

Karakterizacija plazma reaktora pri proizvodnji plazma aktivirane vode

Vranić, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:292442>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2019.

Kristina Vranić

871/PI

**KARAKTERIZACIJA PLAZMA
REAKTORA PRI PROIZVODNJI
PLAZMA AKTIVIRANE VODE**

Rad je izrađen u Laboratoriju za procesno-prehrambeno inženjerstvo na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc.dr.sc. Tomislave Vukušić i uz pomoć Danijele Šeremet, mag. ing.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za procesno-prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

KARAKTERIZACIJA PLAZMA REAKTORA PRI PROIZVODNJI PLAZMA AKTIVIRANE VODE

Kristina Vranić, 871/PI

Sažetak: Najčešće korišteni plazma reaktori za tretman tekućina pulsirajućim visokonaponskim plazma pražnjenjem su korona reaktori. U ovom radu prikazana je njihova karakterizacija te eksperimentalna primjena u tretiranju destilirane vode. Uzorci vode tretirani su u volumenima od 100, 200 i 500 mL u vremenskom trajanju od 10 i 20 minuta pri naponu pražnjenja od 30 kV, a korišteni reaktori bili su u plinskoj i hibridnoj izvedbi. Prije i nakon svakog eksperimenta provedena su mjerenja fizikalno – kemijskih svojstva kako bi se utvrdio utjecaj korona pražnjenja na njihovu promjenu. Mjerena fizikalna svojstva su: temperatura, pH i električna vodljivost. Od nastalih reaktivnih kemijskih vrsta praćena je koncentracija vodikovog peroksida, nitrata i nitrita. Također, određena je i stabilnost H₂O₂ molekula u plazma aktiviranoj destiliranoj vodi skladištenoj pri različitim uvjetima čuvanja. Rezultati eksperimenta ukazuju na značajnu promjenu svojstava tretiranih uzoraka vode čiji intenzitet promjene ovisi o tipu korištenog reaktora.

Gljučne riječi: korona pražnjenje, hibridni i plinski reaktori, plazma aktivirana voda, reaktivne kemijske vrste, stabilnost

Rad sadrži: 64 stranice, 18 slika, 12 tablica, 65 literaturnih navoda, 0 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i električnom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: *doc.dr.sc. Tomislava Vukušić*

Pomoć pri izradi: *Danijela Šeremet, mag.ing.*

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. prof.dr.sc. *Zoran Herceg*
2. doc.dr.sc. *Tomislava Vukušić*
3. dr.sc. *Slobodan Milošević*, znan. sav.
4. prof.dr.sc. *Tibela Landeka Dragičević* (zamjena)

Datum obrane: 19. srpnja 2019.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Engineering
Laboratory for Food Process Engineering

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

CHARACTERIZATION OF PLASMA REACTORS IN PLASMA ACTIVATED WATER PRODUCTION

Kristina Vranić, 871/PI

Abstract: The most commonly used plasma reactors for liquid treatment with pulsed high voltage discharges are corona reactors. This paper presents characterization of such reactors and experimental application in treatment of distilled water. Water samples were treated in volumes of 100, 200 and 500 mL for 10 and 20 minutes at voltage of 30 kV in reactors designed as gas or hybrid ones. Before and after each experiment, physico – chemical properties were measured to determine the influence of corona discharge on their change. Physical properties that have been monitored were: temperature, pH and electrical conductivity. Of the reactive chemical species formed, the concentration of hydrogen peroxide, nitrates and nitrites were monitored. Also, the stability of H₂O₂ molecules was determined in the plasma-activated distilled water stored at different conditions. Experimental results indicate a significant change in the properties of treated water samples whose change in intensity depends on the type of used reactor.

Keywords: corona discharges, hybrid and gas reactors, plasma activated water, reactive chemical species, stability

Thesis contains: 64 pages, 18 figures, 12 tables, 65 references, 0 supplements

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: *Tomislava Vukušić*, PhD.

Technical support and assistance: *Danijela Šeremet*, mag.ing.

Reviewers:

1. PhD. *Zoran Herceg*, Full professor
2. PhD. *Tomislava Vukušić*, Assistant professor
3. PhD. *Slobodan Milošević*, Scientific adviser
4. PhD. *Tibela Landeka Dragičević*, Full professor (substitute)

Thesis defended: 19 July 2019

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. PLAZMA | 2 |
| 2.2. HLADNA PLAZMA | 3 |
| 2.2.1. Učinkovitost tretmana hladnom plazmom | 4 |
| 2.3. PROIZVODNJA PLAZMA AKTIVIRANE VODE | 5 |
| 2.3.1. Karakteristike pražnjenja u tekućini | 7 |
| 2.3.2. Utjecaj električne permitivnosti na svojstva pražnjenja | 8 |
| 2.3.3. Karakteristike pražnjenja u plinu | 9 |
| 2.4. REAKTORI ZA PROIZVODNJU PLAZMA AKTIVIRANE VODE | 11 |
| 2.4.1. Reaktori s korona pražnjenjem | 12 |
| 2.4.2. Utjecaj polariteta | 14 |
| 2.5. POTENCIJAL PRIMJENE PLAZMA AKTIVIRANE VODE | 15 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 18 |
| 3.1. CILJ ISTRAŽIVANJA | 18 |
| 3.2. MATERIJALI | 18 |
| 3.2.1. Oprema | 18 |
| 3.2.2. Kemikalije | 18 |
| 3.3. METODE RADA | 19 |
| 3.3.1. Konfiguracija laboratorijskog uređaja i reaktora za obradu hladnom plazmom | 19 |
| 3.3.2. Uvjeti provođenja tretmana | 23 |
| 3.3.3. Određivanje temperature | 23 |
| 3.3.4. Određivanje pH vrijednosti | 24 |
| 3.3.5. Određivanje električne vodljivosti | 24 |
| 3.3.6. Priprema reagensa i spektrofotometrijsko određivanje vodikovog peroksida | 24 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.7. Spektrofotometrijsko određivanje dušika, nitratnih i nitritnih iona..... | 25 |
| 3.3.8. Primjena statističkih alata u obradi rezultata | 27 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA..... | 28 |
| 4.1. Utjecaj hladne plazme na promjenu temperature..... | 28 |
| 4.2. Utjecaj hladne plazme na promjenu pH vrijednosti..... | 31 |
| 4.3. Promjena električne vodljivosti uzoraka destilirane vode | 36 |
| 4.4. Nastanak vodikovog peroksida | 39 |
| 4.4.1. Utjecaj različitih čimbenika na produkciju H ₂ O ₂ molekula..... | 42 |
| 4.4.2. Stabilnost vodikovog peroksida..... | 46 |
| 4.5. Nastanak nitrata i nitrita..... | 49 |
| 4.6. Rezultati dvofaktorske ANOVE i testa korelacije | 54 |
| 5. ZAKLJUČCI | 57 |
| 6. LITERATURA..... | 59 |

1. UVOD

Tehnologija hladne plazme jedna je od novijih tehnologija koja privlači pozornost znanstvenika diljem svijeta. U početku je bila razvijana za poboljšanje tiskarskih i adhezijskih svojstava polimera te široku primjenu u elektronici, no u zadnjem desetljeću njena primjena proširila se i na prehrambenu industriju. Specifična područja u kojima se koristi uključuju mikrobnu inaktivaciju, obradu materijala za pakiranje, modifikaciju sastojaka hrane, razgradnju agrokemijskih rezidua, hidrogeniranje jestivih ulja, smanjenje alergenog potencijala hrane, inaktivaciju anti-nutritivnih komponenti, ubrzanje klijavosti sjemenja, obradu otpadnih voda i proizvodnju plazma aktivirane vode. Primjena ove tehnologije zahtijeva manju potrošnju energije i vremena, a rezultira minimalnim promjenama na tretiranom proizvodu (Chizoba Ekezie i sur., 2017).

U zadnjih nekoliko godina sustavi za plazma pražnjenja u tekućinama dobivaju sve više na značaju zbog mogućnosti njihove primjene u obradi otpadnih voda i proizvodnji plazma aktivirane vode (Vanreas i sur., 2016; Thirumdas i sur., 2018). Razvoj tehnologije hladne plazme zanimljiv je upravo zbog toga što obrada ovim postupkom ne zahtijeva dodatak kemijskih sredstava; razgradnja prisutnih onečištila bazira se na njihovoj reakciji s visoko reaktivnim spojevima koji nastaju *in situ* tijekom trajanja procesa. Reaktivne kisikove i dušikove vrste te razni drugi aktivni kemijski spojevi koji nastaju, slobodni radikali, ioni, jaka električna polja, elektromagnetsko zračenje širokog spektra valnih duljina (UV, vidljivo i infracrveno zračenje) – sve su to faktori koji doprinose učinkovitosti jednog ovakvog postupka obrade (Cao i sur., 2018). Na svojstva i kemijski sastav tekućina tretiranih hladnom plazmom utječe i vrsta korištenih plazma reaktora - različiti tipovi reaktora daju tekućine s različitim svojstvima. Za generiranje hladne plazme u plazma reaktorima mogu se koristiti izvori napajanja s istosmjernom strujom (DC), izmjeničnom strujom (AC), pulsirajućim pražnjenjem te radiofrekventnim ili mikrovalnim izvorima napajanja (Thagard i Locke, 2018).

Cilj ovoga rada bio je utvrditi utjecaj hladne plazme i različitih tipova plazma reaktora na fizikalno-kemijska svojstva destilirane vode. Korišteni reaktori bili su u plinskoj i hibridnoj izvedbi uz konfiguraciju elektroda *igla - ploča*, a napon električnog pražnjenja iznosio je 30 kV. Tijekom i nakon provođenja procesa mjereni su: temperatura, pH vrijednost, električna vodljivost te koncentracije nastalih reaktivnih vrsta (H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^-).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. PLAZMA

Plazma je ionizirani plin – kvazineutralan sustav velikog broja suprotno nabijenih i neutralnih čestica koje pokazuju kolektivno ponašanje zbog postojanja Coulombovih sila (Inan i Gołkowski, 2011).

Glavni čimbenici prema kojima se različite vrste plazmi klasificiraju su: elektronska gustoća i energija elektrona. Energija elektrona se najčešće izražava mjernom jedinicom *elektronvolt* (eV), a raspon energije elektrona kod komercijalno stvorenih plazmi kreće se od 1 do 10 eV. Klasifikacija na osnovu relativne energije ili temperature elektrona u plazmi u odnosu na temperaturu plina jedan je od osnovnih načina klasifikacije. Termalnu plazmu karakterizira svojstvo visoke temperature i približno jednake energije u svim njenim sastavnim dijelovima (molekulama, atomima, ionima, elektronima). Kod netermalne (hladne) plazme energija elektrona znatno je veća od energije ostalih čestica plina. Njena vrijednost kreće se od 1 do 10 eV ($1 \text{ eV} = 11,600 \text{ K}$), a temperatura plina može varirati od sobne temperature pa do nekoliko tisuća Kelvina (Thagard i Locke, 2018).

Električni izboj definira se kao proces transformacije nevodljivog materijala odnosno izolatora u vodljivi pomoću jakog vanjskog električnog polja koje dovodi do ionizacije unutar medija. Vrste izboja ovise o uvjetima odvijanja procesa kao što su napon, temperatura, tlak, udaljenost elektroda, njihov oblik te oblik reaktora (Roth, 1995).

Do nastanka plazme dolazi kada se dovoljna količina energije prenese na neutralan plin zbog čega dolazi do stvaranja električki nabijenih čestica. Najčešća metoda za generiranje odnosno proizvodnju hladne plazme jest električni izboj u neutralnom plinu (plinsko pražnjenje) u prisutnosti vanjskog električnog polja (Gaunt i sur., 2006). Zbog električnih izboja koji uzrokuju pojavu plazme i sudara između čestica u plinu dolazi do određenih popratnih pojava – svjetlosnih, akustičnih i toplinskih. Elektroni i ostale nabijene čestice ubrzavaju pod utjecajem primijenjenog vanjskog električnog polja te svoju energiju prenose kroz neelastične sudare drugim česticama, atomima i molekulama plina. U sudarima koji rezultiraju pobudom čestica energija elektrona se prevodi u svjetlosnu energiju (emisiju fotona) zbog čega je za plazma pražnjenje karakteristična emisija svjetlosti. Također, elastični sudari elektrona s neutralnim molekulama plina dovode i do omskog zagrijavanja. Ovisno o svojstvima primijenjenog vanjskog električnog polja električni izboji se klasificiraju kao DC, AC ili

pulsni. U prošlosti su se u najvećoj mjeri koristila pražnjenja pri niskom tlaku dok se u novije vrijeme razvijaju rješenja za plazma uređaje koji će raditi pri atmosferskom tlaku jer su takvi uređaji jednostavniji i s ekonomskog gledišta isplativiji; oni su sposobni obraditi veću količinu sirovine uz manje troškove (Gaunt i sur., 2006; Roth, 1995).

2.2. HLADNA PLAZMA

Plazma generirana pri sobnoj temperaturi i tlaku naziva se hladnom atmosferskom plazmom (Han i sur., 2014). Hladna plazma pri atmosferskom tlaku pronalazi primjenu u mnogim područjima; koristi se za obradu ispušnih plinova, pročišćavanje otpadnih voda, sterilizaciju, modifikaciju površina i svojstava materijala te njihovo spajanje (zavarivanje). U zadnje vrijeme, pripisuje joj se i visok potencijal primjene u biološkom području (Kolek i Hoľub, 2019; Lu i sur., 2016; Hnatiuc i sur., 2012).

Kod hladne plazme, temperatura elektrona znatno je veća od temperature ionskih i neutralnih vrsta ($T_e \gg T_i, T_n$). U plinu pri atmosferskom tlaku elektroni svoju energiju vrlo lako predaju molekularnim rotacijskim i vibracijskim stanjima jer su te energije mnogo manje od onih potrebnih za ekscitaciju i ionizaciju elektrona. Većina energije ekscitacije odlazi u rotacijska i vibracijska stanja što dovodi do ekstremne reaktivnosti molekula i radikala (Lu i sur., 2016).

Električna pražnjenja koja uzrokuju nastanak plazme mogu se generirati direktno u tekućini (vodi), neposredno iznad nje (u plinskoj fazi blizu površine tekućine) i u obje faze simultano (hibridno pražnjenje) (Lukeš i sur., 2008). Prilikom visokonaponskog pražnjenja direktno u vodi (elektro-hidraulično) ili u plinovitoj fazi iznad vode dolazi do formiranja različitih kemijskih vrsta kao što su: vodikov peroksid, molekularni kisik i vodik, hidroksilni i hidroperoksilni radikal, radikali atoma kisika i vodika i mnoge druge vrste radikala, a prisutnost zraka i kisika uz visokonaponsku elektrodu omogućuje proizvodnju ozona. Tijekom plazma pražnjenja dolazi i do nastanka šok valova i UV zračenja, ali njihov intenzitet ovisi o električnoj vodljivosti tekućine i energiji pražnjenja (Locke i sur., 2006).

Vrsta i koncentracija nastalih reaktivnih spojeva ovisi o plinovima i tekućinama u kojima je generirana plazma, vremenu tretiranja, izvoru plazme, udaljenosti između elektroda, materijalu elektroda i sl. Primarne vrste (atomske i singletne kisik, superoksid, ozon, hidroksilni radikali, dušik u pobuđenom stanju i atomskom obliku) koje nastaju tijekom pražnjenja međusobno

reagiraju i daju sekundarne vrste - vodikov peroksid, peroksinitrit, dušikov monoksid, nitratne i nitritne ione (Thirumdas i sur., 2018).

2.2.1. Učinkovitost tretmana hladnom plazmom

Najvažniji parametar u procesu obrade vode hladnom plazmom jest učinkovitost iskorištenja energije [1] izražena kao masa dobivenog produkta po jedinici utrošenog kilovatsata [g kWh^{-1}]:

$$Y \left[\frac{\text{g}}{\text{kWh}} \right] = \frac{c \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right) \times V (\text{L})}{P (\text{kW}) \times t (\text{h})} \quad [1]$$

Y – iskorištenje procesa (prinos na produktu)

c – koncentracija produkta

V – volumen vode

P – prosječna snaga visokonaponskog pražnjenja

t – vrijeme tretiranja (Malik, 2010; Măgureanu i sur., 2010).

Učinkovitost iskorištenja energije u pogledu produkcije željenih kemijskih vrsta ne ovisi samo o tipu plazme i konfiguraciji reaktora. Energetska učinkovitost ovisi i kemijskoj strukturi i koncentraciji te tvari, stupnju konverzije u druge spojeve, pH vrijednosti, prisutnosti katalizatora i aditiva, prirodi korištenog plina, tlaku plina pri kojem se plazma generira i slično. Kao najefikasniji reaktori pokazali su se oni kod kojih se primjenjuje pulsirajuće pražnjenje pri čemu se stvaranje plazme odvija u plinskoj fazi (eng. *headspace*), a voda koja se podvrgava tretiranju raspršuje se oko visokonaponske elektrode (Malik, 2010).

I fizikalni i kemijski faktori mogu imati važan utjecaj na odvijanje poželjnih kemijskih reakcija u plazma reaktorima. Nepoželjne komponente mogu biti direktno i indirektno razgrađene prilikom visokonaponskog pražnjenja. Direktna način podrazumijeva elektronske sudare i ulazak u reakcije pirolize i fotolize, a indirektna reakcije nepoželjne komponente s jednom ili više primarnih i sekundarnih molekularnih, ionskih ili radikalnih vrsta nastalih tijekom pražnjenja. Učinkovitost načina razgradnje nepoželjnih komponenti u značajnoj mjeri ovisi o energiji koja je predana sustavu, ali i o sastavu reakcijske smjese reaktora (Locke i sur., 2006).

Osim visoke energetske učinkovitosti, postoji i cijeli niz potencijalnih prednosti primjene električnih pražnjenja koje uključuju:

- *in situ* proizvodnju različitih visoko reaktivnih kemijskih spojeva (eliminirana potreba za dodatkom iz vanjskih izvora)
- ubrzanje kemijskih reakcija u tekućoj i plinovitoj fazi te prijenos reakcijskih produkata iz jedne faze u drugu što rezultira nastankom veće količine produkata zbog povećanja koncentracijskog gradijenta
- relativnu kontrolu nad količinama nastalih reaktivnih spojeva podešavajući jakost primijenjenog električnog polja i protok tretirane tekućine ili plina
- proizvodnju šok valova, UV zračenja i superkritičnih uvjeta lokaliziranih u nehomogenim kanalima izboja
- katalitički učinak u slučaju kombinacije pulsirajućeg električnog pražnjenja s dodanim česticama aktivnog ugljena, zeolita, prijelaznih metala i sl. (Locke i sur., 2006).

Prednosti primjene hladne plazme uključuju visoku učinkovitost pri niskim temperatura tretiranja ($< 70\text{ }^{\circ}\text{C}$), mogućnost prilagodbe vrste plazme tipu proizvoda koji se tretira, *just-in-time* proizvodnju aktivnih vrsta, malen utjecaj na svojstva proizvoda, odsutnost potrebe za dodatkom kemijskih spojeva i visoku energetske efikasnost (Schlüter i sur., 2013).

2.3. PROIZVODNJA PLAZMA AKTIVIRANE VODE

Primjena jakog električnog polja na supstratima poput vode i organskih otopina proučava se već nekoliko godina (Vanreas i sur., 2016; Radacsi i sur., 2013; Sato, 2009, Locke i sur., 2006). Ovakav način tretmana važan je i zbog razumijevanja prijenosa električne energije, ali i zbog praktične primjene u kemiji, biologiji, elektrokemiji, obradi vode za piće, obradi otpadnih voda te potencijalnom provođenju ekološki benignih kemijskih procesa. Direktno izlaganje vode jakom električnom polju inicirat će različite kemijske i fizikalne procese. Ovisno o količini energije koja se pri takvom tretmanu predaje sustavu razlikujemo pulsirajuće korona sustave za pražnjenje ($\sim 1\text{ J puls}^{-1}$) (eng. *pulsed corona discharge*) i sustave s pulsirajućim pražnjenjem u luku ($\sim 1\text{ kJ puls}^{-1}$) (eng. *pulsed arc discharge*). Pražnjenje u luku generira jake šok valove unutar kavitacijske zone te stvara prijelazne superkritične uvjete za vodu, a plin unutar plazma

mjehurića biva ioniziran. Kavitacijska zona okarakterizirana je jakim UV zračenjem i visokom gustoćom kratkoživućih radikala (Locke i sur., 2006).

Visokoenergetski elektroni prilikom sudara svoju energiju prenose atomima i molekulama u okruženju. Prelaskom u pobuđeno stanje i disocijacijom molekula nastaju reaktivne kemijske vrste. Za cijepanje jednostrukih kovalentnih veza potrebna je energija elektrona od oko 1,5 – 6,2 eV, a za dvostruke i trostruke veze ta energija je nešto veća (4,4 – 7,4 eV; 8,5 – 11,2 eV) (Schlütter i sur., 2013).

Nastanak plazme između dviju elektroda uzrokuje pojavu vidljivog i UV zračenja, visokoenergetskih slobodnih elektrona te različitih kemijski aktivnih vrsta. Od nastalih aktivnih vrsta ozon je jedna od kemijski najstabilnijih i najaktivnijih. Ozon u reakciji s molekulom vode kao produkt daje hidroksilni radikal ($\cdot\text{OH}$) koji također može nastati i u sudaru visokoenergetskog elektrona s molekulom vode što pridonosi porastu koncentracije hidroksilnog radikala (Van Nguyen i sur., 2019).

Vrsta i koncentracija nastalih reaktivnih spojeva ovisi o tipu tekućine i plina korištenog u procesu proizvodnje plazma aktivirane vode. Spomenuti spojevi nastaju direktno u tekućini ili na granici između plinovite i tekuće faze (Thirumdas i sur., 2018).

Proizvodnja plazma aktivirane vode može se obavljati na dva načina: primjenom direktnog plazma pražnjenja u vodi ili indirektnog plazma pražnjenja odnosno pražnjenja iznad njene površine. Reakcijski produkti i svojstva ovih dvaju načina proizvodnje međusobno se razlikuju. Stoga, voda aktivirana plazma pražnjenjem iznad tekućine ima različita svojstva od one dobivene plazma pražnjenjem unutar njenog volumena (Thirumdas i sur., 2018).

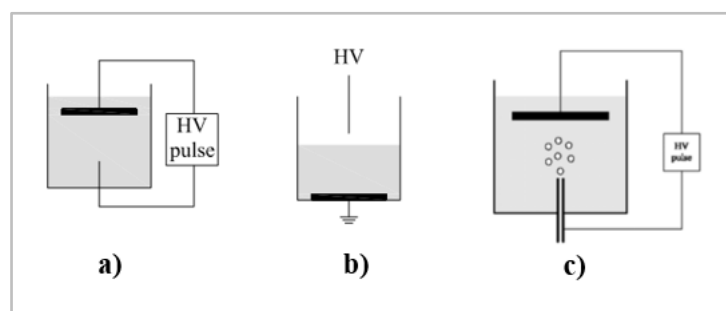
Pražnjenja u vodi ili iznad njene površine (Slika 1.) najčešće se dijele na tri glavna tipa:

- direktno pražnjenje u vodi
- pražnjenje u plinu iznad površine vode
- pražnjenje u mjehurićima plina prisutnim u vodi (Bruggeman i Leys., 2009).

Direktno pražnjenje u vodi u svrhu proizvodnje hladne plazme najčešće se provodi pomoću pulsirajućeg izvora napajanja uz konfiguraciju elektroda u izvedbi *igla – ploča* ili *ploča – ploča*. Pulsevi visokog napona dobiju se pražnjenjem nabijenog kondenzatora pomoću mehaničkog rotirajućeg iskrišta (eng. *spark gap*) ili drugog elektronskog sklopa (Bruggeman i Leys, 2009).

Pražnjenje u plinu iznad površine vode najčešće se provodi pri konfiguraciji elektroda *igla – ploča* uz različite izvore napajanja (pulsirajuće, DC, AC). Metalna igla u plinu služi kao visokonaponska elektroda, a ploča uronjena u vodu predstavlja elektrodu uzemljenja (Bruggeman i Leys, 2009).

Pražnjenje u mjehurićima plina prisutnim u vodi provodi se u različitim sustavima poput reaktora s kapilarnom geometrijom, reaktora s dijafragmom (membranom) i reaktora s vanjskim izvorom plina. Kod reaktora s vanjskim izvorom plina (Slika 1.c), oštra visokonaponska elektroda u obliku igle služi za dopremu mjehurića plina koji se upuhuju u tretiranu vodu. Kod ovakvog tipa pražnjenja najčešće se koriste pulsirajući DC izvori napajanja (Bruggeman i Leys, 2009).



Slika 1. Shematski prikaz pražnjenja u: a) tekućini, b) plinu iznad tekućine i c) mjehurićima plina upuhivanim kroz visokonaponsku elektrodu (Bruggeman i Leys, 2009)

Kod svih tipova pražnjenja prisutna je pojava vremenske odgode odnosno kašnjenja između trenutka primjene visokog napona i pojave električnog izboja. Trajanje vremenske odgode raste s porastom hidrostatskog tlaka vode (Bruggeman i Leys., 2009). Za direktno pražnjenje u tekućini potrebno je jače električno polje odnosno veći primijenjeni napon u odnosu na pražnjenje u plinu (Ramli i sur., 2017).

2.3.1. Karakteristike pražnjenja u tekućini

Pražnjenje iznad vode zahtijeva manju količinu energije potrebnu za proboj, a pražnjenje u vodi rezultira nastankom većeg broja aktivnih vrsta. Od svih tipova električnih pražnjenja, pulsirajuće korona pražnjenje se najčešće proučava u pogledu obrade voda (Malik i sur., 2001).

Posljednjih godina električna pražnjenja u tekućinama privlače sve veću pozornost. Kao izvori napajanja koriste se i AC i DC izvori, a lokalizirana električna polja jakosti 1 MV cm^{-1} potrebna

su za električni proboj vode. Za pražnjenje koje se odvija direktno u vodi (elektro-hidraulično pražnjenje) koristi se pulsirajući izvor visokog napona i sustav elektroda koji stvara nehomogeno električno polje (konfiguracije: točka – ploča; točka – točka; žica – cilindar; ploča s otvorom). Glavna razlika između dva osnovna načina elektro-hidrauličnog pražnjenja je u količini energije koja se predaje sustavu. Kod *streamer* ili korona pražnjenja energija koja se predaje sustavu iznosi 1 J puls^{-1} , a kod pražnjenja u luku te vrijednosti prelaze i preko 1 kJ puls^{-1} (Lukeš i sur., 2006; Lukeš i sur., 2008).

Izboj u tekućinama započinje u prirodno prisutnim odnosno otopljenim mikro mjehurićima plina ili u mjehurićima koji nastaju uz samu visokonaponsku elektrodu kao posljedica lokalnog zagrijavanja. Promjena entalpije uzrokovana električnim pražnjenjem dovodi do isparavanja i nastanka mjehurića plina koji stvaraju put za širenje kanala izboja (Joshi i Thagard, 2013).

Kod hibridnog pražnjenja, odnosno, simultanog pražnjenja u tekućini i mjehurićima plina koji se u nju upuhuju, erozija elektroda i Jouleovo zagrijavanje tekućeg medija su smanjeni. Dodatna prednost pražnjenja u mjehurićima plina ogleda se u proizvodnji vodikovog peroksida u količini skoro dva puta većoj od količine koja nastaje kod DC pražnjenja unutar ili iznad tekućine (Xiong i sur., 2012).

Interakcijom plazme s tekućinama inicira se pojava kompleksnih fizikalnih i kemijskih procesa koji su bogat izvor kratkoživućih aktivnih kemijskih vrsta (Julák i sur., 2011). Neki od fizikalnih procesa koji su posljedica izlaganja tekućeg uzorka jakom električnom polju su nastanak odnosno formacija mjehurića plina, redukcija u veličini nastalih mjehurića pri prolasku kroz šuplju visokonaponsku elektrodu (injekcijsku iglu), mogući nastanak superkritičnih uvjeta fluida, stvaranje lokaliziranih regija s iznimno visokim temperaturama i tlakovima, pojava šok i akustičnih valova te emisija UV i vidljivog zračenja (Locke i sur., 2006).

2.3.2. Utjecaj električne permitivnosti na svojstva pražnjenja

Eksperimentalno je dokazano da se dinamika stvaranja izboja u tekućinama razlikuje između tekućina s visokim i niskim koeficijentom dielektrične permitivnosti. Dielektrična permitivnost se definira kao fizikalno svojstvo koje karakterizira stupanj električne polarizacije materijala pod utjecajem vanjskog električnog polja. Proces stvaranja izboja u vodi, tekućini koja pri sobnoj temperaturi ima visoku relativnu permitivnost ($\epsilon_r = 81$), sastoji se od dvije faze. Prva

faza povezana je s elektrostrikijskom kompresijom medija uz vrh visokonaponske igle i pojavom valova razrjeđenja u okolnom dijelu tekućine. Druga faza je faza pražnjenja i ona ima izraženu tzv. odgodu odnosno kašnjenje u pojavi izboja koje ovisi o naponu na visokonaponskoj elektrodi. Pri visokim vrijednostima napona vremensko trajanje odgode se brzo smanjuje, a pražnjenje započinje gotovo istodobno s pojavom hidrodinamičkih poremećaja uzrokovanih elektrostrikijskim silama prisutnim u mediju (Starikovskiy, 2013).

Visokonaponski pulsevi kratkog trajanja izraženog u pikosekundama omogućavaju održavanje ekstremno jakog električnog polja u području stvaranja plazme oko visokonaponske elektrode. Kod primjene takvih pulseva tekućina nema dovoljno vremena za ekspanziju te stoga njena gustoća ostaje približno jednaka početnoj, a pražnjenje nastaje direktno u tekućoj fazi uz direktan elektronski utjecaj, bez pojave faznog prijelaza i nastanka mjehurića plina. Pulsevi vremenskog trajanja u nano i mikrosekundama nisu dovoljno kratki da spriječe ekspanziju tekućine što dovodi do nastanka mikro šupljina i kanala niske gustoće pogodnih za pojavu pražnjenja. Pojava mikro šupljina ovisi o dielektričnoj permitivnosti medija, a proporcionalna je elektrostrikijskom pritisku (Starikovskiy, 2013).

U tekućinama s niskim koeficijentima permitivnosti, prva faza stvaranja izboja uopće se ne pojavljuje zbog slabih elektrostrikijskih sila oko visokonaponske elektrode i niskog intenziteta dekompresije (razrjeđenja) u okolnom mediju. Da bi se uzrokovalo pražnjenje (pojava druge faze), neophodan je znatno veći primijenjeni napon koji dovodi do trenutne pojave kanala izboja (Starikovskiy, 2013).

2.3.3. Karakteristike pražnjenja u plinu

Električnim pražnjenjem u plinu pri niskom tlaku proizvodi se plazma koju nazivamo hladnom. Ovakav tip plazme, iako nazvan hladnim, sadrži elektrone koji mogu posjedovati temperaturu od nekoliko desetaka tisuća Kelvina. Ove vrijednosti veće su od vrijednosti temperature površine Sunca, a temperatura iona i neutralnih molekula ili atoma plina gotovo da je jednaka ili blago povišena u odnosu na sobnu temperaturu (Wiesemann, 2014; Lu i sur., 2006).

Različiti oblici energije mogu se koristiti za ionizaciju plinova, no najčešće se koriste jaka električna ili elektromagnetska polja. Predajom električne energije neutralnom plinu frakcija čestica plina biva ionizirana i tvori tzv. plinsku plazmu. Plinska plazma osim ioniziranih čestica sadrži i neutralne vrste te ekvivalentan broj negativnih elektrona i pozitivnih iona. Negativan

elektron i pozitivan ion imaju isti naboj ($1,6 \times 10^{-19}$ C), ali različitu masu. Masa elektrona je $10^3 - 10^4$ puta manja u odnosu na masu iona te zbog toga pokretni i laki elektroni dobivaju više energije od primijenjenog električnog polja (Bárdos i Baránková, 2010).

Svojstva *streamera* nastalih u plinu (brzine širenja, oblik, promjer) ovise o primijenjenom naponu, udaljenosti između elektroda i vrsti korištenog plina (Bárdos i Baránková, 2010). Plinovi koji se najčešće koriste su helij, neon, argon, dušik, kisik i zrak, no često se koriste i mješavine prethodno spomenutih vrsta plinova. Plemeniti plinovi su pogodni za primjenu zbog niskog napona proboja, visoke toplinske vodljivosti, dugog poluživota meta-stabilnih atoma i energije elektrona veće od svih ostalih vrsta plinova. Uz navedene prednosti, plemeniti plinovi se koriste i zbog svojstvene inertnosti. Glavni nedostatak njihove primjene jest visoka cijena zbog koje se često odabiru alternativne opcije poput korištenja atmosferskog zraka. Upotreba zraka snižava operativne troškove i pojednostavljuje izvedbu sustava za električno pražnjenje (Ramli i sur., 2017).

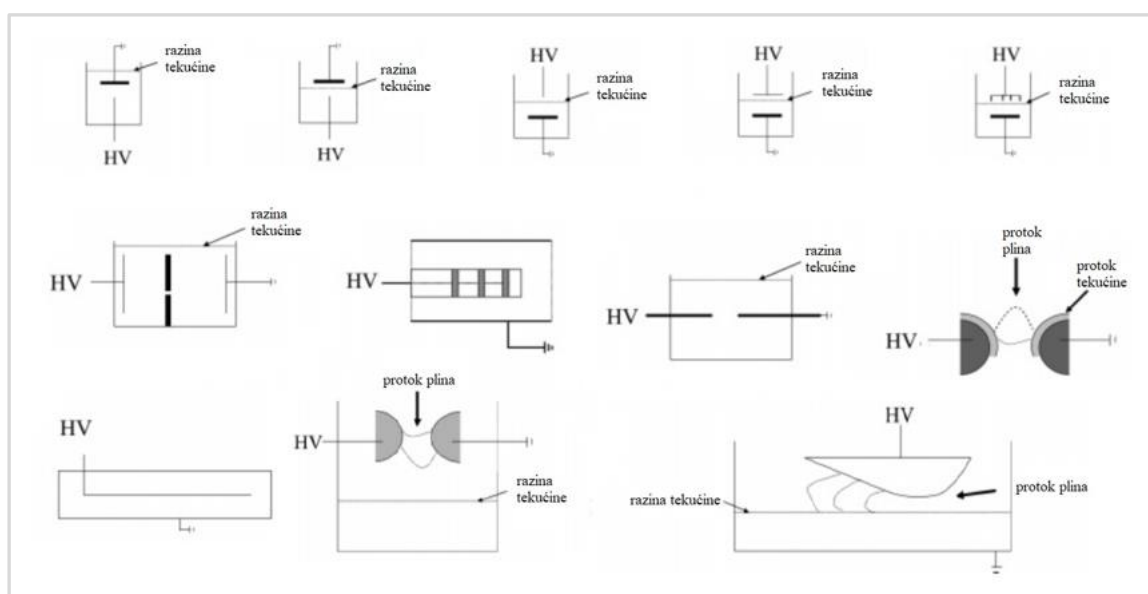
Vrsta radnog plina utječe na prirodu i količinu nastalih reaktivnih vrsta te učinkovitost samog tretmana, a visok ulazni napon i frekvencija koreliraju s visokom energetsom gustoćom (Chizoba Ekezie i sur., 2017). Pražnjenje u plinu pri atmosferskom tlaku zahtijeva jako električno polje koje može inicirati proboj plina, a posljedica proboja plina je pojava svjetlosnog luka ili iskrenja (Lu i sur., 2016). Visoke frekvencije pražnjenja doprinose bržem trošenju elektroda, većoj distribuciji energije, intenzivnijem zagrijavanju okolnog medija, porastu električne vodljivosti te olakšanoj pojavi početnih izboja (Gasanova, 2013).

Primjenom atmosferskog zraka kao radnog plina značajno se snižavaju procesni troškovi u odnosu na primjenu inertnih plinova. Glavni radikali koji nastaju prilikom pražnjenja u zraku su $\cdot\text{OH}$ i $\text{NO}\cdot$ (Thirumdas i sur., 2018; Schlütter i sur., 2013; Moussa i sur., 2005). Uklanjanjem zraka u prostoru iznad vode smanjuje se mogućnost sinteze reaktivnih kisikovih (eng. *reactive oxygen species, ROS*) i reaktivnih dušikovih (eng. *reactive nitrogen species, RNS*) vrsta. No, njihova sinteza nije u potpunosti blokirana s obzirom na to da je određena količina ovih plinova otopljena u vodi i služi kao izvor za nastanak ROS i RNS spojeva. Reaktivne kisikove vrste u najvećoj mjeri nastaju prilikom pražnjenja u kisiku (energija disocijacije molekule O_2 iznosi 5,7 eV), a reaktivne dušikove vrste najzastupljenije su kod pražnjenja u dušiku (energija disocijacije molekule N_2 iznosi 9,8 eV) (Dobrynin i sur., 2009). Dušik i dušikovi oksidi mogu negativno utjecati na sintezu kisikovih vrsta i u potpunosti spriječiti mogućnost njihovog

daljnjeg nastanka (eng. *discharge poisoning*) vezujući sav prisutni slobodni kisik u reakcijama ubrzane katalitičke rekombinacije kisikovih atoma (Pekárek, 2011).

2.4. REAKTORI ZA PROIZVODNJU PLAZMA AKTIVIRANE VODE

Dizajniranje reaktora za električna pražnjenja predstavlja jedan kompleksan problem, a učinkovitost dizajniranja ovisi o širokom spektru usko povezanih fizikalnih i kemijskih faktora. Upravo ti faktori posljedica su svojstava reaktora kao što su geometrija korištenih elektroda i materijal od kojih su načinjene, prisutnost plinovite i tekuće faze, električna vodljivost otopine te njen kemijski sastav. Različite konfiguracije reaktora doprinose različitim svojstvima tretiranih tekućina (Slika 2.) (Locke i sur., 2006).



Slika 2. Shematski prikaz različitih tipova reaktora za tretman tekućina visokonaponskim pražnjenjem (Locke i sur., 2006).

Kompleksnost uređaja za plazma pražnjenja pri atmosferskom tlaku, razlike u dizajnu i operativnim uvjetima dovode do nastanka različitih reakcijskih komponenti s različitim mehanizmima djelovanja. Kemija plinske plazme i plazme u tekućini je vrlo kompleksna, a kontroliranje reakcija jedan od najvećih izazova. Kratak život nastalih reaktivnih vrsta najveće

je ograničenje u primjeni plazma aktivirane vode, a njena svojstva značajno se razlikuju ovisno o načinu dobivanja – pražnjenjem iznad ili ispod njene površine (Thirumdas i sur., 2018).

Dva najčešća tipa izvedbe reaktora odnosno komora za električno pražnjenje pri atmosferskom tlaku su reaktori s dielektričnim barijernim materijalom između dviju elektroda za pražnjenje (eng. *dielectric barrier discharge, DBD*) te tzv. reaktori s korona pražnjenjem (eng. *pulsed corona discharge, PCD, barrierless*). DBD reaktori koriste se u izvedbama za indirektan tretman, a reaktore s korona pražnjenjem moguće je koristiti i u direktnoj (pražnjenje u tekućini), ali i indirektnoj izvedbi (pražnjenje u plinu iznad tekućine). Različiti izvori napajanja koriste se kako bi u tim reaktorima osigurali potreban napon, struju i snagu. Za generiranje plazme u reaktorima s korona pražnjenjem najčešće se koriste visokonaponski pulsirajući izvori napajanja.

Glavni nedostatak reaktora za plazma pražnjenja u tekućinama odnosno elektro-hidrauličnih reaktora jest potreba za iznimno visokom vrijednosti napona koji je potreban da bi se održalo električno pražnjenje i proizvodnja plazme. Vrijednost napona kreće se od reda veličine 10^4 V do 10^6 V. Također, jedan od nedostataka je i erozija korištenih elektroda – visokonaponske elektrode i elektrode uzemljenja. Ovaj faktor ograničava vrijeme i stabilnost tretiranja te može dovesti do kontaminacije tretirane otopine metalima od kojih su izrađene spomenute elektrode (Potocky i sur., 2009).

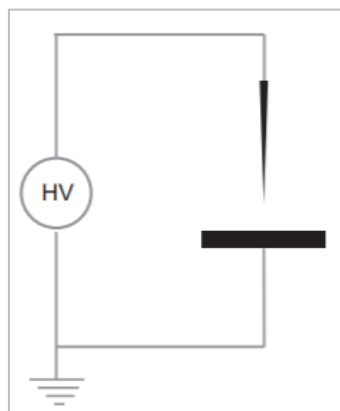
2.4.1. Reaktori s korona pražnjenjem

Korona pražnjenje najčešće se dobiva u reaktorima u kojima visokonaponska elektroda ima oštar i tanak vrh oko kojeg se stvara nehomogeno električno polje (Slika 3.); konfiguracija elektroda u takvim reaktorima je asimetrična (Turner, 2016). Jedna od elektroda u izvedbi reaktora naziva se anodom, a druga katodom. Njihovo imenovanje ovisi o polaritetu struje; kod pozitivnog korona pražnjenja visokonaponska elektroda je anoda, a kod negativnog katoda (Lu i sur., 2016). Fizikalni i kemijski procesi kod korona inducirane plazme iznimno su učinkoviti u promociji oksidacijskih procesa, povećanju molekularne disocijacije te tvorbi radikala (Lu i sur., 2016). Jouleovo zagrijavanje koje je najizraženije u blizini visokonaponske elektrode može imati značajan učinak na nastanak i razgradnju kemijskih vrsta tijekom procesa pražnjenja (Yanallah i sur., 2009).

Ograničavajući faktor napretka i razvoja ovog tipa pražnjenja jest erozija elektroda (Lukeš i sur., 2006).

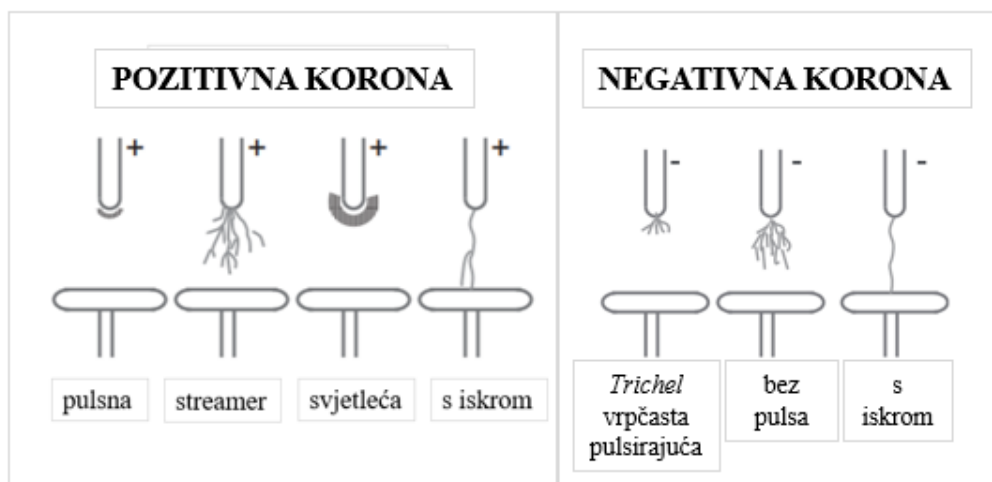
Glavni faktori koji utječu na eroziju su: materijal elektrode i njen oblik, fizikalno – kemijska svojstva tekućine u kojoj se odvija visokonaponsko pražnjenje te svojstva električnog pražnjenja. Kod konfiguracije elektroda „igla – ploča“ erozija je posebno izražena. Metali s nižom točkom taljenja i oni osjetljivi na oksidacijske procese lakše podliježu procesu erozije. Stoga, s obzirom na moguću toksičnost vode tretirane plazma pražnjenjem, najbolji materijal za izradu elektroda jest titan (Lukeš i sur., 2006; Ramli i sur., 2017).

Korištenjem uskih i oštih elektroda povećava se jakost električnog polja u blizini visokonaponske elektrode. Takvo električno polje je nehomogeno i ionizacijski procesi se odvijaju samo u blizini visokonaponske elektrode, a u područjima slabe jakosti električnog polja za pojavu plazme odgovorni su sekundarni procesi poput fotoionizacije i transporta nabijenih čestica (Turner, 2016; Yanallah i sur., 2009).



Slika 3. Opća shema konfiguracije elektroda kod korona pražnjenja (HV – visokonaponski izvor napajanja) (Lu i sur., 2016)

Korona pražnjenje moguće je dobiti uz AC i DC izvore napajanja te visokonaponske pulsirajuće izvore, no najčešće se koriste DC izvori. Nakon izbivanja, ovisno o konfiguraciji elektroda i polaritetu (pozitivan ili negativan), korona može poprimiti različite forme (Slika 4.) (Lu i sur., 2016).



Slika 4. Prikaz izgleda pozitivnog i negativnog korona pražnjenja (Lu i sur., 2016)

2.4.2. Utjecaj polariteta

Polaritet je pojam koji određuje smjer toka struje u strujnom krugu. Kod strujnih krugova kroz koje protječe direktna (DC) struja, jedan pol je uvijek pozitivan, a drugi negativan. Struja teče od pozitivnog ka negativnom, a elektroni od negativnog prema pozitivnom polu. Izrazit utjecaj polariteta na svojstva pražnjenja vidljiv je kod asimetrične geometrije elektroda (npr. igla – ploča). Probojni napon je manji kada je igla – elektroda pozitivnog polariteta. Također, pod utjecajem polariteta su i stvaranje, oblik te brzina kanala izboja (streamera). Kanali izboja koji potječu od iglene elektrode pozitivnog polariteta (anode) nastaju ranije, putuju brže, imaju više ogranaka i ne pokazuju tendenciju zasićenja brzine s jakošću električnog polja. S druge strane, kanali izboja koji potječu od iglene elektrode negativnog polariteta (katode) imaju deblji korijen i njihov ukupni oblik opisuje se kao grmovit. Nadalje, na brzinu negativnih kanala izboja ne utječe primijenjeni tlak i ona se općenito smatra nižom od brzine pozitivnih kanala izboja (Joshi i Thagard, 2013).

Kada je visokonaponska elektroda pozitivnog polariteta, napon potreban za izboj plina ima manju vrijednost. Polaritet elektrode ima utjecaja i na stvaranje i širenje *streamera* plazme kroz tekućinu, njihov oblik i brzinu rasprostiranja. S pozitivnim polaritetom brzina njihovog širenja je veća i ne dostiže razinu saturacije uzrokovanu jakošću primijenjenog električnog polja (Qian i sur., 2006).

2.5. POTENCIJAL PRIMJENE PLAZMA AKTIVIRANE VODE

Tretman vode plazmom uzrokuje stvaranje kiselog medija, promjenu redoks potencijala i električne vodljivosti te nastanak reaktivnih kisikovih (ROS) i dušikovih (RNS) vrsta. Voda se nakon tretmana plazmom naziva *plazma aktiviranom vodom* (eng. *plasma activated water, PAW*), a njena fizikalno – kemijska svojstva značajno se razlikuju od obične, netretirane vode. Zbog promijenjenih svojstava takva voda ispoljava antimikrobni učinak, posjeduje antitumorsko djelovanje i pozitivno utječe na rast i klijanje biljaka. Reakcijski produkti i svojstva dobivene plazma aktivirane vode razlikuju se ovisno o načinu njenog dobivanja (Thirumdas i sur., 2018; Chen i sur., 2016).

Antimikrobni potencijal vode ovisi o njenom oksidacijsko – redukcijском potencijalu; između ove dvije varijable prisutna je pozitivna korelacija. Oksidacijsko-redukcijski potencijal otopina definira se kao mjera sposobnosti otopine da oksidira ili reducira druge supstance i ovisi o koncentraciji oksidirajućih vrsta u otopini i njihovoj snazi. On je važan čimbenik koji utječe na antimikrobnost otopine, a od nastalih reaktivnih kisikovih vrsta u plazma aktiviranoj vodi vodikov peroksid u najvećoj mjeri ulazi u oksido – redukcijske reakcije u kojima djeluje kao oksidans ($E^{\circ} = 1,77 \text{ V}$) ili reducens ($E^{\circ} = -0,7 \text{ V}$). Oksidirajuće aktivne vrste u kontaktu s mikroorganizmima vežu elektrone molekula koje grade staničnu membranu i na taj način ju destabiliziraju. Uništenjem integriteta stanične membrane osigurava se brza smrt stanica (Thirumdas i sur., 2018; Suslow, 2004). Interakcija hladne plazme i vode rezultira nastankom oksidirajućih vrsta kao što su vodikov peroksid (H_2O_2), vodikov (H^{\cdot}) i kisikov (O^{\cdot}) radikal, hidroksilni radikal ($\cdot\text{OH}$) te ozon (O_3). Sinergistički učinak visokoenergetskih slobodnih elektrona, jakog električnog polja, UV zračenja i nastalih oksidirajućih vrsta rezultira visokom antimikrobnom učinkovitošću procesa tijekom tretiranja vode hladnom plazmom. Dobivena plazma aktivirana voda zadržava određena svojstva koja su odgovorna za produženi antimikrobni učinak (Van Nguyen i sur., 2019).

Sterilizacijski učinak plazma aktivirane vode ne ovisi samo o nastalim reaktivnim kemijskim vrstama, nego i o fizikalnim svojstvima te vrsti radnog plina, primijenjenom naponu i načinu generiranja plazme (Tian i sur., 2015).

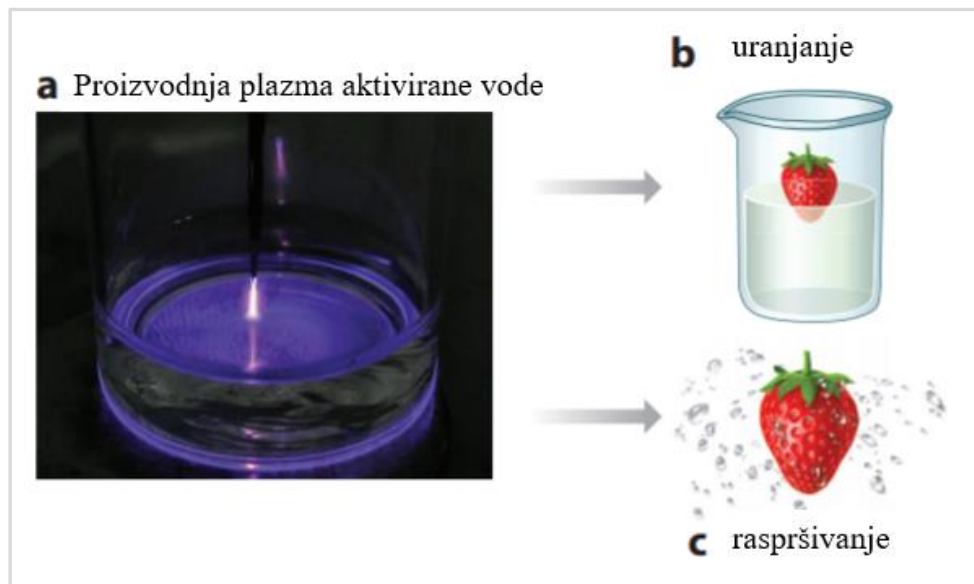
Osim primjene u mikrobiološkoj inaktivaciji, plazma aktivirana voda pronalazi primjenu i u poticanju klijanja i rasta biljaka. Povećana koncentracija nitratnih i nitritnih iona smatra se glavnim uzrokom pozitivnog utjecaja na klijanje. Na sjeme potopljeno u takvu vodu ispoljava se sinergistički učinak: površinska mikrobiološka inaktivacija i ubrzano klijanje (Thirumdas i

sur., 2018). Kontaminacija sjemena, sporo klijanje i gubitak na prinosu glavni su problemi agroindustrije. Primjenom plazma aktivirane vode moguće je uništiti nepoželjnu mikrofloru sjemena te povećati njegovu klijavost i do 50%. Reaktivne kisikove i dušikove vrste glavni su čimbenici smanjenja dormantnosti sjemena. Osim doprinosa klijanju, plazma aktivirana voda doprinosi i bržem rastu biljaka; smatra se da su za ovaj učinak odgovorne nastale dušikove vrste koje djeluju kao gnojivo. Pozitivan utjecaj na rast biljaka može biti eksploatiran u hidroponskim uvjetima uzgoja (Thirumdas i sur., 2018).

Iako plazma aktivirana voda ispoljava negativan učinak na stanice mikroorganizama, ona nema takvo djelovanje na biljne stanice. Glavna razlika između prethodno spomenutih vrsta stanica jest u debljini stanične stijenke i njenom kemijskom sastavu. Stanična stijenka bakterija izgrađena je od sloja peptidoglikana ispod (Gram +) i iznad (Gram –) kojeg se nalazi lipidni sloj podložan oksidaciji. Biljne stanice imaju staničnu stijenku načinjenu od celuloze i hemiceluloze – spojeva otpornih na djelovanje nastalih reaktivnih vrsta (Thirumdas i sur., 2018).

Plazma aktivirana voda ili tzv. plazma otopina, kao izvor reaktivnih vrsta, je u određenim slučajevima pogodnija za primjenu u odnosu na direktni tretman. Primjerice, kod terapije tumora plazma otopina se može ubrizgati u dio krvotoka koji opskrbljuje ciljano tumorsko tkivo. Na taj način omogućena je distribucija reaktivnih vrsta u tumorske stanice. Direktni tretman bi u ovom slučaju izazvao odumiranje dijela zdravog tkiva, a obrada krvi izlaganjem plazmi nije moguća zbog koagulacije i koeficijenta viskoznosti znatno većeg u odnosu na vodu (Chen i sur., 2016).

Indirektno izlaganje svježih prehrambenih proizvoda hladnoj plazmi podrazumijeva primjenu plazma aktivirane vode. Kao važne operacije u sustavima sigurnosti hrane *od polja do stola* ističu se operacije rukovanja, pranja i skladištenja svježih proizvoda nakon branja. Za pranje proizvoda do sad se koristila voda visokog oksidacijsko-redukcijskog potencijala dobivena otapanjem različitih kemijskih supstanci. Primjenom plazma aktivirane vode u ove svrhe može se postići jednak učinak bez potrebe dodatka kemikalija (Thirumdas i sur., 2018). Korištenjem plazma aktivirane vode cijeli proizvod koji je uronjen u nju (Slika 5.) biva izložen djelovanju nastalih reaktivnih vrsta. Na taj način ostvaruje se potpuni kontakt i nema dijelova proizvoda koji su djelovanju izloženi u manjoj mjeri (Piskarev, 2019).



Slika 5. Proizvodnja plazma aktivirane vode (a) i primjena u pranju svježih proizvoda (b i c)
(Sarangapani i sur., 2018)

Glavno ograničenje plazma aktivirane vode u praktičnoj primjeni jest kratak život aktivnih kemijskih vrsta. Da bi se održala njena aktivnost i očuvale aktivne kemijske vrste u dužem vremenskom periodu, potrebno je skladištiti ju na jako niskim temperaturama. Čuvanjem plazma aktivirane vode na jako niskim temperaturama (npr. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) moguće je izbjeći gubitak aktivnih spojeva (H_2O_2 , NO_2^-) i održati njenu baktericidnu aktivnost (Shen i sur., 2016).

Budućnost primjene tehnologije plazma pražnjenja u svrhu proizvodnje plazma aktivirane vode ovisi o mogućnosti njenog prevođenja u industrijsko mjerilo te o karakteristikama kontinuiranog rada uz potrebe minimalnog održavanja sustava. Budućnost šire primjene plazma aktivirane vode leži u boljem razumijevanju mehanizama njenog nastanka i djelovanja na mikro razini te na razumijevanju kompleksnog kemijskog sastava uzimajući u obzir i međuprodukte koji nastaju tijekom njene proizvodnje. Temeljita istraživanja i dokazi o odsustvu toksičnosti neophodni su za dobivanje GRAS statusa od strane regulatornih agencija (Thirumdas i sur., 2018).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. CILJ ISTRAŽIVANJA

Glavna svrha provedenog istraživanja bila je utvrditi utjecaj visokonaponskog pulsirajućeg korona pražnjenja na fizikalno – kemijska svojstva destilirane vode pri različitim uvjetima provođenja procesa. Uvjeti koji su mijenjani uključivali su promjenu frekvencije pražnjenja, vrste radnog plina, tipa reaktora i volumena destilirane vode. Neposredno nakon provedenog tretmana određivane su koncentracije vodikovog peroksida, nitratnih i nitritnih iona, pH vrijednost, električna vodljivost i temperatura uzoraka. Ispitivana je stabilnost vodikovog peroksida nakon skladištenja uzoraka na sobnoj temperaturi i u zamrzivaču. Korištenjem osciloskopa praćeni su napon, struja i snaga primijenjenih električnih pulseva.

3.2. MATERIJALI

3.2.1. Oprema

- Infracrveni termometar PCE-777, PCE Instruments, Njemačka
- pH metar HI-2020 edge® Hybrid Multiparameter pH Meter, HANNA INSTRUMENTS
- Konduktometar HI763100 edge® Hybrid Multiparameter, HANNA INSTRUMENTS
- Peristaltička pumpa VELP SP311/60
- UV-Vis spektrofotometar SECOMAM UviLine 9400
- UV/VIS spektrofotometar Spectroquant® Prove 300
- Osciloskop Hantek DS05202BM
- Laboratorijski uređaj za generiranje plazme
- Stakleni reaktori
- Elektrode:
 - injekcijska igla TIK 0,9 × 40 mm
 - žica od titana promjera 1 mm
 - pločica od nehrđajućeg čelika
- Laboratorijsko posuđe

3.2.2. Kemikalije

- Titan dioksid - Sigma Aldrich, CAS: 13463-67-7
- Reagens NO₃⁻ Spectroquant®
- Reagens NO₂⁻ Spectroquant®

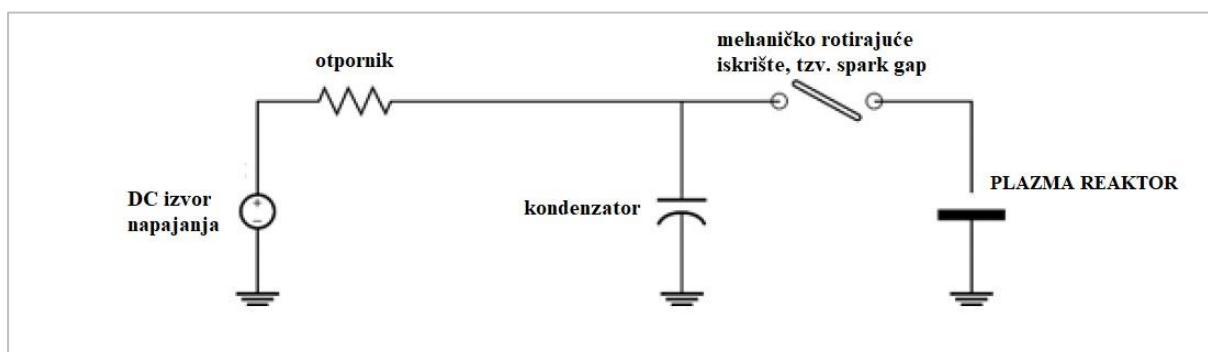
- Komprimirani argon čistoće 99,99 %, Messer Croatia, Hrvatska
- Komprimirani dušik čistoće 99,99 %, Messer Croatia, Hrvatska
- Komprimirani kisik čistoće 99,99 %, Messer Croatia, Hrvatska

3.3. METODE RADA

3.3.1. Konfiguracija laboratorijskog uređaja i reaktora za obradu hladnom plazmom

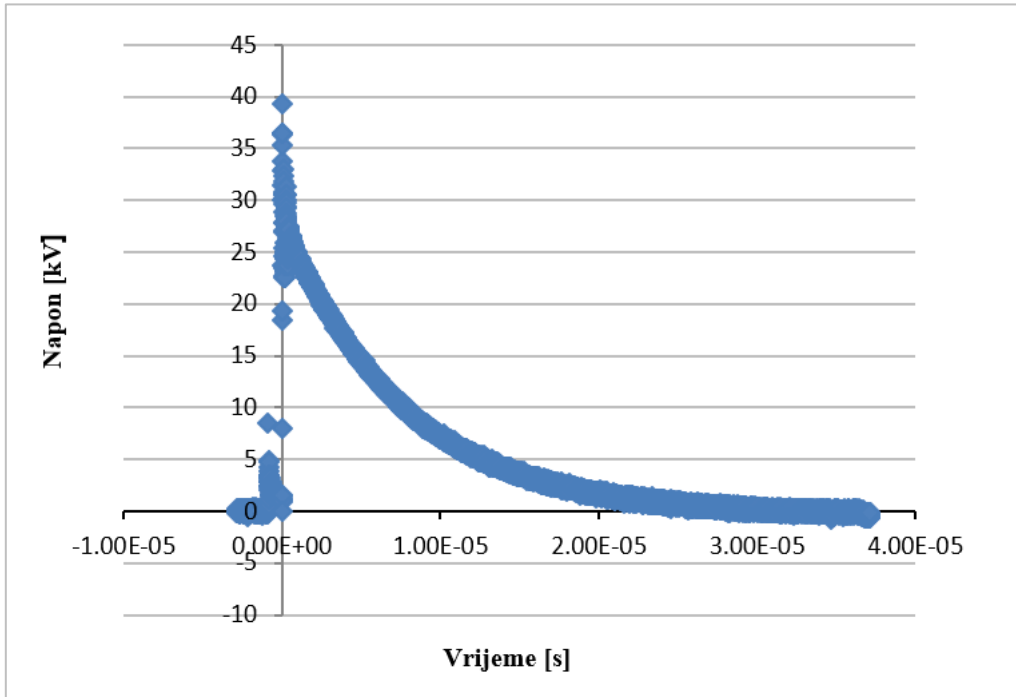
Za postizanje električnog pražnjenja odnosno proizvodnju hladne plazme korišten je pulsni visokonaponski izvor napajanja (Spellman, model SLM30P1200) s ulaznom izmjeničnom strujom i izmjeničnim naponom od 180 – 264 V. Uređaj na izlazu daje istosmjernu struju jakosti 40 mA, maksimalnu snagu od 1200 W te maksimalan izlazni napon od 30 kV. Korišteni uređaj za generiranje plazme sastoji se od DC izvora napajanja, dvaju otpornika ukupne vrijednosti otpora 9,5 M Ω , kondenzatora kapaciteta 0,75 nF, frekvencijskog pretvarača i filtera, mehaničkog rotirajućeg iskrišta te reaktora u kojem se odvija tretiranje uzorka između visokonaponske elektrode i elektrode uzemljenja (Slika 6.). Tijekom provođenja svih eksperimenata korišten je pozitivan polaritet struje.

Određena frekvencija visokonaponskih pulseva dobivala se pomoću frekvencijskog pretvarača (EATON DC1 Power XL) i mehaničkog rotirajućeg iskrišta (eng. *mechanical rotary spark gap*) u kojega iz kondenzatora strujnog kruga dolazi direktna struja pri visokom naponu. Kondenzator se nakon potpunog punjenja gotovo trenutno prazni i zbog toga uz pomoć iskrišta stvara pulseve napona (~ 40 kV) većeg od napona samog izvora napajanja (30 kV).

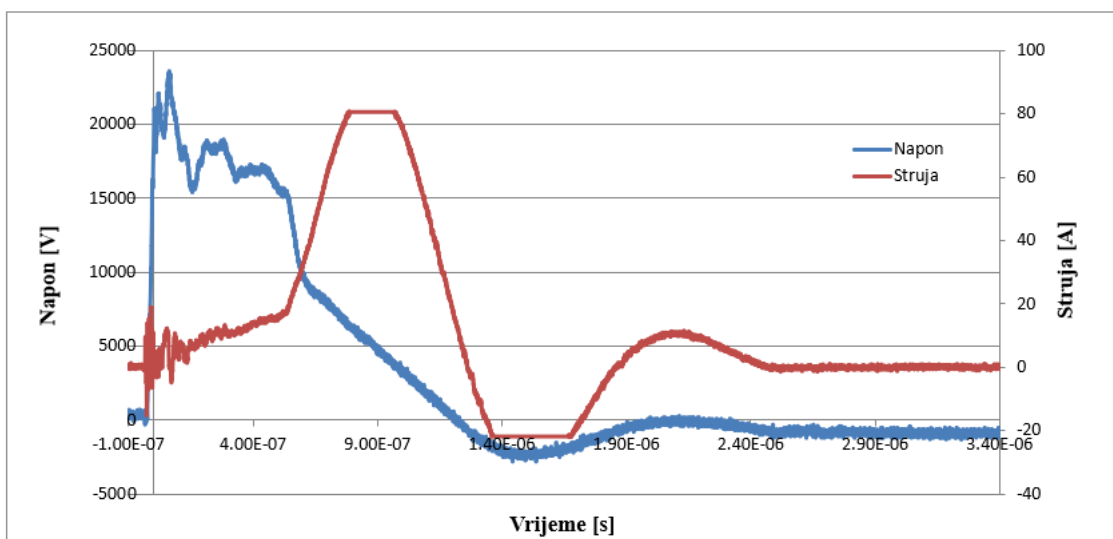


Slika 6. Pojednostavljena shema strujnog kruga generatora plazme

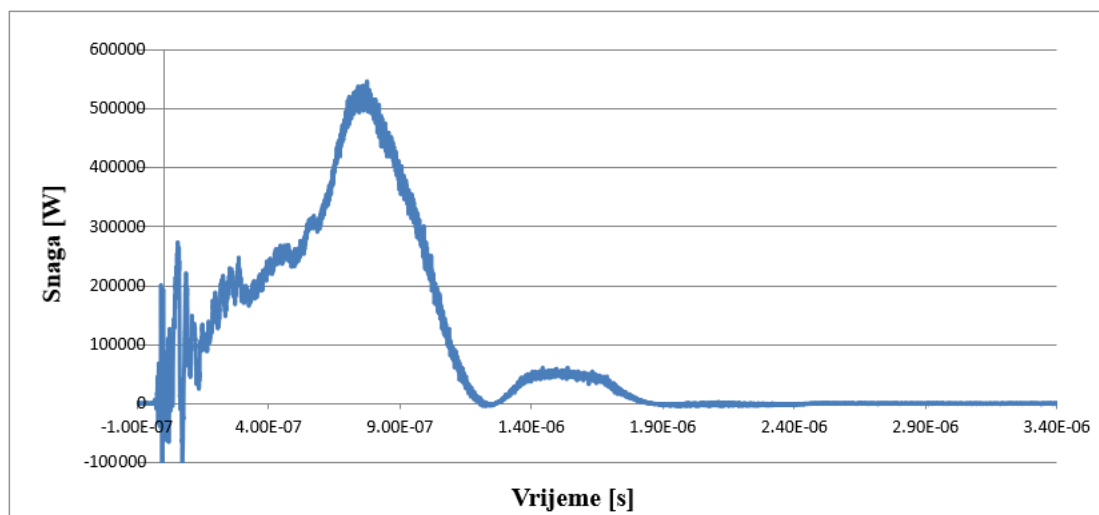
Praćenje pulseva struje, napona i snage provođeno je pomoću osciloskopa Hantek DS05202BM (Slika 7., 8. i 9.).



Slika 7. Prikaz pulsa visokog napona pri pražnjenju u plinu iznad tekućine



Slika 8. Valni oblici pulseva struje i napona tijekom pulsirajućeg plazma pražnjenja



Slika 9. Snaga pulsa visokog napona

Valne karakteristike struje i napona u skladu su s vrijednostima prikazanim u radu Lukeša i sur. (2014).

Snaga se kod pulsirajućeg korona pražnjenja računa prema formuli [2]:

$$P = Ep \times f \quad [2]$$

Ep – energija po pulsu [J]

f – frekvencija pulsa [Hz]

Energija pulsa odnosno energija koja se može pohraniti u kondenzatoru [3] ovisi o kapacitetu kondenzatora (C) i primijenjenom naponu (U), a može se izračunati kada su vrijednosti tih dviju varijabli poznate:

$$Ep = \frac{C \times U^2}{2} \quad [3]$$

Sumirana formula aproksimativne snage generatora (P) za punjenje/pražnjenje kondenzatora kapaciteta C pri naponu U i frekvenciji pražnjenja f računa se prema formuli [4]:

$$P = 0.5 \times C \times f \times U^2 \quad [4]$$

Snaga svakog pojedinačnog pulsa pražnjenja [5] ovisi o njegovom vremenskom trajanju; što je vrijeme trajanja pulsa kraće, a energija koju kondenzator može pohraniti veća, to će biti veća snaga predana po svakom puls:

$$P_p = \frac{dE_p}{dt} \quad [5]$$

Kada je kapacitet kondenzatora 0,75 nF, primijenjeni napon 30 kV i trajanje pulsa 0,7 μ s, snaga svakog pulsa [6] iznosi:

$$P_p = 514\,285.7\,W \approx 514\,kW \quad [6]$$

Dobivena snaga pulsa u skladu je s rezultatima izmjerenim pomoću osciloskopa (Slika 9.).

Za provođenje plazma pražnjenja korištena su dva reaktora različitih volumena i dimenzija (Slika 10.). Veći reaktor (visina = 15,8 cm; promjer = 10,8 cm) korišten je za tretman destilirane vode u volumenu od 500 mL. Manji reaktor (visina = 12,5 cm; promjer = 6,5 cm) korišten je za tretman destilirane vode u volumenima od 100 i 200 mL.



Slika 10. Izgled reaktora korištenih prilikom plazma tretmana destilirane vode u volumenima od 100 i 200 mL (lijevo) te 500 mL (desno)

3.3.2. Uvjeti provođenja tretmana

Visokonaponski pulsevi direktne struje korišteni su pri frekvencijama od 60, 90 i 120 Hz.

Konfiguracija elektroda bila je u tzv. izvedbi *igla – ploča* (eng. *point – to – plate*). Korištena su dva tipa reaktora: *plinski* i *hibridni*. U hibridnom reaktoru kao visokonaponska elektroda korištena je klasična medicinska injekcijska igla od nehrđajućeg čelika dimenzija 0.9 x 40 mm, a u reaktoru za plinsko pražnjenje žica od titana. Kao elektroda uzemljenja uvijek je korištena pločica od nehrđajućeg čelika.

Destilirana voda tretirana je u volumenima od 100, 200 i 500 mL. Uzorci od 100 i 200 mL podvrgavani su hibridnom pražnjenju, a uzorci od 200 i 500 mL plinskom pražnjenju. Udaljenost elektroda kod hibridnog pražnjenja u volumenu od 100 mL iznosila je 3 cm, a u volumenu od 200 mL 4,5 cm. Kod plinskog pražnjenja u volumenu od 200 mL udaljenost između elektroda iznosila je 3 cm, a kod pražnjenja u volumenu od 500 mL 6,2 cm. Potrebna fizikalno – kemijska mjerenja provođena su nakon 5 i 10 minuta tretmana za uzorke volumena od 100 i 200 mL te nakon 10 i 20 minuta tretmana za uzorke volumena od 500 mL.

Atmosferski zrak i komprimirani plinovi visokog stupnja čistoće – argon, dušik i kisik korišteni su kao radni plinovi. U hibridnom tipu reaktora ovi plinovi se upuhuju u reaktor kroz TIK® injekcijsku iglu od nehrđajućeg čelika dimenzija 0.9 x 40 mm, a kod plinskog reaktora oni se putem plastične cijevi kroz gumeni čep reaktora dovode u prostor iznad površine tretirane destilirane vode. Protok komprimiranih plinova iznosio je 4 L min⁻¹.

Za miješanje sadržaja reaktora kod plinskog pražnjenja korištena je peristaltička pumpa VELP SP311/60 kapaciteta 125 – 1000 mL min⁻¹. Kod tretmana u hibridnom reaktoru miješanje se provodilo upuhivanjem plinova (argon / dušik / kisik / zrak) kroz injekcijsku iglu na dnu reaktora.

Svi procesi vođeni su pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi.

3.3.3. Određivanje temperature

Temperatura uzoraka određivala se prije i neposredno nakon tretmana pomoću infracrvenog termometra PCE-777N. Primjena infracrvenih termometara osigurava beskontaktno mjerenje koje se zasniva na emisiji infracrvenog zračenja.

3.3.4. Određivanje pH vrijednosti

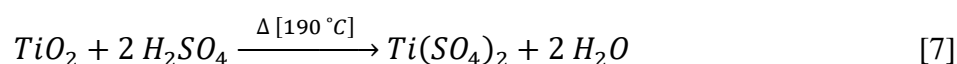
pH vrijednost uzoraka određivala se prije i neposredno nakon tretmana pomoću pH metra HI-2020 edge® Hybrid Multiparameter pH Meter, HANNA INSTRUMENTS.

3.3.5. Određivanje električne vodljivosti

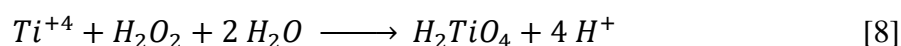
Električna vodljivost određivana je prije i nakon izlaganja destilirane vode tretmanu visokonaponskog pražnjenja. Za određivanje je korištena elektroda (koduktometar) HI763100 spojena na uređaj edge® Hybrid Multiparameter, HANNA INSTRUMENTS.

3.3.6. Priprema reagensa i spektrofotometrijsko određivanje vodikovog peroksida

Kao reagens za određivanje vodikovog peroksida korišten je titan (IV) oksid odnosno titan dioksid (Sigma Aldrich, CAS: 13463-67-7). Jedan gram praha titan dioksida pomiješa se s 100 mL 96%-tne vruće sumporne kiseline (omjer reaktanata 1:100) te se reakcijska smjesa zagrije i miješa na temperaturi od ~ 463,15 K (190 °C) u trajanju od ~ 20 sati. Zbog visoke temperature zagrijavanja reakcijske smjese može doći do značajnog pada razine tekućine u reakcijskoj posudi te je u tom slučaju poželjno dodati destiliranu vodu kako bi se takav pad razine spriječio i nadoknadila voda koja je isparila tijekom zagrijavanja. Dobivenu prozirnu otopinu potrebno je ohladiti na sobnu temperaturu, razrijediti s destiliranom vodom do volumena od 500 mL i skladištiti u hladnjaku.

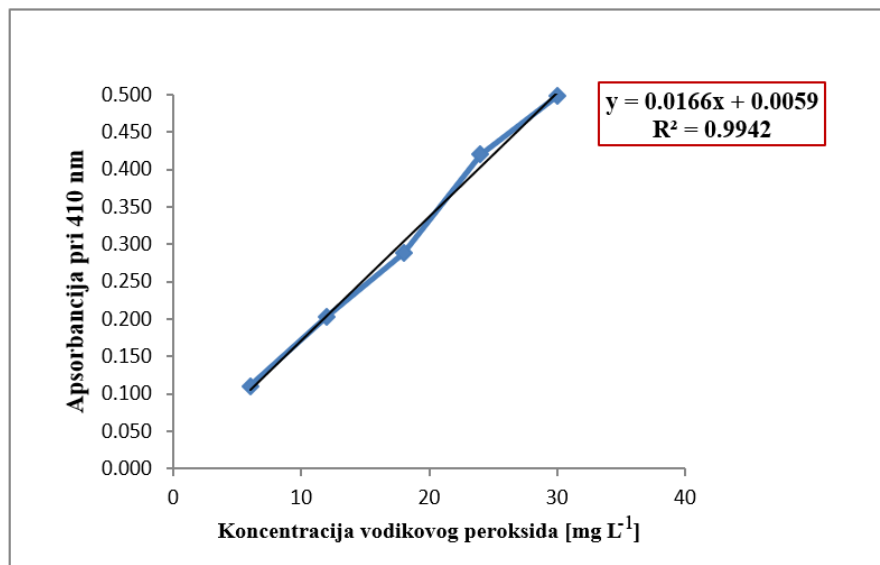


Nastali titan (IV) sulfat [7] ključna je molekula titan reagensa u reakciji s vodikovim peroksidom prisutnim u uzorku tretirane destilirane vode jer kao produkt njihove reakcije nastaje pertitanska kiselina (H_2TiO_4) [8] koja je odgovorna za žuto obojenje reakcijske smjese (Eisenberg, G.M., 1943).



Titan reagens miješa se s uzorkom u omjeru 1:2 (1 mL titan reagensa : 2 mL uzorka). Ukoliko je u uzorku prisutan vodikov peroksid, uzorak poprima žutu boju. Što je intenzitet žute boje jači, to je veći udio prisutnog vodikovog peroksida. Kvantitativno određivanje koncentracije vodikovog peroksida temelji se na primjeni spektrofotometrije, odnosno na određivanju

apsorbancije svjetlosti pomoću UV-Vis spektrofotometra SECOMAM UviLine 9400 na valnoj duljini od 410 nm.



Slika 11. Baždarni dijagram ovisnosti apsorbancije svjetlosti o koncentraciji vodikovog peroksida

Nakon pripreme standardnih otopina vodikovog peroksida i mjerenja apsorbancije pri 410 nm izrađena je kalibracijska krivulja odnosno baždarni dijagram koji omogućava daljnje određivanje koncentracije vodikovog peroksida u uzorcima destilirane vode tretirane hladnom plazmom na temelju dobivenih vrijednosti apsorbancije svjetlosti za svaki pojedinačni uzorak (Slika 11.).

Za određivanje apsorbancije korišten je spektrometar UV-Vis SECOMAM UviLine 9400. Valna duljina pri kojoj je provedeno određivanje iznosila je 410 nm. Na osnovu dobivenih vrijednosti i pomoću baždarnog dijagrama (Slika 11.) određene su koncentracije vodikovog peroksida u tretiranim uzorcima destilirane vode.

Indikatorski listići *Quatnofix® Peroxide 25* korišteni su kao brza metoda za određivanje približne koncentracije vodikovog peroksida u svim tretiranim uzorcima.

3.3.7. Spektrofotometrijsko određivanje dušika, nitratnih i nitritnih iona

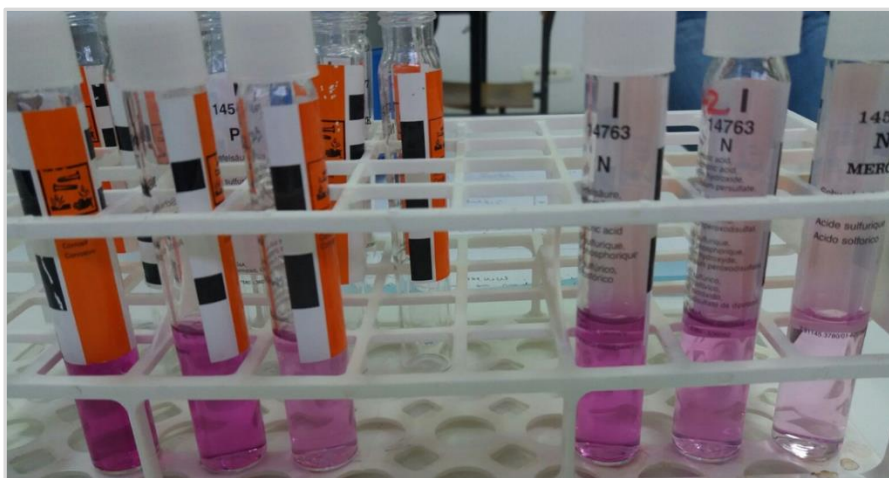
Za određivanje koncentracije prisutnog nitratnog i nitritnog dušika te nitratnih i nitritnih iona korišten je UV/VIS spektrofotometar *Spectroquant® Prove 300*. Koncentracija se određivala neposredno nakon tretmana destilirane vode (100 mL) visokonaponskim hibridnim

pražnjenjem u trajanju od 10 minuta uz sve četiri vrste plina te frekvencije pražnjenja od 60, 90 i 120 Hz.

NO₃-N (nitratni) te NO₂-N (nitritni) dušik oznake su koje se odnose samo na dušik prisutan u nitratnim i nitritnim ionima. Stoga, koncentracija prikazana kao c(NO₃-N) i c(NO₂-N) [mg L⁻¹] odnosi se samo na koncentraciju atoma dušika prisutnih u ionima nitrata i nitrita.

Nitratni test zasniva se na reakciji koja se odvija u koncentriranoj otopini sumporne kiseline, a glavni reaktanti su nitratni ioni i benzojeva kiselina. Kao produkt reakcije nastaje crveni nitro spoj kojeg je moguće odrediti fotometrijski. Mjerno područje testa za nitrate iznosi 2.2 – 88.5 mg L⁻¹ NO₃⁻, a za nitratni dušik 0.5 – 20.0 mg L⁻¹ NO₃-N.

Nitritni test temelji se na reakciji nitritnih iona koji u kiseloj otopini reagiraju sa sulfanilnom kiselinom pri čemu nastaje diazonijeva sol koja stupa u reakciju s N-(1-naftil) etilendiamin dihidrokloridom i kao produkt daje crveno-ljubičastu azo boju (Slika 12.). Nastala boja u fotometrijskom mjerenju služi za posredno određivanje koncentracije nitrita i nitritnog dušika. Mjerno područje testa za nitrite iznosi 0.07 – 3.28 mg L⁻¹ NO₂⁻, a za nitritni dušik 0.02 – 1.00 mg L⁻¹ NO₂-N.



Slika 12. Izgled uzoraka neposredno prije spektrofotometrijskog određivanja nitritnih iona

Indikatorski listići *Quantofix*® *Nitrate/Nitrite* korišteni su kao brza metoda za određivanje približne koncentracije nitratnih i nitritnih iona u svim tretiranim uzorcima.

3.3.8. Primjena statističkih alata u obradi rezultata

Od statističkih alata korišteni su dvofaktorska analiza varijance i test korelacije provedeni u računalnom programu *Excel*. Dvofaktorska analiza varijance korištena je kako bi se utvrdio utjecaj vremena i vrste plina na produkciju reaktivnih vrsta, a test korelacije kako bi se utvrdila moguća linearna povezanost između koncentracija nastalih reaktivnih spojeva.

U dvofaktorskoj analizi varijance ispituje se utjecaj dvaju faktora (dviju neovisnih varijabli) na jednu ovisnu varijablu. Faktori 1 i 2 u ovom slučaju su vrijeme tretiranja (F1) i vrsta radnog plina (F2) (neovisne varijable), a ovisna varijabla je koncentracija određene reaktivne kemijske vrste. Faktori u sebi sadrže grupe koje se kod Faktora 1 dijele na 5 i 10 minuta tretiranja, a kod Faktora 2 na četiri različite vrste plina (kisik, argon, zrak, dušik).

Prije provedbe dvofaktorske analize varijance za sve tri reaktivne vrste (vodikov peroksid, nitrata i nitrite) postavljene su sljedeće nulte hipoteze:

1. Nema statistički značajne razlike u produkciji reaktivnih vrsta kada se koriste različita vremena tretiranja (vrijeme neće imati statistički značajan utjecaj na koncentraciju)
2. Nema statistički značajne razlike u koncentraciji reaktivnih vrsta kada se tijekom tretiranja koriste različiti radni plinovi (vrsta radnog plina neće imati statistički značajan utjecaj na koncentraciju)
3. Nema interakcije između učinka vremenskog trajanja tretiranja i vrste radnog plina na proizvodnju reaktivnih vrsta (interakcija dviju neovisnih varijabli neće imati statistički značajan utjecaj na ovisnu varijablu).

Nulta hipoteza se odbacuje kada je P vrijednost manja od razine značajnosti $\alpha = 0,05$ te kada je F vrijednost veća od F kritičnog. Niska P vrijednost i visoka F vrijednost upućuju na statistički značajnu razliku između grupa.

Korelacija je statistički postupak koji služi za izračunavanje povezanosti između dviju varijabli. Koeficijent korelacije pokazuje u kojoj su mjeri promjene vrijednosti jedne varijable povezane s promjenama vrijednosti druge varijable. Na osnovu njega, vrijednost jedne varijable moguće je, s određenom vjerojatnošću, predvidjeti na osnovi saznanja o vrijednosti druge varijable. Predznak koeficijenta korelacije (+ ili -) govori o smjeru njihove povezanosti.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Utjecaj hladne plazme na promjenu temperature

a) Hibridni reaktor

Kod hibridnog pražnjenja u volumenu od 100 mL kod svih uzoraka dolazi do porasta temperature u sličnom rasponu u odnosu na početnu; nakon 5 minuta tretiranja pri frekvenciji visokonaponskog pražnjenja od 60 Hz temperatura u prosjeku raste za 12,6 °C; nakon 5 minuta tretiranja pri frekvenciji visokonaponskog pražnjenja od 90 Hz temperatura u prosjeku raste za 14,6 °C; nakon 5 minuta tretiranja pri frekvenciji visokonaponskog pražnjenja od 120 Hz temperatura u prosjeku raste za 15,7 °C. Nakon tretmana u trajanju od 5 minuta, najveća dosegnuta temperatura iznosila je 35,7 °C (porast od 16,2 °C), a dobivena je prilikom pražnjenja u zraku i argonu uz frekvenciju pražnjenja od 120 Hz. Nakon 10 minuta tretiranja pri frekvenciji visokonaponskog pražnjenja od 60 Hz temperatura u prosjeku raste za 21,6 °C; pri frekvenciji od 90 Hz temperatura u prosjeku raste za 23,5 °C; na 120 Hz temperatura u prosjeku raste za 25,15 °C. Najveća temperatura (46,2 °C) postignuta je nakon 10 minuta tretmana uz radni plin argon pri frekvenciji od 120 Hz (porast od 26,7 °C) (Tablica 1.)

Kod uzoraka volumena 200 mL, porast temperature je gotovo dvostruko slabiji. Prema Tablici 1. vidljivo je kako je porast temperature najveći u uzorku destilirane vode koja je tretirana u trajanju od 10 minuta pri frekvenciji od 120 Hz uz argon kao radni plin. U ovom slučaju temperatura doseže vrijednost od 27 °C, što je promjena u odnosu na početnu vrijednost od 9,4 °C.

Iako do rasta temperaturnih vrijednosti dolazi isto kao i kod tretiranja manjeg volumena vode (100 mL), taj porast je otprilike dvostruko manji kod dva puta većeg volumena (200 mL). Kod uzoraka od 100 mL temperatura nakon 10 minuta tretmana dostiže vrijednosti iznad 45 °C, a kod onih od 200 mL ne prelazi vrijednost od 27 °C.

U ovom slučaju (Tablica 1.), volumen uzoraka značajno je doprinio razlici u temperaturi, no utjecaj vrste plina nije bio značajan. Kod svakog radnog plina vrijednosti su približno jednake, jedino se argon izdvaja po tome što su najveće vrijednosti zabilježene upravo pri njegovom korištenju.

Tablica 1. Promjena temperature uzoraka nakon tretmana u hibridnom reaktoru

| Tip reaktora i volumen uzorka | Frekvencija [Hz] | Vrsta radnog plina | Promjena temperature (Δ) nakon 5 minuta tretmana | Promjena temperature (Δ) nakon 10 minuta tretmana | Završne vrijednosti [$^{\circ}$ C] |
|-------------------------------|------------------|--------------------|---|--|-------------------------------------|
| hibridni 100 mL | 60 | argon | 12,2 | 23,3 | 42,8 |
| | | zrak | 13,4 | 21,3 | 40,8 |
| | | kisik | 11,6 | 20,5 | 40,0 |
| | | dušik | 13,1 | 21,2 | 40,6 |
| | 90 | argon | 14,6 | 23,7 | 43,2 |
| | | zrak | 14,9 | 22,5 | 42,0 |
| | | kisik | 16,0 | 26,5 | 46,0 |
| | | dušik | 12,9 | 21,5 | 41,0 |
| | 120 | argon | 16,2 | 26,7 | 46,2 |
| | | zrak | 16,2 | 25,5 | 45,0 |
| | | kisik | 14,8 | 25,7 | 45,2 |
| | | dušik | 15,5 | 22,7 | 42,2 |
| hibridni 200 mL | 60 | argon | 4,4 | 7,0 | 24,6 |
| | | kisik | 4,4 | 7,1 | 22,0 |
| | | dušik | 6,2 | 8,1 | 24,5 |
| | 90 | argon | 5,3 | 8,5 | 26,1 |
| | | kisik | 7,1 | 10,2 | 26,3 |
| | | dušik | 3,4 | 7,1 | 25,1 |
| | 120 | argon | 5,3 | 9,4 | 27,0 |
| | | kisik | 4,5 | 8,4 | 24,5 |
| | | dušik | 5,3 | 9,3 | 25,4 |

b) Plinski reaktor

Pražnjenje u plinu rezultira nešto većim zagrijavanjem u odnosu na zagrijavanje kod hibridnog pražnjenja. To je vidljivo iz usporedbe temperatura uzoraka (200 mL) nakon obje vrste provedenih pražnjenja (Tablice 1. i 2.). Uzrok nižih vrijednosti temperature kod hibridnog pražnjenja jest propuhivanje uzoraka radnim plinom; propuhivanjem se postiže miješanje sadržaja reaktora, ali i djelomično hlađenje.

Tablica 2. Promjena temperature uzoraka nakon tretmana u plinskom reaktoru

| Tip reaktora i volumen uzorka | Frekvencija [Hz] | Vrsta radnog plina | Promjena temperature (Δ) nakon tretmana u trajanju od 5 (200 mL) i 10 minuta (500 mL) | Promjena temperature (Δ) nakon tretmana u trajanju od 10 (200 mL) i 20 minuta (500 mL) | Završne vrijednosti [$^{\circ}$ C] |
|-------------------------------|------------------|--------------------|--|---|-------------------------------------|
| plinski 200 mL | 60 | argon | 6,4 | 11,3 | 28,3 |
| | | zrak | 5,8 | 9,1 | 28,3 |
| | 90 | argon | 6,6 | 12 | 29,0 |
| | | zrak | 6 | 11,3 | 29,8 |
| | 120 | argon | 6,3 | 13,1 | 30,1 |
| | | zrak | 6,5 | 13,2 | 30,2 |
| plinski 500 mL | 60 | argon | 5,8 | 8,6 | 27,1 |
| | | zrak | 4,9 | 7,8 | 26,3 |
| | | kisik | 3,8 | 7,4 | 25,7 |
| | | dušik | 12,5 | 19,2 | 39,8 |
| | 90 | argon | 5,4 | 8,5 | 28,2 |
| | | zrak | 4,9 | 7,8 | 27,5 |
| | | kisik | 5,2 | 7,4 | 25,7 |
| | | dušik | 10,5 | 17,2 | 36,9 |
| | 120 | argon | 6,1 | 8,9 | 28,6 |
| | | zrak | 5,8 | 8,8 | 28,5 |
| | | kisik | 5,4 | 9,7 | 28,0 |
| | | dušik | 15,1 | 21,7 | 41,4 |

Kod pražnjenja u plinu vidljiv je značajan utjecaj vrste radnog plina i frekvencije pražnjenja na temperaturu tretiranih uzoraka. Uzorke dobivene pražnjenjem u atmosferi dušika karakterizira najveća temperatura postignuta kod plinskog pražnjenja, iako je korišteni volumen bio relativno velik (peterostruko veći) u odnosu na volumen kod hibridnog pražnjenja kod kojeg je zabilježen sličan porast temperature. Destilirana voda volumena 500 mL nakon 20 minuta tretmana pri frekvenciji od 120 Hz u atmosferi dušika imala je temperaturu od 41,4 $^{\circ}$ C (porast od 21,7 $^{\circ}$ C) (Tablica 2.).

Porast temperature do vrijednosti od 45 $^{\circ}$ C zabilježen je i u radu Rashmeia i sur. (2016). Za njihov eksperiment kao uzorak korištena je voda volumena 10 mL, elektrode su postavljene u konfiguraciju igla – igla, ukupno trajanje tretmana iznosilo je 15 minuta, a napon i frekvencija pulsirajućeg plazma pražnjenja iznosili su 10 kV i 30 Hz. Iako su koristili znatno manji volumen u odnosu na volumene prezentirane u ovom radu, postigli su slične vrijednosti temperature; uzrok tomu su niži napon i niža frekvencija visokonaponskog pražnjenja.

Temperatura uzorka raste s vremenom tretiranja; njena vrijednost veća je kod pražnjenja u plinu u odnosu na hibridno pražnjenje. Hibridni reaktori pridonose slabijem zagrijavanju zbog hlađenja sadržaja reaktora kontinuiranim propuhivanjem pomoću radnog plina. Uzorci od 100 mL imali su veću temperaturu u odnosu na ostale uzorke upravo zbog najmanjeg volumena tretirane vode. Količinu topline koja je predana sustavu ($\Delta Q = m \times c \times \Delta T$) u ovakvim slučajevima nemoguće je precizno odrediti jer su korišteni sustavi (reaktori) s termodinamičkog stajališta otvoreni – tijekom postupka pražnjenja omogućena je izmjena tvari i energije s okolinom.

Gasanova (2013) navodi kako temperatura tretirane tekućine ovisi o snazi i frekvenciji visokonaponskih pulseva – veći broj pulseva visoke snage pridonosi izraženijem porastu temperature. U skladu s navedenom tvrdnjom, i u hibridnom i u plinskom reaktoru potvrđen je pozitivan utjecaj broja pulseva (frekvencije pražnjenja) na temperaturu uzoraka. Najveće vrijednosti temperature zabilježene su kod uzoraka tretiranih pri najvećoj korištenoj frekvenciji (120 Hz).

Porast temperature prisutan je kod svakog tretmana vode plazmom, ali se on smatra nedovoljnim da bi imao glavni učinak na mikrobnu inaktivaciju. Tian i sur. (2015) navode kako temperatura nije bitan faktor u sterilizacijskom učinku plazma aktivirane vode, no postignute vrijednosti mogu imati sinergistički učinak s drugim čimbenicima i na taj način doprinijeti antimikrobnom djelovanju.

Kod korištenja korona pražnjenja u svrhu oksidacije i razgradnje organskih spojeva u vodenim otopinama, porast temperature je izrazito nepoželjan. Na povišenim temperaturama topljivost ozona kao najznačajnijeg oksidacijskog produkta se smanjuje, a već na 40 °C vrijednost topljivosti je blizu nule (Sokolov i Louhi-Kultanen, 2018). Porast temperature tijekom pražnjenja negativno utječe i na sintezu vodikovog peroksida (Xiong i sur., 2012).

4.2. Utjecaj hladne plazme na promjenu pH vrijednosti

Vrijednost pH predstavlja mjeru kiselosti ili bazičnosti neke otopine, a određuje se na osnovu koncentracije vodikovih (H^+) iona. Kod destilirane vode, ova vrijednost teoretski treba iznositi 7,0 na skali pH (0 – 14), no prilikom njenog kontakta sa zrakom ugljikov dioksid iz zraka otapa se u vodi što rezultira nastankom karbonatne kiseline (H_2CO_3). Nastala kiselina snižava pH

destilirane vode i čini ju blago kiselim medijem. Stoga, pH destilirane vode se kreće u intervalu od 5,6 do 7,0.

a) Hibridni reaktor

Promjena pH vrijednosti kod svih frekvencija i svih vrsta radnih plinova korištenih kod hibridnog pražnjenja (100 mL) slijedi isti obrazac; prosječna vrijednost pada pH iznosi 4,68 pH jedinica. Najveći pad pH vrijednosti uvijek je prisutan u uzorcima s radnim plinom dušikom bez obzira što je početni pH uzoraka bio nešto veći u odnosu na ostale; najniža zabilježena pH vrijednost iznosila je 2,14 i određena je nakon 10 minuta plazma pražnjenja pri frekvenciji od 90 Hz uz radni plin dušik (smanjenje od 5,15 pH jedinica) (Tablica 3.).

Tablica 3. Promjena pH vrijednosti uzoraka destilirane vode nakon tretmana hladnom plazmom u hibridnom reaktoru

| Tip reaktora i volumen uzorka | Frekvencija [Hz] | Vrijeme [min.] | Vrsta plina | Promjena pH (Δ) u odnosu na početnu vrijednost |
|-------------------------------|------------------|----------------|-------------|---|
| hibridni 100 mL | 60 | 10 | argon | -4,51 |
| | | | zrak | -4,55 |
| | | | kisik | -4,61 |
| | | | dušik | -5,07 |
| | 90 | | argon | -4,54 |
| | | | zrak | -4,47 |
| | | | kisik | -4,57 |
| | | | dušik | -5,15 |
| | 120 | | argon | -4,51 |
| | | | zrak | -4,59 |
| | | | kisik | -4,57 |
| | | | dušik | -5,08 |
| hibridni 200 mL | 60 | argon | -2,83 | |
| | | kisik | -3,36 | |
| | | dušik | -3,58 | |
| | 90 | argon | -3,29 | |
| | | kisik | -3,05 | |
| | | dušik | -3,84 | |
| | 120 | argon | -3,65 | |
| | | kisik | -3,05 | |
| | | dušik | -3,84 | |

Ovi su rezultati u skladu s pretpostavkom da u atmosferi dušika nastaje veća količina dušične kiseline koja uzrokuje pad pH vrijednosti (Tian i sur., 2015; Kojtari i sur., 2013). Pad pH vrijednosti u iznosu od 4 pH jedinice zabilježen je i u radu Rashmeia i sur. (2018).

Tretman uzoraka volumena 200 mL hibridnim plazma pražnjenjem pri svim frekvencijama rezultira nešto slabijim padom pH u odnosu na vrijednosti dobivene kod volumena od 100 mL; tretman u trajanju od 10 minuta uz radni plin dušik i frekvencije pražnjenja od 90 i 120 Hz u najvećoj mjeri snižava pH (Tablica 3.). Također, ponovno je izražen značajan utjecaj dušika kao radnog plina koji doprinosi stvaranju kiselijeg medija.

b) Plinski reaktor

Kod pražnjenja u plinskom reaktoru zabilježen je nešto slabiji pad pH. U uzorcima destilirane vode od 200 mL pri plinskom pražnjenju u atmosferi argona i zraka pad pH vrijednosti najizraženiji je kod pražnjenja u zraku pri 90 Hz nakon 10 minuta tretiranja (Tablica 4.).

Pad pH vrijednosti pri dvadesetominutnom plinskom pražnjenju u atmosferi kisika i volumenu vode od 500 mL bio je beznačajan; pH vrijednost se spustila na 6,59. Došlo je do pada manjeg od jedne pH jedinice pri svim korištenim frekvencijama pražnjenja (Tablica 4.). Promjena pH vrijednosti u istom reaktoru, ali uz druge radne plinove (argon, zrak i dušik) također je bila minimalna. Pad pH bio je nešto izraženiji u odnosu na kisik, ali se nije spuštao ispod 4 pH jedinice. Pražnjenje u zraku rezultiralo je najnižim vrijednostima (3,41 nakon 20 minuta uz frekvenciju od 60 Hz; 3,36 nakon 20 minuta uz frekvenciju od 90 Hz; 3,35 nakon 20 minuta uz frekvenciju od 120 Hz).

Kao i kod hibridnog pražnjenja, veće frekvencije su uglavnom pridonosile izraženijem padu pH. Potvrđen je i utjecaj duljeg vremena tretiranja na intenzivniju promjenu kiselosti vode.

Tablica 4. Promjena pH vrijednosti uzoraka destilirane vode nakon tretmana hladnom plazmom u plinskom reaktoru

| Tip reaktora i volumen uzorka | Frekvencija[Hz] | Vrijeme [min.] | Vrsta plina | Promjena pH (Δ) u odnosu na početnu vrijednost |
|-------------------------------|-----------------|----------------|-------------|---|
| plinski 200 mL | 60 | 10 | argon | -2,19 |
| | | | zrak | -2,65 |
| | | | argon | -2,35 |
| | 90 | | zrak | -2,60 |
| | | | argon | -2,59 |
| | | | zrak | -2,64 |
| plinski 500 mL | 60 | 20 | argon | -2,52 |
| | | | zrak | -3,17 |
| | | | kisik | -0,48 |
| | | | dušik | -1,47 |
| | 90 | | argon | -2,04 |
| | | | zrak | -3,22 |
| | | | kisik | -0,18 |
| | | | dušik | -2,97 |
| | 120 | | argon | -2,11 |
| | | | zrak | -2,91 |
| | | | kisik | -0,26 |
| | | | dušik | -2,83 |

pH vrijednost plazma aktivirane vode dobivene pražnjenjem u plinu kreće se u intervalu od 2 – 3 pH jedinice (Traylor i sur., 2011). S obzirom na korišteni veći volumen tretirane vode u odnosu na prethodni literaturni izvor, za očekivati je da će i pH vrijednost uzoraka biti nešto iznad navedenih. Tako niske vrijednosti od 2 do 3 pH jedinice zabilježene su samo tijekom tretmana uzoraka (100 mL) u hibridnom reaktoru nakon 10 minuta tretiranja uz radni plin dušik. Najniža vrijednost kod plinskog pražnjenja u volumenu od 200 mL postignuta je uz radni plin zrak nakon 10 minuta tretmana i iznosila je 3,40. U volumenu od 500 mL, najniže vrijednosti postignute su uz korištenje zraka (3,35) i dušika (3,47).

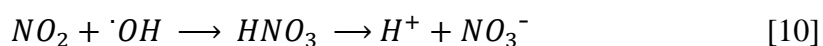
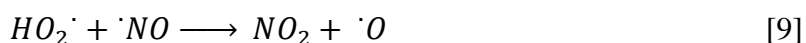
Usporedbom utjecaja vrste plina (Ar, O₂, zrak) na snižavanje pH vrijednosti destilirane vode Thirumdas i sur. (2018) došli su do zaključka da je pad pH kod pražnjenja u argonu neznatan, a kod zraka i kisika znatno izraženiji i spušta se sve do vrijednosti od 2,5. Dobiveni rezultati nakon provedenih eksperimenata u sklopu ovog rada nisu bili u skladu s navedenom tvrdnjom. Pad pH kod korištenja argona kao radnog plina doista je nešto slabiji u odnosu na ostale

plinove, ali nije zanemariv čak ni pri većim volumenima tretiranja (200 i 500 mL) (Tablica 4.). Pražnjenje u kisiku pri volumenu od 500 mL rezultiralo je gotovo nezamjetljivom promjenom (Tablica 4.).

Utjecaj zraka kao radnog plina na promjenu pH opisan je u radu Tiana i sur. (2013). Korištenjem atmosferskog zraka, plina koji sadrži ~ 78 % molekuskog dušika, omogućava se nastanak dušične kiseline koja smanjuje pH vrijednost tretirane destilirane vode. U radu Schlütera i sur. (2013) navedeno je da kada se kao radni plin koristi zrak, glavni radikali koji nastaju su $\cdot\text{OH}$ i $\cdot\text{NO}$. Njihovim otapanjem u vodi i ulaskom u kemijske reakcije uzrokovan je pad pH vrijednosti.

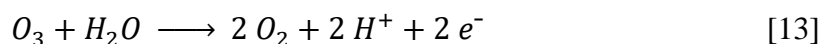
Ikawa i sur. (2010) navode kako izlaganje otopine plazma pražnjenju može uzrokovati značajan pad njene pH vrijednosti. Iako je pad pH rezultat nastanka mnogih aktivnih vrsta (Bruggeman i Leys, 2009), procjene pH vrijednosti dobivene na osnovu koncentracije nitratnih (NO_3^-) i nitritnih (NO_2^-) iona u skladu su s vrijednostima dobivenim pomoću uređaja za mjerenje pH. Prema tome, može se zaključiti da je pad pH vrijednosti posljedica otapanja dušikovih oksida koji u reakciji s vodom daju dušičnu (nitratnu) i dušikastu (nitritnu) kiselinu.

Dušikasta (HNO_2) i dušična (HNO_3) kiselina koje nastaju otapanjem dušikovih oksida u vodi u najvećoj mjeri imaju utjecaj na snižavanje pH vrijednosti [9, 10, 11, 12] (Moussa i sur., 2004).



Prilikom električnog pražnjenja kao produkt nastaje i ozon, plin slabe topljivosti u vodi. Iako udio ozona u ovom radu nije kvantitativno određivan, njegova prisutnost se mogla potvrditi zbog njemu svojstvenog intenzivnog mirisa. Prepoznatljivi miris ozona javlja se i u zraku nakon pražnjenja atmosferskog električnog naboja koncentriranog u olujnim grmljavinskim oblacima.

Raspad nastalog ozona [13] također doprinosi snižavanju pH (Moussa i sur., 2004).



Niska pH vrijednost u uzorcima vode tretiranim uz radne plinove dušik i zrak u skladu je s tvrdnjama da dušikove vrste u najvećoj mjeri doprinose promjeni ove vrijednosti.

Tijekom skladištenja uzoraka vode, niska pH vrijednost vode ostaje stabilna (Piskarev, 2019; Kojtari i sur., 2013; Traylor i sur., 2011). U ovom radu provjera stabilnosti pH provedena je nakon 5 dana skladištenja uzoraka. Dobiveni rezultati u skladu su s prethodno navedenim tvrdnjama - pH vrijednost tijekom skladištenja ostaje stabilna.

4.3. Promjena električne vodljivosti uzoraka destilirane vode

a) Hibridni reaktor

Tablica 5. Električna vodljivost uzoraka destilirane vode nakon tretmana visokonaponskim hibridnim pražnjenjem

| Tip reaktora i volumen uzorka | Frekvencija [Hz] | Vrijeme [min.] | El. vodljivost [$\mu\text{S cm}^{-1}$] | | | |
|-------------------------------|------------------|----------------|--|--------|--------|--------|
| | | | KISIK | ARGON | ZRAK | DUŠIK |
| hibridni 100 mL | 60 | 0 | 2,65 | 2,65 | 2,65 | 2,76 |
| | | 10 | 118,30 | 220,70 | 276,20 | 131,50 |
| | 90 | 0 | 2,65 | 2,65 | 2,65 | 2,76 |
| | | 10 | 129,20 | 200,30 | 273,15 | 165,50 |
| | 120 | 0 | 2,65 | 2,65 | 2,65 | 2,76 |
| | | 10 | 212,20 | 217,00 | 320,00 | 151,80 |
| | | | KISIK | ARGON | DUŠIK | |
| hibridni 200 mL | 60 | 0 | 3,42 | 3,42 | 3,42 | |
| | | 10 | 59,70 | 21,49 | 61,40 | |
| | 90 | 0 | 3,42 | 3,42 | 3,42 | |
| | | 10 | 23,36 | 37,20 | 54,30 | |
| | 120 | 0 | 3,42 | 3,42 | 3,42 | |
| | | 10 | 60,20 | 63,70 | 62,60 | |

Vodljivost destilirane vode prije tretmana hladnom plazmom varira između 0,5 i 3 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (Lukeš i sur., 2008). Nakon svakog provedenog plazma tretmana vrijednost električne vodljivosti je porasla, a porast električne vodljivosti destilirane vode tijekom tretmana hladnom plazmom zabilježen je i u radu Bruggemana i sur. (2008). Lukeš i sur. (2008) objašnjavaju

kako je porast električne vodljivosti posljedica povećanja koncentracije iona koji dovode do smanjenja otpora tekućeg medija, porasta struje pražnjenja i gustoće energije u kanalima izboja (veće količine energije rasute u manjem volumenu) te povećanja gustoće i temperature plazme.

Najveća promjena kod hibridnog reaktora zabilježen je u uzorcima volumena 100 mL nakon desetominutnog pražnjenja pri frekvenciji od 120 Hz uz zrak kao radni plin (Tablica 5.). S povećanjem volumena tretirane vode vidljiv je manji porast električne vodljivosti. Najveća vrijednost u uzorcima volumena 200 mL zabilježena je kod tretmana uz argon kao radni plin pri frekvenciji pražnjenja od 120 Hz (Tablica 5.).

b) Plinski reaktor

Tablica 6. Električna vodljivost uzoraka destilirane vode volumena 200 mL nakon tretmana visokonaponskim plinskim pražnjenjem

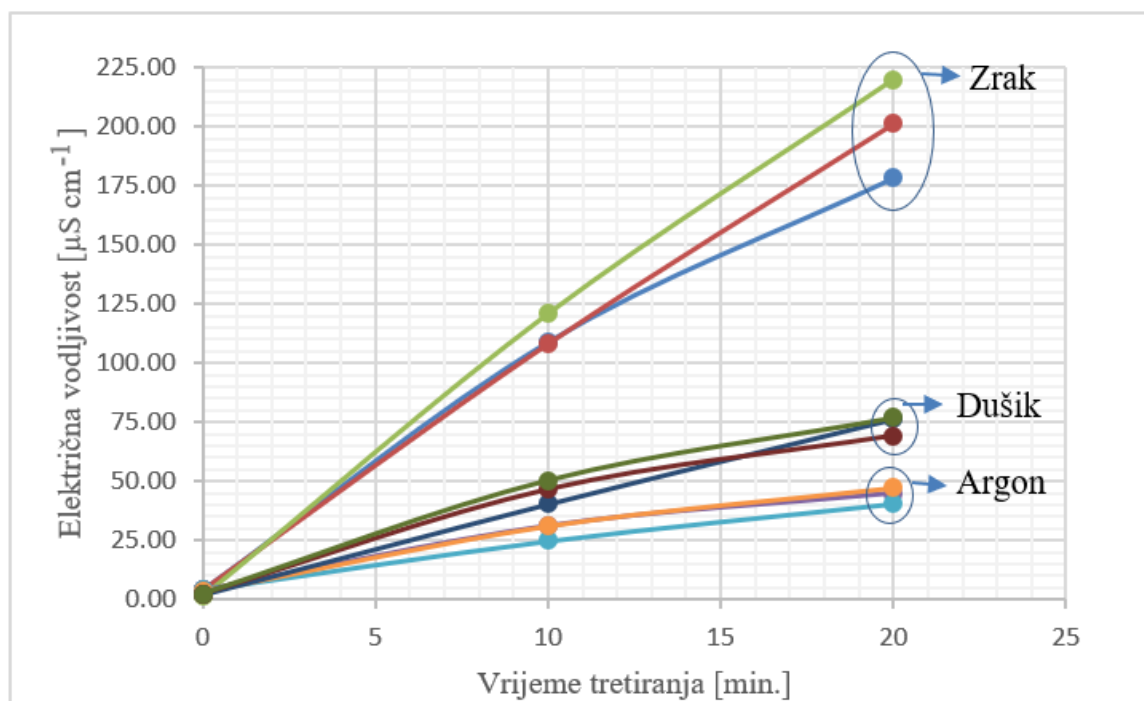
| Tip reaktora i volumen uzorka | Frekvencija [Hz] | Vrijeme [min.] | El. vodljivost [$\mu\text{S cm}^{-1}$] | |
|-------------------------------|------------------|----------------|--|--------|
| | | | ARGON | ZRAK |
| plinski 200 mL | 60 | 0 | 2,68 | 4,15 |
| | | 10 | 27,60 | 225,90 |
| | 90 | 0 | 4,15 | 2,68 |
| | | 10 | 51,50 | 215,00 |
| | 120 | 0 | 2,68 | 4,15 |
| | | 10 | 68,00 | 222,00 |

Električna vodljivost uzoraka tretiranih plinskom plazmom u atmosferi argona ne razlikuje se značajno od uzoraka tretiranih hibridnim pražnjenjem uz isti radni plin i volumen. U usporedbi argona sa zrakom, zrak i u ovom slučaju daje plazma aktiviranu vodu znatno veće električne vodljivosti (Tablica 6.).

Kod pražnjenja u plinu u volumenu destilirane vode od 500 mL zamijećen je linearan porast električne vodljivosti. Razlika ovisno o frekvenciji primijenjenog pražnjenja nije bila značajna; veće frekvencije pridonosile su većoj vodljivosti, no taj utjecaj nije bio posebno izražen (Slika 13.).

Linearan porast električne vodljivosti destilirane vode zabilježen je i u radu Xu i sur. (2016) te Kovačević i sur. (2017).

U volumenu vode od 500 mL, najveća električna vodljivost postiže se plinskim pražnjenjem u atmosferi zraka uz karakteristiku linearnog rasta vrijednosti. Vodljivost se u ovom slučaju ne razlikuje značajno kod različitih frekvencija pražnjenja. Njena najveća vrijednost ($216,9 \mu\text{S cm}^{-1}$) postignuta je nakon 20 minuta tretmana pri frekvenciji od 120 Hz (Slika 13.).



Slika 13. Odnos između električne vodljivosti uzoraka destilirane vode u volumenu od 500 mL kod plinskog pražnjenja u atmosferi zraka, dušika i argona

Plinsko pražnjenje u dušiku koje se odvija iznad volumena vode od 500 mL uzrokuje veću električnu vodljivost nakon 20 minuta tretmana pri svim frekvencijama u odnosu na pražnjenje u argonu (Slika 13.). Najveća postignuta vrijednost iznosila je $76,90 \mu\text{S cm}^{-1}$. Veće vrijednosti električne vodljivosti uzoraka tretiranih uz zrak i dušik u odnosu na argon u skladu su s rezultatima predstavljenim u radu Kovačević i sur. (2017). Ionske vrste koje nastaju u tekućini pridonose porastu električne vodljivosti.

Električna vodljivost uzoraka destilirane vode volumena 500 mL dobivenih tretmanom plinskog pražnjenja u kisiku uopće se nije promijenila. Tijekom tretiranja u trajanju od 20 minuta zadržala je početnu vrijednost od $2,8 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je manji porast električne vodljivosti prisutan kod uzoraka većeg volumena tretirane vode (Tablica 5. i Slika 13.). Utjecaj volumena na vrijednosti električne vodljivosti opisan je u radu Tiana i sur. (2015). Vrijednost električne vodljivosti veća je kod uzoraka manjeg volumena, a s porastom njene vrijednosti raste i oksidacijsko-redukcijski potencijal plazma aktivirane vode. Porast električne vodljivosti izraženiji je kod uzoraka manjeg volumena podvrgnutih dužem tretmanu i većim frekvencijama pražnjenja.

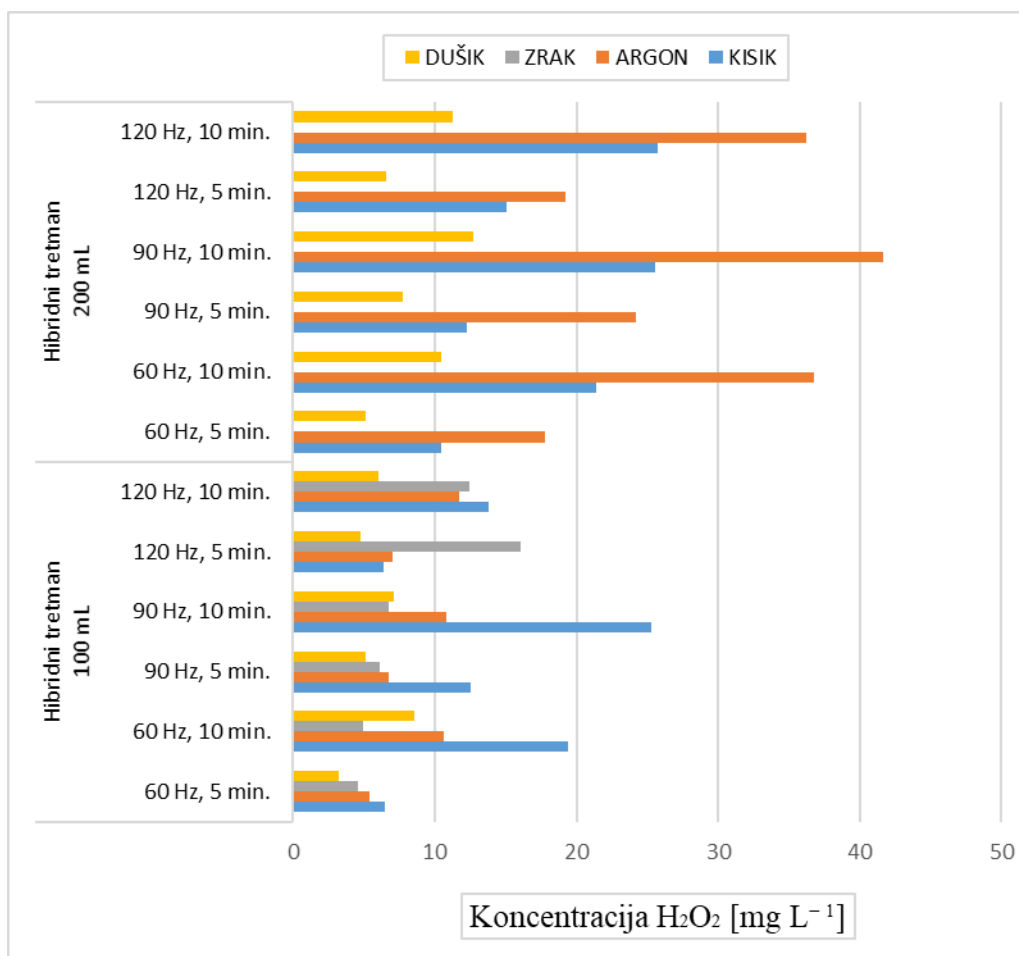
Usporedbom hibridnog i plinskog plazma reaktora, vidljiva je manja električna vodljivost kod uzoraka dobivenih pražnjenjem iznad površine destilirane vode, odnosno, pražnjenjem u plinu. Ovakvi rezultati u skladu su s tvrdnjama navedenim u radu Thirumdasa i sur. (2018). Pražnjenje direktno u tekućini uzrokuje veću električnu vodljivost dobivene plazma aktivirane vode.

4.4. Nastanak vodikovog peroksida

a) Hibridni reaktor

U uzorcima destilirane vode volumena 100 mL koncentracija molekula H_2O_2 mjerena je nakon 5 i 10 minuta hibridnog visokonaponskog pražnjenja, a najveća količina zabilježena je kod frekvencije pražnjenja od 90 Hz uz kisik kao radni plin. Najmanje koncentracije nastaju kada se kao radni plin koristi dušik (Slika 14.). Visoka koncentracija postignuta uz pražnjenje u kisiku odgovara visokom intenzitetu emisije svjetlosti OH radikala u emisijskom spektru za pražnjenje u kisiku predstavljenom u radu Kovačević i sur. (2017).

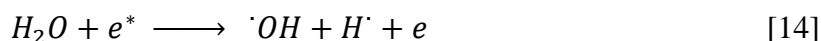
Koncentracija H_2O_2 u uzorcima destilirane vode volumena 200 mL prati sličan trend; hibridno pražnjenje u dušiku ponovno rezultira najmanjom postignutom koncentracijom. No, ovaj put najveća koncentracija nastaje pri frekvenciji od 90 Hz nakon 10 minuta tretiranja uz radni plin argon (Slika 14.).



Slika 14. Koncentracija vodikovog peroksida (H_2O_2) u uzorcima destilirane vode tretirane hibridnim plazma pražnjenjem

Pozitivan utjecaj argona na produkciju H_2O_2 molekula zabilježili su i Locke i Shih (2011) te Kovačević i sur. (2017). Korištenjem argona postiže se najveći energetske prinos na vodikovom peroksidu, posebice kada se voda koja se tretira raspršuje u sitne kapljice oko visokonaponske elektrode.

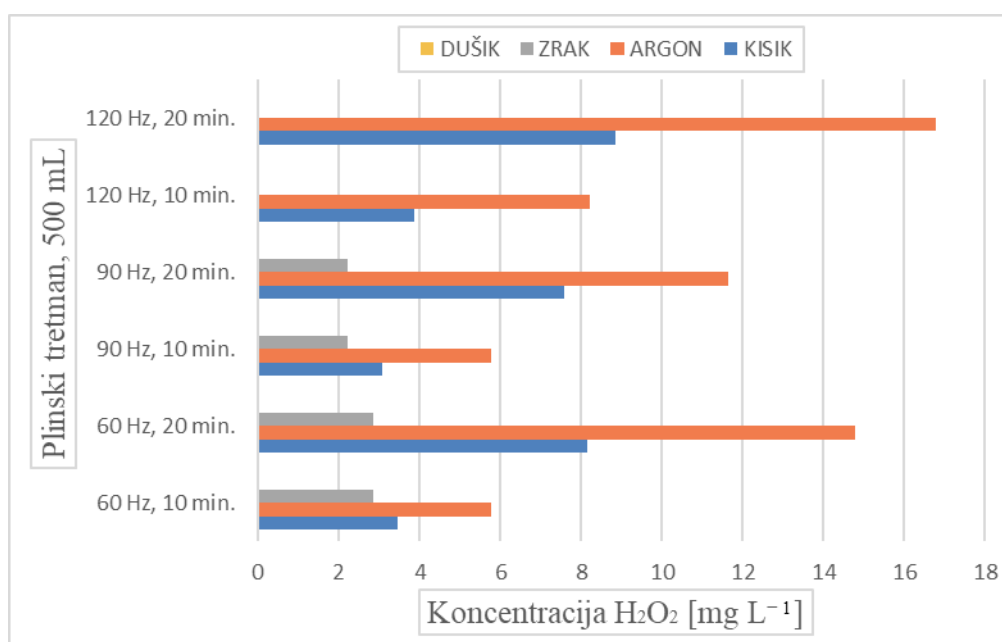
Argon kao plemeniti plin daje velik broj visokoenergetskih elektrona koji u sudaru s molekulama vode proizvode hidroksilne radikale [14]:



Kombinacijom dvaju hidroksilnih radikala nastaje H_2O_2 molekula (Locke i Shih, 2011). Stoga, vidljivo je kako atmosfera argona pridonosi nastanku vodikovog peroksida – u njoj je omogućen nastanak neophodnih reaktanata za njegovu sintezu (Yang i sur., 2009). Ovakav utjecaj argona objašnjava veće koncentracije dobivene pražnjenjem u njegovoj atmosferi.

b) Plinski reaktor

U uzorcima destilirane vode volumena 500 mL tretirane plinskim pražnjenjem u atmosferi dušika u trajanju od 20 minuta vodikov peroksid uopće nije detektiran. U atmosferi zraka on nastaje, ali su mu koncentracije jako niske. Nastala količina održava se relativno stabilnom pri svim frekvencijama tijekom tretiranja. Uzorci uz radni plin argon ponovno su imali najveću koncentraciju H_2O_2 molekula ($16,79 \text{ mg L}^{-1}$) (Slika 15.).



Slika 15. Koncentracija vodikovog peroksida u uzorcima destilirane vode volumena 500 mL nakon provedenog plinskog pražnjenja u atmosferi kisika, argona i zraka

Visoka koncentracija vodikovog peroksida u uzorcima kod kojih je kao radni plin korišten argon te niska koncentracija kod uzoraka kod kojih je kao radni plin korišten dušik u skladu je s rezultatima koje su objavili Chen i sur. (2016). Naime, oni su optičkom emisijskom spektrometrijom kod hibridnog plazma pražnjenja u vodi uz radni plin argon utvrdili da je najveći intenzitet emisije svjetlosti prisutan pri 309 nm ($\cdot\text{OH}$) i u intervalu od 600 – 800 nm (Ar). Pri istim uvjetima pražnjenja uz korištenje radnog plina dušika zabilježen je znatno niži intenzitet emisije svjetlosti, a pik koji odgovara OH radikalu (309 nm) uopće nije prisutan u emisijskom spektru. S obzirom na to da OH radikal sudjeluje u izgradnji H_2O_2 molekule, njegova smanjena koncentracije rezultira niskom koncentracijom ove molekule. Niska

koncentracija vodikovog peroksida kod pražnjenja u atmosferi dušika zabilježena je i u radu Kovačević i sur. (2017).

Razlog slabije proizvodnje H_2O_2 molekula u atmosferi kisika naveden je u radu Timoshkina i sur. (2012). U njemu je objašnjeno kako kod pozitivnog korona pražnjenja u kisiku najveći udio reaktivnih kisikovih vrsta otpada na ozon čija sinteza ometa produkciju H_2O_2 molekula. Kovačević i sur. (2017) su u provedenom eksperimentu uspoređivali utjecaj radnih plinova argona, kisika, dušika, zraka i helija na svojstva tretirane destilirane vode, a pražnjenjem u atmosferi kisika postigli su najveću produkciju OH radikala. Iako je koncentracija OH radikala bila najveća kod pražnjenja u kisiku, najveća produkcija H_2O_2 molekula postignuta je uz pražnjenje u atmosferi argona.

4.4.1. Utjecaj različitih čimbenika na produkciju H_2O_2 molekula

Istraživanjima je dokazano da postoje određeni faktori koji imaju značajan učinak na proizvodnju vodikovog peroksida u tekućinama i plinovima. Neki od tih faktora su: prisutne nečistoće, UV zračenje, vrsta radnog plina, temperatura, pH, električna vodljivost, ulazna snaga, polaritet elektroda, njihova udaljenost te materijal od kojeg su izgrađene, vrijeme tretiranja i sl. (Xiong i sur., 2012). Većina istraživanja u direktnu vezu dovodi učinkovitost plazma pražnjenja u tekućinama s količinom nastalog vodikovog peroksida. Usporedbom različitih tipova pražnjenja poput DC pozitivnog, DC negativnog, pozitivnog pulsirajućeg i negativnog pulsirajućeg, utvrđeno je da se najveća produkcija ove reaktivne vrste postiže kod pozitivnog pulsirajućeg pražnjenja (Xiong i sur., 2018). U skladu s navedenim, pozitivan polaritet pulsirajućeg pražnjenja korišten je pri provedbi svih eksperimenata predstavljenih u ovom radu.

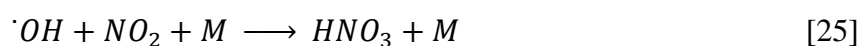
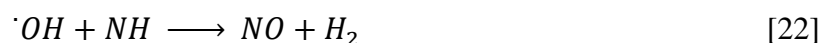
U slučaju da se plazma aktivirana voda proizvodi u svrhu što većeg generiranja H_2O_2 molekula, tada je potrebno koristiti vodu što većeg stupnja čistoće (npr, destiliranu) jer prisutnost nečistoća u vodi značajno smanjuje mogućnost njihove proizvodnje. Produkti erozije elektroda (npr. ioni željeza i bakra) također negativno utječu na koncentraciju vodikovog peroksida (Goryachev i sur., 1998). Utjecaj erozije vidljiv je i u dobivenim rezultatima ovoga rada. Svi uzorci koji su imali veću električnu vodljivost, čija se vrijednost povećava s povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, imali su niže koncentracije proizvedenog vodikovog peroksida (Tablica 5. i Slika 14.).

U radu Goryacheva i sur. (1998) objašnjen je negativan utjecaj UV zračenja na nastanak H₂O₂ molekula i njihovu koncentraciju u tretiranoj vodi. Naime, molekule vode apsorbiraju svjetlost valnih duljina u intervalu 100 – 200 nm. Nakon apsorpcije svjetlosti nastupa reakcija fotolize [15] koja rezultira stvaranjem produkata poput $\cdot OH$ radikala i vodikovog peroksida (H₂O₂) [16]. Nastale H₂O₂ molekule snažno apsorbiraju svjetlost valnih duljina od 200 – 300 nm [17] što dovodi do njihove disocijacije i smanjenja ukupne koncentracije. Negativan utjecaj fotolize na prinos vodikovog peroksida dokazan je i u radu Lukeša i sur. (2008).



Iako intenzitet UV zračenja u ovom radu nije mjereno, poznato je da zračenje pri provođenju električnog pražnjenja ima veći intenzitet kod uzoraka s većom električnom vodljivošću. Stoga, koncentracija vodikovog peroksida u tim uzorcima treba biti manja. Dobiveni rezultati nakon provedenih eksperimenata u skladu su s postavljenom tezom. Uzorci s većom električnom vodljivošću koja doprinosi intenzivnijem UV zračenju imali su nižu koncentraciju ove reaktivne vrste.

U prisutnosti plinova poput dušika (N₂) i kisika (O₂) količina glavnog reaktanta ($\cdot OH$) potrebnog za nastanak H₂O₂ se smanjuje i ograničava njegovu proizvodnju [18 - 25] (Xiong i sur., 2012).



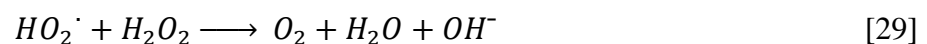
Zbog ograničene proizvodnje OH radikala koncentracija vodikovog peroksida kod pražnjenja u kisiku, zraku i dušiku bila je slabija u odnosu na pražnjenje u argonu (Slika 15.). Primjena argona u odnosu na ostale plinove ima izraženu prednost u proizvodnji H₂O₂, a najveća mana je visoka cijena komprimiranih plinova visoke čistoće.

U ovom radu korišten je sustav koji je s termodinamičkog stajališta otvoren, odnosno sustav kojemu je omogućena izmjena tvari i energije s okolinom. Otvoreni sustav je razlog zašto razlika u proizvodnji vodikovog peroksida u argonu nije značajnije izražena u odnosu na ostale plinove. Naime, iako je argon upuhivan u volumen reaktora, sastav plina iznad površine vode i u otopljenim mjehurićima u vodi nikada nije bio sastavljen samo od argona. Atmosferskom zraku tijekom provođenja procesa omogućen je ulazak u unutrašnjost reaktora, a s obzirom na visok udio dušika i kisika, miješanje atmosferskog zraka s argonom ometa proizvodnju H₂O₂.

Glavni mehanizam nastanka vodikovog peroksida jest dimerizacija otopljenih OH radikala u tekućoj fazi, a glavni uzrok razgradnje pripisuje se termalnoj destrukciji [26] (Xiong i sur., 2012). Zbog negativnog utjecaja povišene temperature na koncentraciju H₂O₂ molekula potrebno je spriječiti zagrijavanje vode tijekom tretmana ukoliko je cilj dobiti što veću koncentraciju vodikovog peroksida.



Lukeš i sur. (2008) navode kako je vodikov peroksid najobilniji produkt u pogledu reaktivnih kemijskih vrsta koje nastaju tijekom pulsirajućeg plazma pražnjenja u vodi. U proces njegove razgradnje uključene su različite reakcije: fotoliza, dekompozicija molekule na 'OH, HO₂' i H' radikale te termalna razgradnja [27 - 30] (Lukeš i sur., 2008):



Negativan utjecaj temperature posebno je vidljiv kod pražnjenja u dušiku u volumenu od 500 mL. U tom slučaju iako je volumen bio relativno velik, temperatura je dosegla vrijednost od 41,4 °C, a vodikov peroksid uopće nije detektiran (Slika 15.). Možda je tijekom tretmana i došlo do njegove slabe sinteze, ali visoka temperatura je zasigurno doprinijela termalnoj razgradnji malih količina koje su mogle nastati.

Yang i sur. (2009) navode kako niže pH vrijednosti doprinose sintezi vodikovog peroksida, a da pad pH tijekom tretmana služi kao dokaz da H_2O_2 molekula nastaje zbog električnog pražnjenja, a ne elektrolize molekula vode.

Kod pražnjenja u tekućinama porast električne vodljivosti ima negativan učinak na sintezu H_2O_2 ; u reaktorima za hibridno i plinsko pražnjenje negativan utjecaj vodljivosti izražen je u manjoj mjeri (Magureanu i sur., 2012; Yang i sur., 2009).

Primjena pozitivnog polariteta i visoke snage pulseva pražnjenja rezultira većom H_2O_2 produkcijom (Xiong i sur., 2012).

Jedan od parametara koji ima snažan učinak na proizvodnju H_2O_2 jest udaljenost elektroda. S povećanjem njihove udaljenosti kod pulsirajućeg plazma pražnjenja dolazi do povećanja produkcije vodikovog peroksida (Xiong i sur., 2012). Udaljenost elektroda kod hibridnog pražnjenja u volumenu od 200 mL bila je veća u odnosu na udaljenost kod pražnjenja u volumenu od 100 mL. Povećan razmak između elektroda rezultirao je većom produkcijom H_2O_2 molekula u volumenu vode od 200 mL (Slika 14.).

Materijal elektroda može imati značajan utjecaj na produkciju H_2O_2 molekula. Korištenjem platine kao visokonaponske elektrode kod pulsirajućeg korona pražnjenja u vodi smanjuje se proizvodnja vodikovog peroksida, kisika i vodika (Lukeš i sur., 2006). Povećanu proizvodnju moguće je postići ukoliko se kao katoda koristi grafitna elektroda (Peralta i sur., 2013). U ovom radu kao materijali za elektrode korišteni su titan i nehrđajući čelik za koje nije poznato da negativno utječu na sintezu vodikovog peroksida.

Utjecaj vremena tretiranja vidljiv je kod svakog provedenog tretmana. Dulji tretman rezultirao je većom proizvedenom količinom, osim u slučaju pražnjenja u zraku kod plinskog reaktora u volumenu vode od 500 mL. Koncentracija se ovom slučaju održavala stabilnom u vremenu (Slika 15.), a pri frekvenciji pražnjenja od 120 Hz njena vrijednost je bila jako niska (0,285 mg L^{-1} nakon 10 min. i 0,429 mg L^{-1} nakon 20 min. tretmana). Uzrok tomu je vjerojatno termalna razgradnja do koje dolazi zbog kontinuiranog zagrijavanja te negativnog utjecaja električne vodljivosti na ionako oslabljenu proizvodnju H_2O_2 molekula.

Utjecaj duljeg tretmana na veću produkciju vodikovog peroksida spomenut je i u radu Lukeša i sur. (2008). No, navodi se kako njegova proizvodnja nije beskonačna te da nakon određenog vremena koncentracija dostiže plato.

4.4.2. Stabilnost vodikovog peroksida

Za provjeru stabilnosti vodikovog peroksida korišteni su uzorci plazma aktivirane vode dobivene hibridnim pražnjenjem uz argon kao radni plin, a volumen destilirane vode podvrgnute hibridnom plazma pražnjenju iznosio je 100 mL. Pražnjenje u argonu korišteno je zbog pozitivnog utjecaja ovoga plina na produkciju H_2O_2 molekula u odnosu na ostale korištene vrste plinova. Plazma tretiranje prekidano je nakon 3, 5 i 10 minuta s ciljem uzimanja uzoraka u svrhu mjerenja apsorbancije svjetlosti i utvrđivanja postignute koncentracije neposredno nakon provedenog tretmana. Svi skladišteni uzorci čuvani su u zatvorenim plastičnim čašama volumena 125 mL. Uzorci koji su skladišteni pri $-24\text{ }^\circ\text{C}$ odmrzavani su pri sobnoj temperaturi. Nakon određenog vremena skladištenja i nakon odmrzavanja uslijedila je provjera stabilnosti vodikovog peroksida.

Prema dobivenim rezultatima (Tablica 7.) vidljivo je da je vodikov peroksid u uzorcima plazma aktivirane vode relativno stabilan. Njegova koncentracija ubrzano se smanjuje u uzorcima koji neposredno nakon tretmana imaju najveću koncentraciju. Tako će za uzorak tretiran pri frekvenciji od 120 Hz u trajanju od 10 minuta pad koncentracije nakon čuvanja na sobnoj temperaturi u trajanju od 24 h iznositi $\sim 24,2\%$ u odnosu na početnu vrijednost (smanjenje za $21,74\text{ mg L}^{-1}$). Pad koncentracije u uzorku tretiranom pri frekvenciji od 60 Hz u trajanju od 10 minuta kod kojeg je koncentracija vodikovog peroksida neposredno nakon tretmana niža iznosi $\sim 8\%$ u odnosu na početnu vrijednost (smanjenje za $5,347\text{ mg L}^{-1}$). Najveće očuvanje vodikovog peroksida ($96,63\%$) nakon 24 sata skladištenja na sobnoj temperaturi zabilježeno je kod uzorka tretiranog pri 60 Hz u trajanju od 5 minuta.

Prema Sunu i sur. (2012), H_2O_2 otopljen u vodi smatra se stabilnim produktom plazma pražnjenja, a vrijeme njegovog poluživota iznosi od 8 sati pa do otprilike 20 dana. Nakon 5 dana (124 sata) skladištenja uzoraka na sobnoj temperaturi, pad koncentracije veći od 50% zabilježen je samo kod uzorka s najvećom početnom vrijednosti (Tablica 9.). U ovom slučaju, koncentracija s $89,82\text{ mg L}^{-1}$ pada na $35,61\text{ mg L}^{-1}$.

Shen i sur. (2016) pratili su koncentraciju vodikovog peroksida u uzorku skladištenom 30 dana na $-80\text{ }^\circ\text{C}$ i dokazali su da on ostaje relativno stabilan pri niskotemperaturnim uvjetima čuvanja. Nasuprot tomu, u uzorcima skladištenim na $25\text{ }^\circ\text{C}$, $4\text{ }^\circ\text{C}$, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 30 dana pad koncentracije je izraženiji i s početne vrijednosti od $8,3\text{ mg L}^{-1}$ pada na $0,2\text{ mg L}^{-1}$.

Da niska temperatura pozitivno utječe na očuvanje vodikovog peroksida vidljivo je i iz njegove koncentracije očitane u uzorcima čuvanim 24 h u zamrzivaču na $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz prethodno čuvanje na sobnoj temperaturi u trajanju od 24 h. Kod tih uzoraka intenzitet razgradnje je usporen u odnosu na razgradnju pri sobnoj temperaturi. No, iako je pozitivan učinak prisutan, temperatura od $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ nije dovoljno niska da u potpunosti onemogući razgradnju i maksimalno očuva njegovu koncentraciju (Tablica 7.).

Čuvanje uzoraka u dužem vremenskom periodu (124 h; $24 + 24 + 88 = 136$ h) nije dovelo do značajnijeg smanjenja koncentracije vodikovog peroksida. Pad je prisutan, ali su vrijednosti približno jednake onima nakon 24 sata čuvanja na sobnoj temperaturi. Također, faza zamrzavanja koja je provedena nakon početnih 24 sata na sobnoj temperaturi, a kojoj je uslijedilo odmrzavanje i čuvanje u ambijentalnim uvjetima sljedećih 88 sati nije značajno doprinijela očuvanju koncentracije. Stoga, može se zaključiti da su H_2O_2 molekule i na sobnoj temperaturi u prvih nekoliko dana relativno stabilne i da njihovom očuvanju skladištenje na $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ne doprinosi u znatnoj mjeri. Temperature skladištenja moraju biti znatno niže da bi pozitivan učinak na koncentraciju bio uočljiv.

Pad koncentracije u svim uzorcima u skladu je s literaturnim izvorima. Shen i sur. (2016) navode kako vodikov peroksid u kiselom mediju djeluje kao jako oksidirajuće sredstvo te je stoga za očekivati da je uzrok smanjenja njegove koncentracije ulazak u reakcije odnosno oksidacija prisutnih kemijskih spojeva. Prema Tianu i sur. (2015), vodikov peroksid je najdugovječnija reaktivna kisikova vrsta u plazma aktiviranoj vodi. Njegova stabilnost u ovom radu je dokazana, ali nije uspoređivana s drugim reaktivnim kisikovim ili dušikovim vrstama.

Glavne kemijske vrste odgovorne za produženi učinak plazma aktivirane vode su dugoživi sekundarni produkti poput vodikovog peroksida, nitrata i nitrita (Traylor i sur., 2011). U skladu s navedenim literaturnim izvorima, proizvedenu plazma aktiviranu destiliranu vodu moguće je nakon provedenog tretmana skladištiti pri niskim temperaturama u svrhu naknadnog korištenja. No, njena aktivnost i učinkovitost se s vremenom skladištenja donekle smanjuju.

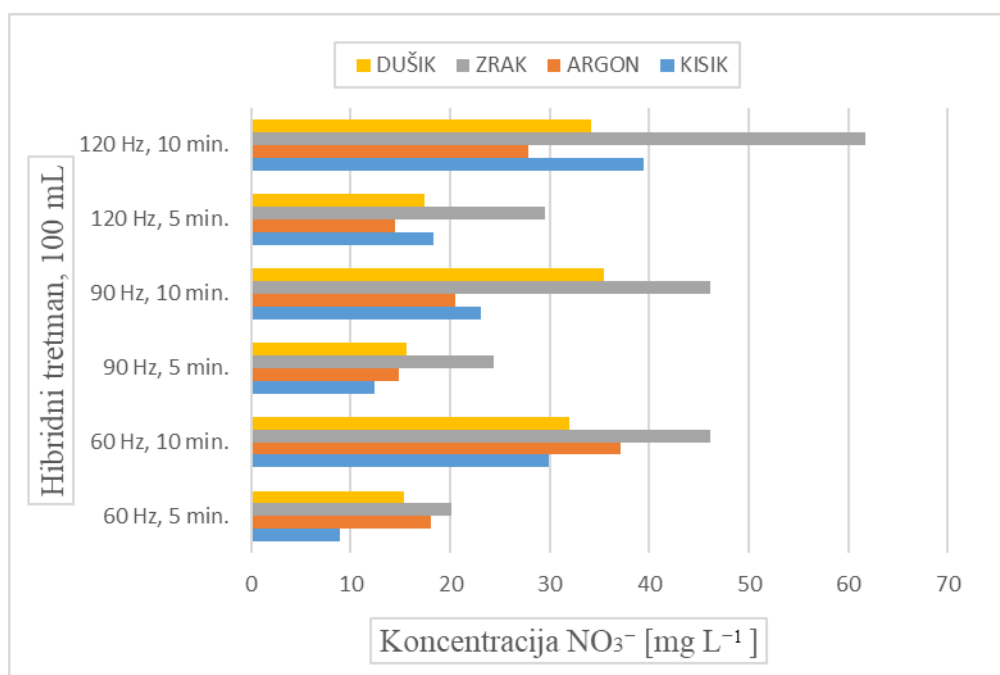
Tablica 7. Stabilnost vodikovog peroksida pri različitim uvjetima čuvanja

| Frekvencija [Hz] | Trajanje tretmana [min.] | c (H₂O₂) [mg L⁻¹] neposredno nakon tretmana | c (H₂O₂) [mg L⁻¹] nakon 24 sata čuvanja na sobnoj temperaturi | c (H₂O₂) [mg L⁻¹] nakon 24 sata čuvanja u zamrzivaču na -24 °C uz prethodno čuvanje na sobnoj temp. u trajanju od 24 sata | c (H₂O₂) [mg L⁻¹] nakon 124 sata čuvanja na sobnoj temperaturi | c (H₂O₂) [mg L⁻¹] nakon 24 sata čuvanja na sobnoj temperaturi, naknadnog zamrzavanja pri -24 °C u trajanju od 24 sata te odleđivanja i čuvanja na sobnoj temperaturi sljedećih 88 sati |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|---|--|--|
| 60 | 3 | 23,410 | 21,572 | 20,729 | 21,331 | 20,849 |
| | 5 | 35,729 | 34,524 | 32,958 | 32,596 | 30,488 |
| | 10 | 65,720 | 60,373 | 56,692 | 45,247 | 49,946 |
| 90 | 3 | 22,235 | 20,367 | 19,584 | 20,247 | 18,500 |
| | 5 | 36,873 | 34,825 | 30,247 | 29,163 | 27,657 |
| | 10 | 71,140 | 60,253 | 54,163 | 42,536 | 46,452 |
| 120 | 3 | 25,789 | 23,801 | 23,440 | 22,054 | 21,090 |
| | 5 | 42,175 | 39,283 | 36,151 | 31,633 | 31,693 |
| | 10 | 89,820 | 68,084 | 58,199 | 35,608 | 43,922 |

4.5. Nastanak nitrata i nitrita

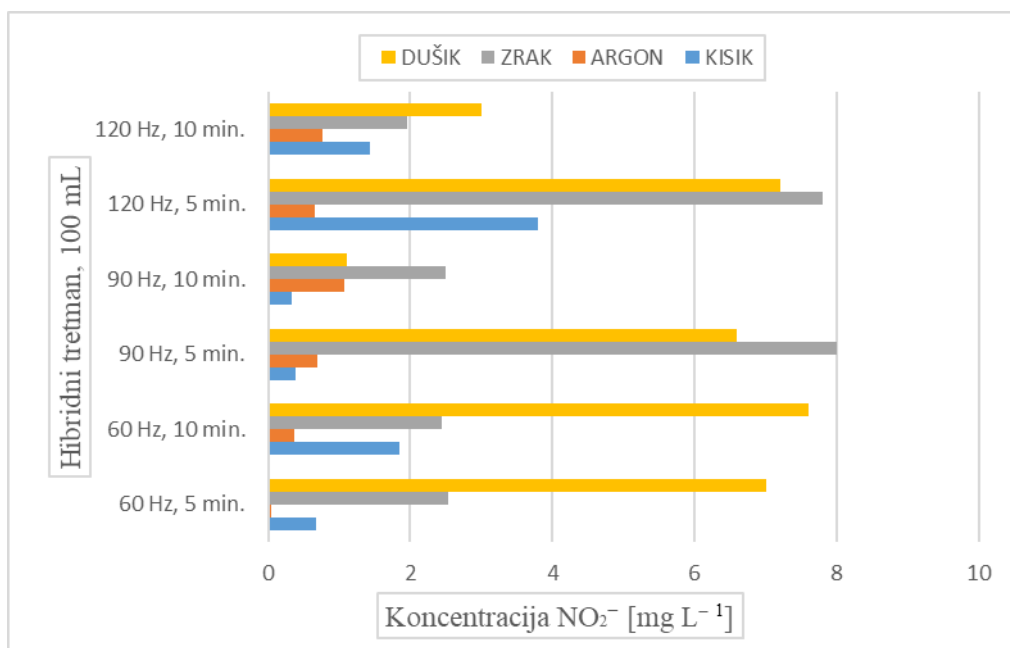
Svako tretiranje uzoraka destilirane vode rezultiralo je nastankom nitrata (NO_3^-) i nitritnih (NO_2^-) iona u manjoj ili većoj mjeri što je tijekom provođenja procesa dokazano korištenjem indikatorskih listića. Kvantitativno spektrofotometrijsko određivanje njihove koncentracije provedeno je za uzorke tretirane hibridnim pražnjenjem u volumenu destilirane vode od 100 mL (Slike 16. i 17).

a) Hibridni reaktor



Slika 16. Koncentracija NO_3^- iona nakon provedenog hibridnog pražnjenja

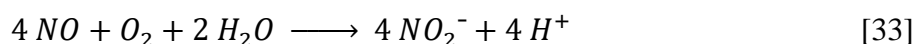
Visoke koncentracije NO_3^- i NO_2^- iona kod hibridnog pražnjenja u atmosferi zraka u skladu su s rezultatima prezentiranim u radu Kovačević i sur. (2017). Ovaj tim znanstvenika je primjenom emisijske spektroskopije utvrdio da je kod pražnjenja u zraku emisija svjetlosti u emisijskom spektru izražena samo za dušikove vrste, a da je kod argona dominantna emisija svjetlosti koja odgovara OH radikalima. Zbog ovakvog emisijskog spektra, pražnjenje u argonu daje veću količinu H_2O_2 , a pražnjenje u zraku bolju produkciju NO_3^- i NO_2^- iona.



Slika 17. Koncentracija NO_2^- iona nakon provedenog hibridnog pražnjenja

U radu Chena i sur. (2016) prilikom tretiranja destilirane vode hibridnom i plinskom plazmom u atmosferi argona i dušika, utvrđena je veća koncentracija NO_2^- iona kod pražnjenja u argonu u odnosu na pražnjenje u dušiku u oba slučaja. Kao objašnjenje, navodi se veća elektronska gustoća argonske plazme koja omogućuje nastanak atomskog dušika i posljedično veću koncentraciju NO_2^- iona. Kao izvor molekuskog kisika i dušika otopljenih u destiliranoj vodi navodi se zrak; pri direktnom kontaktu sa zrakom dolazi do njihovog slabog otapanja u vodi (Chen i sur., 2016).

Mehanizam nastanka NO_2^- iona [31, 32, 33] (Chen i sur., 2016):

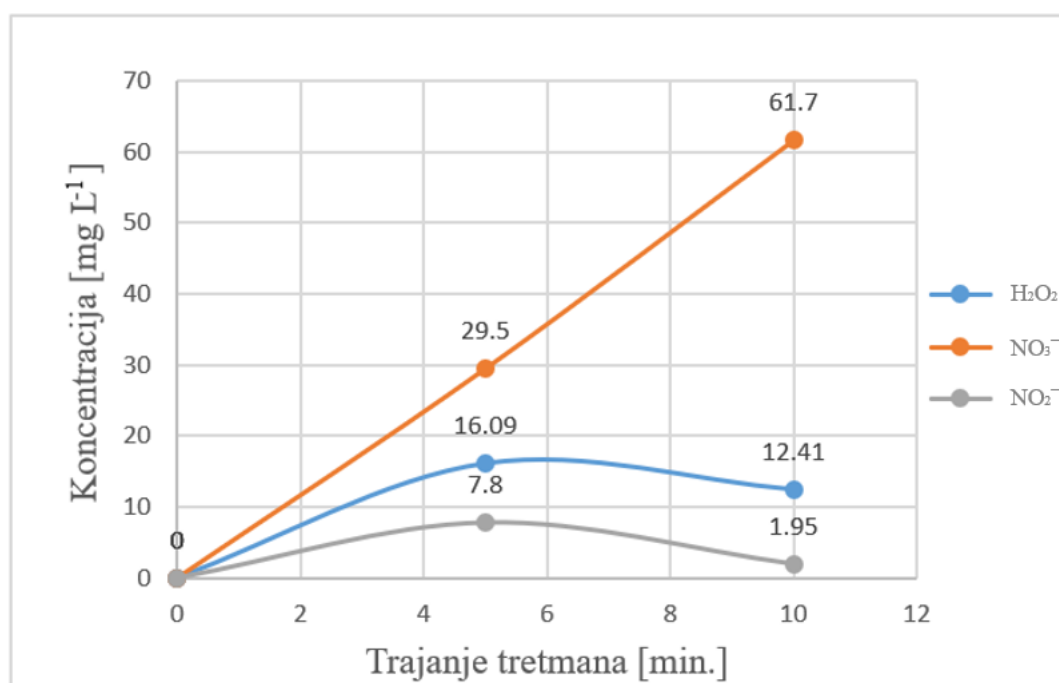


Dobiveni rezultati (Slika 17.) nakon provedenih mjerenja nisu u skladu s navodima Chena i sur. (2016). Količina NO_2^- iona u uzorcima dobivenim uz hibridno pražnjenje u atmosferi argona manja je u odnosu na količinu dobivenu kod hibridnog pražnjenja u dušiku. Štoviše, argon i kisik daju najslabiju produkciju nitrita što je prikazano i u radu Kovačević i sur. (2017).

Tablica 8. Koncentracija nitratnog i nitritnog dušika nakon hibridnog pražnjenja

| Frekv. [Hz] | Vrijeme [min.] | NO ₃ -N [mg L ⁻¹] | | | | NO ₂ -N [mg L ⁻¹] | | | |
|-------------|----------------|--|-------|-------|-------|--|-------|------|-------|
| | | KISIK | ARGON | ZRAK | DUŠIK | KISIK | ARGON | ZRAK | DUŠIK |
| 60 | 5 | 2,00 | 4,10 | 4,50 | 3,50 | 0,20 | 0,01 | 0,77 | 2,10 |
| | 10 | 6,80 | 8,40 | 10,40 | 7,20 | 0,56 | 0,11 | 0,73 | 2,30 |
| 90 | 5 | 2,80 | 3,40 | 5,50 | 3,50 | 0,12 | 0,21 | 2,40 | 2,00 |
| | 10 | 5,20 | 4,60 | 10,40 | 8,00 | 0,10 | 0,33 | 0,75 | 0,30 |
| 120 | 5 | 4,10 | 3,20 | 6,70 | 3,90 | 1,20 | 0,20 | 2,40 | 2,20 |
| | 10 | 8,90 | 6,30 | 13,90 | 7,70 | 0,44 | 0,23 | 0,60 | 0,90 |

Sato i sur. dokazali su značajan porast nitritnog dušika (NO₂-N) koji nastaje redukcijom nitratnog oblika (NO₃-N) prilikom izlaganja uzoraka vode sunčevoj svjetlosti, anaerobnim bakterijama i UV zračenju. U skladu s navedenim, realno je za očekivati da će najveće koncentracije NO₂-N-a biti proizvedene uz zrak kao radni plin (Tablica 8.). Korištenjem zraka električna vodljivost značajno raste i doprinosi intenzivnijem UV zračenju koje pogoduje nastanku NO₃⁻ iona, njihovoj redukciji i nastanku NO₂⁻ oblika (Sato i sur., 2018).



Slika 18. Odnos koncentracije H₂O₂, NO₃⁻ i NO₂⁻ iona u uzorcima plazma aktivirane destilirane vode dobivene hibridnim tipom pražnjenja pri frekvenciji od 120 Hz u volumenu vode od 100 mL uz radni plin zrak

Pri korištenju zraka kao ekonomski najprihvatljivijeg radnog plina, od reaktivnih vrsta poput H_2O_2 , NO_3^- i NO_2^- iona u najvećoj mjeri nastaju NO_3^- ioni (Slika 18.). Koncentracija ovih triju reaktivnih spojeva značajno ovisi o pH vrijednosti vode; u kiselijim uvjetima količina nitratnih iona uvijek je veća u odnosu na količinu nitrita i vodikovog peroksida. Ovakav odnos koncentracija reaktivnih vrsta zabilježen je i u radu Machala i sur. (2018). Porast koncentracije nitrata uzrokuje smanjenje koncentracije vodikovog peroksida i nitritnih iona (Lukeš i sur., 2014). U uzorku destilirane vode volumena 100 mL tretirane hibridnim pražnjenjem u atmosferi zraka zabilježena je njihova najveća koncentracija (Slika 16.) te niža koncentracija nitrita (Slika 17.) i vodikovog peroksida (Slika 14.).

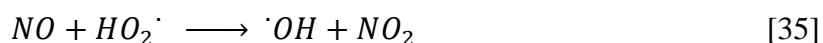
Visok udio NO_2^- iona negativno utječe na produkciju H_2O_2 zbog vezanja OH radikala i nastanka peroksinitritne kiseline (Locke i Shih, 2011; Kovačević i sur., 2017). Dobiveni rezultati nakon provedenih eksperimenata u skladu su s navedenom tvrdnjom kod obje izvedbe reaktora (plinskog i hibridnog). Prema rezultatima predstavljenim u tablicama vidljivo je da je kod hibridnog pražnjenja uz zrak kao radni plin pri 90 Hz zabilježen najveći udio nitrita što je uzrokovalo niske vrijednosti vodikovog peroksida i izražen pad pH vrijednosti (Tablica 3., Slike 14. i 17.).

a) Plinski reaktor

Kod plinskog pražnjenja (Tablica 9.), pražnjenje u atmosferi zraka rezultira znatno većom koncentracijom nitrita u odnosu na koncentraciju dobivenu uz pražnjenje u argonu. Ovakvi rezultati u suprotnosti su s tvrdnjama navedenim u radu Chena i sur. (2016).

Prema Slici 17. i Tablici 9. vidljivo je da je količina nitritnih iona koja nastaje prilikom plinskog pražnjenja veća u odnosu na količinu koja nastaje pri hibridnom pražnjenju, unatoč tomu što je korišten volumen destilirane vode dvostruko i peterostruko veći. Nastali nitriti i nitrati otapaju se u vodi, snižavaju njen pH i povećavaju električnu vodljivost. Machala i sur. (2018) također ističu prednost plinskog pražnjenja u odnosu na pražnjenje u vodi kada je cilj proizvesti što veću količinu reaktivnih dušikovih vrsta. Nastale reaktivne vrste poput NO_2 , NO , HNO_2 , H_2O_2 , HO_2 prelaze iz plina u vodu i u vodi sudjeluju u reakcijama koje pridonose nastanku NO_3^- , NO_2^- , H_3O^+ i HOONO oblika.

U radu Machala i sur. (2018) navedeno je da povećanoj proizvodnji NO_2^- iona pridonosi raspad molekule H_2O_2 [34, 35]:



Negativan utjecaj dušikovih oksida na proizvodnju vodikovog peroksida može poslužiti kao objašnjenje zašto je kod pražnjenja u plinskom reaktoru u atmosferi dušika njegova proizvodnja bila u potpunosti blokirana.

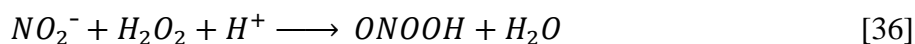
Tablica 9. Koncentracija NO_2^- iona nakon plinskog pražnjenja u atmosferi argona i zraka pri frekvencijama od 60, 90 i 120 Hz u volumenima destilirane vode od 200 i 500 mL

| Frekvencija [Hz] | Plin | Vrijeme [min.] | Volumen [mL] | c (NO_2^-) [mg L ⁻¹] | Vrijeme [min.] | Volumen [mL] | c (NO_2^-) [mg L ⁻¹] |
|------------------|-------|----------------|--------------|--------------------------------------|----------------|--------------|--------------------------------------|
| 60 | argon | 10 | 200 | 0,22 | 20 | 500 | 0,36 |
| | zrak | | | 8,00 | | | 7,00 |
| 90 | argon | | | 0,14 | | | 0,54 |
| | zrak | | | 6,50 | | | 5,00 |
| 120 | argon | | | 0,52 | | | 0,59 |
| | zrak | | | 9,40 | | | 6,20 |

Ramli i sur. (2017) u svom radu navode kako se najveća koncentracija dušikovih spojeva postiže kod pražnjenja u atmosferi zraka, a najveća koncentracija reaktivnih kisikovih vrsta kod pražnjenja u atmosferi argona i kisika. Rezultati prikazani u ovome radu u skladu su s navedenom tvrdnjom. Kod plinskog reaktora koncentracija nitrita uvijek je bila veća uz

korištenje zraka kao radnog plina u odnosu na argon (Tablica 9.); shodno tomu, proizvodnja vodikovog peroksida u zraku je bila znatno slabija (Slika 14.).

Ukoliko se plazma aktivirana voda želi koristiti u antimikrobne svrhe, tada je cilj postići što veću proizvodnju vodikovog peroksida i nitrita. Peroksinitrit (ONOOH) je spoj koji ima važnu ulogu u antimikrobnom djelovanju plazma aktivirane vode, a za njegov nastanak neophodna je prisutnost nitritnih iona i vodikovog peroksida [36] (Lukeš i sur., 2014; Machala i sur., 2018).



Zbog svog snažnog oksidirajućeg učinka i visokog koeficijenta permeabilnosti on ispoljava antimikrobna svojstva i pri niskim koncentracijama (Kojtari i sur., 2013).

Stabilnost nitrata i nitritau ovom radu nije određivana zbog ograničenosti laboratorijskih resursa, no prema literaturnim izvorima ustanovljeno je da se koncentracija nitrata (NO_3^-) s vremenom skladištenja značajno smanjuje i da ne ovisi o temperaturnim uvjetima koji vladaju tijekom pohrane uzoraka. U odnosu na nitrata, nitriti (NO_2^-) se ponašaju nešto drugačije. Njihova koncentracija ovisi o temperaturi skladištenja – niske temperature rezultiraju visokim stupnjem očuvanja. U radu Shena i sur. (2016) uzorci skladišteni na -80°C zadržavaju najveću koncentraciju NO_2^- iona, a uzorci čuvani na višim temperaturama (25°C , 4°C , -20°C) u roku od 30 dana gotovo u potpunosti gube generirane NO_2^- ione. Sukladno tomu, za očuvanje nitritnih iona u plazma aktiviranoj vodi potrebno je osigurati uvjete skladištenja pri izuzetno niskim temperatura.

4.6. Rezultati dvofaktorske ANOVE i testa korelacije

U dvofaktorskoj analizi varijance ispitan je utjecaj dvaju faktora (dviju neovisnih varijabli) na jednu ovisnu varijablu (koncentraciju reaktivnih vrsta).

Tablica 10. Dvofaktorska analiza varijance za vodikov peroksid (H_2O_2)

| ANOVA | | | | | | |
|--------------------|-----------|----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Izvor varijacije | SS | df | MS | F | P | F krit. |
| Faktor 1 (vrijeme) | 116,77682 | 1 | 116,77682 | 9,0605495 | 0,0083031 | 4,4939985 |
| Faktor 2 (plin) | 210,8165 | 3 | 70,272167 | 5,4523189 | 0,0089257 | 3,2388715 |
| Interakcija | 110,96715 | 3 | 36,98905 | 2,8699285 | 0,0690518 | 3,2388715 |
| Ostatak | 206,21587 | 16 | 12,888492 | | | |
| Ukupno | 644,77633 | 23 | | | | |

Niska P vrijednost i visoka F vrijednost (Tablica 10.) kod oba faktora znak su za odbacivanje nultih hipoteza i donošenje zaključka kako oba faktora pojedinačno imaju statistički značajan utjecaj na koncentraciju H₂O₂ molekula. F vrijednost za utjecaj interakcije je u ovom slučaju nešto niža od kritične zbog čega se treća nulta hipoteza ne može odbaciti. Stoga, smatra se da Faktor 1 i 2 nemaju kombinirani učinak na ovisnu varijablu.

Kod NO₃⁻ iona (Tablica 11.), prve dvije nulte hipoteze se također odbacuju jer je prema P i F vrijednostima dokazan statistički značajan utjecaj i jednog i drugog faktora na koncentraciju ove kemijske vrste. Kao i u prethodnom slučaju, treća nulta hipoteza se ne može odbaciti jer je P vrijednost veća od α , a F vrijednost manja od F kritičnog. Interakcija između faktora ponovno nije imala statistički značajan učinak.

Tablica 11. Dvofaktorska analiza varijance za nitrate (NO₃⁻)

| ANOVA | | | | | | |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|--------------|----------------|
| <i>Izvor varijacije</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P</i> | <i>F krit.</i> |
| Faktor 1 (vrijeme) | 2092,534 | 1 | 2092,534 | 61,92837 | 0,0000006860 | 4,493998478 |
| Faktor 2 (plin) | 1038,168 | 3 | 346,056 | 10,2415 | 0,000526271 | 3,238871517 |
| Interakcija | 151,5246 | 3 | 50,50819 | 1,494786 | 0,253893781 | 3,238871517 |
| Ostatak | 540,6333 | 16 | 33,78958 | | | |
| Ukupno | 3822,86 | 23 | | | | |

Tablica 12. Dvofaktorska analiza varijance za nitrite (NO₂⁻)

| ANOVA | | | | | | |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------------|
| <i>Izvor varijacije</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P</i> | <i>F krit.</i> |
| Faktor 1 (vrijeme) | 18,34002 | 1 | 18,34002 | 5,773216 | 0,028761 | 4,4939985 |
| Faktor 2 (plin) | 93,32508 | 3 | 31,10836 | 9,792537 | 0,000661 | 3,2388715 |
| Interakcija | 17,67768 | 3 | 5,892561 | 1,854907 | 0,177955 | 3,2388715 |
| Ostatak | 50,82787 | 16 | 3,176742 | | | |
| Ukupno | 180,1707 | 23 | | | | |

Kod NO₂⁻ (Tablica 12.) isto kao i kod NO₃⁻ iona slijedi odbacivanje prvih dviju nultih hipoteza uz nemogućnost odbacivanja treće; kombinirani učinak faktora ponovno nije imao statistički značajan utjecaj na ovisnu varijablu.

U slučaju kada je kombinirani učinak odnosno interakcija faktora prisutna, tada utjecaj jednog faktora ovisi o razini utjecaja drugog faktora.

Koji uzorci opovrgavaju postavljene nulte hipoteze vidljivo je iz obrade podataka tijekom statističke analize. Za nastanak vodikovog peroksida, izražen je utjecaj dužeg tretiranja (10 min.) te kisika i argona kao radnih plinova. Najizraženiji utjecaj na koncentraciju nitrata imaju radni plinovi zrak i dušik te vrijeme tretiranja od 10 minuta. Kod nitrita, najizraženiji učinak na koncentraciju imaju vrijeme tretiranja od 5 minuta i radni plinovi zrak i dušik.

Kako bi se utvrdila linearna povezanost između nastanka vodikovog peroksida, nitrata i nitrita, proveden je test korelacije kojim je utvrđeno sljedeće:

- između vodikovog peroksida i nitrata postoji slaba pozitivna korelacija (Pearsonov koeficijent korelacije $r = 0,19$)
- između vodikovog peroksida i nitrita postoji slaba negativna korelacija (Pearsonov koeficijent korelacije $r = - 0,27$)
- između nitrata i nitrita postoji slaba negativna korelacija (Pearsonov koeficijent korelacije $r = - 0,06$).

Negativan koeficijent korelacije između H_2O_2 i NO_2^- iona u skladu je s tvrdnjama da NO_2^- ioni negativno utječu na produkciju H_2O_2 molekula; porast koncentracije NO_2^- ometa produkciju H_2O_2 . Također, slaba negativna korelacija između NO_3^- i NO_2^- iona ukazuje na činjenicu da se porast koncentracije NO_2^- iona ostvaruje na račun redukcije NO_3^- oblika. Pozitivna korelacija između nastanka H_2O_2 molekula i NO_3^- iona posljedica je oksidacije NO_2^- iona u NO_3^- oblik koji ne ometa proizvodnju vodikovog peroksida. Koncentracija NO_2^- iona se zbog oksidacije smanjuje, dolazi do porasta koncentracije NO_3^- oblika i olakšane proizvodnje H_2O_2 molekula.

5. ZAKLJUČCI

- Tip reaktora za plazma pražnjenja utječe na fizikalno-kemijska svojstva dobivene plazma aktivirane vode.
- S porastom volumena tretirane destilirane vode smanjuje se utjecaj plazma pražnjenja na njena fizikalno – kemijska svojstva. U većim volumenima vode zabilježena je niža temperatura, slabija promjena pH vrijednosti i električne vodljivosti te niži prinos na aktivnim kemijskim vrstama (vodikovom peroksidu, nitratima i nitritima).
- Na porast temperature utječu frekvencija pražnjenja, primijenjeni napon i vrsta radnog plina. Veće frekvencije primijenjenog visokonaponskog pražnjenja uzrokuju intenzivniji porast temperature. Od korištenih plinova, zabilježen je značajan utjecaj dušika na temperaturu uzoraka kod pražnjenja u plinu i utjecaj argona kod pražnjenja u hibridnom reaktoru.
- Porast električne vodljivosti najveći je u uzorku najmanjeg tretiranog volumena te pri hibridnom električnom pražnjenju frekvencije 120 Hz uz radni plin zrak.
- Najveća koncentracija vodikovog peroksida određena je u uzorku destilirane vode volumena 200 mL nakon desetominutnog tretmana hibridnim plazma pražnjenjem frekvencije 90 Hz uz radni plin argon.
- Proučavanjem stabilnosti H_2O_2 molekula u uzorcima tretirane destilirane vode dokazana je njihova gotovo potpuna stabilnost unutar 24 h skladištenja na sobnoj temperaturi nakon provedenog tretmana, dok s danima opada za otprilike 17 %.
- Najveća koncentracija nitratnih (NO_3^-) iona zabilježena je u uzorku destilirane vode volumena 100 ml nakon desetominutnog hibridnog pražnjenja pri frekvenciji od 120 Hz uz radni plin zrak.
- Najveća koncentracija nitritnih (NO_2^-) iona zabilježena je u uzorku destilirane vode volumena 200 mL nakon provedenog plinskog pražnjenja u trajanju od 10 minuta pri frekvenciji od 120 Hz uz radni plin zrak.
- Nastanku reaktivnih dušikovih vrsta pridonosi visoka snaga i frekvencija pražnjenja, visoka temperatura kanala izboja, zatvoreni tipovi reaktora te korištenje radnih plinova poput zraka i dušika.
- Korištenje zraka kao radnog plina pogoduje nastanku NO_3^- iona, dok se primjenom argona dobiva plazma aktivirana voda bogata reaktivnim kisikovim vrstama poput H_2O_2 .

- Svojstva plazma aktivirane vode moguće je očuvati skladištenjem na jako niskim temperaturama ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- Statistički značajan utjecaj na koncentraciju reaktivnih vrsta imaju i vrijeme trajanja procesa proizvodnje plazma aktivirane vode, ali i vrsta radnog plina koji se koristi u samom procesu.

6. LITERATURA

- Ahmed, A. F. (2018) Experimental Comparison of Positive and Negative Corona Discharge Plasmas on the Properties of Distilled Water, <<https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=115650>>. Pristupljeno 13. svibnja 2019.
- Bárdos, L., Baránková, H. (2010) Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films*, **518**, 6705 – 6713.
- Bruggeman, P., Ribežl, E., Maslani, A., Degroote, J., Malesevic, A., Rego, R., Vierendeels, J., Leys, C. (2008) Characteristics of atmospheric pressure air discharges with a liquid cathode and a metal anode. *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 025012.
- Bruggeman, P., Leys, C. (2009) Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 053001.
- Cao, Y., Qu, G., Li, T., Jiang, N., Wang, T. (2018) Review on reactive species in water treatment using electrical discharge plasma : formation, measurement, mechanisms and mass transfer. *Plasma Sci. Technol.* **20**, 103001.
- Chizoba Ekezie, F. G., Sun, D. W., Cheng, J. H. (2017) A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends. *Trends Food Sci. Technol.* **69**, 46 – 58.
- Chen, Z., Cheng, X., Lin, L., Keidar, M. (2016) Cold atmospheric plasma discharged in water and its potential use in cancer therapy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 015208.
- Dobrynin, D., Fridman, G., Friedman, G., Fridman, A. (2009) Physical and biological mechanisms of direct plasma interaction with living tissue. *New J. Phys.* **11**, 115020.
- Eisenberg, G. (1943) Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Ind. Eng. Chem. Anal.* **15**, 327 – 328.
- Gasanova, S. (2013) Aqueous-phase electrical discharges: generation, investigation and application for organics removal from water. Dissertation. Essen: University of Duisburg.
- Goryachev, V. L., Rutberg, F. G., Ufimtsev, A. A. (1998) Photolytic properties of a pulsed discharge in water. *Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.* **24**, 91 – 95.

- Han, L., Patil, S., Keener, K., Cullen, P. J., Bourke, P. (2014) Bacterial inactivation by High Voltage Atmospheric Cold Plasma: Influence of process parameters and effects on cell leakage and DNA. *J. Appl. Microbiol.* **116**, 784 – 794.
- Hnatiuc, E., Astanei, D. A., Ursache, M., Hnatiuc, B. (2012) A Review over the Cold Plasma Reactors and Their Applications. *IEEE*, doi: 10.1109/ICEPE.2012.6463884
- Inan, U., Gołkowski, M. (2011) Principles of Plasma Physics for Engineers and Scientists. New York: *Cambridge University Press*.
- Ikawa, S., Kitano, K., 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.
- Joshi, R. P., Thagard, S. M. (2013) Streamer-Like Electrical Discharges in Water: Part I. Fundamental Mechanisms. *Plasma Chem. Plasma P.*, **33**, 1 – 15.
- Julák, J., Scholtz, V., Kotúčová, S., Janoušková, O. (2012) The persistent microbicidal effect in water exposed to the corona discharge. *Phys. Medica*, **28**, 230 – 239.
- Kojtari, A., Ercan, U. K., Smith, J., Friedman, G., Sensenig, R. B., Tyagi, S., Joshi, S. G., Ji, H. F., Brooks, A. D. (2013) Chemistry for Antimicrobial Properties of Water Treated With NonEquilibrium Plasma. *J. Nanomedicine Biotherapeutic Discov.* **4**, 1000120.
- Kołek, J., Hołub, M. (2019) Practical Design of a High-Voltage Pulsed Power Supply Implementing SiC Technology for Atmospheric Pressure Plasma Reactors. *Appl. Sci.* **9**, 1451.
- Kovačević, V. V., Dojčinović, B. P., Jović, M., Roglić, G. M., Obradović, B. M., 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.
- Locke, B.R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M.R., Chang, J. S. (2006) Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 882 – 905.
- Lu, P., Cullen, P. J., Ostrikov, K. (2016) Atmospheric Pressure Nonthermal Plasma Sources. U: Cold Plasma in Food and Agriculture, Fundamentals and Applications (Misra, N. N., Schlüter, O., Cullen, P. J., ured.), Academic Press, Elsevier, London, str. 83 – 116.

- Lukeš, P., Člupek, M., Babický, Šunka, P., Skalný, J. D., Štefečka, M., Novák, J., Málková, Z. (2006) Erosion of needle electrodes in pulsed corona discharge in water. *Czech. J. Phys.* **56**, 916 – 924.
- Lukeš, P., Člupek, M., Babický, V., Šunka, P. (2008) Ultraviolet radiation from the pulsed corona discharge in water. *Plasma Sources Sci. T.* **17**, 024012.
- Lukeš, P., Dolezalova, E., Sisrova, I., Člupek, 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 H₂O₂ and HNO₂. *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 015019.
- Machala, Z., Tarabová, B., Sersenová, D., Janda, M., Hensel, K. (2018) Plasma activated water chemical and antibacterial effects: Correlation with gaseous and aqueous reactive oxygen and nitrogen species, plasma sources and air flow conditions. *J. Phys. D: Appl. Phys.* doi: 10.1088/1361-6463/aae807
- Măgureanu, M., Piroi, D., Bogdan Mandache, N., David, V., Medvedovici, D., Parvulescu, V. I. (2010) Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water by non-thermal plasma treatment. *Water Res.* **44**, 3445 – 3453.
- Magureanu, M., Bradu, C., Piroi, D., Mandache, N. B., Parvulescu, V. (2012) Pulsed Corona Discharge for Degradation of Methylene Blue in Water. *Plasma Chem. Plasma Process.* **33**, 51 – 64.
- Măgureanu, M., Bradu, C., Parvulescu, V. I. (2018) Plasma processes for the treatment of water contaminated with harmful organic compounds. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 313002.
- Malik, M. A., Ghaffar, A., Malik, S. A. (2001) Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 82 – 91.
- Malik, M.A. (2010) Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient? *Plasma Chem. Plasma Process.* **30**, 21 – 31.
- Moussa, D., Abdelmalek, F., Benstalli, B., Addou, A., Hnatiuc, E., Brisset, J. L. (2005) Acidity control of the gliding arc treatments of aqueous solutions: application to pollutant abatement and biodecontamination. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **29**, 189 – 199.
- Pekárek, S. (2011) Effect of catalysts on dc corona discharge poisoning. *Eur. Phys. J. D.* **61**, 657 – 662.

- Piskarev, I. M. (2019) Water Activated by Air Spark Plasma Radiation. *High Energy Chem.* **53**, 82 – 86.
- Potocký, Š., Saito, N., Takai, O. (2009) Needle electrode erosion in water plasma discharge. *Thin Solid Films.* **518**, 918 – 923.
- Qian, J., Joshi, R. P., Schamiloglu, E., Gaudet, J., Woodworth, J. R., Lehr, J. (2006) Analysis of polarity effects in the electrical breakdown of liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 359 – 369.
- Radacsi, N., Heijden, A. E. D. M., Stankiewicz, A., Horst, J. H. (2013) Cold plasma synthesis of high quality organic nanoparticles at atmospheric pressure. *J. Nanopart. Res.* **15**, 1445.
- Ramli, N. A. H., Zaaba, S. K., Mustaffa, M. T., Zakaria, A., Shahrman, A. B. (2017) Review on the development of plasma discharge in liquid solutions. *AIP Conf. Proc.* **1824**, 030015.
- Rashmei, Z., Bornasi, H., Ghoranneviss, M. (2016) Evaluation of treatment and disinfection of water using cold atmospheric plasma. *J. Water Health.* **14**, 609 – 616.
- Roth, J. R. (1995) *Industrial Plasma Engineering*, Institute of Physics Publishing, London.
- Sarangapani, C., Patange, A., Bourke, P., Keener, K., Cullen, P. J. (2018) Recent Advances in the Application of Cold Plasma Technology in Foods. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* **9**, 609 – 629.
- Sato, M. (2009) Degradation of organic contaminants in water by plasma. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **3**, 8 – 14.
- Sato, Y., Ishihara, M., Fukuda, K., Nakamura, S., Murakami, K., Fujita, M., Yokoe, H. (2018) Behavior of Nitrate-Nitrogen and Nitrite-Nitrogen in Drinking Water. *Biocontrol Sci.* **23**, 139 – 143.
- Schlüter, O., Ehlbeck, J., Hertel, C., Habermeyer, M., Roth, A., Engel, K. H., Holzhauser, T., Knorr, D., Eisenbrand, G. (2013) Opinion on the use of plasma processes for treatment of foods. *Mol. Nutr. Food Res.* **57**, 920 – 927.

- Shen, J., Tian, Y., Li, Y., Ma, R., Zhang, Q., Zhang, J., Fang, J. (2016) Bactericidal Effects against *S. aureus* and Physicochemical Properties of Plasma Activated Water stored at different temperatures. *Sci. Rep.* **6**, 28505.
- Sokolov, A., Louhi-Kultanen, M. (2018) Behaviour of aqueous sulfamethizole solution and temperature effects in cold plasma oxidation treatment. *Sci. Rep.* **8**, 8734.
- Starikovskiy, A. (2013) Pulsed nanosecond discharge development in liquids with various dielectric permittivity constants. *Plasma Sources Sci. Technol.* **22**, 012001.
- Sun, P., Wu, H., Bai, N., Zhou, H., Wang, R., Feng, H., Zhu, W., Zhang, J., Fang, J. (2012) Inactivation of *Bacillus subtilis* Spores in Water by a Direct-Current, Cold Atmospheric-Pressure Air Plasma Microjet. *Plasma Process. Polym.* **9**, 157 – 164.
- Suslow, T. V. (2004) Oxidation-Reduction Potential (ORP) for Water Disinfection Monitoring, Control, and Documentation, ANR Publication, <<https://anrcatalog.ucanr.edu/pdf/8149.pdf>>. Pristupljeno 14. svibnja 2019.
- Thagard, S. M., Locke, B. .R. (2018) Electrical discharge plasma for water treatment. U: *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications* (Stefan, M. I., ured.), IWA Publishing, London, str. 493 – 532.
- Thirumdas, R., Kothakota, A., Annapure, U., Siliveru, K., Blundell, R., Gatt, R., Valdramidis, V. P. (2018) Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture. *Trends Food Sci. Technol.* **77**, 21 – 31.
- Tian, Y., Ma, R., Zhang, Q., Feng, H., Liang, Y., Zhang, J., Fang, J. (2015) Assessment of the Physicochemical Properties and Biological Effects of Water Activated by Non-thermal Plasma Above and Beneath the Water Surface. *Plasma Process. Polym.* **12**, 439 – 449.
- Timoshkin, I. V., Maclean, M., Wilson, M. P., Given, M. J., MacGregor, S. J., Wang, T., Anderson, J. G. (2012) Bactericidal Effect of Corona Discharges in Atmospheric Air. *IEEE Plasma Sci.* **40**, 2322 – 2333.
- Traylor, M. J., Pavlovich, M. J., Karim, S., Hait, P., Sakiyama, Y., Clark, D. S., Graves, D. B. (2011) Long-term antibacterial efficacy of air plasma-activated water. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 472001.
- Turner, M. (2016) Physics of Cold Plasma. U: *Cold Plasma in Food and Agriculture* (Misra, N. N., Schlüter, O. K., Cullen, P. J., ured.), Elsevier Inc., London, str. 17 – 51.

- Van Nguyen, D., Quoc Ho, P., Van Pham, T., Van Nguyen, T., Kim, L. (2019) Treatment of surface water using cold plasma for domestic water supply. *Environ. Eng. Res.* **24**, 412 – 417.
- Vanraes, P., Nikiforov, A. Y., Leys, C. (2016) Electrical Discharge in Water Treatment Technology for Micropollutant Decomposition. U: *Plasma Science and Technology – Progress in Physical States and Chemical Reactions* [online], (Mieno, T., ured.), InTech, Rijeka, Croatia, str. 429 – 478, <<https://www.intechopen.com/books/plasma-science-and-technology-progress-in-physical-states-and-chemical-reactions/electrical-discharge-in-water-treatment-technology-for-micropollutant-decomposition>>.
Pristupljeno 19. svibnja 2019.
- Wiesemann, K. (2014) A Short Introduction to Plasma Physics. *CERN Yellow Report* **7**, 85 – 122.
- Xiong, R., Nikiforov, A., Vanraes, P., Leys, C. (2012) Hydrogen Peroxide Generation by DC and Pulsed Underwater Discharge in Air Bubbles. *J. Adv. Oxid. Technol.* **15**, 197 – 204.
- Xu, Y., Tian, Y., Ma, R., Liu, Q., Zhang, J. (2016) Effect of plasma activated water on the postharvest quality of button mushrooms, *Agaricus bisporus*. *Food Chem.* **197**, 436 – 444.
- Yanallah, K., Pontiga, F., Fernández-Rueda, A., Castellanos, A. (2009) Experimental investigation and numerical modelling of positive corona discharge: ozone generation. *Y. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 065202.
- Yang, S., Zhang, L., Cui, F., Ma, J. (2009) Production of Hydrogen Peroxide by Pulsed High Voltage Discharge in Water. *IEEE ICBBE*, doi: 10.1109/ICBBE.2009.5163248

IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Ime i prezime studenta