**RAPORT STIINTIFIC**

**Proiect PN-III-P3-3.1-PM-RO-FR-2019-0165, Contract nr.: 18 BM/2019**

**“Eliminarea eficienta a antibioticelor din apa folosind plasma netermica**

**cuplata cu alte procedee de oxidare avansata”**

**Iulie – Decembrie 2019**

1. **Introducere**

Scopul proiectului este dezvoltarea unei metode eficiente pentru degradarea poluantilor farmaceutici din apa, bazata pe cuplarea plasmei netermice cu alte procese de oxidare avansata: ozonizarea si cataliza. Proiectul intentioneaza sa combine cercetari experimentale si simulari numerice in vederea obtinerii unei intelegeri aprofundate asupra degradarii poluantilor organici in plasma. Studiile se concentreaza pe antibiotice din diverse clase, acesti compusi fiind greu biodegradabili si dificil de distrus prin tehnici conventionale de tratare, astfel incat reprezinta o sursa de grava ingrijorare in ceea ce priveste contaminarea apei.

Cresterea dramatica a consumului de medicamente pe parcursul ultimilor ani este legata de cateva cauze, cum ar fi cresterea populatiei si a duratei medii de viata, descoperirea de medicamente noi si de noi intrebuintari pentru cele deja existente. Toate acestea cresc semnificativ riscul de contaminare a apei cu diverse produse farmaceutice. Poluantii farmaceutici sunt priviti cu mare ingrijorare datorita efectelor toxice asupra organismelor acvatice si terestre, precum si a potentialelor efecte asupra sanatatii populatiei, avand in vedere in special biodegradabilitatea scazuta a acestora in statiile de tratare a apelor reziduale observata pentru multi dintre acesti compusi [1]. Antibioticele sunt una dintre cele mai periculoase clase de compusi farmaceutici din punct de vedere al contaminarii apei. Folosirea lor pe scara larga in medicina umana si veterinara conduce la introducerea continua a acestor compusi chimici in mediu si explica bioacumularea si caracterul pseudo-persistent al acestora [2]. In plus, antibioticele pot produce rezistenta bacteriana [3], cauzand dificultati serioase in tratamentul diferitelor patologii.

Tehnicile conventionale de tratare a apei s-au dovedit relativ ineficiente cu privire la eliminarea antibioticelor, in special in cazul compusilor ce prezinta toxicitate ridicata fata de microorganismele folosite in sisteme biologice de tratare [2]. In consecinta, cercetarile s-au concentrat din ce in ce mai mult pe metode alternative de eliminare a acestora, asa-numitele procedee de oxidare avansata (AOPs), cum sunt ozonizarea catalitica, procesele Fenton si foto-Fenton, fotocataliza etc. Cu toate ca ozonizarea s-a dovedit o metoda eficienta de eliminare a antibioticelor, se obtine un grad de mineralizare foarte redus, iar produsii de degradare rezultati sunt extrem de toxici, dupa cum indica testele ecotoxicologice ale apelor tratate [4]. Oxidarea foto-Fenton pare a fi o metoda mai promitatoare din punct de vedere al mineralizarii si biodegradabilitatii solutiilor ce contin antibiotice [3,5]. Principiul de functionare a AOP se bazeaza pe formarea de specii puternic oxidante, in special radical hidroxil (OH), care reactioneaza cu contaminantii organici si ii degradeaza.

Plasma netermica genereaza de asemenea o larga varietate de specii oxidante, ce include OH, iar ca avantaj comparative cu alte AOP, plasma produce oxidantii in-situ, fara sa fie necesara introducerea de aditivi din surse externe [6]. Eliminarea catorva antbiotice folosind plasma a fost raportata recent [7-10], dar produsii de degradare sunt destul de rezistenti la tratament si astfel gradul de mineralizare a fost destul de scazut. Cercetarea actuala este focalizata pe cresterea mineralizarii si imbunatatirea eficientei de degradare a antibioticelor prin combinarea tratamentului cu plasma cu ozonizarea si cataliza heterogena.

In prima etapa a proiectului a fost realizata o caracterizare detaliata a descarcarii electrice, precum si optimizarea conditiilor experimentale. A fost folosita o descarcare corona pulsata deasupra apei, deoarece aceasta configuratie s-a dovedit deja eficienta pentru degradarea unor contaminanti organici din apa [11-14]. A fost investigat efectul caracteristicilor descarcarii, in particular al duratei pulsurilor, asupra eliminarii antibioticelor din apa. S-a studiat de asemenea influenta gazului de lucru (oxigen, aer) si a proprietatilor solutiei (conductivitate, pH, apa de robinet vs. apa distilata). A fost urmarita evolutia principalilor produsi de degradare. Au fost realizate experimente preliminare care compara rezultatele obtinute in plasma cu acelea obtinute in sistemul plasma-ozonizare.

1. **Dispozitivul experimental** 
   1. ***Reactorul de plasma***

Experimentele au fost realizate folosind o descarcare corona pulsata deasupra apei, la presiune atmosferica si temperatura camerei. Gazul de lucru (oxigen sau aer) este introdus in reactorul de plasma cu un debit de 300 mL/min. Reactorul de plasma (Fig. 1) este o incinta paralelipipedica ce contine electrodul de masa din aluminiu plasat in interiorul vasului pe partea sa inferioara si electrodul de tensiune inalta, ce consta intr-o retea de 20 fire de cupru (100 m diametru, 6 mm distanta intre fire vecine) plasat deasupra solutiei. Distanta intre fire electrodul de masa este de aproximativ 10 mm iar inaltimea stratului de solutie este de 5 mm, astfel incat spatial de descarcare este in jur de 5 mm. Descarcarea este filamentara, este initiata pe fire si se propaga spre suprafata lichidului.



Fig. 1. Dispozitivul experimental folosit pentru degradarea cu plasma a antibioticelor [15]. Valve este pe pozitia V1 pentru experimentele numai cu plasma si pe pozitia V2 pentru cele de plasma-ozonizare

* 1. ***Circuitul electric***

Pulsurile de tensiune inalta au fost generate folosind doua circuite electrice:

1. Folosind un condensator de 6 nF incarcat la tensiune inalta, care se descarca ulterior cu ajutorul unui comutator cu tiristor (Behlke HTS 240-800-SCR) triggerat printr-un generator de pulsuri de frecventa variabila (ThurlbyThandar Instruments (TTI) TGP-110, 10 MHz) – Fig. 2(a).
2. Folosind un cablu coaxial de 10 m lungime si un comutator de tip spark-gap operat in auto-strapungere – Fig. 2(b).

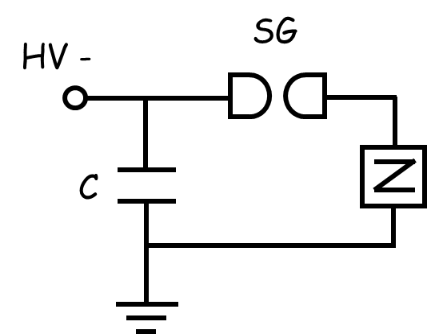
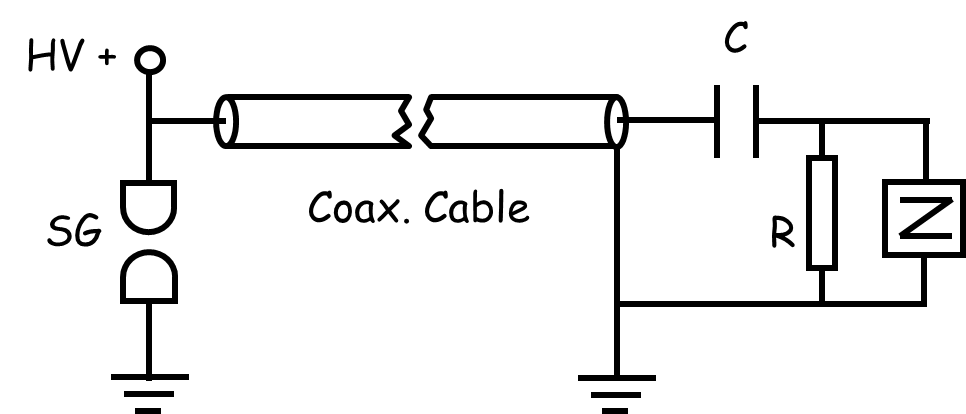
 (a) (b)

Fig. 2. Circuitele electrice folosite pentru generarea de pulsuri de inalta tensiune:

(a) Circuit bazat pe condensator (C = 6 nF); (b) Circuit bazat pe linie de formare (C = 1.5 nF, R = … ).

HV – sursa de tensiune continua, SG – comutator, Z –reactor de plasma

In toate experimentele au fost folosite pulsuri de polaritate negativa, cu amplitudinea tensiunii de 17-18 kV. In majoritatea experimentelor frecventa pulsurilor a fost 25 Hz, cu o exceptie unde circuitul bazat pe linia de formare a fost folosit la 125 Hz si care va fi detaliata in sectiunea dedicata rezultatelor.

Tensiunea si curentul de descarcare au fost masurate folosind sonde (Tektronix P6015—pentru tensiune, Tektronix TCP0150—pentru curent) si au fost monitorizate cu ajutorul unui osciloscop digital (Tektronix DPO 2024). Energia pe puls a fost determinata prin integrarea produsului curent–tensiune pe durata pulsului. Puterea medie disipata in descarcare a fost calculata inmultind energia pe puls cu frecventa.

* 1. ***Configuratiile de tratare a solutiilor***

Solutia de tratat (volum total 330 mL) este circulate continuu intre reactorul de plasma si rezervorul de solutie (reactorul de ozonizare) cu o pompa peristaltica cu debitul de 160 mL/min. Majoritatea experimentelor au fost efectuate numai cu plasma (valva pe pozitia V1), astfel incat gazul efluent din descarcare este extras imediat dupa reactorul de plasma. Pentru comparatie, unul dintre experimente a fost realizat in configuratia plasma-ozonizare (valva pe pozitia V2), cu gazul efluent barbotat prin solutia continuta in reactorul de ozonizare.

* 1. ***Analiza solutiilor***

Pentru aceste studii au fost selectate cateva antibiotice, pe baza a diferite criterii, cum ar fi utilizarea/consumul, frecventa de detectie in mediu, biodegradabilitatea, toxicitatea, solubilitatea in apa etc. Antibioticele selectate sunt listate in Tabelul 1, impreuna cu formula lor si structura chimica, precum si alte informatii relevante. In sectiunea urmatoare vor fi prezentate in detaliu rezultatele obtinute cu amoxicilina.

Solutiile continand antibioticele investigate au fost preparate in apa distilata in majoritatea experimentelor. Pentru comparatie, cateva experimente au fost efectuate in apa de robinet, iar aceasta informatie va fi mentionata la momentul respectiv. Conductivitatea solutiei a fost ajustata la nivelul dorit cu Na2SO4. Au fost selectate doua valori ale conductivitatii: 200 S/cm si 500 S/cm.

Valoarea initiala a pH-ului solutiei de amoxicilina este 6.5. De asemenea, au fost efectuate experimente la pH acid, ajustat la 3.6 cu H2SO4 si la pH bazic, ajustat la pH 10 cu NaOH.

Tabelul 1. Antibioticele selectate pentru experimente

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Antibiotic | Clasa | Structura chimica, formula,  Masa moleculara | Solubilitatea | EU watchlist |
| Amoxicilina | penicilina | C16H19N3O5S, 365.40 g/mol | 3.4 g/L @ 25 oC | DA |
| Ciprofloxacina | chinolone | C17H18FN3O3, 331.346 g/mol | 29.8 g/L | DA |
| Trimethoprim |  | C14H18N4O3, 290.32 g/mol | 610 mg/L @ 37 oC | NU |
| Sulfametoxazol | sulfonamide | C10H11N3O3S, 253.279 g/mol | 400 mg/L @ 25 oC | NU |
| Doxiciclina | tetracicline | C22H24N2O8, 444.43 g/mol | 640 mg/L | NU |

Degradarea amoxicilinei a fost evaluata prin cromatografie de lichid (HPLC), folosind un sistem Rigol L-3000 echipat cu o coloana de faza inversa C18 (250 x 4,6 mm, dimensiune particula 5 m). Faza mobila consta in acetonitril (7%) si apa cu 0.1 % acid formic (93%), la debit de 2 mL/min. Temperatura cuptorului a fost setata la 27 oC. Cuantificarea amoxicilinei s-a facut folosind un detector cu arie de diode (DAD) setat la lungimea de unda 210 nm. Spectrul UV-Vis a fost inregistrat intre 210 si 410 nm.

1. **Rezultate**
   1. ***Caracteristicile electrice ale descarcarii***

Pulsurile de tensiune si curent folosite in experimente sunt ilustrate in Fig. 3 pentru solutiile de amoxicilina (100 mg/L) de conductivitate initiala 500 S/cm si pH 6.5. Dupa cum s-a mentionat anterior, amplitudinea tensiunii a fost stabilita la 17-18 kV.

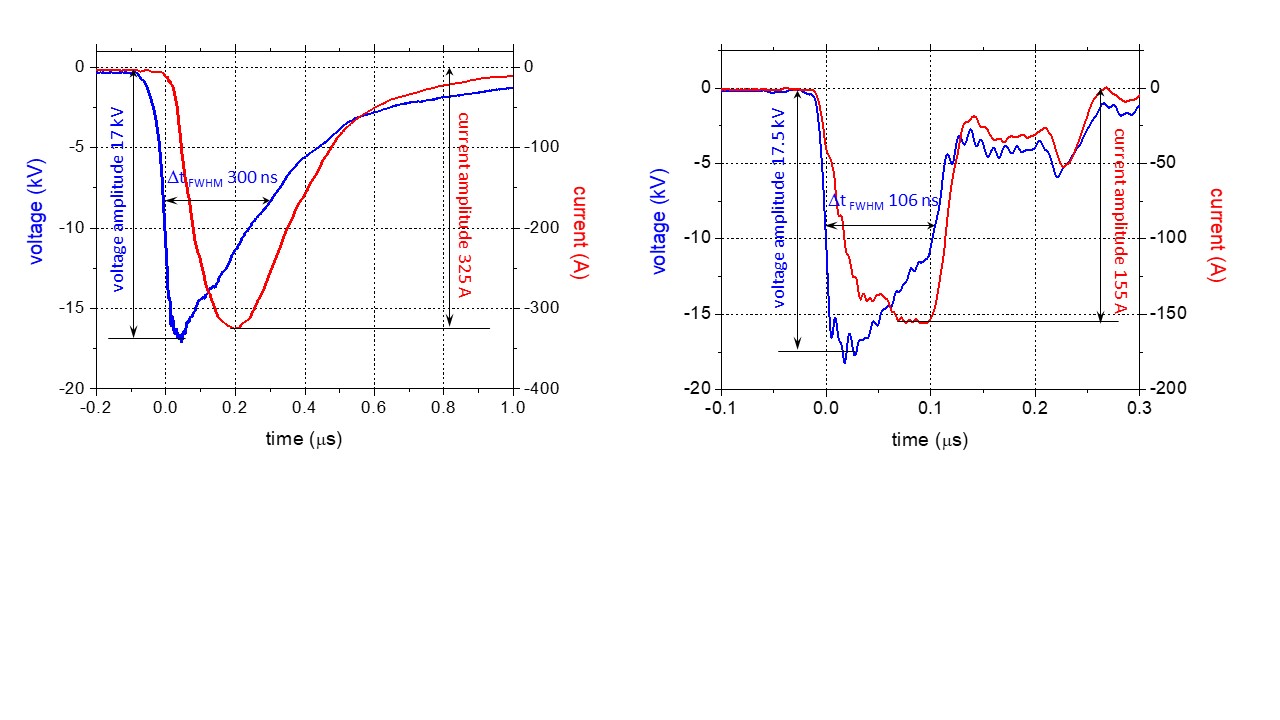


Fig. 3. Pulsurile de tensiune si curent obtinute cu circuitul bazat pe condensator (stanga)

si cu circuitul bazat pe linia de formare (dreapta)

(concentratia initiala de amoxicilina in solutie 100 mg/L, conductivitate initiala 500 S/cm, pH initial 6.5)

Pulsurile de tensiune obtinute prin descarcarea condensatorului au o forma tipica (Fig. 3(a)), un timp de crestere de aproximativ 55 ns (determinata de caracteristicile comutatorului) si o durata la jumatatea inaltimii (FWHM) de aproximativ 300 ns (influentata de conductivitatea solutiei). Amplitudinea pulsurilor de curent este de 325 A. Puterea instantanee (I×V) pe parcursul pulsului de descarcare atinge 4 MW. Energia pe puls, obtinuta prin integrarea puterii instantanee pe intreaga durata a pulsului, a fost de 1.1 J. Rata de repetitie a pulsurilor in aceste experimente a fost 25 Hz, deci puterea medie disipata in descarcare a fost 27.5 W.

Pulsurile obtinute folosind linia de formare bazata pe cablul coaxial au formele prezentate in Fig. 3(b). Timpul de crestere a pulsurilor de tensiune este de 13.5 ns iar durata (FWHM) este 106 ns. Largimea pulsului depinde lungimea cablului, fiind egala cu dublul timpului necesar undei sa calatoreasca de-a lungul cablului. Astfel, pentru un cablu de 10 m, largimea pulsului este de aproximativ 100 ns, independenta de conductivitatea solutiei. Amplitudinea curentului a fost 155 A. Valorile calculate din formele de unda ale curentului si tensiunii sunt: puterea instantanee 2.3 MW, energia pe puls 207 mJ si puterea medie 5.2 W.

* 1. ***Influenta duratei pulsului asupra degradarii amoxicilinei***

Fig. 4 prezinta rezultatele obtinute pentru durate de puls de 106 si 300 ns cu privire la degradarea amoxicilinei (concentratie initiala 100 mg/L) din solutii apoase de conductivitate 500 S/cm si pH 6.5. Experimentele au fost efectuate pentru o rata de repetitie a pulsurilor de 25 Hz.

a b

Fig. 4. Degradarea amoxicilinei (concentratia initiala 100 mg/L) pentru durate de puls de 106 si 300 ns

in functie de: (a) – timpul de tratare; (b) – inputul energetic.

(conductivitatea initiala a solutiei 500 S/cm, pH initial 6.5)

Concentratia de amoxicilina din solutiile expuse la plasma scade exponential cu timpul de tratare (Fig. 4(a)). Dupa 60 min de tratare, s-a obtinut 73% degradare a antibioticului folosind pulsurile mai scurte, in timp ce pentru pulsurile de 300 ns eliminarea a fost de 89%. Degradarea mai rapida obtinuta cu pulsurile mai lungi este datorata valorii mai ridicate a puterii introduse in descarcare, 27 W, comparativ cu numai 5-6 W pentru descarcarea operata cu pulsurile de 106 ns. O comparatie mai potrivita este ilustrata in Fig. 4(b), unde datele sunt reprezentate in functie de inputul energetic, definit ca energia totala introdusa in plasma pe parcursul tratarii apei (adica puterea medie inmultita cu timpul de tratare). Se observa clar ca pulsurile mai scurte sunt mai eficiente pentru degradarea contaminantilor, avand in vedere ca in cazul pulsurilor de 106 ns se obtin aceleasi valori ale eliminarii cu un input energetic mai redus.

In scopul compararii rezultatelor pentru aceeasi putere medie, s-a efectuat o serie de experimente cu pulsurile scurte la frecventa mai ridicata. Astfel, puterea disipata in descarcare este 27 W in ambele cazuri, cu pulsuri de 106 ns la 115 Hz si pulsuri de 300 ns la 25 Hz. Rezultatele privind degradarea amoxicilinei sunt prezentate in Fig. 5.

a b

Fig. 5. Degradarea amoxicilinei (concentratie initiala 100 mg/L) pentru largimi de puls de 106 si 300 ns, la aceeasi putere medie (27 W) obtinute prin varierea frecventei pulsurilor (25 Hz / 115 Hz).

(a) concentratia in functie de timpul de tratare; (b) reprezentare logaritmica in functie de inputul energetic. (conductivitatea initiala a solutiei 500 S/cm, pH initial 6.5)

Folosirea pulsurilor mai scurte cu rata de repetitie mai ridicata s-a dovedit benefica pentru eliminarea cu plasma a antibioticelor din apa, conducand la degradarea mai rapida a compusilor (Fig. 5(a)). Intreaga cantitate initiala de amoxicilina a fost eliminata dupa 60 min tratare in plasma. Reprezentarea logaritmica a datelor (Fig. 5(b)) ilustreaza o comportare neliniara in cazul pulsurilor de descarcare mai scurte, in particular accelerarea degradarii pentru timpi de tratare lungi.

Eficienta metodei de tratament poate fi evaluata calculand randamentul energetic, prin definitie egal cu cantitatea de poluant distrus pe unitate de energie introdusa in proces. O comparatie intre datele prezentate pana acum din punct de vedere al eficientei este ilustrata in Fig. 6. Pulsurile de 300 ns au eficienta cea mai scazuta: la 50% conversie, randamentul energetic a fost 1.9 g/kWh. Operarea descarcarii la aceeasi putere, dar cu pulsuri mai scurte (106 ns) la frecventa mai ridicata conduce la imbunatatirea eficientei, in acest caz randamentul energetic yield pentru degradare de 50% fiind 3.4 g/kWh. Acest efect este legat de formarea speciilor reactive de oxigen (ROS) in plasma si se coreleaza cu caracteristicile plasmei si cu mecanismele de generare si consum ale acestor ROS [15].



Fig. 6. Randamentul energetic pentru degradarea in plasma a amoxicilinei din apa in functie de rata de eliminare. Comparatie intre diferite largimi ale pulsurilor de descarcare.

(concentratia initiala de amoxicilina 100 mg/L, conductivitatea initiala 500 mS/cm, pH initial 6.5)

Operarea descarcarii la putere scazuta cu pulsuri scurte la frecventa joasa pare a fi cea mai eficienta metoda de degradare. Pentru 50% eliminare a amoxicilinei randamentul energetic a fost de 5.3 g/kWh, aproape de trei ori mai mare fata de valoarea obtinuta cu pulsurile mai lungi. Totusi, eficienta superioara este contrabalansata de degradarea mai lenta: adupa cum s-a mentionat anterior, numai 73% din amoxicilina initiala a fost eliminate dupa 60 min de tratare la putere redusa.

* 1. ***Influenta conductivitatii solutiei***

Datele obtinute pentru pulsurile de 106 ns la frecventa de 25 Hz si conductivitatea initiala a solutiei de 500 S/cm sunt comparate cu rezultatele obtinute in solutii de 200 S/cm pentru a ilustra efectul conductivitatii solutiei asupra degradarii (Fig. 7). Datele sunt reprezentate in functie de inputul energetic pentru a tine seama de usoarele diferente ale puterii de descarcare intre diferite experimente (5.7–5.9 W). Pentru o mai buna vizualizare a comportarii degradarii este inclusa de asemenea reprezentarea logaritmica (Fig. 7(b)).

Pentru conductivitatea mai scazuta se observa eliminarea mai rapida a compusului tinta. Dupa 60 min de tratare cu plasma 88% din cantitatea initiala de amoxicilina din solutia de 200 S/cm s-a degradat, comparativ cu 73% in cazul conductivitatii mai ridicate.

ab

Fig. 7. Degradarea amoxicilinei (concentratie initiala 100 mg/L) in functie de inputul energetic pentru conductivitati ale solutiei de 200 si 500 S/cm (pH initial 6.5, largime de puls 106 ns, frecventa 25 Hz)

Conductivitatea mai ridicata a solutiei (concentratie de Na2SO4 mai mare) poate afecta degradarea oxidativa a poluantului investigat prin: (i) diminuarea solubilitatii amoxicilinei in solutia apoasa; (ii) interactia mai eficienta a ionilor sulfat cu radicalii hidroxil. Anionii sulfat sunt in competitie cu moleculele poluantului organic pentru radicalii hidroxil [16]:

HO‧ + SO42− → SO4−‧ + OH−

Totusi, radicalul anion sulfat rezultat este o specie puternic oxidanta. In degradarea amoxicilinei, SO4−· are o rata de reactie (2.9 ‧109 – 3.9 ‧109 M-1s-1) [17,18] comparabila cu cea a radicallilor OH· (3.9 ‧ 109 – 6.9 ‧ 109 M-1s-1) [18,19].

S-a observat de asemenea o usoara crestere a conductivitatii solutiei pe parcursul tratamentului cu plasma, aceasta atingand 521 S/cm si respectiv 245 S/cm, la sfarsitul celor 60 min de expunere la plasma.

* 1. ***Influenta pH-ului solutiei asupra degradarii amoxicilinei***

Efectul pH-ului solutiei a fost de asemenea investigat: pe langa rezultatele mentionate anterior, obtinute pentru pH 6.5, degradarea amoxicilinei a fost studiata si in solutii de pH 3.6 si 10. Datele plotate in functie de inputul energetic, impreuna cu reprezentarea lor logaritmica sunt ilustrate in Fig. 8.

pH-ul solutiei scade pe parcursul tratamentului cu plasma datorita formarii unor produsi de degradare acizi. Pentru solutia de pH initial 6.5, valoarea finala a pH-ului dupa 60 min de expunere la plasma a fost de 4.54. Pentru solutia bazica, pH-ul a scazut la 6.73. In contrast, solutia acida prezinta o usoara crestere a pH-ului ca rezultat al expunerii la plasma, valoarea finala fiind 4.02.

Fig. 8. Degradarea amoxicilinei (concentratie initiala 100 mg/L) in functie de inputul energetic pentru valori ale pH-ului solutiei de 3.6, 6.5, 10 (conductivitate initiala 500 S/cm, largime de puls 106 ns, frecventa 25 Hz)

Se observa ca degradarea compusului studiat este usor mai rapida in solutia acida comparativ cu solutia de pH 6.5. In cazul solutiei bazice, eliminarea poluantului este considerabil mai ridicata. Dupa 60 min tratare cu plasma, 94.3% din amoxicilina initiala a fost eliminata din solutia cu pH initial 10, comparativ cu 73% degradare in solutia de pH 6.5. Cauza principala a imbunatatirii degradarii contaminatului pentru pH bazic ar putea fi legata de rata superioara de descompunere a peroxidului de hidrogen si a ozonului, cu formare de radicali hidroxil, mult mai reactivi [20,21]. Solubilitatea mai ridicata a amoxicilinei la pH bazic (constante de disociere: pK1 = 2.7 and pK2 = 7.2 – 7.4) [22] poate avea de asemenea o contributie la cresterea ratei de degradare.

* 1. ***Comparatie intre apa distilata si apa de robinet***

Apa de robinet reprezinta un model foarte folositor in vederea aplicarii tratamentului cu plasma la apele reziduale si la purificarea apei potabile. Astfel a aparut necesitatea unei comparatii intre datele mentionate anterior, obtinute cu apa distilata si rezultatele obtinute pentru solutii preparate in apa de robinet (Fig. 9). Conductivitatea apei de robinet a fost 306 S/cm iar pH-ul 7.75. Prin aditia amoxicilinei pH-ul solutiei devine 6.84, in timp ce conductivitatea a fost ajustata la 500 S/cm cu Na2SO4. Dupa 60 min tratare in plasma valoarea finala a pH-ului a fost 7.35 si s-a observat o usoara crestere a conductivitatii pana la 517 S/cm. Carbonatii prezenti in apa de robinet au efect de tampon pentru solutie, astfel incat pH-ul nu scade pe parcursul tratamentului cu plasma datorita formarii acizilor.

a b

Fig. 9. Degradarea amoxicilinei (100 mg/L) in solutii preparate in apa distilata si in apa de robinet in functie de inputul energetic (conductivitate initiala 500 mS/cm, largime de puls 106 ns, frecventa 25 Hz)

Cu toate ca sarurile carbonat din apa de robinet reactioneaza cu radicalii OH [23] cea ce ar trebui sa influenteze negativ degradarea compusilor organici, eliminarea amoxicilinei a fost in realitate mai rapida comparatic cu apa distilata. Dupa 60 min de tratare in plasma gradul de degradare a amoxicilinei din apa de robinet a atins 88.2%, fata de numai 73% in cazul apei distilate. Acest rezultat poate fi explicat prin efectul de tampon al bicarbonatului, care pare sa fie dominant, contrabalansand efectele adverse datorate caracterului de scavenger de OH [24]. In mod evident, aceasta concluzie reprezinta un avantaj in directia posibilei aplicari in decontaminarea apei.

* 1. ***Influenta atmosferei gazoase***

S-a realizat o comparatie intre experimentele efectuate cu plasma generata in oxigen si in aer in ceea ce priveste degradarea amoxicilinei, iar rezultatele sunt prezentate in Fig. 10.

Diminuarea pH-ului in cazul plasmei produse in aer este mai importanta decat in solutia tratata in oxigen: valoarea finala a pH-ului solutiei (dupa 60 min tratare in plasma) a fost 3.71 pentru aer, fata de 4.54 pentru oxigen. Acest efect este datorat acumularii de acid azotic si azotos in solutie, ca rezultat al dizolvarii oxizilor de azot generati in plasma in aer.

Influenta atmosferei gazoase asupra eliminarii antibioticului studiat este destul de redusa in conditiile experimentale investigate: 77.8% degradare in aer comparativ cu 73% in oxigen dupa 60 min de tratare in plasma. Aceasta nu reprezinta o diferenta semnificativa, deci se poate spune ca ambele gaze au produs rezultate similare. Insa, din punct de vedere al aplicarii practice a metodei in decontaminarea apei, aceasta concluzie este foarte importanta, avand in vedere diferenta de costuri intre aer si oxigen.

 ab

Fig. 10. Degradarea amoxicilinei (concentratie initiala 100 mg/L) in plasma generata in aer si oxigen in functie de inputul energetic (apa distilata, conductivitate initiala 500 S/cm, pH initial 6.5, largime de puls 106 ns, frecventa 25 Hz)

* 1. ***Comparatie intre tratamentul cu plasma si plasma-ozonizare***

Rezultatele preliminare obtinute in configuratia plasma-ozonizare sunt prezentate in Fig. 11 si comparate cu datele obtinute numai cu plasma. Aici se va face doar o descriere a rezultatelor, analizarea in profunzime a acestora facand obiectul cercetarilor din urmatoarea etapa a proiectului.

a b

Fig. 11. Degradarea amoxicilinei (100 mg/L) cu plasma si plasma-ozonizare in functie de inputul energetic (apa distilata, gaz de lucru oxigen, conductivitate initiala 500 S/cm, pH initial 6.5, largime de puls 106 ns, frecventa 25 Hz)

Combinatia plasma-ozonizare imbunatateste considerabil degradarea, ceea ce se observa clar in figura: dupa numai 5 min de tratare, peste 50% din cantitatea initiala de amoxicilina a fost eliminata, iar dupa 40 min s-a ajuns la o eliminare aproape completa. Constanta de rata de reactie este de aproape patru ori mai mare in configuratia plasma-ozonizare decat in sistemul ce utilizeaza doar plasma. Deviatia de la linearitate observata in reprezentarea logaritmica a datelor (Fig. 11(b)) necesita studii suplimentare.

Referitor la eficienta procesului de degradare, a fost calculate un randament energetic de 35.6 g/kWh pentru plasma-ozonizare, comparativ cu 5.3 g/kWh in cazul plasmei. S-a observat de asemenea eliminarea in mare masura a produsilor de degradare, ceea ce indica un grad inalt de mineralizare.

* 1. ***Participarea si atributiile cercetatorilor romani in cadrul proiectului***

Dr. M. Nistor si Dr. D. Dobrin au atributii stiintifice legate in principal de caracterizarea electrica a descarcarii: masuratori de tensiune si curent de descarcare in diverse conditii experimentale, folosind diverse sisteme de generare de pulsuri, calculul energiei si puterii etc.

Dr. C. Bradu si F. Bilea au ca principala sarcina caracterizarea chimica a solutiilor tratate cu plasma: masuratori de pH si conductivitate, analiza cromatografica, identificarea produsilor de degradare, analiza de carbon organic total etc. Trebuie mentionat ca F. Bilea si-a inceput recent studiile de doctorat in domeniul chimiei analitice, pe o tema legata de degradarea in plasma a compusilor farmaceutici, deci foarte apropiata de obiectivele proiectului.

Dr. M. Magureanu supervizeaza activitatea echipei de cercetare si participa la toate activitatile experimentale.

* 1. ***Activitati comune ale partenerilor***

Dr. Monica Magureanu si Dr. Corina Bradu au facut o vizita la GREMI in perioada 20-26 octombrie 2019. Ele au vizitat laboratoarele diferitelor grupuri de cercetare de la GREMI si au discutat principalele subiecte de interes. In timpul acestei vizite fiecare dintre ele a prezentat cate un seminar:

Dr. C. Bradu: “Chimie de l’eau a Bucarest”

Dr. M. Magureanu: “Degradation of organic pollutants in water by non-thermal plasma” – web‑seminar difuzat de Réseaux des Plasmas Froids (<http://plasmasfroids.cnrs.fr/spip.php?article365>)

In aceasta perioada a fost organizata de asemenea prima reuniune a proiectului. Participantii la proiect si-au impartasit ideile referitoare la activitatile de cercetare experimentala si corelarea acestora cu simularile teoretice, au discutat criteriile de selectie a compusilor tinta si au decis ce antibiotice vor fi tratate cu plasma, iar in final au discutat despre vizitele celor doi doctoranzi (Noussaiba Korichi si Florin Bilea) ce vor avea loc in 2020. De asemenea, au avut loc discutii referitoare la publicatii comune, ce vor include atat rezultatele echipei din Romania (prezentate mai sus), cat si rezultatele grupului de cercetare francez.

Dr. Hervé Rabat si Dr. Olivier Aubry au vizitat INFLPR in perioada 10-15 noiembrie 2019. In timpul acestei vizite fiecare dintre ei a prezentat cate un seminar:

Dr. H. Rabat “From an overview of the research at the GREMI laboratory to a focus on the different researches in the Arc Team”

Dr. O. Aubry “Pharmaceutical molecules degradation in water by non-thermal plasma and heterogeneous catalysis coupling”

Cercetatorii francezi au vizitat cateva grupuri din Laboratorul de Fizica Plasmei si Fuziune Nucleara: grupul de Plasmo-Chimie si Materiale Functionale Avansate, grupul de Ingineria Suprafetei cu Plasma si grupul de Microtomografie si Microfluorescenta de Raze X. De asemenea, au vizitat centrul de cercetare PROTMED din Universitatea Buuresti (Research Center for Environmental Protection and Waste Management).

**Referinte:**

[1] S.K. Khetan and T.J. Collins, Chem. Rev. 107, 2319-2364, 2007.

[2] V. Homem and L. Santos, J. Environ. Manag. 92, 2304-2347, 2011.

[3] A.G. Trovó et al., J. Photochem. Photobiol. A 198, 215-220, 2008.

[4] R. Andreozzi et al., J. Hazard. Mater. 122, 243-250, 2005.

[5] E. Elmolla and M. Chaudhuri, J. Hazard. Mater. 170, 666-672, 2009.

[6] P. Lukes et al., In: Parvulescu, V.I., Magureanu, M., Lukes, P. (Eds.), Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids. Wiley-VCH, pp. 243-308, 2012.

[7] M. Magureanu et al., Water Res. 45, 3407-3416, 2011.

[8] S.-P. Rong and Y.-B. Sun, J. Chem. Technol. Biotechnol. 89, 1351-1359, 2013.

[9] S.-P. Rong et al., Chin. Chem. Lett. 25, 187-192, 2014.

[10] D. He, et al., Chem. Eng. J. 258, 18-25, 2014.

[11] D. Dobrin, C. Bradu, M. Magureanu, N.B. Mandache, V.I. Parvulescu, Chem. Eng. J. 234, 389, 2013

[12] D. Dobrin, M. Magureanu, C. Bradu, N.B. Mandache, P. Ionita, V.I. Parvulescu, Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 12190–12197, 2014

[13] C. Bradu, M. Magureanu, V.I. Parvulescu, J. Hazard. Mater. 336, 52-56, 2017

[14] M. Magureanu, N.B. Mandache, C. Bradu, V.I. Parvulescu, Plasma Process. Polym. 15, e1700201, 2018

[15] F. Bilea, C. Bradu, N.B. Mandache, M. Magureanu, Chemosphere 236, 124302, 2019

[16] F. Ghanbaria, M. Moradib, F. Gohari, J. Wat. Proc. Eng. 9, 22–28, 2016

[17] L. Wojnárovits, E. Takács, Chemosphere 220, 1014-1032, 2019

[18] S. P. Mezyk, K. A. Rickman, G. McKay, C. M. Hirsch, X. He, D. D. Dionysiou, Aquatic Redox Chemistry: Chapter 12, 247-263, 2011

[19] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, N. Paxeus, J. Haz. Mat. 122, 243-50, 2005

[20] Y. S. Junga, W. T. Lima, J-Y. Parkb, Y-H. Kim, Environ. Technol. 30, 183–190, 2009

[21] B. G. Ershov, P. A. Morozov, Russian J. of Appl. Chem., 81, 1895–1898, 2008

[22] I. M. Bezerra1, O. Chiavone-Filho, S. Mattedi, Brazilian J. Chem. Eng. 30, 45 – 54, 2013

[23] J. Hoigne, H. Bader, Water Research 10 (5), 377-386, 1976

[24] E. Marotta, E. Ceriani, M. Schiorlin, C. Ceretta, C. Paradisi, Water Res. 46, 6239-6246, 2012