] Tresp H, Hammer M U, Winter J, Weltmann K-D and Reuter S 2013 Quantitative detection of plasma-generated radicals in liquids by electron paramagnetic resonance spectroscopy *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 435401
- [195] Manojlović D, Ostojić D R, Obradović B M, Kuraica M M, Krsmanović V D and Purić J 2007 Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator *Desalination* **213** 116–22
- [196] Dojčinović B P, Manojlović D, Roglić G M, Obradović B M, Kuraica M M and Purić J 2008 Plasma assisted degradation of phenol solutions *Vacuum* **83** 234–7
- [197] Marković M D, Dojčinović B P, Obradović B M, Nešić J, Natić M M, Tosti T B, Kuraica M M and Manojlović D D 2015 Degradation and detoxification of the 4-chlorophenol by non-thermal plasma-influence of homogeneous catalysts *Sep. Purif. Technol.* **154** 246–54
- [198] Manojlović D, Popara A, Dojčinović B P, Nikolić A, Obradović B M, Kuraica

- M M and Purić J 2008 Comparison of two methods for removal of arsenic from potable water *Vacuum* **83** 142–5
- [199] Dojčinović B P, Roglić G M, Obradović B M, Kuraica M M, Kostić M M, Nešić J and Manojlović D D 2011 Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. *J. Hazard. Mater.* **192** 763–71
- [200] Jović M, Manojlović D, Stanković D, Dojčinović B, Obradović B, Gašić U and Roglić G 2013 Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, using advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* **260** 1092–9
- [201] Jović M S, Dojčinović B P, Kovačević V V., Obradović B M, Kuraica M M, Gašić U M and Roglić G M 2014 Effect of different catalysts on mesotrione degradation in water falling film DBD reactor *Chem. Eng. J.* **248** 63–70
- [202] Brandenburg R, Kovačević V V., Schmidt M, Basner R, Kettlitz M, Sretenović G B, Obradović B M, Kuraica M M and Weltmann K-D 2014 Plasma-Based Pollutant Degradation in Gas Streams: Status, Examples and Outlook *Contrib. to Plasma Phys.* **54** 202–14
- [203] Obradović B M, Sretenović G B and Kuraica M M 2011 A dual-use of DBD plasma for simultaneous NO(x) and SO(2) removal from coal-combustion flue gas. *J. Hazard. Mater.* **185** 1280–6
- [204] Bubnov A G, Grinevich V I and Kuvykin N A 2004 Phenol degradation features in aqueous solutions upon dielectric-barrier discharge treatment *High Energy Chem.* **38** 338–43
- [205] Bubnov A G, Grinevich V I, Maslova O N and Rybkin V V 2007 Application of Barrier Discharge to the Treatment of Water from Phenol: Reactor Thermal Characteristics *Theor. Found. Chem. Eng.* **41** 396–400
- [206] Sato M, Soutome T, Mii S, Ohshima T and Yamada Y 2007 Decomposition of phenol in water using water surface plasma in wetted-wall reactor *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* **1** 71–5
- [207] Ognier S, Iya-sou D, Fourmond C and Cavadias S 2009 Analysis of Mechanisms at the Plasma–Liquid Interface in a Gas–Liquid Discharge Reactor Used for Treatment of Polluted Water *Plasma Chem. Plasma Process.* **29** 261–73
- [208] Vanraes P, Willems G, Nikiforov A, Surmont P, Lynen F, Vandamme J, Van Durme J, Verheust Y P, Van Hulle S W H, Dumoulin A and Leys C 2015

- Removal of atrazine in water by combination of activated carbon and dielectric barrier discharge *J. Hazard. Mater.* **299** 647–55
- [209] Tai C, Peng J-F, Liu J-F, Jiang G-B and Zou H 2004 Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography *Anal. Chim. Acta* **527** 73–80
- [210] Anon <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3521.pdf>.
- [211] Greenberg A E, Trussell R R and Clesceri L C 1985 Method 419 *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Washington: APHA & AWWA & WPCF) pp 404–406
- [212] Eisenberg G M 1943 Colorimetric determination of hydrogen peroxide *Ind. Eng. Chem. Anal.* **15** 327–328
- [213] Lukes P, Clupek M, Babicky V and Sunka P 2008 Ultraviolet radiation from the pulsed corona discharge in water *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 24012
- [214] Clesceri L S, Greenberg A E and Eaton A D 1999 *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Amer Public Health Assn)
- [215] Kovačević V V, Dojčinović B P, Jović M, Roglić G M, Obradović B M and Kuraica M M 2017 Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 155205
- [216] Brković D V., Kovačević V V., Sretenović G B, Kuraica M M, Trišović N P, Valentini L, Marinković A D, Kenny J M and Uskoković P S 2014 Effects of dielectric barrier discharge in air on morphological and electrical properties of graphene nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes *J. Phys. Chem. Solids* **75** 858–68
- [217] Bruggeman P, Iza F, Guns P, Lauwers D, Kong M G, Gonzalvo Y A, Leys C and Schram D C 2010 Electronic quenching of OH(A) by water in atmospheric pressure plasmas and its influence on the gas temperature determination by OH(A-X) emission *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 15016
- [218] Wang W, Wang S, Liu F, Zheng W and Wang D 2006 Optical study of OH radical in a wire-plate pulsed corona discharge *Spectrochim. Acta Part A* **63** 477–82
- [219] Park J Y, Kostyuk P V, Han S B, Kim J S, Vu C N and Lee H W 2006 Study on

- optical emission analysis of AC air–water discharges under He, Ar and N<sub>2</sub> environments *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39** 3805–13
- [220] Orlandini I and Riedel U 2000 Chemical kinetics of NO removal by pulsed corona discharges *J. Phys. D. Appl. Phys.* **33** 2467–74
- [221] Ono R and Oda T 2003 Dynamics of ozone and OH radicals generated by pulsed corona discharge in humid-air flow reactor measured by laser spectroscopy *J. Appl. Phys.* **93** 5876
- [222] Verreycken T, Schram D C, Leys C and Bruggeman P 2010 Spectroscopic study of an atmospheric pressure dc glow discharge with a water electrode in atomic and molecular gases *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 45004
- [223] Ricard a., Décomps P and Massines F 1999 Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure *Surf. Coatings Technol.* **112** 1–4
- [224] Beenakker C I M, Heer F J D, Krop H B and Möhlmann G R 1974 Dissociative excitation of water by electron impact *Chem. Phys.* **6** 445–54
- [225] Bird R B, Stewart W E and Lightfoot E N 2002 *Transport Phenomena* (John Wiley & Sons, Inc.)
- [226] Malik M A 2009 Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient? *Plasma Chem. Plasma Process.* **30** 21–31
- [227] Dempsey L P, Sechler T D, Murray C and Lester M I 2009 Quantum State Distribution of the OH X 2 Π Products from Collisional Quenching of OH A 2 Σ<sup>+</sup> by O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> *J. Phys. Chem. A* **113** 6851–8
- [228] Winter J, Tresp H, Hammer M U, Iseni S, Kupsch S, Schmidt-Bleker a, Wende K, Dünnbier M, Masur K, Weltmann K-D and Reuter S 2014 Tracking plasma generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from gas into liquid phase and revealing its dominant impact on human skin cells *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** 285401
- [229] Franclemont J and Thagard S M 2014 Pulsed electrical discharges in water: Can non-volatile compounds diffuse into the plasma channel? *Plasma Chem. Plasma Process.* **34** 705–19
- [230] Franclemont J, Fan X and Thagard S M 2015 Physicochemical mechanisms of plasma-liquid interactions within plasma channels in liquid *J. Phys. D. Appl. Phys.* **48** 424004
- [231] Liu D X, Bruggeman P, Iza F, Rong M Z and Kong M G 2010 Global model of

- low-temperature atmospheric-pressure He + H<sub>2</sub>O plasmas *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 25018
- [232] Weiss J 1944 Radiochemistry of aqueous solutions *Nature* **154** 308–9
- [233] Locke B R and Shih K-Y 2011 Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 34006
- [234] Magureanu M, Dobrin D, Bradu C, Gherendi F, Mandache N B and Parvulescu V I 2016 New evidence on the formation of oxidizing species in corona discharge in contact with liquid and their reactions with organic compounds *Chemosphere* **165** 507–14
- [235] Li P, Tsuge H and Itoh K 2009 Oxidation of dimethyl sulfoxide in aqueous solution using microbubbles *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** 8048–53
- [236] Eliasson B and Kogelschatz U 1991 Modeling and applications of silent discharge plasmas *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19** 309–23
- [237] Wu J J, Muruganandham M and Chen S H 2007 Degradation of DMSO by ozone-based advanced oxidation processes *J. Hazard. Mater.* **149** 218–25
- [238] Flyunt R, Leitzke A, Mark G, Mvula E, Reisz E, Schick R and von Sonntag C 2003 Determination of •OH, O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, and Hydroperoxide Yields in Ozone Reactions in Aqueous Solution *J. Phys. Chem. B* **107** 7242–53
- [239] Hoigne J and Bader H 1976 The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions *Water Res.* **10** 377–86
- [240] Staehelin J and Hoigne J 1982 Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide *Environ. Sci. Technol.* **16** 676–81
- [241] Brisset J L and Hnatiuc E 2012 Peroxynitrite: A re-examination of the chemical properties of non-thermal discharges burning in air over aqueous solutions *Plasma Chem. Plasma Process.* **32** 655–74
- [242] Beckman J S, Beckman T W, Chen J, Marshall P a and Freeman B a 1990 Apparent hydroxyl radical production by peroxynitrite: implications for endothelial injury from nitric oxide and superoxide. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **87** 1620–4
- [243] Goldstein S, Squadrito G L, Pryor W A and Czapski G 1996 Direct and indirect

- oxidations by peroxyxynitrite, neither involving the hydroxyl radical *Free Radic. Biol. Med.* **21** 965–74
- [244] Goldstein S, Lind J and Merényi G 2005 Chemistry of peroxyxynitrites as compared to peroxyxynitrates *Chem. Rev.* **105** 2457–70
- [245] Squadrito G L and Pryor W A 1998 Oxidative chemistry of nitric oxide: The roles of superoxide, peroxyxynitrite, and carbon dioxide *Free Radic. Biol. Med.* **25** 392–403
- [246] Norberg S A, Johnsen E and Kushner M J 2015 Helium atmospheric pressure plasma jets touching dielectric and metal surfaces *J. Appl. Phys.* **118**
- [247] Lindsay A, Anderson C, Slikboer E, Shannon S and Graves D 2015 Momentum, heat, and neutral mass transport in convective atmospheric pressure plasma-liquid systems and implications for aqueous targets *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 424007
- [248] Sobota a, Guaitella O and Garcia-Caurel E 2013 Experimentally obtained values of electric field of an atmospheric pressure plasma jet impinging on a dielectric surface *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**5pp
- [249] Olszewski P, Wagenaars E, McKay K, Bradley J W and Walsh J L 2014 Measurement and control of the streamer head electric field in an atmospheric-pressure dielectric barrier plasma jet *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 15010
- [250] Wu S and Lu X 2014 Two counter-propagating He plasma plumes and ignition of a third plasma plume without external applied voltage *Phys. Plasmas* **21**
- [251] Robert E, Darny T, Dozias S, Iseni S and Pouvesle J M 2015 New insights on the propagation of pulsed atmospheric plasma streams: From single jet to multi jet arrays *Phys. Plasmas* **22** 122007
- [252] van der Schans M, Böhm P S, Teunissen J, Nijdam S, IJzerman W and Czarnetzki U 2017 Electric field measurements on plasma bullets in N<sub>2</sub> using four-wave mixing *Plasma Sources Sci. Technol.* 0–12
- [253] Boeuf J-P, Yang L L and Pitchford L C 2013 Dynamics of a guided streamer (“plasma bullet”) in a helium jet in air at atmospheric pressure *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**13pp
- [254] Breden D, Miki K and Raja L L 2011 Computational study of cold atmospheric nanosecond pulsed helium plasma jet in air *Appl. Phys. Lett.* **99**
- [255] Wang L, Zheng Y and Jia S 2016 Numerical study of the interaction of a helium

- atmospheric pressure plasma jet with a dielectric material *Phys. Plasmas* **23** 103504
- [256] Breden D and Raja L L 2014 Computational study of the interaction of cold atmospheric helium plasma jets with surfaces *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 65020
- [257] Yan W and Economou D J 2017 Gas flow rate dependence of the discharge characteristics of a helium atmospheric pressure plasma jet interacting with a substrate *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50** 415205
- [258] Jánský J, Tholin F, Bonaventura Z and Bourdon A 2010 Simulation of the discharge propagation in a capillary tube in air at atmospheric pressure *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 395201
- [259] Pechereau F, Jánský J and Bourdon A 2012 Simulation of the reignition of a discharge behind a dielectric layer in air at atmospheric pressure *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 55011
- [260] Guaitella O and Sobota A 2015 The impingement of a kHz helium atmospheric pressure plasma jet on a dielectric surface *J. Phys. D. Appl. Phys.* **48** 255202
- [261] Sobota a, Guaitella O and Garcia-Caurel E 2013 Experimentally obtained values of electric field of an atmospheric pressure plasma jet impinging on a dielectric surface *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46** 5pp
- [262] Sobota A, Guaitella O, Sretenović G B, Krstić I B, Kovačević V V, Obrusnik A, Nguyen Y N, Zajickova L, Obradović B M and Kuraica M M 2016 Electric field measurements in a kHz-driven He jet - the influence of the gas flow speed *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 65026
- [263] Sobota A, Guaitella O and Rousseau A 2014 The influence of the geometry and electrical characteristics on the formation of the atmospheric pressure plasma jet *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 25016
- [264] Kovačević V V, Sretenović G B, Slikboer E, Guaitella O, Sobota A and Kuraica M M 2017 Experimental study of nonthermal plasma jet interaction with liquid target *J. Phys. D. Appl. Phys.* submitted
- [265] Kuraica M M and Konjević N 1997 Electric field measurement in the cathode fall region of a glow discharge in helium *Appl. Phys. Lett.* **70** 1521
- [266] Kuraica M M 1998 *Razvoj novih spektroskopskih metoda za dijagnostiku*

*tinjavog pražnjenja* (Univerzitet u Beogradu)

- [267] Kuraica M M, Konjević N and Videnović I R 1997 Spectroscopic study of the cathode fall region of Grimm-type glow discharge in helium *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **52** 745–53
- [268] Konjevic N, Videnovic I R and Kuraica M M 1997 Emission Spectroscopy of the Cathode Fall Region of an Analytical Glow Discharge *Le J. Phys. IV* **7** C4-247-C4-258
- [269] Obradović B M 2007 *Dielektrična barijerna pražnjenja- dijagnostika i primene* (Univerzitet u Beogradu)
- [270] Ivković S S *Spektroskopska merenja prostorno- vremenskih raspodela električnog polja u barijernim pražnjenjima* (Univerzitet u Beogradu)
- [271] Cvetanović N, Martinović M M, Obradović B M and Kuraica M M 2015 Electric field measurement in gas discharges using stark shifts of He I lines and their forbidden counterparts *J. Phys. D. Appl. Phys.* **48** 205201
- [272] Sretenović G B, Guaitella O, Sobota A, Krstić I B, Kovačević V V., Obradović B M and Kuraica M M 2017 Electric field measurement in the dielectric tube of helium atmospheric pressure plasma jet *J. Appl. Phys.* **121** 123304
- [273] Lu Y, Wu S, Cheng W and Lu X 2017 Electric field measurements in an atmospheric-pressure microplasma jet using Stark polarization emission spectroscopy of helium atom *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **226** 2979–89
- [274] Settles G S 2001 *Schlieren and Shadowgraph Techniques: Visualizing Phenomena in Transparent Media* (Springer Berlin)
- [275] Shirai N, Nakazawa M, Ibuka S and Ishii S 2009 Atmospheric DC Glow Microplasmas Using Miniature Gas Flow and Electrolyte Cathode *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 36002
- [276] Shirai N, Ichinose K, Uchida S and Tochikubo F 2011 Influence of liquid temperature on the characteristics of an atmospheric dc glow discharge using a liquid electrode with a miniature helium flow *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 34013
- [277] Mezei P and Cserfalvi T 2007 Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharges for Direct Solution Analysis *Appl. Spectrosc. Rev.* **42** 573–604
- [278] Pearse R W B and G G A 1963 *The Identification of Molecular Spectra*



(London: The Whitefriars Press, Ltd.)

- [279] É S Y and A I V 2000 Role of metastable atoms and molecules of helium in excitation transfer to hydrogen atoms *Opt. Spectrosc.* **88** 151–7
- [280] Darny T, Pouvesle J, Puech V, Douat C, Dozias S and Robert E 2017 Analysis of conductive target influence in plasma jet experiments through helium metastable and electric field measurements *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**
- [281] Urabe K, Morita T, Tachibana K and Ganguly B N 2010 Investigation of discharge mechanisms in helium plasma jet at atmospheric pressure by laser spectroscopic measurements *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 95201
- [282] Riès D, Dilecce G, Robert E, Ambrico P F, Dozias S and Pouvesle J-M 2014 LIF and fast imaging plasma jet characterization relevant for NTP biomedical applications *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** 275401
- [283] Norberg S A, Johnsen E and Kushner M J 2016 Helium atmospheric pressure plasma jets interacting with wet cells: delivery of electric fields *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49** 185201
- [284] Beebe S J, Blackmore P F, White J, Joshi R P and Schoenbach K H 2004 Nanosecond pulsed electric fields modulate cell function through intracellular signal transduction mechanisms *Physiol. Meas.* **25** 1077–93
- [285] Hagelaar G J M and Pitchford L C 2005 Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 722–33
- [286] Sretenović G B, Krstić I B, Kovačević V V, Obradović B M and Kuraica M M 2014 The isolated head model of the plasma bullet/streamer propagation: electric field-velocity relation *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** 355201
- [287] Hasted J B, Ritson D M and Collie C H 1948 Dielectric Properties of Aqueous Ionic Solutions. Parts I and II *J. Chem. Phys.* **16** 1–21
- [288] Gavish N and Promislow K 2016 Dependence of the dielectric constant of electrolyte solutions on ionic concentration: A microfield approach *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **94** 1–7
- [289] Xiong R, Xiong Q, Nikiforov A Y, Vanraes P and Leys C 2012 Influence of helium mole fraction distribution on the properties of cold atmospheric pressure helium plasma jets *J. Appl. Phys.* **112** 33305

- [290] Kawamoto H and Umezu S 2005 Electrohydrodynamic deformation of water surface in a metal pin to water plate corona discharge system *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** 887–94
- [291] Bruggeman P, Graham L, Degroote J, Vierendeels J and Leys C 2007 Water surface deformation in strong electrical fields and its influence on electrical breakdown in a metal pin–water electrode system *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40** 4779–86
- [292] Boselli M, Colombo V, Ghedini E, Gherardi M, Laurita R, Liguori A, Sanibondi P and Stancampiano A 2014 Schlieren high-speed imaging of a nanosecond pulsed atmospheric pressure non-equilibrium plasma jet *Plasma Chem. Plasma Process.* **34** 853–69
- [293] Xian Y Bin, Hasnain Qaisrani M, Yue Y F and Lu X P 2016 Discharge effects on gas flow dynamics in a plasma jet *Phys. Plasmas* **23**
- [294] Nguyen A V. and Evans G M 2006 Computational fluid dynamics modelling of gas jets impinging onto liquid pools *Appl. Math. Model.* **30** 1472–84
- [295] Van Rens J F M, Schoof J T, Ummelen F C, Van Vugt D C, Bruggeman P J and Van Veldhuizen E M 2014 Induced liquid phase flow by RF Ar cold atmospheric pressure plasma jet *IEEE Trans. Plasma Sci.* **42** 2622–3
- [296] Darny T, Pouvesle J-M, Fontane J, Joly L, Dozias S and Robert E 2017 Plasma action on helium flow in cold atmospheric pressure plasma jet experiments *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 105001
- [297] Enloe C L, McHarg M G and McLaughlin T E 2008 Time-correlated force production measurements of the dielectric barrier discharge plasma aerodynamic actuator *J. Appl. Phys.* **103** 73302
- [298] Johnson M J and Go D B 2017 Recent advances in electrohydrodynamic pumps operated by ionic winds: a review *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 103002
- [299] Zhao L and Adamiak K 2005 EHD flow in air produced by electric corona discharge in pin–plate configuration *J. Electrostat.* **63** 337–50
- [300] Oh J-S, Aranda-Gonzalvo Y and Bradley J W 2011 Time-resolved mass spectroscopic studies of an atmospheric-pressure helium microplasma jet *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 365202
- [301] McKay K, Oh J-S, Walsh J L and Bradley J W 2013 Mass spectrometric

- diagnosis of an atmospheric pressure helium microplasma jet *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46** 464018
- [302] Lietz A M, Johnsen E and Kushner M J 2017 Plasma-induced flow instabilities in atmospheric pressure plasma jets *Appl. Phys. Lett.* **111** 114101
- [303] Qaisrani M H, Xian Y, Li C, Pei X, Ghasemi M and Lu X 2016 Study on dynamics of the influence exerted by plasma on gas flow field in non-thermal atmospheric pressure plasma jet *Phys. Plasmas* **23** 63523
- [304] Ono R 2016 Optical diagnostics of reactive species in atmospheric-pressure nonthermal plasma *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49** 83001
- [305] Ono R and Oda T 2004 Visualization of Streamer Channels and Shock Waves Generated by Positive Pulsed Corona Discharge Using Laser Schlieren Method *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 321–7
- [306] Kacem S, Ducasse O, Eichwald O, Yousfi M, Meziane M, Sarrette J P and Charrada K 2013 Simulation of Expansion of Thermal Shock and Pressure Waves Induced by a Streamer Dynamics in Positive DC Corona Discharges *IEEE Trans. Plasma Sci.* **41** 942–7
- [307] Hoeben W F L M, Beckers F J C M, Pemen a J M, van Heesch E J M and Kling W L 2012 Oxidative degradation of toluene and limonene in air by pulsed corona technology *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45** 55202
- [308] Kim H H, Ogata A and Futamura S 2007 Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds ( VOCs ) Using Plasma-Driven Catalysis and Oxygen Plasma *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* **1** 46–51
- [309] Kim H-H 2004 Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects *Plasma Process. Polym.* **1** 91–110
- [310] Sedlak D L and von Gunten U 2011 Chemistry. The chlorine dilemma. *Science* **331** 42–3
- [311] Chen C W, Lee H and Chang M B 2008 Inactivation of Aquatic Microorganisms by Low-Frequency AC Discharges *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 215–9
- [312] Sakiyama Y, Tomai T, Miyano M and Graves D B 2009 Disinfection of E. coli by nonthermal microplasma electrolysis in normal saline solution *Appl. Phys. Lett.* **94** 161501

- [313] Du C M, Wang J, Zhang L, Li H X, Liu H and Xiong Y 2012 The application of a non-thermal plasma generated by gas-liquid gliding arc discharge in sterilization *New J. Phys.* **14** 13010
- [314] Gurol C, Ekinçi F Y, Aslan N and Korachi M 2012 Low Temperature Plasma for decontamination of E. coli in milk. *Int. J. Food Microbiol.* **157** 1–5
- [315] Akishev Y, Grushin M, Karalnik V, Trushkin N, Kholodenko V, Chugunov V, Kobzev E, Zhirkova N, Irkhina I and Kireev G 2008 Atmospheric-pressure, nonthermal plasma sterilization of microorganisms in liquids and on surfaces *Pure Appl. Chem.* **80** 1953–69
- [316] Burlica R, Grim R G, Shih K-Y, Balkwill D and Locke B R 2010 Bacteria Inactivation Using Low Power Pulsed Gliding Arc Discharges with Water Spray *Plasma Process. Polym.* **7** 640–9
- [317] Laroussi M, Member S, Minayeva O, Dobbs F C and Woods J 2006 Spores Survivability After Exposure to Low-Temperature Plasmas **34** 1253–6
- [318] Moreau M, Feuilloley M G J, Orange N and Brisset J-L 2005 Lethal effect of the gliding arc discharges on *Erwinia* spp. *J. Appl. Microbiol.* **98** 1039–46
- [319] Moreau M, Feuilloley M G J, Veron W, Meylheuc T, Chevalier S, Brisset J-L and Orange N 2007 Gliding arc discharge in the potato pathogen *Erwinia carotovora* subsp. *atroseptica*: mechanism of lethal action and effect on membrane-associated molecules. *Appl. Environ. Microbiol.* **73** 5904–10
- [320] Brisset J-L, Benstaali B, Moussa D, Fanmoe J and Njoyim-Tamungang E 2011 Acidity control of plasma-chemical oxidation: applications to dye removal, urban waste abatement and microbial inactivation *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 34021
- [321] Naïtali M, Herry J-M, Hnatiuc E, Kamgang G and Brisset J-L 2012 Kinetics and Bacterial Inactivation Induced by Peroxynitrite in Electric Discharges in Air *Plasma Chem. Plasma Process.* **32** 675–92
- [322] Kamgang-Youbi G, Herry J-M, Bellon-Fontaine M-N, Brisset J-L, Doubla A and Naïtali M 2007 Evidence of temporal postdischarge decontamination of bacteria by gliding electric discharges: application to *Hafnia alvei*. *Appl. Environ. Microbiol.* **73** 4791–6
- [323] Kamgang-Youbi G, Herry J-M, Brisset J-L, Bellon-Fontaine M-N, Doubla A

- and Naïtali M 2008 Impact on disinfection efficiency of cell load and of planktonic/adherent/detached state: case of *Hafnia alvei* inactivation by plasma activated water. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **81** 449–57
- [324] Kamgang-Youbi G, Herry J-M, Meylheuc T, Brisset J-L, Bellon-Fontaine M-N, Doubla a and Naïtali M 2009 Microbial inactivation using plasma-activated water obtained by gliding electric discharges. *Lett. Appl. Microbiol.* **48** 13–8
- [325] Naïtali M, Kamgang-Youbi G, Herry J-M, Bellon-Fontaine M-N and Brisset J-L 2010 Combined effects of long-living chemical species during microbial inactivation using atmospheric plasma-treated water. *Appl. Environ. Microbiol.* **76** 7662–4
- [326] Kovačević V V, Hänsch M, Brandenburg R, Woedtke T von, Obradović B M, Sretenović G B and Kuraica M M 2012 Antimicrobial activity of sodium chloride solution treated in water falling film dbd reactor *HAKONE XIII- 13th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry* (Kazimierz Dolny, Poland)
- [327] Liu F, Sun P, Bai N, Tian Y, Zhou H, Wei S, Zhou Y, Zhang J, Zhu W, Becker K and Fang J 2010 Inactivation of Bacteria in an Aqueous Environment by a Direct-Current, Cold-Atmospheric-Pressure Air Plasma Microjet *Plasma Process. Polym.* **7** 231–6
- [328] Marković M, Jović M, Stanković D, Kovačević V, Roglić G, Gojgić-Cvijović G and Manojlović D 2015 Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen *Sci. Total Environ.* **505** 1148–55
- [329] V. V. Kovačević, Dojčinović B, Krupež J, Jović M, Natić M, Sretenović G B, Manojlović D, Obradović B M and Kuraica M M 2016 Application of water falling film DBD for degradation of nicotine in water solutions *15th High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Symposium (HAKONE XV)* (Brno, Czech Republic)

## Biografija i bibliografija

Vesna Kovačević je rođena 18.08.1983. godine u Tuzli, Bosna i Hercegovina. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Beogradu. Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, smer Opšta fizika, upisala je 2002. godine. Diplomirala je 2007. godine sa prosečnom ocenom 9.15. Diplomski rad pod nazivom „Ispitivanje apsorpcije ugljen dioksida u dielektričnom barijernom pražnjenju sa  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  kao apsorberom” je uradila pod rukovodstvom prof. Milorada Kuraice. Od 2008. godine je student doktorskih studija na Fizičkom fakultetu na smeru „Fizika jonizovanih gasova, plazme i kvantna optika“, pod mentorstvom prof. Milorada Kuraice. Od februara 2008. angažovana je na projektu osnovnih istraživanja “Spektroskopska dijagnostika plazme u izvorima značajnim za primene”, na Fizičkom fakultetu, kao stipendista Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja. Od septembra 2009. zaposlena je na Fizičkom fakultetu kao istraživač pripravnik na istom projektu. Od januara 2011. angažovana je na projektu osnovnih istraživanja "Dijagnostika i optimizacija izvora plazme značajnih za primene" (ev. br. 171034) i projektu tehnološkog razvoja "Integrirani sistemi za uklanjanje štetnih sastojaka dima i razvoj tehnologija za realizaciju termoelektrana i energana bez aerozagađenja" (ev. br. 33022). U februaru 2012. izabrana je u zvanje istraživač-saradnik na Fizičkom fakultetu u okviru pomenutih projekata. Od 2009. je angažovana u nastavi na Fizičkom fakultetu gde drži eksperimentalne i računске vežbe za studente Fizičkog i Hemijskog fakulteta. U zvanje asistenta na Fizičkom fakultetu izabrana je 2013. godine i reizabrana 2016. godine. Njena naučna aktivnost vezana je za dijagnostiku i primenu izvora niskotemperaturne plazme na atmosferskom pritisku. Do sada je objavila 14 radova u vodećim međunarodnim časopisima sa ukupnim impakt faktorom preko 38 koji su citirani 117 puta bez autocitata i citata koautora. Takođe je objavila i oko 50 radova na međunarodnim konferencijama. Koautor je nekoliko predavanja po pozivu i usmenih izlaganja na međunarodnim konferencijama. U periodu od septembra do decembra 2011. bila je na stručnom usavršavanju na institutu The Leibniz Institute for Plasma Science and Technology, Greifswald, u Nemačkoj. Pored toga učestvuje i na projektima bilateralne naučno-tehnološke saradnje sa Nemačkom, Belorusijom i Francuskom i na međunarodnom projektu COST.

**Spisak radova objavljenih u naučnim časopisima međunarodnog značaja iz kojih je proistekla doktorska disertacija**

1. Kovačević V V, Dojčinović B P, Jović M, Roglić G M, Obradović B M and Kuraica M M, *Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres*, J. Phys. D. Appl. Phys. 50 (2017) 155205 (IF 2,772; M21)
2. Brandenburg R, Kovačević V V., Schmidt M, Basner R, Kettlitz M, Sretenović G B, Obradović B M, Kuraica M M and Weltmann K-D, *Plasma-Based Pollutant Degradation in Gas Streams: Status, Examples and Outlook*, Contrib. to Plasma Phys. 54 (2014) 202–214 (IF 1,440; M22)
3. Kovačević V V, Sretenović G B, Slikboer E, 3, Guaitella O, Sobota A and Kuraica M M, *The effect of liquid target on a nonthermal plasma jet – imaging, electric fields, visualization of gas flow and optical emission spectroscopy*, J. Phys. D. Appl. Phys. *under review*

**Spisak radova objavljenih u naučnim časopisima međunarodnog značaja čiji rezultati su delimično korišćeni u doktorskoj disertaciji**

4. Jović M S, Dojčinović B P, Kovačević V V., Obradović B M, Kuraica M M, Gašić U M and Roglić G M, *Effect of different catalysts on mesotrione degradation in water falling film DBD reactor*, Chem. Eng. J. 248 (2014) 63–70 (IF 6,216; M21a)
5. Marković M, Jović M, Stanković D, Kovačević V, Roglić G, Gojgić-Cvijović G, Manojlović D, *Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen*, Sci. Total Environ. 505 (2015) 1148-1155 (IF 4.900; M21a)

**Spisak ostalih radova objavljenih u naučnim časopisima međunarodnog značaja**

6. Obradović B M, Cvetanović N, Ivković S S, Sretenović G B, Kovačević V V., Krstić I B and Kuraica M M, *Methods for spectroscopic measurement of electric field in atmospheric pressure helium discharges*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 77 (2017) 30802 (IF 0,684; M23)

7. Sretenović G B, Guaitella O, Sobota A, Krstić I B, Kovačević V V., Obradović B M and Kuraica M M, *Electric field measurement in the dielectric tube of helium atmospheric pressure plasma jet*, J. Appl. Phys. 121 (2017) 123304 (IF 2.101; M22)
8. Sobota A, Guaitella O, Sretenović G B, Krstić I B, V V Kovačević V V, Obrusník A, Nguyen Y N, Zajíčková L, Obradović B M and Kuraica M M, *Electric field measurements in a kHz-driven He jet - the influence of the gas flow speed*, Plasma Sources Sci. Technol. 25 (2016) 065026 (IF 3,302; M21a)
9. B M Obradović, M Ivković, S S Ivković, N Cvetanović, G B Sretenović, V V Kovačević, I B Krstić and M M Kuraica, *Inhomogeneity in laboratory plasma discharges and Stark shift measurement*, Astrophys Space Sci 316 (2016) 42 (IF 2,263; M22)
10. Sretenović G B, Krstić I B, Kovačević V V, Obradović B M and Kuraica M M, 2014, *The isolated head model of the plasma bullet/streamer propagation: electric field-velocity relation*, J. Phys. D. Appl. Phys. 47 (2014) 355201 (IF 2,772; M21)
11. Sretenović G B, Krstić I B, Kovačević V V, Obradović B M and Kuraica M M, *Spatio-temporally resolved electric field measurements in helium plasma jet*, J. Phys. D. Appl. Phys. 47 (2014) 102001 (IF 2,722; M21)
12. Brković D V., Kovačević V V., Sretenović G B, Kuraica M M, Trišović N P, Valentini L, Marinković A D, Kenny J M and Uskoković P S, *Effects of dielectric barrier discharge in air on morphological and electrical properties of graphene nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes*, J. Phys. Chem. Solids 75 (2014) 858–68 (IF 2,048; M22)
13. Sretenović G B, Obradović B M, Kovačević V V. and Kuraica M M, *Pulsed corona discharge driven by Marx generator: Diagnostics and optimization for NOx treatment*, Curr. Appl. Phys. 13 (2013)121–129 (IF 2,212; M21)
14. Sretenović G B, Krstić I B, Kovačević V V., Obradović B M and Kuraica M M, *Spectroscopic Study of Low-Frequency Helium DBD Plasma Jet*, IEEE Trans. Plasma Sci. 40 (2012) 2870–2878 (IF 1,174; M22)
15. Sretenović G B, Krstić I B, Kovačević V V, Obradović B M and Kuraica M M, *Spectroscopic measurement of electric field in atmospheric-pressure plasma jet operating in bullet mode*, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 161502 (IF 3.844; M21)



## Radovi u zbornicima međunarodnih konferencija

1. X. Damany, G. Sretenović, S. Iséni, V. Kovačević, I. Krstić, S. Dozias, J.-M. Pouvesle, M. Kuraica and E. Robert, *Comparison of two electric field measurement methods for a kHz microsecond atmospheric pressure plasma jet*, XXXIII International conference on phenomena in ionized gases- ICPIG, July 9-14, 2017, Estoril/Lisbon, Portugal
2. A. Sobota, V. V. Kovačević, G. B. Sretenović, I. B. Krstić, B. M. Obradović, M. M. Kuraica, E. Slikboer, O. Guaitella, *Influence of target on electric field in kHz-driven atmospheric pressure plasma jet in Helium*, XXXIII International conference on phenomena in ionized gases- ICPIG, July 9-14, 2017, Estoril/Lisbon, Portugal
3. M. M. Kuraica, G. B. Sretenović, V. V. Kovačević, I. B. Krstić, B. M. Obradović, N. Cvetenović and R. Brandenburg, *Electric field measurements in DBD plasma jet using intensity ratio of helium lines*, XXXIII International conference on phenomena in ionized gases- ICPIG, July 9-14, 2017, Estoril/Lisbon, Portugal
4. V. V. Kovačević, G. B. Sretenović, E. Slikboer, O. Guaitella, A. Sobota, I. B. Krstić, B. M. Obradović and M. M. Kuraica, *Diagnostics of a kHz helium atmospheric pressure plasma jet interacting with liquid*, FLTPD XII- 12th Workshop on Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics, 23-27 April, 2017, Zlatibor, Serbia
5. G. B. Sretenović, A. Sobota, O. Guaitella, I. B. Krstić, V. V. Kovačević, A. Obrusnik, E. Slikboer, B. M. Obradović and M. M. Kuraica, *Gas flow and target influence on the electric field in helium plasma jet*, FLTPD XII- 12th Workshop on Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics, 23-27 April, 2017, Zlatibor, Serbia
6. S. Iséni, X. Damany, G. Sretenović, V. Kovačević, I. Krstić, S. Dozias, J.-M. Pouvesle, M. Kuraica and E. Robert, *Electric Field and Discharge Properties of Single and Multiple Arrangement of Pulsed Atmospheric Plasma Streams*, 28th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases (SPIG 2016), August 29- September 2, 2016, Belgrade, Serbia
7. V. V. Kovačević, G. B. Sretenović, A. Sobota, O. Guaitella, I. B. Krstić, B. M. Obradović and M. M. Kuraica, *Influence of the Liquid Target on the Electric Field Strength in Helium Plasma Jet*, 28th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases (SPIG 2016), August 29- September 2, 2016, Belgrade, Serbia

8. E. T. Slikboer, Y. N. Nguyen, O. Guaitella, G. Sretenović, A. Obrusnik and A. Sobota, *Electric Fields in kHz-Driven Plasma Jets*, 28th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases (SPIG 2016), August 29-September 2, 2016, Belgrade, Serbia
9. G. B. Sretenović, A. Sobota, O. Guaitella, I. B. Krstić, V. V. Kovačević, B. M. Obradović and M. M. Kuraica, *Influence of the gas flow rate on the electric field strength in helium plasma jet* International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XV), 11-16 September, 2016, Brno, Czech Republic
10. V. V. Kovačević, G. B. Sretenović, A. Sobota, O. Guaitella, I. B. Krstić, B. M. Obradović and M. M. Kuraica, *Electric field measurement in helium plasma jet contacting the water surface*, International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XV), 11-16 September, 2016, Brno, Czech Republic
11. V. V. Kovačević, B. Dojčinović, J. Krupež, M. Jović, M. Natić, G. B. Sretenović, D. Manojlović, B. M. Obradović and M. M. Kuraica, *Application of water falling film dbd for degradation of nicotine in water solutions*, International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XV), 11-16 September, 2016, Brno, Czech Republic
12. B. M. Obradović, N. Cvetanović, S. S. Ivković, G. B. Sretenović, V. V. Kovačević, I. B. Krstić and M. M. Kuraica, *Measurement of electric field in atmospheric pressure discharges using Stark polarization spectroscopy*, International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XV), 11-16 September, 2016, Brno, Czech Republic
13. Sobota, O. Guaitella, G.B. Sretenovic, I. B. Krstic, V.V. Kovacevic, A. Obrusnik, Y.N. Nguyen, L. Zajickova, B.M. Obradovic, M.M. Kuraica, *Role of electric field in the fluid dynamics of a kHz-driven He jet*, 23rd Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG 2016), 12-16 July, 2016, Bratislava, Slovakia
14. Goran B. Sretenović, Ivan B. Krstić, Vesna V. Kovačević, Bratislav M. Obradović and Milorad M. Kuraica, *Electric field diagnostics of helium plasma jets*, 23rd Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG 2016), 12-16 July, 2016, Bratislava, Slovakia
15. M.M. Kuraica, B.M. Obradović, V.V. Kovačević, I.B. Krstić, G.B. Sretenović, B. Vuković, Z. Tambur and D. Cenić-Milošević, *Spectroscopic diagnostics and*

*bactericidal efficacy of DBD helium plasma jets*, BIOPLASMAS & PLASMAS WITH LIQUIDS, Joint Conference of COST ACTIONS TD1208 “Electrical discharges with liquids for future applications” & MP1101 Biomedical Applications of Atmospheric Pressure Plasma Technology, 13th-16th September 2015, Bertinoro, Italy

16. B. Obradović, V. Kovačević, G. Sretenović, B. Dojčinović, G. Roglić, D. Manojlović, M. Kuraica, *Diagnostics of water falling film dielectric barrier discharge*, BIOPLASMAS & PLASMAS WITH LIQUIDS, Joint Conference of COST ACTIONS TD1208 “Electrical discharges with liquids for future applications” & MP1101 Biomedical Applications of Atmospheric Pressure Plasma Technology, 13th-16th September 2015, Bertinoro, Italy

17. Jelena Krupež, Biljana Dojčinović, Vesna Kovačević, Milica Jović, Maja Natić, Milorad Kuraica, Dragan Manojlović, Bratislav Obradović, *Degradation of Nicotine in Water Solutions using DBD Plasma Reactor: Direct, Indirect and Catalytic Treatment*, The Sixth Central European Symposium on Plasma Chemistry (CESPC-6), September 6-10, 2015, Bressanone, Italy

18. B. Obradović, V. Kovačević, G. Sretenović, M. Kuraica, B. Dojčinović, G. Roglić, D. Manojlović, *Diagnostics and applications of water falling film DBD reactor*, The Sixth Central European Symposium on Plasma Chemistry (CESPC-6), September 6-10, 2015, Bressanone, Italy

19. B. Obradović, V. Kovačević, G. Sretenović, B. Dojčinović, G. Roglić, D. Manojlović, M. Kuraica, *Dielectric barrier discharge in contact with liquids: Diagnostics and Applications*, XXXII ICPIG- International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 26-31 July 2015, Iasi, Romania

20. Kovačević V, Dojčinović B, Jović M, Sretenović G, Roglić G, Obradović B, Kuraica M M, *Formation of reactive species in water falling film DBD*, FLTPD XI- 11th Workshop on Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics, 24-28 May, 2015, Porquerolles island, France

21. Sretenović G, Krstić I, Kovačević V, Obradović B, Kuraica, *Measurement of electric field development in He plasma jet*, FLTPD XI- 11th Workshop on Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics, 24-28 May, 2015, Porquerolles island, France

22. Kovačević V, Dojčinović B, Šupica, D, Jović M, Sretenović G, Roglić G, Obradović B, Kuraica M M, *Formation of reactive species in water treated by water falling film dbd in different gases*, HAKONE XIV- 14th International Symposium on

High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, September 21-26, 2014, Zinnowitz, Germany

23. Sretenović G, Krstić I, Kovačević V, Obradović B, Kuraica M, *Experimental study of the electric field development in helium plasma jet*, HAKONE XIV- 14th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, September 21-26, 2014, Zinnowitz, Germany

24. Sretenović G B, Krstić I B, Kovačević V V, Obradović B M and Kuraica M M, *Experimental study of electric field development in plasma jet*, 27th Summer School And International Symposium On The Physics Of Ionized Gases, August 26-29, 2014, Belgrade, Serbia

25. Kovačević V V, Dojčinović B P, Aonyas M M, Jović M, Sretenović G B, Krstić I B, Roglić G M, Obradović B M and Kuraica M M, *Hydroxyl radical formation in liquid phase of gas-liquid dielectric barrier discharge reactor*, 27th Summer School And International Symposium On The Physics Of Ionized Gases, August 26-29, 2014, Belgrade, Serbia

26. Obradović B M, Ivković SS, Sretenović G B, Kovačević VV, Krstić I B, Cvetanović N and Kuraica M M, *On the electric field measurements in helium atmospheric pressure discharges*, XX Symposium on Physics of Switching Arc, September 2-6, 2013, Nove Mesto na Morave, Czech Republic

27. V.V. Kovačević, B.P. Dojčinović, D. Šupica, M. Jović, G.M. Roglić, B.M. Obradović and M.M. Kuraica, *Formation of reactive oxygen and nitrogen species in water falling film dbd*, 5th Central European Symposium on Plasma Chemistry, August 25-29, 2013, Balatonalmadi, Hungary

28. Vesna V. Kovačević, Mareike Hänsch, Ronny Brandenburg, Thomas von Woedtke, Bratislav M. Obradović, Goran B. Sretenović, Milorad M. Kuraica, *Inactivation of E. coli and S. aureus by water falling film dbd*, VII International Conference- Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-7), September 17 – 21, 2012, Minsk, Belarus.

29. Vesna V. Kovačević, Mareike Hänsch, Ronny Brandenburg, Thomas von Woedtke, Bratislav M. Obradović, Goran B. Sretenović, Milorad M. Kuraica, *Antimicrobial activity of sodium chloride solution treated in water falling film dbd reactor*, HAKONE XIII- 13th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, September 9-14, 2012, Kazimierz Dolny, Poland.

30. Vesna V. Kovačević, Ronny Brandenburg, Bratislav M. Obradović, Goran B. Sretenović, Milorad M. Kuraica, *Degradation of undecane and toluene in air by water falling film dbd reactor*, HAKONE XIII- 13th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, September 9-14, 2012, Kazimierz Dolny, Poland.
31. Goran B. Sretenović, Ivan B. Krstić, Vesna V. Kovačević, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica, *Spectroscopic study of helium dbd plasma jet*, HAKONE XIII- 13th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, September 9-14, 2012, Kazimierz Dolny, Poland.
32. Vesna V. Kovačević, Ronny Brandenburg, Bratislav M. Obradović, Goran B. Sretenović and Milorad M. Kuraica, *Characteristics of toluene degradation by water falling film DBD reactor*, 26th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, August 27-31, 2012, Zrenjanin, Serbia.
33. Ivan B. Krstić, Goran B. Sretenović, Vesna V. Kovačević, Bratislav M. Obradović, and Milorad M. Kuraica, *Electrical and spectral characteristics of dbd plasma jet*, 26th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, August 27-31, 2012, Zrenjanin, Serbia.
34. Goran B. Sretenović, Ivan B. Krstić, Vesna V. Kovačević, Bratislav M. Obradović, and Milorad M. Kuraica, *Spectroscopic measurements of electric field in low frequency dbd plasma jet*, 26th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, August 27-31, 2012, Zrenjanin, Serbia.
35. Vesna V. Kovačević, Goran B. Sretenović, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica, *Measurement of some chemically active species in water falling film DBD in air*, The Fourth Central European Symposium on Plasma Chemistry, 12.-25.08.2011., Zlatibor, Serbia
36. B. Obradović, V. Kovačević, B. Dojčinović, G. Roglić, D. Manojlović, M. Kuraica, J. Purić, *Applications of water falling film dielectric barrier discharge*, The Fourth Central European Symposium on Plasma Chemistry, 12.-25.08.2011., Zlatibor, Serbia
37. Ivan B. Krstić, Goran B. Sretenović, Vesna V. Kovačević, Bratislav M. Obradović and Milorad M. Kuraica, *Spectroscopic measurement of electric field in atmospheric-pressure plasma jet operating in bullet mode*, The Fourth Central European Symposium on Plasma Chemistry, 12.-25.08.2011., Zlatibor, Serbia

38. Goran B. Sretenović, Vesna V. Kovačević, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica, *Measurement of ozone and nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>) in dielectric barrier discharge in air*, The Fourth Central European Symposium on Plasma Chemistry, 12.-25.08.2011., Zlatibor, Serbia
39. G. Sretenović B. Obradović, V. Kovačević, M. Kuraica, *Study of electrical characteristics of pulsed corona discharge*, 8th International Symposium on Applied Plasma Science (ISAPS '11), 26.-30.09.2011., Hakone, Japan
40. Vesna Kovačević, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica and Jagoš Purić, *Investigation of Electrical and Spectral Characteristics of Water Falling Film DBD in Different gases*, HAKONE XII- 12th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, 12.-17.9.2010, Trenčianske Teplice, Slovakia
41. Goran B. Sretenović, Bratislav M. Obradović, Vesna V. Kovačević, Milorad M. Kuraica, *Pulsed Corona Driven by a Compact Repetitive Marx Generator*, HAKONE XII- 12th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, 12.-17.9.2010, Trenčianske Teplice, Slovakia
42. Goran B. Sretenović, Bratislav M. Obradović, Vesna V. Kovačević, Milorad M. Kuraica and Jagoš Purić, *Pulsed Corona Discharge Generated by Marx Generator*, 25th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, August, 30 – September, 3. 2010. Donji Milanovac, Serbia.
43. Vesna V. Kovačević, Bratislav M. Obradović, Goran B. Sretenović, Milorad M. Kuraica and Jagoš Purić, *Electrical and Spectral Diagnostics of Water Falling Film DBD in Nitrogen and Air*, 25th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, August, 30 – September, 3. 2010. Donji Milanovac, Serbia.
44. M.M. Kuraica, B.M. Obradović, G. Sretenović, V. Kovačević, B. Dojčinović, D. Manojlović, *Direct and indirect oxidation methods for simultaneous NO, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> removal from coal-burning flue gas*, HAKONE XI- 11th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, 7-12 september, 2008, Oleron, France.
45. M. M. Kuraica, B. M. Obradović, G. Sretenović, B. Dojčinović, D. Manojlović, *Testing of Industrial Prototype for Simultaneous Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from Coal-Burning Flue Gas using Direct and Indirect Oxidation Methods*, PDP-VII, September 22-26, 2008 Minsk, Belarus.
46. M.M. Kuraica, B.M. Obradović, G. Sretenović, V. Kovačević, B. Dojčinović, D. Manojlović, *Direct and indirect oxidation methods for simultaneous NO, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>*

*removal from coal-burning flue gas*, HAKONE XI- 11th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, 7-12 september, 2008, Oleron, France.

47. V.V.Kovačević, B.P. Dojčinović, B.M. Obradović, M.M. Kuraica, D.D. Manojlović, V.V. Rakić, *Chemical Synthesis and Characterization of Lithium Orthosilicate (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)*. *CO<sub>2</sub> Absorption Capacities*, Ninth Annual Conference of the Yugoslav Materials Research Society”, 10-14. september 2007., Herceg Novi, Montenegro (2007) 89

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани Весна Ковачевић

број индекса 8024/2014

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Дијагностика и примене диелектричног баријерног пражњења у контакту са водом

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 09. 10. 2017.



---



Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Весна Ковачевић

Број индекса 8024/2014

Студијски програм Физика јонизованих гасова, плазме и квантна оптика

Наслов рада Дијагностика и примене диелектричног баријерног пражњења у контакту са водом

Ментор Проф. др Милорад Кураица

Потписана Весна Ковачевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, 09. 10. 2017.



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

***Дијагностика и примене диелектричног баријерног пражњења у контакту са водом***

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 09. 10. 2017.

  
\_\_\_\_\_

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.