

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Olivera J. Jovanović

**PLAZMA MLAZ SA ŠILJASTOM
ELEKTRODOM – KARAKTERIZACIJA I
PRIMENE U TRETMANIMA TEČNIH UZORAKA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2026

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Olivera J. Jovanović

**PLASMA PIN-JET – CHARACTERIZATION
AND APPLICATION IN TREATMENTS OF
LIQUID SAMPLES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2026

MENTOR:

dr Nikola Škoro, naučni savetnik, Institut za fiziku u Beogradu, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerzitet u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

DATUM ODBRANE:

Zahvalnica

Doktorska disertacija pod nazivom „Plazma mlaz sa šiljastom elektrodom – karakterizacija i primene u tretmanima tečnih uzoraka“ je urađena pod mentorstvom dr Nikole Škora u Laboratoriji za neravnotežne procese i primenu plazme (raniji naziv: Laboratorija za gasnu elektroniku), Centra za neravnotežne procese, Centra izuzetnih vrednosti Instituta za fiziku u Beogradu, Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju. Dr Nikola Škoro je rukovodio izradom disertacije, odabirom teme i metoda izučavanja, kao i fizičkim tumačenjem rezultata. Istraživanje je u velikom delu realizovano u okviru projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije - III41011 i Fonda za nauku Republike Srbije APPerTAinBIOM, broj 7739780, kojima je rukovodila dr Nevena Puač.

Prvenstveno bih se zahvalila mentoru dr Nikoli Škoru na izuzetnoj pomoći, prenošenju znanja i mnogobrojnim savetima tokom svih faza istraživanja. Dugujem mu zahvalnost na strpljenju, razumevanju i stalnoj podršci od samog početka mog istraživačkog rada tokom master studija, sve do sada. Svojim eksperimentalnim veštinama, znanjem i stručnošću, kao i brojnim savetima i sugestijama, značajno je doprineo unapređenju kvaliteta ove disertacije. Zahvalna sam i na poverenju koje mi je ukazao uključivanjem u rad na drugim projektima.

Veliku zahvalnost dugujem dr Neveni Puač, rukovodiocu Centra za neravnotežne procese, Centra izuzetnih vrednosti, na konstantom praćenju, podršci i usmeravanju u naučnom radu. Hvala na prenetom znanju iz oblasti fizike neravnotežnog pražnjenja kao i na svim pruženim prilikama da se usavršavam i napredujem u svom radu kroz učestvovanje na projektima kojima je rukovodila. Takođe, zahvalna sam na pomoći, diskusijama i korisnim savetima pri pisanju radova i disertacije.

Zahvalnost dugujem i akademiku prof. dr Zoranu Lj. Petroviću na prilici da budem deo Centra za neravnotežne procese, Centra izuzetnih vrednosti kojim je rukovodio i na ukazanom poverenju i dr Gordani Malović, rukovodiocu Laboratorije za neravnotežne procese i primenu plazme, na podršci i savetima tokom rada na disertaciji.

Deo eksperimentalnih rezultata, u vezi sa optičkim merenjima brzom kamerom, urađen je u Laboratoriji za hemiju plazme Tehnološkog univerziteta u Brnu pod rukovodstvom prof. dr Františka Krčme (František Krčma, VUT, Brno, Czech Republic). Profesoru dr Františku Krčmi, koji nas je prerano napustio, veoma sam zahvalna na izuzetnoj saradnji, savetima i pomoći koju mi je pružio tokom boravka u Brnu. Želim da se zahvalim i kolegi dr Lukašu Dostalu (Lukáš Dostál, VUT), na nesebičnoj pomoći i zalaganju tokom zajedničkih merenja.

Istraživanje u vezi sa merenjem temperature gasa, urađeno je u Univerzitetu u Gentu pod rukovodstvom dr Antona Nikiforova (Anton Nikiforov, Universiteit Gent, Gent, Belgium) u saradnji sa dr Mihailom Gromovim (Mikhail Gromov, Leibniz, INP, Greifswald, Germany). Hvala na zajedničkoj saradnji na radu iz karakterizacije plazma mlaza, ali i na divnim trenucima i druženju u Gentu.

Analizu bioloških uzoraka sprovele su dr Suzana Živković i dr Milica Milutinović iz Odeljenja za fiziologiju biljaka Instituta „Siniša Stanković“ - Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu, kojima želim da se zahvalim na izuzetnoj saradnji u oblasti primene plazme u biologiji. Kolegi dr Arianu Morini se zahvaljujem na zajedničkom radu iz oblasti primene plazme u tretmanu vode i ispitivanju toksičnosti. Hvala vam na svim savetima i smernicama tokom pisanja disertacije, ali i na prijatnoj atmosferi koju ste stvorili, koja je ovaj deo rada učinila posebno lepim iskustvom.

Instrumentalnu metodu za određivanje produkata razgradnje u vodi tretiranoj plazmom, razvile su prof. dr Svetlana Grujić i doc. dr Ivana Matić Bujagić sa Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i prof. dr Mira Petrović i dr Barbara Topolovec u Institutu ICRA u Ćironi (ICRA, Girona, Spain). Zahvalna sam im na saradnji iz oblasti primene plazme u tehnologijama prečišćavanja vode iz koje su dobijeni važni rezultati.

Zahvaljujem se svim kolegama iz Centra na svakodnevnom druženju, interesovanju i podršci. Posebno bih se zahvalila Anđeliji Marković sa kojom je svaki rad druženje i svaki problem rešiv. Hvala na energičnosti koja je uvek pokretala i bez koje mnogo toga ne bi bilo urađeno. Nedi Babucić, dr Kostić Spasić, dr Nenadu Selakoviću, dr Dejanu Maletiću, dr Jeleni Marjanović, dr Barbari Topolovec i dr Amitu Kumaru hvala na svim nezaboravnim trenucima i što ste rad na disertaciji učinili mnogo lakšim. Hvala i svim ostalim kolegama iz Instituta, tehničkim saradnicima Vladimiru Dragojloviću i Zoranu Velikiću hvala na savetima i tehničkoj pomoći u realizaciji ideja i na pomoći prilikom prvih merenja.

Najveće hvala porodici i prijateljima na bezuslovnoj podršci. Katarina i Milice, hvala što ste uvek bile tu. Na kraju, beskrajnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima i bratu, vama posvećujem ovu disertaciju.

Beograd, 2026.

Olivera Jovanović

Naslov disertacije: „Plazma mlaz sa šiljastom elektrodom – karakterizacija i primene u tretmanima tečnih uzoraka”

Sažetak:

Neravnotežne plazme na atmosferskom pritisku omogućavaju efikasno prenošenje električne energije na stvaranje i prenos hemijski aktivnih vrsta u tretiranu tečnost, bez korišćenja vakuumske tehnike i izazivanja termalnih efekata. U okviru ove disertacije je urađena dijagnostika niskotemperaturnog plazma mlaza za tretman tečnosti, konstruisanog u geometriji sa šiljastom elektrodom uz korišćenje He i Ar kao radnih gasova. Posebna pažnja posvećena je električnoj karakterizaciji, pri čemu je snaga pražnjenja određena kao ključan parametar koji je precizno meren i kontrolisan. Pražnjenje je proučavano pomoću tri optičke metode - emisionom spektroskopijom za detekciju pobuđenih vrsta, snimanjem profila pražnjenja iCCD kamerom uz upotrebu selektivnih optičkih filtera za praćenje relevantnih pobuđenih vrsta i snimanjem filamentarne strukture pri kontaktu sa površinom tečnosti brzom kamerom.

Promenom radnih parametara u sistemu, uočene su promene režima pražnjenja. Pokazano je da pri kontaktu sa tečnošću dolazi do širenja i račvanja strimera u filamente, pri čemu osobine mete značajno utiču na oblik strimera u delu gde je u kontaktu sa tečnošću i dinamiku pražnjenja. Analizom promena u tretiranim tečnostima pokazano je da kontrolom parametara plazme može da se utiče na fizičko-hemijske karakteristike vode, čime je potvrđeno da interakcija nije jednosmerna – već da postoji uzajamni uticaj pražnjenja i mete. U okviru primena ove tehnologije je pokazano da plazmom aktivirana voda utiče na morfologiju biljaka, određen je njen stepen toksičnosti za biljke i pokazano je da se tretmanom zagađene vode uspešno razgrađuju odabrana organska jedinjenja.

Rezultati disertacije doprinose razumevanju procesa u višefaznim sistemima plazma-gas-tečnost i pružaju osnovu za kontrolisano stvaranje plazmom aktivirane vode na laboratorijskoj skali, što otvara prostor za dalje primene u biotehnologiji i novim multidisciplinarnim oblastima poput plazma poljoprivrede i tehnologije prečišćavanja vode.

Ključne reči: plazma mlaz na atmosferskom pritisku, neravnotežna plazma, snaga pražnjenja, strimersko pražnjenje, optička emisiona spektroskopija, tretman plazmom, interakcija plazme i tečnosti, reaktivne vrste, PAV, plazma poljoprivreda

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Fizika jonizovanog gasa i plazme

Title: " Plasma pin-jet – characterization and application in treatments of liquid samples"

Abstract:

Non-equilibrium atmospheric pressure plasmas enable efficient conversion of electrical energy into chemically active species that can be transferred into liquids, without the need for vacuum systems or the generation of significant thermal effects. In this dissertation, a low-temperature plasma jet designed for liquid treatment, based on a pin electrode geometry and operated with He and Ar as working gases, was comprehensively diagnosed. Special attention was given to the electrical characterization, where the discharge power was precisely measured and controlled as a key operational parameter. The discharge was investigated using three optical diagnostic methods: optical emission spectroscopy for identifying excited species, iCCD imaging with selective optical filters for tracking specific excited states, and high-speed imaging to capture the filamentary structure at the plasma–liquid interface.

By varying the operating parameters, transitions between different discharge modes were observed. It was demonstrated that upon contact with the liquid surface, the streamer expands and branches into filaments, with the properties of the target liquid significantly influencing the streamer morphology and discharge dynamics. Analysis of the treated liquids revealed that the physical and chemical characteristics of water can be adjusted by varying plasma parameters, confirming a bidirectional interaction between the plasma and the target. Within the applied aspect of this work, plasma-activated water was shown to affect plant morphology, while its phytotoxicity was assessed. At the same time, treatment of polluted water proved effective in decomposing selected organic compounds.

The results of this dissertation contribute to the understanding of processes in multiphase plasma–gas–liquid systems and provide a foundation for the controlled generation of plasma-activated water on a laboratory scale. This opens new opportunities for applications in biotechnology and emerging multidisciplinary fields such as plasma agriculture and water purification technologies.

Keywords: atmospheric pressure plasma jet, non-equilibrium plasma, discharge power, streamer discharge, optical emission spectroscopy, plasma treatment, plasma–liquid interaction, reactive species, PAW, plasma agriculture

Scientific field: Physics

Scientific subfield: Physics of ionized gas and plasma,

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1 NERAVNOTEŽNA PRAŽNJENJA NA ATMOSFERSKOM PRITISKU .	1
1.2 KARAKTERIZACIJA GASNOG PRAŽNJENJA NA ATMOSFERSKOM PRITISKU	8
1.2.1 VREMENSKI PROMENLJIVI SIGNALI STRUJE I NAPONA, MERENJE SNAGE.....	8
1.2.2 OPTIČKA EMISIONA SPEKTROSKOPIJA I SNIMANJE KAMEROM.....	11
1.2.3. PROSTORNI PROFILI EMISIJE ZRAČENJA IZ PLAZME	12
1.2.4 VREMENSKA EVOLUCIJA STRIMERA U KONTAKTU SA TEČNOŠĆU.....	14
1.3 PRIMENE PRAŽNJENJA U TRETMANIMA TEČNIH UZORAKA	15
1.3.1 REGIJE INTERAKCIJE PLAZME I TEČNOSTI	15
1.3.2 HEMIJA STRIMERSKOG PRAŽNJENJA U HE I AR U KONTAKTU SA TEČNOŠĆU - STVARANJE REAKTIVNIH VRSTA U GASU I TEČNOSTI.....	17
1.3.3 TRETMANI ČISTE VODE I PRIMENA NA BIOLOŠKE SISTEME	20
1.3.4 PREČIŠĆAVANJE ZAGAĐENE VODE – DEKONTAMINACIJA PLAZMOM ..	22
1.4 ORGANIZACIJA TEZE	26
2. EKSPERIMENTALNA POSTAVKA I METODI	27
2.1 PLAZMA MLAZ I DIJAGNOSTIČKI METODI	28
2.1.1 ELEKTRIČNA KARAKTERIZACIJA	30
2.1.2 OPTIČKA EMISIONA SPEKTROSKOPIJA.....	33
2.1.3 TEHNIKA SNIMANJA PROSTORNIH PROFILA ZRAČENJA IZ PLAZME ICCD KAMEROM.....	36
2.1.4 SNIMANJE KRETANJA STRIMERSKOG PRAŽNJENJA U KONTAKTU SA TEČNOŠĆU BRZOM KAMEROM.....	37
2.2 ODREĐIVANJE OSOBINA TEČNIH UZORAKA	38
2.2.1 MERENJE FIZIČKO HEMIJSKIH PARAMETARA	38
2.2.2 TEČNA HROMATOGRAFIJA VISOKIH PERFORMANSI (HPLC).....	43
3. DIJAGNOSTIKA GASNOG PRAŽNJENJA U OBLASTI kHz FREKVENCIJA NA ATMOSFERSKOM PRITISKU U KONTAKTU SA TEČNOM METOM	44
3.1 ELEKTRIČNA KARAKTERIZACIJA STRIMERSKOG PRAŽNJENJA	45
3.1.1 STRUJNO – NAPONSKE KARAKTERISTIKE.....	47

3.1.2 SREDNJE SNAGE PREDATE U KOLO SA PLAZMA MLAZOM.....	56
3.2 DETEKCIJA EMISIJE ZRAČENJA IZ PLAZME.....	68
3.2.1 OPTIČKA EMISIONA SPEKTROSKOPIJA.....	68
3.2.2 SNIMANJE PROSTORNE EVOLUCIJE STRIMERSKOG PRAŽNJENJA iCCD KAMEROM.....	77
3.2.3 SNIMANJE KRETANJA FILAMENTARNOG PRAŽNJENJA BRZOM KAMEROM.....	85
4. PRIMENA PLAZMA MLAZA SA ŠILJASTOM ELEKTRODOM U BIOTEHNOLOGIJI I TEHNOLOGIJI PREČIŠĆAVANJA VODE	92
4.1 TRETMANI BILJNOG MATERIJALA PAV-OM	92
4.1.1 EFEKAT TRETMANA NA KALUSE ŠARGAREPE (<i>DAUCUS CAROTA</i> SUBSP <i>SATIVUS</i>)	93
4.1.2 ISPITIVANJE TOKSIČNOSTI PAV NA BILJCI SOČIVICA (<i>LEMNA MINOR</i>)	100
4.2 TRETMANI ZAGAĐENE VODE PLAZMOM	109
4.2.1 EFEKTI TRETMANA NA DEGRADACIJU PESTICIDA RASTVORENIH U VODI.....	109
4.2.2 EFEKTI TRETMANA NA DEGRADACIJU ORGANSKIH JEDINJENJA PFAS U VODI.....	119
5. ZAKLJUČAK.....	123
LITERATURA	128
PRILOZI	148
PRILOG 1	148
PRILOG 2	150

1. UVOD

1.1 NERAVNOTEŽNA PRAŽNENJA NA ATMOSFERSKOM PRITISKU

Neravnotežne (netermalne) plazme karakteriše uspostavljanje efikasnog mehanizma prenošenja energije na elektrone što ima za posledicu visoke temperature elektrona (reda veličine 10^4 K), dok druge, teže čestice (atomi, molekuli, joni) imaju temperature bliske ambijentalnoj temperaturi. Velika razlika između temperatura čestica u sistemu ostaje takva tokom vremena, tj. sistem se održava u neravnotežnom stanju pa odatle potiče i naziv za ovaj tip plazme. Ovakve osobine neravnotežnog pražnjenja dovode do dve osnovne prednosti u odnosu na termalne plazme i reaktore. Prva je da omogućavaju započinjanje hemijskih reakcija koje imaju pragove na visokim energijama, odnosno temperaturama, u sredinama koje se nalaze na sobnoj temperaturi. Druga je da se energija efikasno troši na stvaranje željenih hemijskih vrsta i ne gubi se na zagrevanje gasa.

Plazma se u laboratorijskim uslovima može uspostaviti pri različitim pritiscima. Da bi se plazma dobila na niskom pritisku, potrebni su vakumski sistemi koji su skupi i tehnološki zahtevni za održavanje. Kako bi se izbegli vakumski sistemi kao i da bi se omogućila primena u domenu uzoraka koji se ne mogu izlagati niskim pritiscima plazme na atmosferskom pritisku su izučavane u poslednjih nekoliko decenija (Lu et al., 2019).

U vazduhu na atmosferskom pritisku se pored neutralnih atoma i molekula uvek nalazi i određena koncentracija naelektrisanih čestica – jona i slobodnih elektrona. Naelektrisane čestice nastaju pod dejstvom kosmičkih zraka i njihova koncentracija je oko 10^9 m⁻³ na nivou mora (Hulburt, 1931). Iako se pod ovakvim uslovima gas ponaša kao dielektrik, ukoliko se primenom električnog polja dovede značajna količina električne energije, elektroni napuštaju atome i molekule čime se povećava broj slobodnih naelektrisanja. Elektroni ubrzavaju u električnom polju, dok slobodna pokretljivost jona ostaje mala, ali se time povećava broj sudara u kojima dolazi do multiplikacije elektrona. Na kraju, veći broj elektrona i jona u gasu menja njegove električne osobine i on postaje jonizovani gas ili plazma. Prelaz iz gasa u plazmu nije fazni prelaz u termodinamičkom smislu jer se dešava postepeno sa povećanjem temperature (Lu et al., 2019; Turner, 2016).

TOWNSEND-OVA TEORIJA PROBOJA U GASU

Postoje dve osnovne teorije koja opisuju proboj u gasu i uspostavljanje gasnog pražnjenja: Townsend-ova teorija i Teorija strmerskog proboja (Becker et al., 2004a; Raizer, 1991a; Turner, 2016). Townsend-ov proboj se obično razmatra u sistemu dve planparalelne elektrode koje su povezane u kolo sa DC napajanjem, kada se povećava primenjeni napon V . Pretpostavlja se da je primenjeno električno polje homogeno, odnosno $E=V/d$, gde je d međuelektrodno rastojanje. Povećavanje električnog polja prouzrokuje porast električne struje u kolu. Nakon što se dostigne određena vrednost napona V_p , dalje, povećanje električnog polja, proizvešće nagli porast struje i prelazak iz nesamostalnog u samostalno pražnjenje. Ako u trenutku proboja struja naglo raste, to znači da gustina struje j teži beskonačnosti ($j \rightarrow \infty$):

$$j = j_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (1.1)$$

- j_0 – gustina struje elektrona,
- α - koeficijent jonizacije gasa, definiše broj elektrona koji jedan elektron proizvede na dužini puta od 1 cm krećući se u pravcu spoljašnjeg električnog polja E
- γ - koeficijent sekundarne emisije, zavisi od materijala katode i vrste gasa i uključuje doprinos teških čestica i fotona na izbijanje elektrona iz katode
- $e^{\alpha d}$ – faktor multiplikacije elektrona u međuelektrodnom prostoru.

Odatle sledi uslov za proboj:

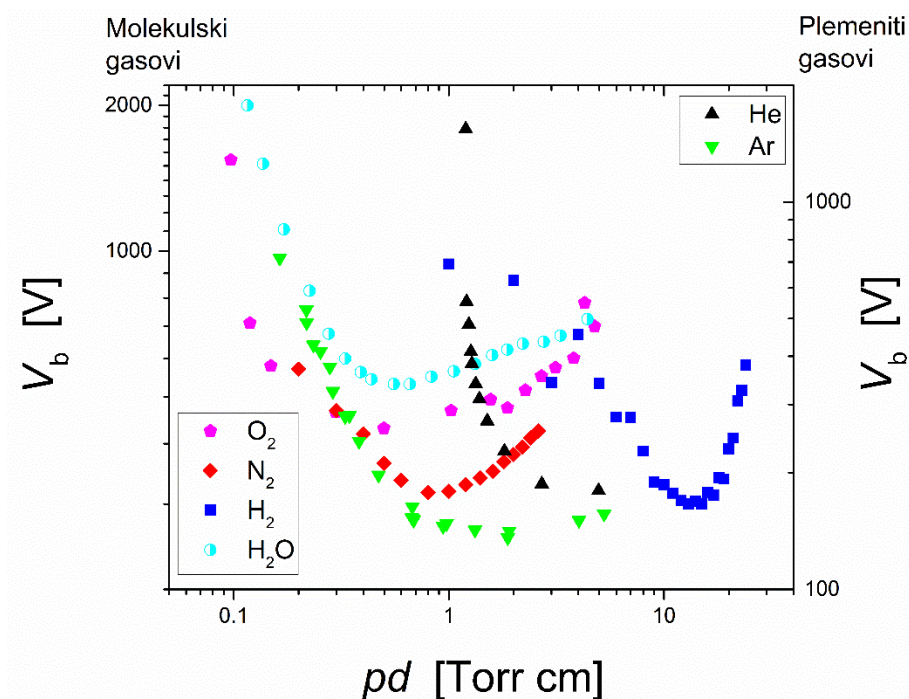
$$1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1) = 0, \quad \alpha d = \ln \frac{1 + \gamma}{\gamma} \quad (1.2)$$

Empirijsku relaciju koja povezuje napon proboja V_p za dati gas (i materijal katode), pritisak gasa p i rastojanje između elektroda d , $V_p = f(pd)$, pronašao je naučnik Pašen (puno ime Louis Carl Heinrich Friedrich Paschen) 1889. godine (Paschen, 1889). Relacija važi samo na datoj temperaturi, ali može postati univerzalnija ukoliko se umesto pritiska uzme koncentracija čestica gasa N , $V_p = f(Nd)$. Pašenove krive za različite gasove prikazane su na Slici 1.1.

Ove krive opisuju se Pašenovim zakonom:

$$V_p = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln\left[\ln\left(\frac{1+\gamma}{\gamma}\right)\right]} \quad (1.3)$$

i mogu se dobiti ukoliko su poznati koeficijent jonizacije gasa α i γ Konstante A i B su karakteristige gasa koji se ispituje. Minimalna vrednost napona proboja i odgovarajuća vrednost proizvoda pd može se naći kada se diferencira izraz (1.3) i izjednači sa nulom.



Slika 1.1: Pašenove krive (Petrović et al., 2014) – zavisnost probojnog napona od proizvoda pritiska gasa i međuelektrodnog rastojanja za dvoatomske gasove (N_2 , H_2 , O_2), vodenu paru i retke gasove (He, Ar).

Električni proboj u gasu na atmosferskom pritisku predmet je proučavanja kako u fundamentalnim istraživanjima tako i u različitim oblastima primene. Fizički fenomeni koji se odvijaju u ranoj fazi proboja na atmosferskom pritisku imaju dosta sličnosti sa onima u inicijalnoj fazi pražnjenja na niskom pritisku. Počinju kada jedan inicijalni elektron pod uticajem električnog polja stvara rastuću lavinu elektrona.

Pašenove krive u vazduhu na atmosferskom pritisku posebno su proučavane u oblasti visokonaponskog inženjerstva, zbog izolacionih osobina vazduha (Billen et al., 2020; Chachereau & Franck, 2017). Pored toga i druge osobine vazduha utiču na probojni napon. Pokazano je da vlažnost vazduha smanjuje probojni napon koji dostiže minimum na vrednosti oko 1%, a zatim ponovo raste (Becker et al., 2004; Lowke, 1992), kao i da je izražena frekventna zavisnost probojnog napona sa minimumom na oko 1 MHz (Kunhardt, 2000).

STRIMERSKI MEHANIZAM PROBOJA, STRIMERSKO PRAŽNENJE

Strimeri su jedan od osnovnih vidova električnog pražnjenja na atmosferskom pritisku. Spadaju u grupu hladnih atmosferskih pražnjenja koja se često generišu plazma mlazovima. Teorija strimerskog proboja koju su predložili Loeb (1954), Raether (1964) i Meek & Craggs (1978), objašnjava fenomen pražnjenja na visokom pritisku (kao što je atmosferski pritisak) i uzima u obzir pojave koje Townsend - ova teorija ne razmatra:

- vremensko kašnjenje električnog proboja i
- efekat prostornog naelektrisanja

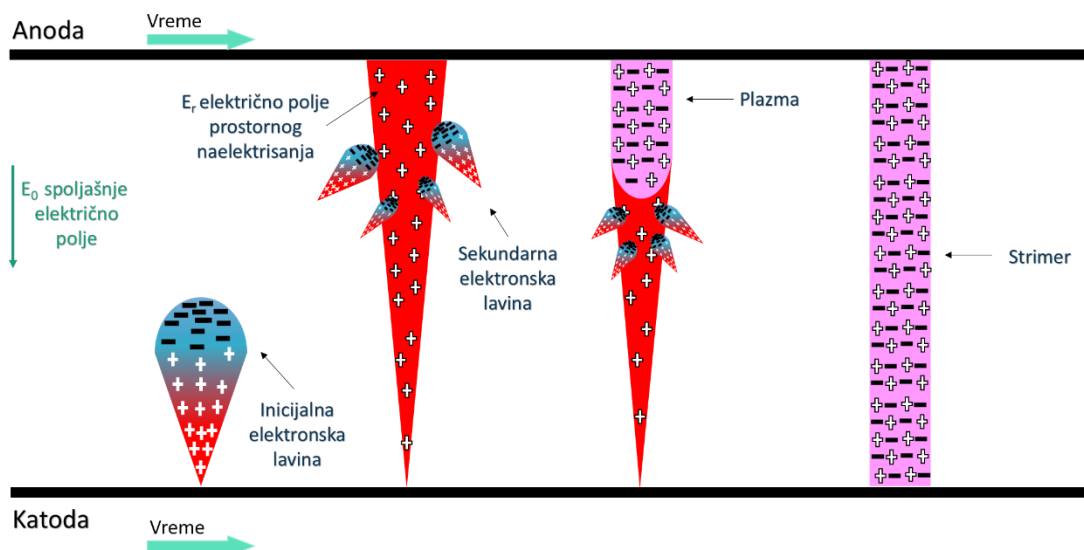
Strimeri su prisutni i kod drugih vrsta plazma izvora kao i u prirodi, gde prethode ostalim vidovima pražnjenja kao što su varnica i munja, ukoliko se ne ograniči struja pražnjenja (Nijdam et al., 2020).

Strimer je slabo do umereno jonizovan uzani kanal koji nastaje na atmosferskom pritisku u gasu koji je izložen dejstvu jakog električnog polja. Nakon formiranja se širi ka elektrodama, u jednom ili oba smera istovremeno. U zavisnosti od uslova u sistemu, električnog polja i sredina u kojoj pražnjenje nastaje, formiraju se složene razgranate strukture u vidu radijalnih filamenata. (Bruggeman et al., 2017; Foster, 2017; Nijdam et al., 2020; Raizer, 1991a). Energija brzo-napredujućeg strimera se uglavnom troši na ekscitaciju radnog gasa (Reuter et al., 2018; Sobota et al., 2014). U slučaju plazma mlazova ovo je demonstrirano kroz prostiranje pulsnih strimera na atmosferskom pritisku (engleski Pulsed Atmospheric pressure Plasma Streamer- PAPS), takozvanih „plazma metaka“ (Maletić et al., 2017; Puač et al., 2012; Robert et al., 2012; Winter et al., 2015).

Prema mestu nastajanja strimeri se dele na pozitivne i negativne. Pozitivni strimeri (anodni) se razvijaju od anode ka katodi (eng. cathode-directed), a negativni (katodni) od katode ka anodi (eng. anode-directed).

Mehanizam razvoja pozitivnog strimera (Leob i Meek)

U sistemu sa dve ravne paralelne elektrode između kojih je gas na atmosferskom pritisku, primenjeno je spoljašnje električno polje E_0 (videti sliku 1.2). Kada je napon primenjen na međuelektrodnu oblast dovoljno visok, tada elektroni napuštaju katodu, formirano električno polje ih ubrzava i dolazi do sudara sa molekulima gasa koji se pri tome ekscituju i jonizuju. Stvorena primarna lavina nije homogena u prostoru zbog smanjenog slobodnog puta čestica na atmosferskom pritisku. To se može predstaviti kao elektronski oblak između elektroda, iza koga ostaje prostorno naelektrisanje pozitivnih jona. Pošto elektronska lavina rezultira tako velikom promenom prostornog naelektrisanja zahvaljujući razlici u pokretljivosti elektrona i jona, lokalno električno polje unutar elektronskog oblaka je veoma izobličeno.



Slika 1.2: Mehanizam nastajanja strimerskog pražnjenja.

U probojnom električnom polju, elektroni mogu dostići brzinu od 2×10^7 cm/s, dok je brzina kretanja pozitivnih jona između elektroda oko 2×10^5 cm/s, što znači da su pozitivni joni stacionarni u poređenju sa elektronima (Raizer, 1991). Pobuđeni molekuli iz lavine emituju fotone i dolazi do efekta fotojonizacije u gasu, pri čemu elektroni nastali ovim putem, iniciraju sekundarne lavine. One privučene pozitivnim jonima iz primarne lavine prave kvazineutralnu plazmu, formirajući pozitivan strimer kada front jonizacionog talasa inicijalne lavine elektrona stigne na anodu. Lokalno električno polje je veoma povećano na glavi strimera usled formiranja prostornog naelektrisanja. Strimersko pražnjenje se prostire u vidu nelinearnih jonizacionih talasa koji se brzo kreću i čiji se frontovi šire, što dovodi do samoproširujućeg pražnjenja.

Mehanizam nastajanja negativnog strimera

Situacija kada primarna lavina mora da pređe čitavu međuelektrodnu oblast da bi došlo do formiranja strimera nastaje kada je primenjeni napon jednak probojnom naponu. U slučaju kada je primenjeni napon veći od probojnog napona, jonizacioni stepen na frontu elektronske lavine je dovoljan da bi nastao strimer. Nakon formiranja, strimer se samostalno razvija ka anodi. Usled zračenja pobuđenih molekula, dolazi do fotojonizacije i stvaranja sekundarnih lavina. Drift elektrona je u ovom slučaju je istog smera kao smer kretanja glave strimera. Elektroni iz glave strimera dolaze u oblast pozitivnog naelektrisanja koji ostaje iza sekundarnih lavina, što dovodi do formiranja plazme. Zbog toga je brzina širenja strimera u ovom slučaju mnogo veća od brzine širenja elektronske lavine (Raizer, 1991).

Meek-ov Kriterijum za stvaranje strimera

Prema Meek-ovoj teoriji razvoja strimera, glavni uzroci održavanja ovog tipa samostalnog pražnjenja su jonizacija elektronskim udarom i fotojonizacija u međuelektrodnom prostoru. Teorija ističe uticaj prostornog naelektrisanja na izobličenje električnog polja (Raether, 1964; Loeb, 1954; Meek & Craggs, 1978). Formiranje strimera direktno zavisi od naelektrisanja u frontu elektronske lavine. Kada se prostorno naelektrisanje poveća i izobličenje električnog polja se u određenoj meri pojača, u prostoru će se desiti dovoljna fotojonizacija koja će dovesti do formiranja strimera. Količina prostornog naelektrisanja i prostorne fotojonizacije su zavisni od gustine molekula gasa, odnosno pritiska gasa.

Meek-ov kriterijum za prelaz elektronske lavine u strimer je da se intenzitet radijalnog električnog polja prostornog naelektrisanja E_r izjednači sa primenjenim poljem E_0 :

$$E_r = KE_0, K \approx 1 \quad (1.4)$$

Kriterijum $E_r = E_0$ za formiranje strimera nakon što elektronska lavina pređe celo rastojanje između elektroda, može se iskoristiti za računanje minimalnog napona proboja i za vazduh on glasi:

$$\alpha d + \ln \frac{\alpha}{P} = 14,5 + \ln \frac{E}{P} + \frac{1}{2} \ln \frac{d}{P} \quad (1.5)$$

gde je:

- d – rastojanje između elektroda,
- P – pritisak gasa u mmHg,

NERAVNOTEŽNA PRAŽNENJA U KONTAKTU SA METOM

Kada neravnotežno pražnjenje na atmosferskom pritisku dolazi u kontakt sa okolnim vazduhom, može dovesti do stvaranja reaktivnih vrsta kiseonika i azota, emitovanja ultraljubičastog zračenja i u nekim slučajevima do razvijanja udarnih talasa, pri čemu je moguće ostvariti kontakt između aktivne zapremine formirane plazme i uzorka. Ovo između ostalog čini ove plazme pogodnim za kontakt sa tečnostima, odnosno tretmane tečnosti i prečišćavanje vode. Ovaj pravac istraživanja u oblasti fizike neravnotežnih pražnjenja vezan za osobine i primene neravnotežnih plazmi u tretmanima tečnih uzoraka postao je vrlo aktuelan u poslednjoj deceniji (Barjasteh et al., 2021; P J Bruggeman et al., 2016; P Lukes et al., 2014).

Jedna vrsta izvora neravnotežne plazme su plazma mlazevi koji rade na atmosferskom pritisku. Koncentracije elektrona u neravnotežnim plazma mlazevima su tipično ispod 10^{19} m^{-3} (Z. Machala et al., 2009). Plazma mlazevi na atmosferskom pritisku imaju dugu istoriju od preko pedeset godina, a istraživanja vezana za ove plazma izvore su intenzivirana u poslednjih dvadeset godina. Tokom ovog perioda, razvijan je njihov dizajn i mehanizam generacije plazme, a jedan od glavnih pokretača istraživanja bilo je njihovo prilagođavanje za primenu u različitim oblastima (Winter et al., 2015) kao što su biomedicina, tretmani vode i poljoprivreda (Foster, 2017; Puač et al., 2018; Weltmann et al., 2010).

Postoji mnogo različitih klasifikacija plazma mlazeva na atmosferskom pritisku. One su najčešće zasnovane na:

- geometriji pražnjenja, raspodeli elektroda ili konfiguraciji polja,
- vrsti generisane plazme (tinjavo pražnjenje, korona, strimer, luk, varnica itd.),
- frekvenciji pobude (AC, DC, RF, MW) ili načinu pobude (kontinualni signal, impulsna pobuda),
- tipu radnog gasa ili smeši gasova koji se puštaju (produvavaju) kroz pražnjenje.

Plazma mlazevi na atmosferskom pritisku se konstruišu u različitim geometrijama i konfiguraciji elektroda. Konstruišu se kao dielektrična barijerna pražnjenja u dielektričnoj cevčici sa spoljašnjim prstenastim elektrodama i uzemljenom elektrodom. Takođe se prave i u konfiguraciji sa centralnom elektrodom, koja može biti i zašiljena na vrhu ili šuplja, sa ili bez dielektrične cevi oko nje. U tom slučaju druga elektroda može biti uzorak koji se tretira, koji je dielektrik ili je od provodnog materijala. Glavna razlika između ovih plazma mlazeva je orijentacija električnog polja u odnosu na pravac protoka gasa. Ovo između ostalog utiče na to koliko će se plazma prostirati izvan cevi plazma mlaza kao i na generisanje reaktivnih vrsta. U zavisnosti od geometrije elektroda, frekvencije pobude, napajanja i radnog gasa razlikovaće se tip generisane plazme i mod pražnjenja, a kod plazma mlazeva najčešće su realizovana strimerska pražnjenja i difuzno (tinjavo) pražnjenje na atmosferskom pritisku.

Uticaj konfiguracije plazma mlazma na osobine pražnjeja prikazan je u mnogobrojnim istraživanjima. Pokazano je da efikasnost procesa prenosa snage iz napajanja u sistem plazma mlaza određuje mod pražnjenja (P. Lu et al., 2017; Sobota et al., 2014; Walsh et al., 2010). Na primer, prikazano je poređenje dva režima pražnjenja stvorena primenom različitih izvora pobude (impulsnog izvora direktne struje i naizmeničnog izvora sinusne pobude) kod plazma mlaza sa jednom elektrodom. Pokazano je da korišćeni izvor pobude određuje struju pražnjenja, dužinu plazma mlaza i temperaturu plazme (Xiong et al., 2010). Dodavanje uzemljene elektrode uzrokuje gubitak snage, ali istovremeno sprečava formiranje pražnjeja unutar uređaja (Sobota et al., 2014).

Dodatna kompleksnost sistema nastaje kada se u sistem plazma mlaza uvede meta koja je u kontaktu sa plazmom, kako bi se plazma mlaz koristio u tretmanima različitih površina. Električne karakteristike plazme i njena reaktivnost utiču na metu, ali istovremeno meta utiče na dinamičke osobine pražnjeja. Mete koje interaguju sa plazma mlazevima mogu se okarakterisati prema njihovim električnim osobinama – električnoj provodljivosti, dielektričnoj propustljivosti i tome da li je njihov električni potencijal plivajući ili pod spoljnom kontrolom napona. Drugi važan parametar je debljina mete, koja je u većini slučajeva reda veličine 1 mm (Viegas et al., 2022).

Pored meta koje su u čvrstom stanju, i tečnosti mogu biti izložene delovanju plazmi na atmosferskom pritisku. Izlaganje vodenih uzoraka pražnjenju na atmosferskom pritisku dovodi do promena u osobinama tečnosti, u nekim slučajevima do smanjenja pH vrednosti, promene električne provodljivosti i redoks potencijala i stvaranja reaktivnih vrsta kiseonika i azota (P. Bruggeman & Brandenburg, 2013; Z. Machala et al., 2019). U zavisnosti od konfiguracije plazma mlaza, tipa pražnjeja i energije oslobođene u pražnjenju, različite reakcije će se odvijati u gasnoj fazi (plazmi) i u tečnosti (Ng et al., 2021a). Kako bi se bolje razumeo složen odnos između karakteristika izvora plazme, osobina pražnjeja i karakteristika tretirane tečnosti, potrebno je izvršiti detaljnu dijagnostiku plazma mlaza.

1.2 KARAKTERIZACIJA GASNOG PRAŽNENJA NA ATMOSFERSKOM PRITISKU

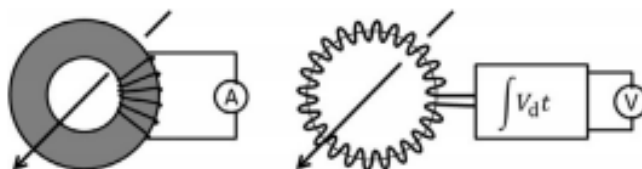
1.2.1 VREMENSKI PROMENLJIVI SIGNALI STRUJE I NAPONA, MERENJE SNAGE

Nakon što multiplikacioni procesi u gasu dovedu do prelaska nesamostalnog električnog pražnjenja u samostalno, mogu se uspostaviti različiti oblici pražnjenja. Kada je električno polje između elektroda homogeno (slučaj planparalelnih elektroda), može nastati tinjavo ili lučno pražnjenje. U sistemima kod kojih je električno polje izrazito nehomogeno (slučaj gde je jedna elektroda u obliku šiljka, a druga je ravna) može se javiti korona, strimer, varnica ili lučno pražnjenje. U zavisnosti od same eksperimentalne postavke i geometrije elektroda mogu se koristiti različiti napajajući. Izvori plazme na atmosferskom pritisku napajaju se korišćenjem visokonaponskog izvora kontinualnog signala visoke frekvencije ili impulsnog signala u opsegu frekvencija od DC do gigaherca. Primenjeni naponi su reda veličine desetina kilovolta, a struje reda veličine miliampera.

Svaki od gore pomenutih tipova pražnjenja karakteriše različita kriva zavisnosti struje pražnjenja od primenjenog napona, tzv. strujno-naponska karakteristika – $I-V$. Za dobijanje $I-V$ karakteristika potrebno je odrediti vrednosti napona i struje pražnjenja u širokom opsegu radnih parametara za šta se koriste električne sonde.

Dijagnostika brzopromenljivih električnih signala zahteva adekvatnu tehniku merenja. Za merenje vremenski-promenljivih signala čije su frekvencije u opsegu od par stotina kiloherca i dalje se mogu koristiti visokonaponske i strujne sonde.

Vremenski promenljivi naponski signali se snimaju visokonaponskim sondama koja je povezana za osciloskop na kome se beleži vremenska varijacija napona. Vremenski promenljivi strujni signali se mogu dobiti merenjem napona na krajevima elementa sa poznatom impedansom. Za merenje impulsnih i naizmjeničnih struja, mogu se koristiti strujni transformatori ili Rogovski navoj, koji su prikazani na slici 1.3.



Slika 1.3: Metode merenja naizmjenične struje: strujni transformator (levo) i Rogovski navoj (desno) (Ishikawa, 2016).

Strujna sonda koja je korišćena u okviru ove disertacije koristi hibridnu tehnologiju koja uključuje senzor zasnovan na Holovom efektu (eng. Hall effect) koji meri jednosmernu struju i strujni transformator za merenje naizmjenične struje. Time je omogućeno nesmetano merenje struje, bez ubacivanja električnog priključka u kolo plazma mlaza.

METODE MERENJA SNAGE

Parametar koji značajno utiče na interakcije koje će se odvijati u gasoj fazi, ali i samom uzorku koji se tretira, kao i na proizvodnju reaktivnih vrsti jeste snaga koja se oslobodi u pražnjenju. Pored toga, u primenama neravnotežnih plazmi u tretmanima različitih uzoraka utrošena energija (oslobođna snaga u jedinici vremena) je glavni pokazatelj efikasnosti tretmana. Zbog toga mnoge primene zahtevaju da oslobođena snaga bude strogo kontrolisana kako bi se ostvario željeni uticaj tretmana i ne bi došlo do uništavanja mete koja se tretira.

RMS vrednosti i V-I metod

Jedan od najčešće korišćenih metoda za indirektno merenje snage oslobođene u električnom kolu, zasnovan je na snimanju vremenski promenljivih signala napona i struje, $v(t)$ i $i(t)$. Za predstavljanje vrednosti električnih parametara, umesto trenutne snage, uglavnom se koriste koreni kvadrata srednje vrednosti (eng. root mean square - RMS), koji se računaju na sledeći način:

$$V_{rms} = \sqrt{\frac{1}{nT} \int_0^{nT} v^2(t) dt} \quad (1.6)$$

$$I_{rms} = \sqrt{\frac{1}{nT} \int_0^{nT} i^2(t) dt} \quad (1.7)$$

gde je:

- T period oscilovanja signala,
- $\frac{1}{nT} \int_0^{nT} v^2(t) dt$ je srednja vrednost kvadrata napona za n perioda. Dobija se računanjem površine ispod grafika zavisnosti kvadrata napona od vremena, u intervalu od n perioda oscilovanja signala. Analogno važi i za struju $i(t)$.

U V-I metodu, prvo se računaju trenutne snage kao proizvod $v(t)$ i $i(t)$, a zatim se srednje snage dobijaju korišćenjem sledeće formule:

$$P_{mean} = \frac{1}{nT} \int_0^{nT} v(t) \cdot i(t) dt \quad (1.8)$$

Q-V metod

Drugi metod koji se koristi za električnu karakterizaciju i merenje snage zasnovan je na grafiku zavisnosti količine naelektrisanja $q(t)$ od primenjenog visokog napona $v(t)$ odnosno Lissajous-ovim figurama. Za ovaj tip merenja potrebno je u električno kolo ubaciti kondenzator serijski sa plazma mlazom i uzemljenom granom kola, tako da ista količina naelektrisanja koje je formirano u pražnjenju, protiče i kroz uzemljenu granu kola i kondenzator. Merenjem napona na kondenzatoru, poznavajući električni kapacitet uz pretpostavku da je kondenzator idealan (nema parazitsku otpornost), može se izračunati protok naelektrisanja kroz kondenzator. Crtanjem grafika zavisnosti količine naelektrisanja od primenjenog visokog napona, za jedan period signala, dobija se zatvorena kriva linija – Lissajous-ova figura. Površina koja je uokvirena figurom jednaka je energiji koja se oslobodi za jedan period primenjenog naponskog signala (Hoľub, 2012; Lu et al., 2019; Weltmann et al., 2010):

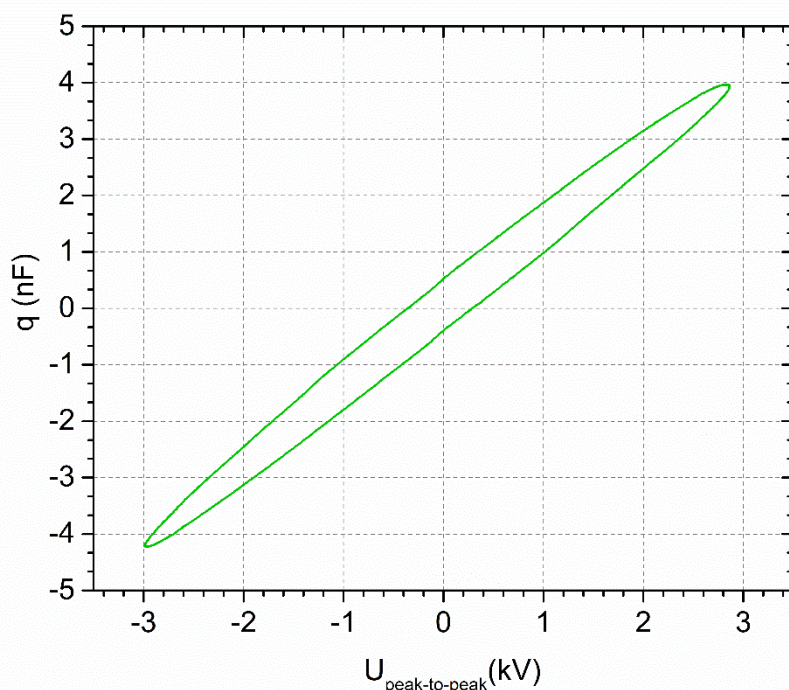
$$E = C \oint v(t) dv_G = \oint v(t) \frac{dQ}{dt} dt = \frac{P_{mean}}{f} \quad (1.9)$$

gde je:

- C kapacitet kondenzatora,
- $v_G(t)$ napon na krajevima kondenzatora,
- $v(t)$ primenjeni visokonaponski signal,
- $f = 1/T$ odgovarajuća frekvencija i
- P_{mean} srednja snaga oslobođena tokom jednog perioda primenjenog naponskog signala.

Lissajous-ova figura se može dobiti direktno na osciloskopu korišćenjem moda XY prikaza (XY display mode), koji omogućava prikaz jedne fizičke veličine (Y signal) koja se meri na jednom kanalu osciloskopa u funkciji druge fizičke veličine (X signal) koja se istovremeno meri na drugom kanalu. U slučaju merenja snage korišćenjem Q-V metoda, potrebno je da visoki napon bude na x osi, a napon na krajevima mernog kondenzatora na y osi. Grafik zavisnosti naelektrisanja koje prođe kroz plazmu i merni kondenzator prikazan je na Slici 1.4

Da bi se osiguralo da je uticaj kondenzatora na ceo sistem minimalan, kapacitivnost kondenzatora se bira tako da bude velika u odnosu na ekvivalentnu kapacitivnost plazma mlaza, međuelektrodnog prostora koji je ispunjen gasom i mete koja se tretira. Razlika treba da bude barem jedan red veličine. Drugo važno svojstvo jeste vrsta odabranog kondenzatora. Poželjno je izabrati keramički kondenzator koji ima male parazitne gubitke i tačnost u merenju naelektrisanja (Peeters & Butterworth, 2019). Dodatna prednost je što keramički kondenzatori nisu polarizovani i mogu se bezbedno spojiti u kolo naizmjenične struje.



Slika 1.4: Grafik zavisnosti količine naelektrisanja koje prođe kroz merni kondenzator - q od primenjenog visokog napona U .

1.2.2 OPTIČKA EMISIONA SPEKTROSKOPIJA I SNIMANJE KAMEROM

Optička emisiona spektroskopija je neinvazivna pasivna dijagnostička metoda koja se često koristi zbog jednostavne tehnike merenja i zasnovana je na detekciji fotona koje emituju ekscitovani atomi i molekuli pri elektronskom prelazu u niže vezano stanje. Dobijeni emisioni spektar osim informacije koje su vrste detektovane u plazmi, daje podatke i o opsegu talasnih dužina iz kog potiče zračenje, apsolutne i relativne intenzitete emitovanih linija, dok je širina spektralne linije povezana sa različitim mehanizmima širenja. Zbog toga je ovaj metod pogodan za dijagnostiku različitih fizičkih osobina plazme kao što su koncentracije i temperature čestica u gasu, proučavanje međusobnih interakcija između čestica, ili interakcija čestica i električnog polja plazme. Moguće je proučavanje i dinamičkih procesa u plazmi ukoliko se koriste spoljašnje jedinice za sinhronizaciju signala.

Procesi emisije i apsorpcije zračenja su prelazi između kvantnih stanja; odnosno ponašanje čestica je kontrolisano pravilima kvantne mehanike. Radijativni procesi koji se odnose na prelaze elektrona dele se na:

- prelaze između gornjih i donjih vezanih stanja (vezani prelazi),
- prelaze između vezanih i slobodnih stanja (slobodno-vezani prelazi) i
- slobodni elektroni dobijaju energiju koju gube pozitivno naelektrisane čestice koje emituju fotone (slobodni prelazi, koji se nazivaju zakočno zračenje - Bremsstrahlung).

Obično su za dijagnostiku neravnotežnih tipova pražnjenja najvažniji vezani prelazi. Svi elektroni u višim vezanim stanjima spontano gube energiju emisijom zračenja i dostižu ravnotežno stanje. Širina spektralne linije je obrnuto proporcionalna životnom veku zračenja. Spektralno širenje daje različite vrste informacija o emiterima svetlosti u plazmi. Spontani prelazak iz gornjeg vezanog stanja određen je najužom širinom spektra, koja se naziva prirodno širenje.

Čestice plazme koje emituju zračenje imaju termalnu komponentu kretanja, čija je brzina obično data Maksvelovom raspodelom. Usled termalnog kretanja dolazi do Doplerovog širenja linije, čija je širina na polovini maksimuma (eng. full width half maximum - FWHM) data analitičkim izrazom:

$$\Delta\lambda = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{m}} \quad (1.10)$$

koji predstavlja Voigt-ov profil. Iz širine linije se može izračunati temperatura T gasa molekulske mase M (Ding et al., 2022; Ishikawa, 2016; Thorne, 1988).

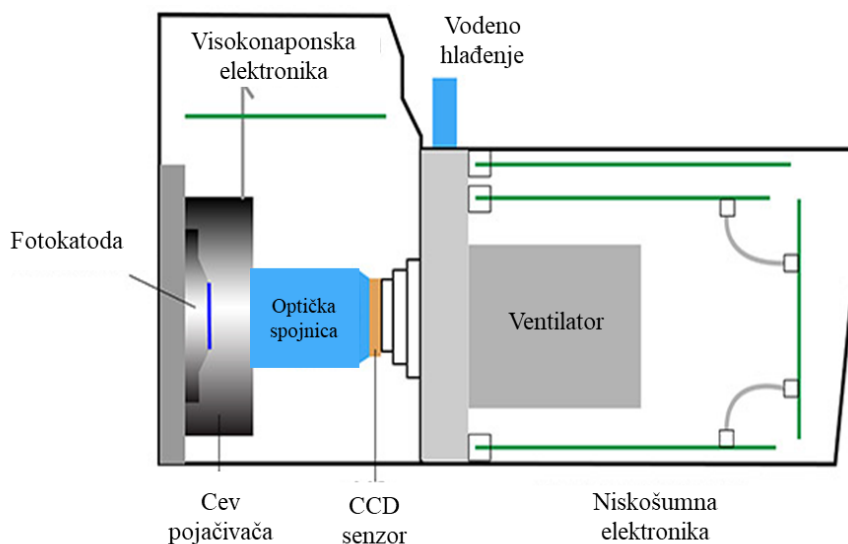
Kod plazmi koje se generišu u ambijentalnim uslovima u vazduhu, populacija unutrašnjih energetskih stanja odstupa od Bolcmanove raspodele. Ovo se odnosi na raspodele elektronskih i vibracionih nivoa, dok se za rotacione nivoe može uzeti da prate Bolcmanovu raspodelu. Njihova vremen života na atmosferskom pritisku su zbog sudarnih procesa značajno kraća od tipičnog vremena prelaska rotacione u translacionu energiju (brzi su procesi relaksacije ovih stanja). Stoga se temperatura gasa može aproksimirati temperaturom rotacionih stanja (Zhu et al., 2008) koja se određuju iz odnosa intenziteta rotacionih spektralnih linija. Mogu se koristiti prelazi O_2 , N_2 , N_2^+ , NO i OH , a najčešće se koriste spektri OH radikala, prelaz $A^2\Sigma-X^2\Pi$ 0,0, i N_2 drugi pozitivni sistem, prelazi ($C^3 \Pi_u - X^3 \Sigma_g$), kod kojih je pronađeno najbolje slaganje između eksperimentalnih podataka i simulacija (Becker et al., 2004).

Postoje dva osnovna ograničenja ovog metoda (Qing Xiong, 2019). Prvi je što zavisi od mehanizama nastajanja pobuđenih rotacionih stanja molekula. Ukoliko procesi prelaska rotacione u translacionu energiju nisu dovoljno brzi da termalizuju sve rotacione nivoe, dobijena temperatura gasa će biti veća od stvarne temperature zbog prenaseljenosti viših rotacionih stanja. Ovakav slučaj se javlja kod pražnjenja u kontaktu sa vodom kada se u metodi koriste prelazi sa OH ($A^2\Sigma^+$) ili u argonskom pražnjenju ako se koriste prelazi iz stanja N_2 ($C^3\Pi_u$).

1.2.3. PROSTORNI PROFILI EMISIJE ZRAČENJA IZ PLAZME

Jedna od najčešće korišćenih neinvazivnih optičkih metoda koja služi za proučavanje morfologije plazme i dinamičkih procesa, kao što su prostorno i vremenski razloženi razvoj pražnjenja, zasnovana je na korišćenju iCCD kamera. Karakteristike ovih detekcionih uređaja, osetljivost i ekspozicija, moraju da omoguće snimanje veoma slabih svetlosnih signala i snimanje brzih procesa u plazmi. Zbog toga oni osim sistema za detekciju sadrže i pojačavač signala i čip za skladištenje i integraciju signala na samom uređaju.

ICCD kamera (engl. – Intensified Charge Coupled Device) je optički detekcioni uređaj čiji su osnovni delovi - pojačavač signala i CCD senzor, prikazani na Slici 1.5. Pored toga, uređaj sadrži sistem za hlađenje (Peltijev hladnjak) radi smanjenja šuma i elektroniku za konverziju snimljenog signala u digitalni oblik.

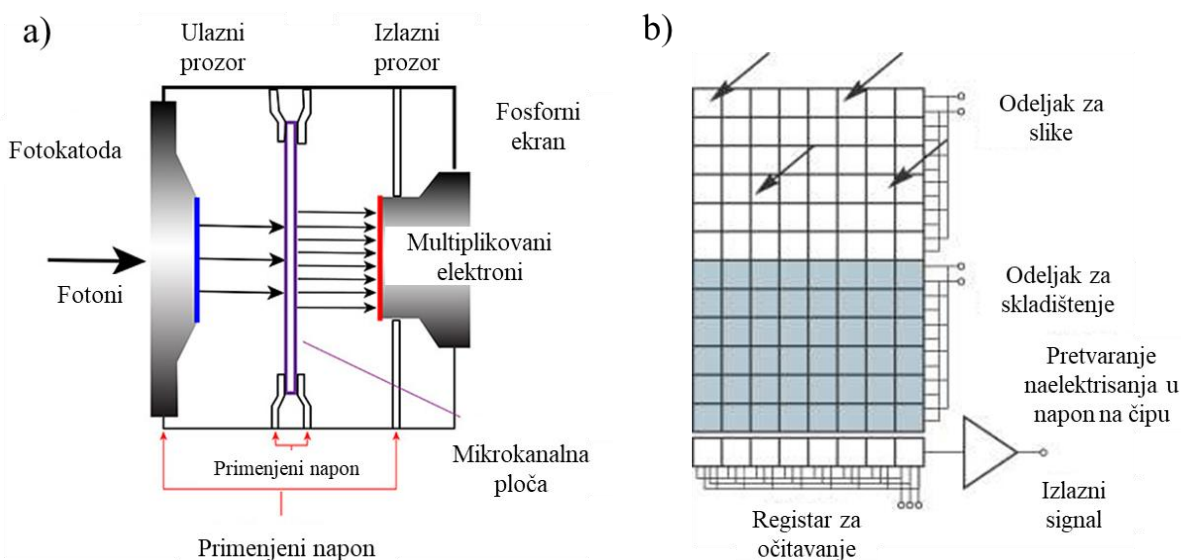


Slika 1.5: Shematski prikaz komponentata kamere, bočni presek kamere.

Pojačavač signala (Slika 1.5) ima dvostruku ulogu u sistemu. Njegova osnovna funkcija je da ulazni signal fotona koji padaju na fotokatodu pretvori u elektrone i primenom električnog polja ih usmeri ka mikrokanalnoj ploči u kojoj dolazi do njihove multiplikacije. Nakon procesa multiplikacije, elektroni se električnim poljem usmeravaju do fosfnog ekrana, gde se elektronski signal ponovo pretvara u fotone. Druga uloga pojačavača je obezbeđivanje vrlo kratkih ekspozicija, pri čemu se primenjenim naponom kontroliše otvaranje i zatvaranje prolaza elektrona ka mikrokanalnoj ploči.

Fotoni nastali na fosfornoj ploči zatim dovode na CCD senzor, koji se sastoji od matrice fotoosetljivih dioda. Svaka ćelija matrice predstavlja jedan piksel. U diodama nastaju fotoelektroni čiji je signal srazmeran intenzitetu upadne svetlosti za dati piksel. Ispod redova osvetljenih piksela (Slika 1.6) nalaze se redovi zaklonjenih ćelija u koje se signal skladišti. Signal potom prolazi kroz pojačavač i analogno-digitalni pretvarač, a na izlazu se dobija digitalni broj.

Optička metoda slikanja plazma mlaza u kontaktu sa dielektričnom ili tečnom metom do sada je korišćena za snimanje formiranja pražnjenja i stvaranje reaktivnih vrsta u gasnoj fazi u različitim elektrodnom konfiguracijama. Kod plazma mlaza u konfiguraciji sa centralnom napajanom elektrodom i dielektričnom ravnom elektrodom, proučavan je uticaj polariteta primenjenog električnog polja na formiranje pražnjeja u kontaktu sa staklenom metom (Guaitella & Sobota, 2015) i ispitivan je uticaj vrste dielektrične elektrode (staklo ili voda) na temperaturu gasa (Hofmann et al., 2014). Dielektrična meta korišćena je i kod snimanja jonizacionih talasa proizvedenih DBD plazma mlazom sa koaksijalnim prstenastim elektrodama (Cosimi et al., 2022), gde je ispitivan uticaj tipa dielektrične mete (staklo ili voda) na prostorno-vremensku raspodelu reaktivnih vrsta (He^* , O^* , OH^* , N_2^*) (Gerling et al., 2015).



Slika 1.6: a) Pojačavač signala u iCCD kameri i b) CCD senzor.

U slučaju konfiguracije sa tečnom metom, izučavan je uticaj provodnosti mete, protoka radnog gasa i jačine primenjenog električnog polja na interakciju plazme i tečnosti (Kovačević et al., 2018), uticaj polariteta električnog polja na formiranje OH radikala i drugih reaktivnih vrsta (O , N_2 , N_2^+) (Ng et al., 2021b), kao i uticaj potencijala tečne mete (plivajući potencijal, sa spoljnom kontrolom napona ili uzemljena) na dinamiku pražnjenja (Slikboer & Walsh, 2021). Osim za snimanje pražnjenja u gasnoj fazi, ova metoda je korišćena i u slučaju korona pražnjenja u vodi gde je praćeno stvaranje H_α linije i formiranje mehurića u vodi (Grosse et al., 2021; Pongrač et al., 2018).

1.2.4 VREMENSKA EVOLUCIJA STRIMERA U KONTAKTU SA TEČNOŠĆU

Brze kamere (eng. High-Speed cameras, Fast framing cameras) su u mogućnosti da snimaju video zapise veoma velikom brzinom, tj. sa velikim brojem kadrova (eng. frame) u jednoj sekundi usled čega se dobijaju izuzetno detaljni snimci događaja koji se dešavaju u vremenskom okviru od reda veličine μs do nekoliko ns. Dizajnirane su tako da snimaju niz uzastopnih slika posmatranog događaja koristeći pri tome napredne senzore sa velikom brzinom očitavanja i brzom obradom podataka. Ovakve kamere u osnovi rade isto što i iCCD kamere, ali umesto jednog pojačavača i jednog CCD senzora sadrže veći broj ovih elemenata, tako da su u mogućnosti da obrađuju i skladište više slika istovremeno.

Kada ulazni snop svetlosti prođe kroz sočivo kamere, prolazi kroz optički razdelnik snopa (eng. beam splitter) i deli se na onoliko delova koliko ima CCD senzora u kameri. Na taj način na svaki senzor dolazi ista količina početnog svetlosnog snopa i na svaki senzor se učitava ista slika. Pošto na svaki CCD senzor dolazi samo deo ulaznog snopa, a sa druge strane, da bi se snimili brzi događaji ekspozicija mora da bude veoma kratka - reda veličine nekoliko nanosekundi, ispred svakog CCD senzora postoji po jedan pojačavač. Da se ne bi snimalo više identičnih slika istovremeno (ista slika na svakom CCD senzoru), pojedinačni pojačavači u datom trenutku mogu biti uključeni ili isključeni. Osim toga, može se podesiti vremenski pomak između uključivanja/isključivanja jednog pojačavača u odnosu na drugi (to jest vreme između snimanja dva uzastopna kadra) sa tačnošću reda veličine 1 ps. Takođe, kamera može prilagođavati osveljenost za svaki pojedinačni kadar.

Ograničenje kod ovih kamera je u tome što CCD senzori mogu da snimaju samo jednu ili dve slike istovremeno (u zavisnosti od tipa senzora), a nakon toga moraju da ih prenesu u memoriju. Vreme prenosa traje nekoliko mikrosekundi.

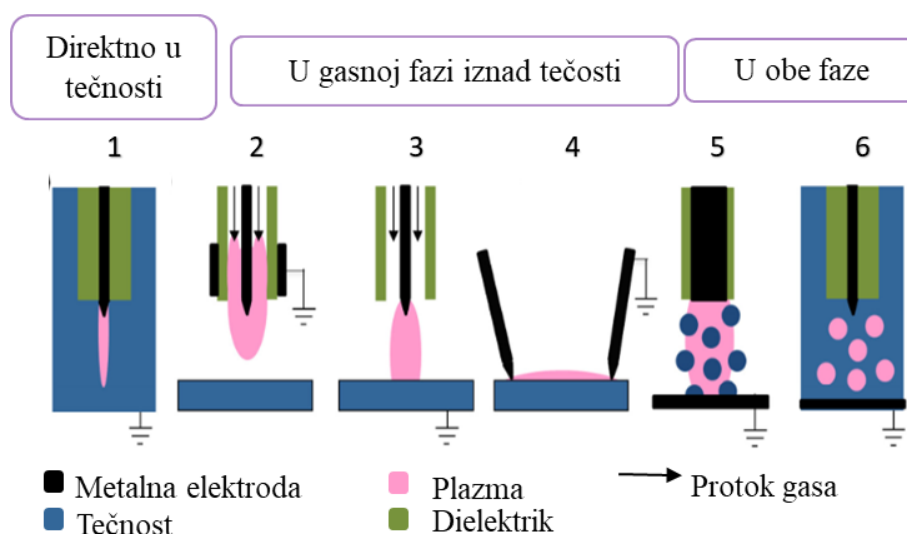
Metoda snimanja formiranja neravnotežnih pražnjenja brzim kamerama, u poslednjih dvadeset godina uglavnom je korišćena za snimanje plazma mlazeva u slobodnom režimu u vazduhu, kada nisu u kontaktu sa metom. U sistemima u kojima plazma interaguje sa vodom proučavana su uglavnom pražnjenja direktno u vodi ili u mehurićima u vodi (Asimakoulas et al., 2020; Kozakova et al., 2017; P. Xiao & Staack, 2014). Mali je broj istraživanja koja proučavaju pražnjenje u gasnoj fazi iznad vode u samom vazduhu (Marinova et al., 2023) ili u aerosolima (Janda et al., 2021).

1.3 PRIMENE PRAŽNENJA U TRETMANIMA TEČNIH UZORAKA

1.3.1 REGIJE INTERAKCIJE PLAZME I TEČNOSTI

Dovođenje plazme u kontakt sa tečnošću može se ostvariti kroz različite geometrije reaktora zasnovanih na različitim principima rada i vrstama pražnjenja koja se formiraju (videti Sliku 1.10). Na osnovu međusobnog odnosa između faza (gasa, plazme i tečnosti) električna pražnjenja u kontaktu sa tečnostima se mogu podeliti u tri glavne grupe (P. Bruggeman & Leys, 2009):

- 1) električna pražnjenja u tečnosti,
- 2) električna pražnjenja uspostavljena u gasu iznad tečnosti - sa tečnošću kao elektrodom i
- 3) pražnjenja u obe faze:
 - a. u mehurićima u tečnosti
 - b. u aerosolima

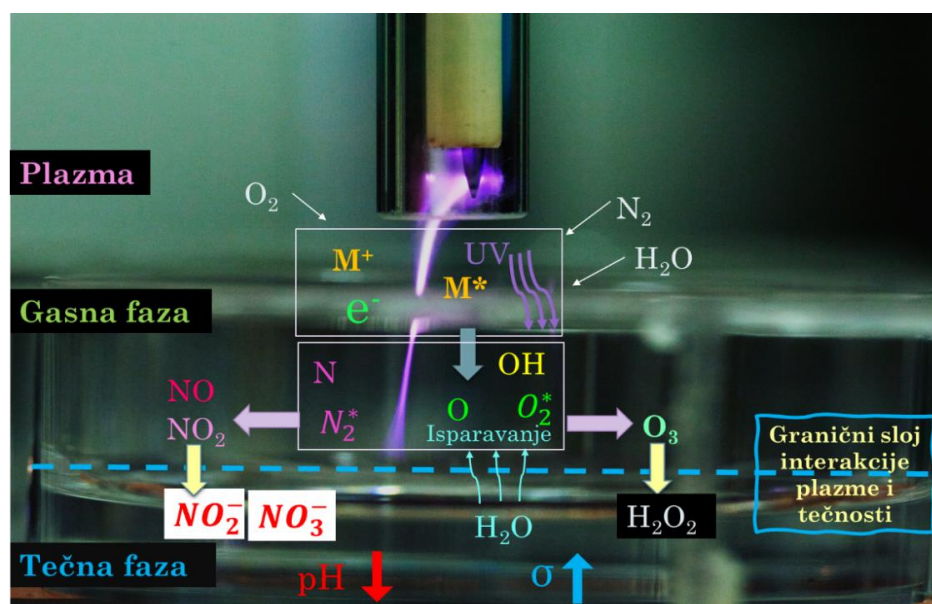


Slika 1.10: Električna pražnjenja u sistemima gde plazma interaguje sa tečnošću (prema (P J Bruggeman et al., 2016; X Lu et al., 2012): 1- pražnjenje direktno u tečnosti, pražnjenje u gasnoj fazi 2- iznad tečnosti i 3- u kontaktu sa tečnošću, 4- pražnjenje u konfiguraciji dve šiljaste elektrode, na površini tečnosti, 5- pražnjenje u aerosolima u gasnoj fazi i 6- pražnjenje u mehurićima u tečnosti.

Prednost geometrije gde se pražnjenje inicira u gasnoj fazi iznad tečnosti je u nižem naponu potrebnom za ostvarivanje proboja u poređenju sa pražnjenjem koje se formira direktno u tečnosti. Osobine ovih pražnjenja mogu biti različite u zavisnosti od geometrije elektrode. Jedna od češćih konfiguracija izvora koji se koriste za generisanje pražnjenja u gasu iznad tečnosti sastoji se od jednog ili više metalnih šiljaka na koje se dovodi signal visokog napona. Ovo je u tom slučaju napajana elektroda dok je pražnjenje obično uzemljeno preko tečnosti koja predstavlja uzemljenu (tečnu) elektrodu. Otpornost tečne elektrode je obično velika pa predstavlja jedan od mehanizama za ograničavanje struje pražnjenja i ima ulogu da stabilise pražnjenje. Struja pražnjenja se transportuje kroz tečnu elektrodu jonima koji imaju mnogo manju pokretljivost od elektrona u metalnim elektrodama. Pored toga voda i druge tečnosti imaju značajno manji sekundarni koeficijent emisije elektrona nego većina metala pa pražnjenje funkcioniše dominantno zahvaljujući zapremiskim procesima.

Na graničnom sloju između gasne i tečne faze dolazi do hemijskih reakcija u kojima učestvuju elektroni iz plazme (videti Sliku 1.11), pri čemu dolazi do formiranja reaktivnih hemijskih vrsta (npr. $\bullet\text{OH}$, O , N_2 , N_2^+ , NO) kao i difuzije vrsta proizvedenih u gasnoj fazi, u tečnu fazu (npr. O_2^- , O^- , O^+ , $\text{NO}_2\bullet$) (Bogaerts et al., 2010; Lukes et al., 2014; Norberg et al., 2014). Istraživanja su pokazala da plazma mlaz ima veliki potencijal u prenosu visoko reaktivnih vrsta iz gasne faze u tečnu fazu zahvaljujući protoku gasa u mlazu (P J Bruggeman et al., 2016; Du et al., 2019). Svaka od ovih vrsti može da pokrene druge hemijske reakcije na graničnom sloju između dve faze ili čak u površinskim slojevima tečnosti sa kojom je plazma u kontaktu, gde reaktivne vrste prežive dovoljno dugo i lako mogu biti apsorbovane.

Uzajamni uticaj između plazma mlaza i površine mete je veoma značajan jer parametri plazme zavise od udaljenosti i materijala mete. Primećeno je da udaljenost mete od vrha napajane elektrode utiče na oblik, dužinu i boju plazme kao i na električne parametre pražnjenja. Pored toga, pokazano je da se provodnost i način uzemljenja mete odražavaju na sastav gasne faze i na koncentraciju merenih reaktivnih vrsta u tečnim uzorcima (Kovačević et al., 2018; Sobota et al., 2019; Zaplotnik et al., 2015).



Slika 1.11: Plazma mlaz sa šiljastom elektrodom u kontaktu sa vodom - oblasti interakcije plazme i tečnosti. Legenda: M^+ i M^* - jon i metastabil čestica radnog gasa, e^- elektroni, UV – fotoni iz plazme, σ – električna provodljivost tečnosti, O_2 , N_2 i H_2O su u sastavu okolnog vazduha.

Druga grupa električnih pražnjenja je ona koja se generiše direktno u tečnostima. Za uspostavljanje ovog tipa pražnjenja potrebno je primeniti jako električno polje reda veličine 10^9 Vm^{-1} između elektroda koje su potopljene u tečnosti. Pražnjenje se generiše impulsnom pobudom i dolazi do formiranja strimera u tečnosti (P. Bruggeman & Leys, 2009; Peter J. Bruggeman et al., 2017). Veliki deo snage oslobođene u pražnjenju je u vidu ultraljubičastog zračenja koje je značajno u procesima koji dovode do razgradnje i uništavanja organskih zagađivača rastvorenih u vodi.

Stvaranjem mehurića u tečnosti omogućava se električni proboj na nižim primenjenim naponima u poređnju sa pražnjenjem direktno u tečnosti. Pored toga, prilagođavanjem sastva radnog gasa kontroliše se stvaranje različitih reaktivnih vrsti koje u ovom tipu pražnjenja mogu lakše da difunduju iz gasne u tečnu fazu (Cao et al., 2018).

1.3.2 HEMIJA STRIMERSKOG PRAŽNENJA U HE I AR U KONTAKTU SA TEČNOŠĆU - STVARANJE REAKTIVNIH VRSTA U GASU I TEČNOSTI

Sastav radnog gasa koji se koristi za uspostavljanje pražnjenja u gasu iznad vode je važan pri razmatranju u kojem se određuje koje će krajnje reaktivne vrste nastati u tretiranoj tečnosti. Prisustvo gasova koji sadrže kisonik i azot (vazduh, O₂, N₂) doprinosi stvaranju RONS. Ukoliko u okolnoj atmosferi postoji vodena para, ona će takođe uticati na sastav i dinamiku plazme, a time na stvaranje reaktivnih vrsta. Stvaranju vodene pare doprinosi i to što je plazma u kontaktu sa tečnom metom.

U reakciji gasne plazme i tečnosti reaktivne vrste uglavnom nastaju ekscitacijom elektronskim udarom ili disocijacijom molekula vazduha i molekula vode. Prvi korak u istraživanju interakcija u gasnoj fazi jeste identifikacija vrsta koje nastaju u plazmi, u mešavini radnog gasa i okolnog vazduha, iznad i u kontaktu sa tečnom fazom. Među brojnim azotnim i kiseoničnim vrstama koje se formiraju u ovoj zoni, dva za primene izuzetno važna radikala su - hidroksil OH i azot monoksid NO.

U gasnoj fazi OH radikal nastaje disocijacijom molekula vode u reakciji sa slobodnim elektronima ili metastabilom Ar^{*}, He^{*}, N₂^{*} (u jednačini 1.12 označeni sa M^{*}) (Nikiforov et al., 2011):



Naelektrisane čestice iz plazme mogu dovesti do jonizacije molekula vode,



koji u reakciji sa drugim molekulom vode stvara OH i hidronijum jona H₃O⁺:



Kada se u gasnoj smeši koristi kiseonik (ili vazduh koji ga sadrži), disocijacijom molekula kiseonika elektronskim udarom nastaje atom kiseonika koji kroz reakciju sa molekulom vode (Petr Lukes & Locke, 2005), takođe doprinosi stvaranju OH radikala:



Prisustvo azotnih jedinjenja u oblasti interakcije plazme i tečnosti pokreće kompleksne hemijske procese u kojima oni reaguju sa primarnim vrstama nastalim u gasnoj fazi. U međusobnoj reakciji između atoma i molekula azota i kiseonika i u reakciji sa OH radikalom, dolazi do nastanka drugog važnog radikala – azot-monoksida NO (Turner, 2016):



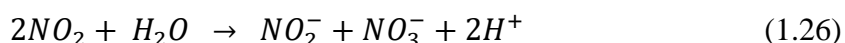
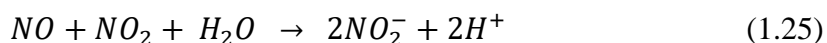
Stvorene sekundarne reaktivne vrse nastavljaju dalje učešće u reakcijama koje nisu ograničene na usku oblast interakcije plazme i tečnosti, već nastavljaju da se odvijaju u celokupnoj zapremini tečne faze i direktno zavisi od rastvorljivosti reaktivnih vrsta u vodi. Rastvorljivost gasovitih reaktivnih vrsta u tečnostima u uslovima ravnoteže data je konstantom Henrijevog zakona (Henry, 1803; Sander, 2015):

$$H = \frac{c_t}{p} \quad (1.23)$$

gde je:

- c_t – koncentracija gasa koji je rastvoren u tečnosti
- p – parcijalni pritisak tog gasa u gasnoj fazi iznad površine tečnosti.

Izlaganje vodenih uzoraka netermalnoj plazmi dovodi do izmena osobina vode, stvarajući pri određenim uslovima tretmana kiselu sredinu, menjajući provodljivost i redoks potencijal i stvarajući sekundarne reaktivne vrste kiseonika i azota u vodi. Kada gasovite vrste dospeju u tečnost, one nastavljaju da učestvuju u reakcijama sa vodom, ali i sa jedinjenjima rastvorenim u vodi. Reaktivne vrste azota nastale u gasnoj fazi dovode do zakišeljavanja tečne faze i smanjenja pH vrednosti kroz reakcije stvaranja nitrita, nitrata, njihovih jona i kiselina (Machala et al., 2013):



Azot-monoksid je jedinjenje čije je nastajanje u endotermnim reakcijama favorizovano u impulsnom korona pražnjenju i strimerskom pražnjenju. Njegovo prisustvo u gasnoj fazi objašnjava smanjenje pH vrednosti tečnosti kroz učestvovanje u reakcijama koje dovode do stvaranja azotne kiseline. Doprinosi oksidacionim efektima i degradaciji zagađivača kroz reakcije formiranja azotnih derivata aromatičnih jedinjenja (Brisset & Pawlat, 2016).

Kroz reakcije u kojima učestvuje azot-monoksid može nastati kratkoživeći radikal peroksinitrit $ONOO^-$:



jedinjenje koje se zbog svojih elektrohemijskih osobina smatra ključnim u rastvorima organskih jedinjenja. Pošto je jako oksidativno sredstvo može interagovati sa biološkim molekulima kada doovodi do inaktivacije bakterija.

Vodonik peroksid H_2O_2 se formira u oblasti interakcije plazme i tečnosti. Ovo se dešava kod manjih izvora plazme, gde se tretiraju manje zapremine tečnosti, a postoji velika nehomogenost plazme (takvi su sistemi u kojima se formira strimerski kanal) (Gorbanev et al., 2016; Locke, 2012). Može nastati u vodi rekombinacijom OH radikala:



To je stabilno jedinjenje koje slabo interaguje sa organskim zagađivačima u tečnosti u poređenju sa OH radikalom. Vodonik peroksid se može rastvoriti u vodi, gde predstavlja izvor nastajanja OH radikala koji dalje reguje sa organskim zagađivačima.

U brojnim primenama je iskorišćen potencijal niskotemperaturne plazme na atmosferskom pritisku za formiranje hemijski reaktivne sredine pri čemu se ne koriste dodatni hemijski reagensi. Dosadašnja istraživanja u ovoj oblasti su se fokusirala na dizajniranje izvora plazme od kojih se veliki broj pokazao uspešnim u primenama u oblastima medicine i biologije, kod tretmana termički osetljivih i nestabilnih materijala, žive materije i stvaranju specifičnih čestica i hemijski aktivnih vrsta (Graves et al., 2019; Magureanu et al., 2021; Puač et al., 2018). Svaki od ovih izvora se pokazao uspešnim u konkretnoj oblasti primene. Međutim, glavni nedostatak postojećih interdisciplinarnih istraživanja je nedovoljno poznavanje procesa i reakcija na osnovu kojih bi se napravili opšti zaključci o ključnim parametrima plazme koji su doveli do željenih rezultata tretmana. Cilj ovog dela disertacije bio je da se dođe do novih saznanja o procesima koji se odvijaju u gasnom pražnjenju na atmosferskom pritisku, o uticaju osobina plazme na reakcije nastalih reaktivnih vrsta sa tečnošću i o efektima plazme na karakteristike tretirane tečnosti.

1.3.3 TRETMANI ČISTE VODE I PRIMENA NA BIOLOŠKE SISTEME

Najnoviji pravac istraživanja u okviru ove oblasti je u polju tretmana vode plazmom pri čemu se zatim tretirana voda naknadno koristi za tretman biljnog materijala (Puač et al., 2018; Thirumdas et al., 2018). Zbog načina primene ovakvi tretmani se često nazivaju indirektnim tretmanima plazmom, jer su promenjene osobine i reaktivnost tretirane vode neposredna posledica izlaganja hladnoj plazmi (Bradu et al., 2020).

Plazmom aktivirana voda (eng. plasma activated water) - PAV se dobija izlaganjem destilovane/dejonizovane vode ili fiziološkog rastvora električnom pražnjenju u (vlažnom) vazduhu na atmosferskom pritisku u toku određenog vremenskog perioda. Tečnost ostaje aktivirana dug vremenski period (koji se meri mesecima (Tsoukou et al., 2020)) i nakon što se plazma isključi. Mnoga istraživanja zbog jednostavnosti koriste čistu (destilovanu/dejonizovanu vodu), kako bi se izbeglo da materije rastvorene u vodi budu oksidovane i da dođe do stvaranja jona (na primer hloridnih jona koji potiču od NaCl u fiziološkom rastvoru), a koji bi mogli da utiču na hemijske efekte gasnog pražnjenja. Dalja istraživanja su otkrila da prisustvo malih koncentracija unapred rastvorenih supstanci u vodi nisu značajno promenili rezultate dobijene korišćenjem destilovane vode (Brisset & Pawlat, 2016).

Reaktivne vrste kao što su: hidroksilni radikal ($\cdot\text{OH}$), atomski kiseonik (O), ozon (O_3), vodonik peroksid (H_2O_2), nitritni jon (NO_2^-), nitratni jon (NO_3^-) i peroksinitrit (ONOO^-) su biološki relevantni molekuli koji imaju važnu ulogu u metaboličkim procesima u ćelijama biljaka. Zahvaljujući svom hemijskom sastavu plazmom tretirana voda može poslužiti kao složeni hemijski reagens u tretmanima različitih vrsta bioloških sistema. Jedinstvenost plazmom tretirane tečnosti je pokazana u eksperimentima gde je dodavanjem čistih hemikalija u vodu napravljen reagens koji nije doveo do istih rezultata i efekata kao primena vode tretirane plazmom (Zhang et al., 2017).

Ipak, stvaranje plazmom aktivirane tečnosti sa specifičnim, unepred zadatim osobinama i određenim sadržajem reaktivnih čestica je izuzetno zahtevan zadatak. U zavisnosti od tipa primenjenog pražnjenja i oslobođene energije u plazmi, kao i gasne smeše i hemijskog sastava tečne faze, različiti tipovi reakcija će se odvijati u gasnoj fazi (plazmi) i tečnosti. Određene reaktivne vrste stvorene u gasnoj fazi i na granici gasne i tečne faze, mogu da ulaze i rastvaraju se u vodi a pokreću naredne reakcije u tečnoj fazi. Sa druge strane, interakcija na granici gasne i tečne faze utiče na osobine same plazme. Zbog toga međusobna interakcija između oba sistema, plazme i tečnog uzorka, zapravo na kraju određuje osobine aktivirane tečnosti.

U poslednje vreme, inovativnost upotrebe hladne plazme na atmosferskom pritisku se ogleda u raznolikim primenama u medicini i biologiji. Oblast primene plazme u biologiji se brzo razvija i proširuje poslednjih godina zahvaljujući brojnim eksperimentalnim istraživanjima gde je neravnotežna plazma korišćena u direktnim tretmanima biljnih materijala kao što su semena, koren, list, kalus (skup biljnih ćelija) itd. (Adhikari et al., 2020; Puač et al., 2014).

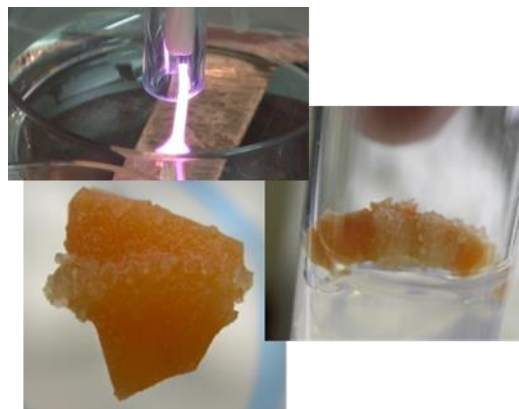
PAV I PRODUKCIJA SEKUNDARNIH METABOLITA U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

Biljke u metaboličkim procesima proizvode različita hemijska jedinjenja. Sekundarni metaboliti koji igraju važnu ulogu u samom životu biljaka, u farmaceutskoj, prehrambenoj i kozmetičkoj industriji su iskorišćeni kao lekovi, mirisi, ukusi, hranljive materije, repelenti, boje itd. Same biljke proizvode male količine sekundarnih metabolita i treba ih povećati da bi se ispunile komercijalne potrebe.

Kultura kalusnog tkiva (nediferenciranih biljnih ćelija) je *in vitro* tehnika gde se na tečnom ili čvrstom medijumu (hranljivoj podlozi) u kontrolisanim i sterilnim uslovima umnožava i gaji kalusno tkivo. Ono nastaje od uzorka biljnog tkiva, izolovanog iz gotovo bilo kog dela biljke, čijim postavljanjem na medijum se indukuje stvaranje nediferenciranih ćelija. Ukoliko se fragmenti ovako nastalog tkiva pre faze deobe i diferencijacije premeste na sveži medijum, može se održavati faza aktivnog rasta kalusa. Time se obezbeđuje biljni materijal koji se dalje koristi u istraživanju (Jakovljević, 2023).

Ukoliko se kalusno tkivo tokom kultivacije postavi u odgovarajuće kontrolisane uslove, može doći do uvećane sinteze biološki aktivnih jedinjenja – sekundarnih metabolita na koju ne utiču spoljašnji faktori. To se postiže dodavanjem prekursora -jedinjenje koje prethodi nekom drugom u metaboličkom procesu, ili abiotičkih elicitora - jedinjenja ili fizičke i hemijske pojave koje se primenjuju u cilju indukovanja biljaka za odbranu od stresnih faktora (Maffei et al., 2012). Pored toga, sekundarni metaboliti se u ovom slučaju dobijaju u kraćem vremenskom periodu u odnosu na vreme potrebno za kultivaciju cele biljke.

Primena PAV-a kao novog elicitora za tretman biljnih kultura u *in vitro* sistemima može da se ponudi kao novi pristup za proizvodnju biljnih metabolita, sa obzirom da predstavlja novu metodu koja je energetski efikasna i ekološki prihvatljiva. U ovoj disertaciji ideja je bila da se PAV koristi kao reaktivni medijum za tretman kalusa šargarepe (*Daucus carota* subsp *sativus*, prikazani na Slici 1.12). Šargarepa je veoma značajna povrtarska kultura sa dobro poznatom fiziologijom i sekvenciranim genomom. Predstavlja jednu od prvih biljnih vrsta korišćenih u razvoju tehnika kulture biljnog tkiva, uključujući indukciju i održavanje kalusa u *in vitro* uslovima. Danas se u velikoj meri proizvodi i široko koristi u biologiji i biotehnologiji. Između ostalog, šargarepa je bogata pigmentima kao što su karotenoidi, antocijanini i betacijanini koji deluju kao moćni antioksidansi, imobilizujući štetne slobodne radikale.



Slika 1.12: Tretman vode plazma mlazom i kalusi šargarepe u dobijenoj PAV.

Do sada je u nekoliko istraživanja korišćen direktan tretman kalusa različitih biljnih vrsta sa korona pražnjenjem (Darigh et al., 2023; Tardast et al., 2023), plazma iglom (Puač et al., 2014, Jevremović et al., 2025) i drugim izvorima (Rahnama et al., 2025). Međutim i pored sve većeg interesovanja za primenom plazme u biotehnologiji, u dliteraturi se i dalje se ne može naći više istraživačkih radova na ovu temu. U dostupnoj literaturi pronađen je tek jedan rad u kojem se PAW koristi kao elicitor u kalusnoj kulturi (Fathali Tehrani et al., 2025).

1.3.4 PREČIŠĆAVANJE ZAGAĐENE VODE – DEKONTAMINACIJA PLAZMOM

Dobar kvalitet sveže (slatke) vode (eng. fresh water) je neophodan za dobrobit i zdravlje ljudi, za podršku zdravih vodenih ekosistema i biodiverziteta, i ključan za poljoprivredu i proizvodnju hrane, tri glavne komponente Evropskog zelenog dogovora (eng. European Green Deal) (Evropska komisija, 2019). Uprkos značajnom napretku u smanjenju konvencionalnih zagađivača vode i poboljšanju kvaliteta sveže vode, obim zagađenja iz urbanih tačkastih i netačkastih izvora (Slika 1.13) ostaje važan izazov, posebno u područjima sa nedostatkom vode. Prethodno kontaminirane lokacije i industrijska postrojenja koje upravljaju opasnim hemikalijama, kao što su veoma postojana jedinjenja, zajedno sa poljoprivredom i proizvodnjom hrane (pesticidi, herbicidi, antibiotici itd.) i aktivnosti u domaćinstvu oslobađaju brojne supstance koje pojedinačno ili kombinovano predstavljaju zabrinutost za bezbednost zaliha vode za piće.



Slika 1.13: Izvori zagađenja (industrija poljoprivreda i farmacija) prirodnih voda i plazma kao napredni oksidacioni proces. Delovi slike su fotografije preuzete sa platforme *Unsplash* (autori: Wooldridge, Zilles, Kanesaki, Wicaksono).

Obrada industrijskih otpadnih voda obično se sastoji od tri faze. Primarna je ona u kojoj se mehanički otklanjaju čvrsti materijali i koriste se hemijski aditivi, dok sekundarna faza podrazumeva biološke procese u kojima se biorazgradive organske materije uklanjaju iz vode delovanjem mikroorganizama. U tercijarnim procesima se supstance koje ostanu nakon prve dve faze uklanjaju taloženjem, inverznom osmozom ili dezinfekcijom putem naprednih oksidacionih procesa (NOP) (eng. advanced oxidation processes - AOP). Napredni oksidacioni procesi su se pokazali uspešnim u uklanjanju „trajnih” organskih mikrozagađivača (OMZ) (eng. organic micro pollutant OMP) čije su koncentracije u otpadnim vodama reda veličine od 1 ng/l do 1 µg/l. Kao organski mikrozagađivači su prepoznate različite industrijske organske supstance, farmaceutici, organske boje, pesticidi itd. (Arslan et al., 2017; Cuerda-Correa et al., 2019; Ebele et al., 2017; Garrido-Cardenas et al., 2019; Patel et al., 2019).

Plazme koje stupaju u interakciju sa tečnostima, uključujući čistu vodu i tečnosti koje sadrže rastvorene organske supstance, predmet su aktuelnih istraživanja zato što kontrolom parametara pražnjenja može da se usmerava tok hemijskih reakcija, uz efikasan prenos električne energije u formiranje ciljanih produkata. Iako upotreba ovih sistema postavlja pred istraživače velike naučne i inženjerske izazove, sa druge strane omogućava niz praktičnih primena. Izazovi vezani za primenu ovakve tehnologije postoje jer ona obuhvata složene probleme u oblasti fizike i hemije plazme, ali i hemijskog i elektro inženjersva. U oblasti životne sredine postoje dve osnovne primene: u tretmanu (vlažnog) vazduha i tretmanu tečnosti. Tretmani tečnosti gasnom plazmom se obavljaju samo na atmosferskom pritisku jer bi na manjim pritiscima došlo do potpunog isparavanja uzorka. Pored toga važna primena netermalnih plazmi je i u tretmanu zemljišta.

Razgradnja organskih zagađivača u otpadnim vodama tretmanom plazmom, ali pri čemu ovaj postupak nije zasnovan na termalnom dejstvu predstavlja novi trend u istraživanjima u ovoj oblasti. Pokazalo se da hladna atmosferska plazma efikasno razgrađuje OMZ i predstavlja obećavajući inovativni NOP, čemu svedoči sve veći broj objavljenih studija u kojima su predloženi različiti uređaji za razgradnju molekula organskog otpada rastvorenog u vodi (Hijosa-Valsero et al., 2014; Kumar et al., 2022; S. Li et al., 2014; Magureanu et al., 2015; Malik, 2010; Topolovec et al., 2022).

Utrošak energije potreban za tretmane umerene ili velike količine tečnosti je jedan od najvažnijih faktora koji utiče na praktičnost upotrebe ove tehnologije. Pored efikasnosti stvaranja aktivnih hemijskih vrsta koje su ključne za uspešnost primena, pre svega reaktivnih vrsta kiseonika ($\bullet\text{OH}$, H_2O_2 , O_3 , O) i azota, važna je i cena napajanja celog sistema i efikasnost pretvaranja ulazne energije u enrgiju gasnog pražnjenja. Proizvodi reakcija koji se stvaraju u sistemu zavise od vrste električnog pražnjenja, energije koja je uneta u sistem i obrazaca po kojima se odvijaju reakcije pri interakciji gasa i tečnosti (Nau-Hix et al., 2021; Vasilev et al., 2024).

UKLANJANJE PESTICIDA IZ VODE TRETMANOM PLAZMOM

Raste zabrinutost zbog efekata pesticida na životnu sredinu, organizme koji nisu ciljani za suzbijanje i zdravlje ljudi. Procenjuje se da se u globalnoj poljoprivrednoj proizvodnji godišnje koristi oko 3,5 miliona tona pesticida. Istovremeno, istraživanja pokazuju da iako upotreba pesticida značajno utiče na prinos poljoprivredne proizvodnje i gotovo su nezamenljivi u savremenoj poljoprivredi, manje od 40% upotrebene količine dolazi do ciljanih organizama, dok ostatak završava u životnoj sredini (Ni et al., 2024).

Konvencionalne metode tretiranja pesticida, uglavnom su zasnovane na faznom prelazu zagađivača i osim što podrazumevaju relativno visoke troškove primene, mogu da izazovu sekundarno zagađenje kao što je stvaranje mulja (López-Loveira et al., 2017). Pored toga, uklanjanje pesticida iz vode otežava neselektivna upotreba i prisustvo širokog spektra pesticida, zbog čega su potrebne alternativne metode kao što su NOP.

U konkretnom slučaju uklanjanja pesticida rastvorenih u vodi, uloga kombinovanih NOP je da neselektivno oksiduju širok spektar otpornih organskih zagađivača do njihove potpune mineralizacije u ugljen-dioksid, vodu i mineralne soli. Na taj način se u vodi stvaraju vrste koje su sada pogodne za dalju biorazgradnju konvencionalnim biološkim procesima koji dovode do stvaranja biomase, hlorovodonične kiseline, biogasa i vode (Lafi & Al-Qodah, 2006; Quiroz et al., 2011; Ribeiro et al., 2015).

Države članice i politike Evropske unije nastoje da smanje zavisnost od hemijskih pesticida za zaštitu useva kroz dizajn i primenu pristupa koji uključuju ograničenja upotrebe različitih aktivnih supstanci. Kako bi se osigurao najmanji rizik po ljudsko zdravlje i životnu sredinu, podstiče se razvoj takozvanih supstanci niskog rizika kroz nekoliko regulatornih podsticaja u EU (Direktive o vodi za piće, vodi za kupanje i poplavama (EU, 1998, 2000, 2006, 2007)). Međutim, promena prirode niskorizičnih sredstava za zaštitu bilja zahteva povećanje kapaciteta za procenu rizika. Proces odobravanja i autorizacije sredstava za zaštitu bilja mora da ide u korak sa naučnim i tehnološkim razvojem u cilju unapređenja metoda procene novih niskorizičnih sredstava za zaštitu bilja. Identifikacija proizvoda razgradnje pesticida i njihovih puteva raspada je izuzetno zahtevna, a evolucija toksičnosti ovih nusproizvoda je još uvek ograničena na teorijsku analizu i nedostaje dalja eksperimentalna provera (Ni et al., 2024).

U okviru ove disertacije tretman plazmom je korićen za prečišćavanje vode zagađene pesticidima malationom (eng. malathion) i acetamipridom (eng. acetamiprid) - sintetičkim organskim insekticidima koji spadaju u grupu organofosfata, odnosno neonikotinoida, respektivno.

Organofosfati su supstance koje su stvorene da bi zamenile grupu mnogo otpornijih pesticida - hlorisanih ugljovodonika. Malation utiče na centralni nervni sistem i veoma je toksičan za čoveka. To je bezbojna supstanca rastvorljiva u organskim rastvaračima, ali i u vodi, zbog čega ima tendenciju da se infiltrira u izdane (eng. aquifer) i podzemne vode. Ipak zbog sposobnosti da se zadrži u životnoj okolini, smanjuje mogućnost da dospe u podzemne vode (Syafudin et al., 2021).

Neonikotinoidi su insekticidi koji su sa 25% zastupljeni na svetskom tržištu. Ova jedinjenja deluju na centralni nervni sistem insekata i najveći nedostatak je što nisu selektivni, čime negativno utiču na životnu sredinu (Hladik et al., 2018).

Istraživanja upotrebe plazma tehnologije za prečišćavanje vode i biljnih kultura (Gavahian et al., 2021; Mousavi et al., 2016; Sarangapani et al., 2017) zagađenih pesticidima (Cong et al., 2021; Ni et al., 2024; Sarangapani et al., 2016), pokazala su da je uspešnost uklanjanja zagađivača vrlo uspešna i predloženi su njihovi putevi raspada. Ipak, mali je broj istraživanja koja ispituju toksičnost tretirane otpadne vode i njen uticaj ukoliko se nađe u životnoj sredini.

UKLANJANJE PFAS JEDINJENJA IZ VODE TRETMANOM PLAZMOM

Disperzija per – i polifluoroalkil supstanci (PFAS) u životnoj sredini i njihov uticaj na ljudsko zdravlje i ekosistem izazivaju zabrinutost u poslednjih nekoliko decenija (Ahrens & Bundschuh, 2014; Zhao et al., 2016). Ovi organski molekuli, takozvane „večne hemikalije“ deo su sintetičke proizvodnje od sredine dvadesetog veka i koriste se svakodnevno u komercijalne i potrošačke svrhe.

Nekoliko hiljada identifikovanih hemikalija spada u ovu grupu supstanci koje imaju različita svojstva, ali sve sadrže neverovatno jaku i stabilnu vezu ugljenik-fluor koju je veoma teško razbiti. Na jednom ili na oba kraja je vezana polarna ili jonizujuća „glavna“ grupa poput karboksilne i sulfonske kiseline (Buck et al., 2011). Takva struktura im pruža jedinstvena fizičko-hemijska svojstva, visoku termičku i hemijsku stabilnost, otpornost na vodu, ulja i masti. Raznolikost u strukturi i svojstvima pruža mogućnost za različite primene (Barzen-Hanson et al., 2017).

Pokazno je da je značajna (hronična) toksičnost nekih od ovih supstanci povezana sa njihovom bioakumulacijom u izvorima vode za piće i mogućnošću da se akumuliraju u dijetetskim proizvodima i ljudima izazivajući ozbiljne zdravstvene probleme (Hayman et al., 2021; X. Li et al., 2022; Sander, 2015). Najpoznatija potencijalno opasna jedinjenja su perfluorooktanski sulfonat (PFOS) i perfluorooktanska kiselina (PFOA) i njihovo korišćenje je regulisano širom Evrope i Sjedinjenih Država i (Evropska komisija, 2020; 2022; USEPA, 2016). Međutim zbog regulacija koje ograničavaju globalnu proizvodnju PFOS i PFOA supstanci, počeo je razvoj novih PFAS (Wang et al., 2013). Nedavne studije pokazuju da iako je mala mogućnost da se akumuliraju u vodenim organizmima, njihovo prisustvo u vodi (pijaćoj i podzemnoj vodi) ima uticaj na životinje i ljude koji je konzumiraju i izloženi su im (Xiao, 2017).

Pokazano je da je većina PFAS veoma otporna prema konvencionalnom tehnologijama za tretman otpadnih voda i slatkih voda kao što su adsorpcija na aktivnom uglju i metode jonske izmene (Chow et al., 2022). Nekoliko NOP se pokazalo efikasnim u njihovom uklanjanju iz vode, elektrohemijaska oksidacija (Duinslaeger & Radjenovic, 2022), sonoliza (Gole et al., 2018) i fotokataliza (Z. Li et al., 2020). Među njima je i tehnologija tretmana plazmom, gde je korišćeno korana pražnjenje, impulsno strimersko pražnjenje i plazma u mehurićima u tečnosti (Biondo et al., 2023; Isowamwen et al., 2023; Saleem et al., 2020; Singh et al., 2019).

1.4 ORGANIZACIJA TEZE

Tema ove doktorske disertacije je proučavanje osobina neravnotežnog pražnjenja na atmosferskom pritisku u kontaktu sa tečnostima. Glavni cilj istraživanja bila je dijagnostika gasnog pražnjenja plazma mlaza sa šiljastom elektrodom, konstruisanog u *Laboratoriji za neravnotežne procese i primenu plazme*, u okviru *Centra za neravnotežne procese Instituta za Fiziku u Beogradu*. Ovaj izvor plazme proizvodi strimersko pražnjenje na atmosferskom pritisku koje je u kontaktu sa tečnošću i radi sa napajanjem u oblasti kHz frekvencija. Motivacija za ovo istraživanje bila je mogućnost novih primena takvog sistema u interdisciplinarnim oblastima koje uključuju biologiju, plazma poljoprivredu i tehnologije prečišćavanja vode.

Doktorska disertacija se sastoji od šest poglavlja. Prvo poglavlje je *Uvod* u okviru koga je dat teorijski opis metoda korišćenih u ovom istraživanju, kao i pregled aktuelnih tema istraživanja u oblasti primena koje su ovde izučavane. U okviru poglavlja *Ekperimentalna postavka i metodi* predstavljen je korišćeni izvor plazme, opisana je osnovna postavka eksperimenta i detaljno je prikazana postavka i aparatura korišćena u svakoj primenjenoj metodi. Na kraju ovog poglavlja dat je opis fizičko-hemijskih metoda korišćenih za karakterizaciju tečnih uzoraka tretiranih plazmom.

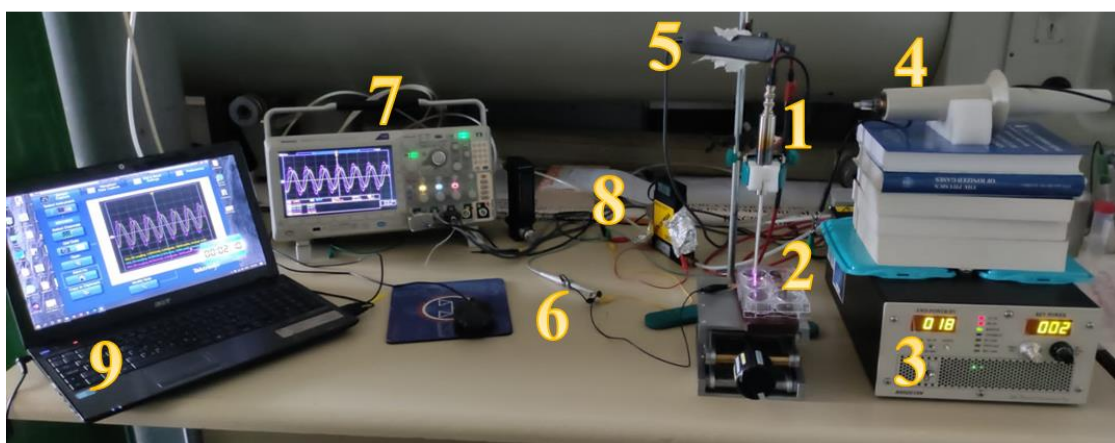
Rezultati istraživanja prikazani su u trećem i četvrtom poglavlju. Treće poglavlje *Dijagnostika gasnog pražnjenja u oblasti kHz frekvencija na atmosferskom pritisku u kontaktu sa tečnom metom* se sastoji iz dva potpoglavlja. U prvom su opisani rezultati **Električne karakterizacije strimerskog pražnjenja**, u okviru koje su merene električne karakteristike gasnog pražnjenja pri različitim parametrima u sistemu. Potpoglavlje **Detekcija emisije zračenja iz plazme** sadrži rezultate dobijene pomoću tri različite optičke metode. Optička emisiona spektroskopija, kao pasivna optička metoda služila je za snimanje spektra zračenja i identifikovanje pobuđenih vrste iz plazme i određivanje temperature gasa. Pored toga, urađeno je snimanje prostornih profila emisije zračenja pomoću iCCD kamere. Kako bi se dobile informacije o raspodeli emisije zračenja koja potiče od različitih reaktivnih vrsta iz plazme, ispred kamere su postavljani uskopojasni optički filteri – elementi za selekciju određene talasne dužine. Na taj način je snimljeno zračenje razloženo po talasnim dužinama. Snimanje razvoja i kretanja filamentarnog pražnjenja u oblasti interakcije plazme i tečnosti urađeno je brzom kamerom. Urađeno je snimanje strukture pražnjenja u zavisnosti od provodnosti tečne mete i procenjeni su efektivna kontaktna površina i broj račvanja strimerskog pražnjenja. Ovaj deo istraživanja je urađenu saradnji sa kolegama iz *Istraživačke grupe za Hemiju plazme, Instituta za Fizičku i primenjenu hemiju, Hemijskog fakulteta Tehnološkog univerziteta u Brnu, Češka Republika*, pod rukovodstvom profesora *dr Františka Krčme*.

U okviru četvrtog poglavlja *Primena plazma mlaza sa šiljastom elektrodom u biotehnologiji i tehnologiji prečišćavanja vode* ispitani su uticaji plazme na tretirane tečne uzorke i mogućnost upotrebe tehnologije plazme u dve konkretne primene. U okviru dela **Tretmani biljnog materijala PAV-om**, urađeni su tretmani čiste vode sa ciljem dobijanja PAV-a i ispitivan je uticaja PAV-a na biološke sisteme – kaluse biljaka ili cele biljke. Druga primena je obuhvatala **Tretmane zagađene vode plazmom**. Predstavljeni su rezultati tretmana vode zagađene pesticidima i vode zagađene PFAS jedinjenjima, urađenih sa ciljem dobijanja prečišćene vode koja može ponovo da se upotrebi.

Na kraju disertacije, u petom poglavlju dat je opšti **Zaključak** o urađenom istraživanju, a poslednje poglavlje disertacije sadrži **Priloge**.

2. EKSPERIMENTALNA POSTAVKA I METODI

U ovom poglavlju predstavljen je detaljni opis elemenata eksperimentalnih postavki i aparature korišćene prilikom dijagnostike plazma mlaza sa šiljastom elektrodom u kontaktu sa tečnom metom. Izvor plazme koji radi na atmosferskom pritisku konstruisan je u Laboratoriji za neravnotežne procese i primenu plazme Instituta za fiziku u Beogradu. Opis plazma mlaza i osnovnih komponenti korišćene aparature (prikazanih na slici 2.1), kao i metode za dijagnostiku pražnjenja u gasnoj fazi nalaze se u potpoglavlju 2.1. Aparatura i fizičko-hemijske metode korišćene za karakterizaciju tečnih uzoraka tretiranih plazmom opisani su u delu 2.2.



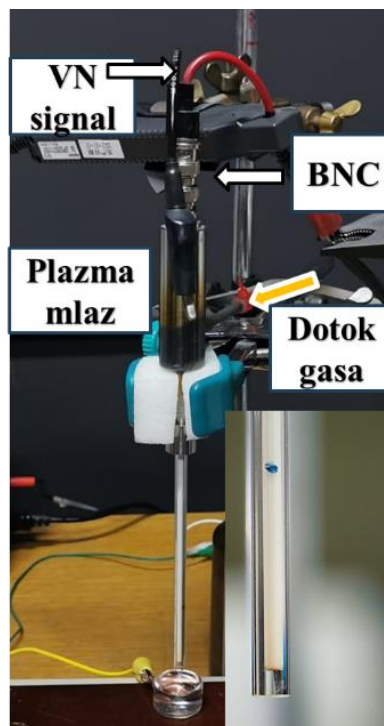
Slika 2.1: Fotografija eksperimentalne postavke. (1) Plazma mlaz, (2) uzemljeni tretirani uzorak u mikrotiter posudi (3) visokonaponsko napajanje – izvor snage, (4) visokonaponska sonda, (5) strujna sonda, (6) naponska sonda i uzemljeni merni element, (7) osciloskop, (8) protokomer, (9) računar.

2.1 PLAZMA MLAZ I DIJAGNOSTIČKI METODI

PLAZMA MLAZ SA ŠILJASTOM ELEKTRODOM

Izvor plazme koji je korišćen u svim eksperimentima konstruisan je u Laboratoriji za neravnotežne procese i primenu plazme u okviru Centra za neravnotežne procese Instituta za fiziku u Beogradu. Sastoji se od vertikalno pozicioniranog cilindričnog metalnog tela dijametra 22 mm unutar koga je duž aksijalne ose postavljena staklena cev unutrašnjeg i spoljašnjeg prečnika 4 mm i 6 mm, respektivno. Duž ose cevi prolazi žica od nerđajućeg čelika, prečnika 1 mm, zašiljena na vrhu i izolovana keramičkom cevčicom prečnika 1,2 mm. Donji zašiljeni kraj žice dužine 3 mm viri iz keramičke izolacije i sam vrh se nalazi unutar staklene cevi na rastojanju 1 mm od ivice cevi. Žica predstavlja napajanu elektrodu i povezana je BNC konektorom za gornji kraj metalnog tela. Na gornji kraj žice preko BNC konektora se dovodi visokonaponski (VN) naizmenični signal. Gas ili smeša gasova se uvode u staklenu cevčicu preko priključka sa bočne strane metalnog tela mlaza. Detalji konekcija su prikazani na slici 2.2.

Korišćeni su plemeniti gasovi He 5.0 i Ar 5.0, kao i smeše Ar i sintetičkog vazduha (Sintetički vazduh 5.0 bez CH, 20,5% O₂ u N₂) (procentualno u smeši 1 % ili 3 %). Protok radnog gasa je podešavan masenim protokomerima *Omega FMA5518*, opseg 0 - 5 l/min i *Bronkhorst MV 301*, opseg 10 - 200 ml/min.



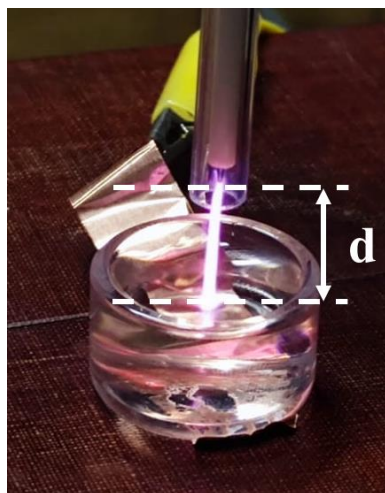
Slika 2.2: Plazma mlaz sa prikazanim priključcima za električni signal i gas. U donjem desnom uglu je prikazana napajana elektroda.

Visokonaponski izvor napajanja

Plazma je u svim eksperimentima inicirana i kontrolisana komercijalnim VN visokofrekventnim izvorom snage (*T&C Power Conversion AG 0201HV-OS 140 W – 500 kHz*) koji ima mogućnost samoregulacije impedanse u zavisnosti od impedanse ostatka sistema. Uređaj sadrži kontroler sa mikroprocesorskim upravljanjem koji prati faznu razliku između struje i napona, snagu na izlazu napajanja P_F (predata snaga, eng. forwarded power) i reflektovanu snagu P_R (eng. reflected power). Praćenjem snage P_R i pomoću sistema povratne sprege uređaj kontroliše radnu frekvenciju signala (u opsegu od 200 - 450 kHz) čime se reaktansa elemenata u sistemu plazma mlaza, a time i ukupna impedansa sistema, prilagođava izlaznoj impedansi uređaja. Približavanjem impedanse sistema optimalnoj impedansi za prenos snage - postiže se minimalna snaga P_R i maksimalna efikasnost prenosa energije (T&C Power Conversion, Inc., 2020). Obe snage (u jedinici W) su prikazane na prednjoj strani kućišta napajanja. Uređaj omogućava i ručno podešavanje rezonantne frekvencije signala koji se dovodi na plazma mlaz čime se dodatno smanjuje reflektovana snaga u sistemu. U svim eksperimentima, na napajanju elektrodi je dovođen visokonaponski sinusni signal frekvencije u opsegu od 330 kHz do 350 kHz.

Tretirani uzorak – uzemljena elektroda

Ispod plazma mlaza se nalazi posuda sa tečnim uzorkom koji je dodatno uzemljen preko dna posude tako što je na spoljnoj strani zalepljena bakarna traka (videti sliku **2.3**). Strimer koji se formira u gasnoj fazi dolazi u kontakt sa površinom tečnosti, tako da tretirani uzorak u električnom kolu predstavlja drugu elektrodu. Parametar koji se fiksira tokom tretmana jeste rastojanje d [mm] između vrha napajane elektrode i površine tečnosti. Ispitivano je pražnjenje u kontaktu sa metama različitih fizičko-hemijskih osobina, zapremine i u različitim posudama. Uglavnom je kao meta korišćena voda (destilovana ili voda sa česme), ali su tretirane i otpadne vode različitog sadržaja.



Slika 2.3: Tretirani uzorak u kvarcnoj posudi. Rastojanje d – između napajane elektrode i površine tečnosti. Bakarna traka na dnu posude sa uzorkom je uzemljena elektroda.

DIJAGNOSTIČKI METODI

Dijagnostika gasne faze pražnjenja obuhvatala je električnu karakterizaciju sistema plazma mlaza i optičku dijagnostiku. U okviru električne karakterizacije su snimane strujno naponske karakteristike i primenjene su dve različite metode za merenje snage. Optička dijagnostika plazma mlaza, obuhvatala je:

- OES metodu za snimanje emisionih spektara u širokom opsegu talasnih dužina i određivanje rotacione temperature molekula OH,
- tehniku brzog slikanja plazme ICCD kamerom pomoću koje je dobijena prostorna raspodela zračenja u gasnoj fazi,
- tehniku snimanja vremenske evolucije strimerskog pražnjenja u kontaktu sa tečnošću brzom kamerom (fast-frame camera),
- metodu određivanja temperature gasa zasnovanu na Rejljevom rasejanju,
- metodu merenja koncentracije OH molekula zasnovanu na laserski indukovanoj fluorescenciji.

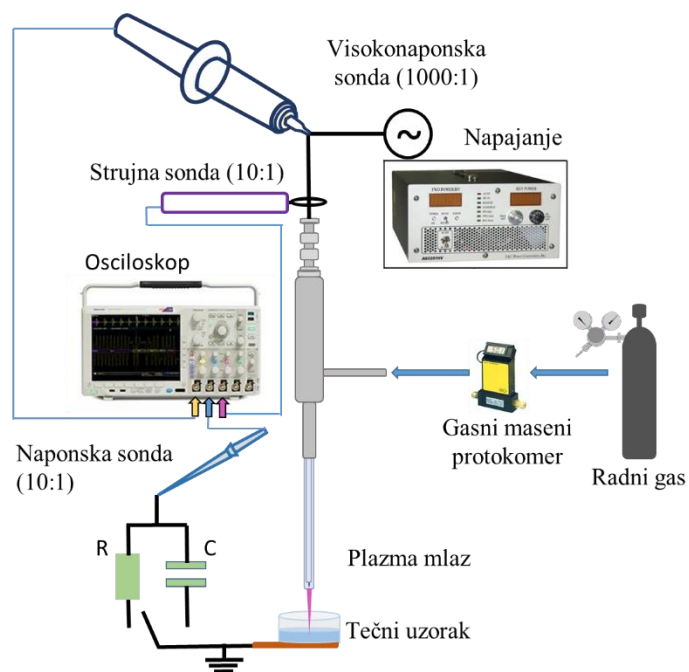
2.1.1 ELEKTRIČNA KARAKTERIZACIJA

Električna karakterizacija izvora plazme obuhvatala je snimanje i analizu merenih električnih signala, određivanje strujno-naponskih karakteristika uređaja i merenja snage pri različitim operativnim parametrima plazma mlaza. Ispitano je kako promene različitih parametara u sistemu kao što su vrsta i protok radnog gasa, fizičko-hemijske osobine tečne mete i rastojanje d , utiču na strujno-naponske karakteristike, kao i na snagu oslobođenu u sistemu i snagu predatu tečnom uzorku.

ODREĐIVANJE STRUJNO-NAPONSKE KARAKTERISTIKE

Električno kolo sistema plazma mlaza (videti Sliku 2.4) je konstruisano tako da omogućuje snimanje dve strujno-naponske karakteristike, u glavnoj i u uzemljenoj grani kola. Mereni su sledeći vremenski promenljivi električni signali:

- $v(t)$ – trenutni VN signal kojim se napaja plazma mlaz, korišćenjem pasivne visokonaponske sonde (*Tektronix P6015A*),
- $i(t)$ – struja koja prolazi kroz plazma mlaz merena je strujnom sondom hibridnog tipa (*Agilent N2783B* ili *Tektronix TCP0030A*),
- $i_G(t)$ – struja koja prolazi kroz uzorak i uzemljenu granu kola merena je indirektno, snimanjem pada napona na mernom elementu ubačenom serijski nakon uzorka u uzemljenu granu kola. Merenje je izvršeno pasivnom naponskom sondom (*Agilent N2863B*).



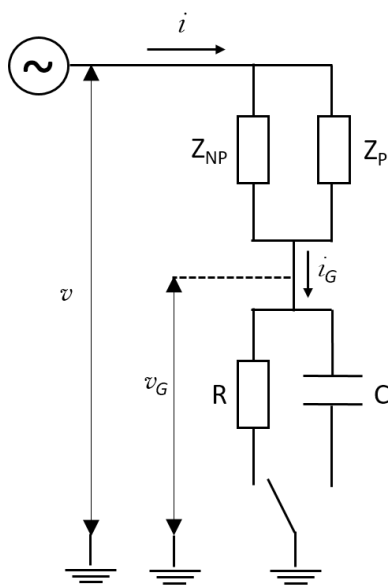
Slika 2.4: Shematski prikaz eksperimentalne postavke za električnu karakterizaciju sistema.

Merni elementi koji su korišćeni u uzemljenoj grani kola bili su: otpornik električne otpornosti $R = 1 \text{ k}\Omega$, kondenzatori kapacitivnosti $C = 0,8 \text{ nF}$ i $C = 10,3 \text{ nF}$. Svi vremenski promenljivi električni signali su snimljeni na osciloskopu (*Tektronix MDO3024*).

Snimanje je urađeno u dva režima:

- kada kroz plazma mlaz protiče radni gas i gasno pražnjenje je formirano (ON)
- kada nema protoka radnog gasa i pražnjeja (OFF).

Na slici 2.5 prikazano je električno kolo sistema sa plazma mlazom i označeni su strujni i naponski signali koji se mere u kolu. Impedansa Z_{NP} predstavlja ukupnu impedansu u kolu u kome se nalazi plazma mlaz, kada u kolu nema protoka gasa, a samim tim ni pražnjeja. Imedansa plazme je Z_P .



Slika 2.5: Električno kolo sistema plazma mlaza: v – vremenski promenljivi VN signal primenjen na napajaju elektrodu, v_G – naizmenični naponski signal meren u uzemljenoj grani kola, i - struja koja prolazi kroz plazma mlaz u glavnoj grani kola, i_G – strujni signal kroz uzemljenu granu kola, R – otpornik i C – kondenzator - kao merni elementi u kolu, Z_{NP} - impedansa sistema plazma malaza u konfiguraciji kada nema pražnjenja u kolu, Z_P – impedansa plazme.

MERENJE SNAGE

Prilikom određivanja strujno naponske-karakteristike postepeno je povećavana snaga P_F . Pošto u električnom kolu ima više različitih elemenata, snaga P_F nije jednaka snazi koja je predata plazma mlazu P . Tačno i precizno merenje snage oslobođene u pražnjenju - ključnog parametra za uspešnu primenu atmosfere plazme, bio je glavni cilj ovog dela istraživanja. Zbog toga je za svaku tačku merenja, za datu P_F , računata srednja snaga predata plazma mlazu u toku jednog perioda primenjenog visokog napona korišćenjem formule **1.8**.

Snimanjem električnih karakteristika u režimima sa i bez plazme bilo je moguće odrediti gubitke u električnom kolu. Konačna vrednost srednje snage $\langle P_{NET} \rangle$ dobijena je kao razlika snaga $\langle P_{sa\ protokom} \rangle$ i $\langle P_{bez\ protoka} \rangle$.

Isti postupak je ponovljen i u slučaju računanja snage oslobođene u uzemljenoj grani kola P_G . U ovom slučaju metod koji je korišćen za računanje zavisio je od mernog elementa u uzemljenoj grani kola – otpornika ili kondenzatora (videti poglavlje **1.2.1**). Izabrana je odgovarajuća otpornost i kapacitivnost naponske sonde tako da minimalno remeti električno kolo i utiče na merenja.

2.1.2 OPTIČKA EMISIONA SPEKTROSKOPIJA

SNIMANJE EMISIJE ZRAČENJA PLAZME

OES je jedna od najrasprostranjenijih metoda za dijagnostikovanje plazme i ovde je korišćena za identifikovanje pobuđenih vrsta (molekula, atoma, jona i radikala) koje su najznačajnije pri proučavanju mehanizama interakcije plazme i tečnosti jer omogućuju uvid u dominantne reakcije koje se odvijaju u plazmi. U ove svrhe korišćen je komercijalni optički emisioni spektrometar *Maya2000 Pro-UV-NIR, Ocean Insight-High Sensitive Spectrometer*.

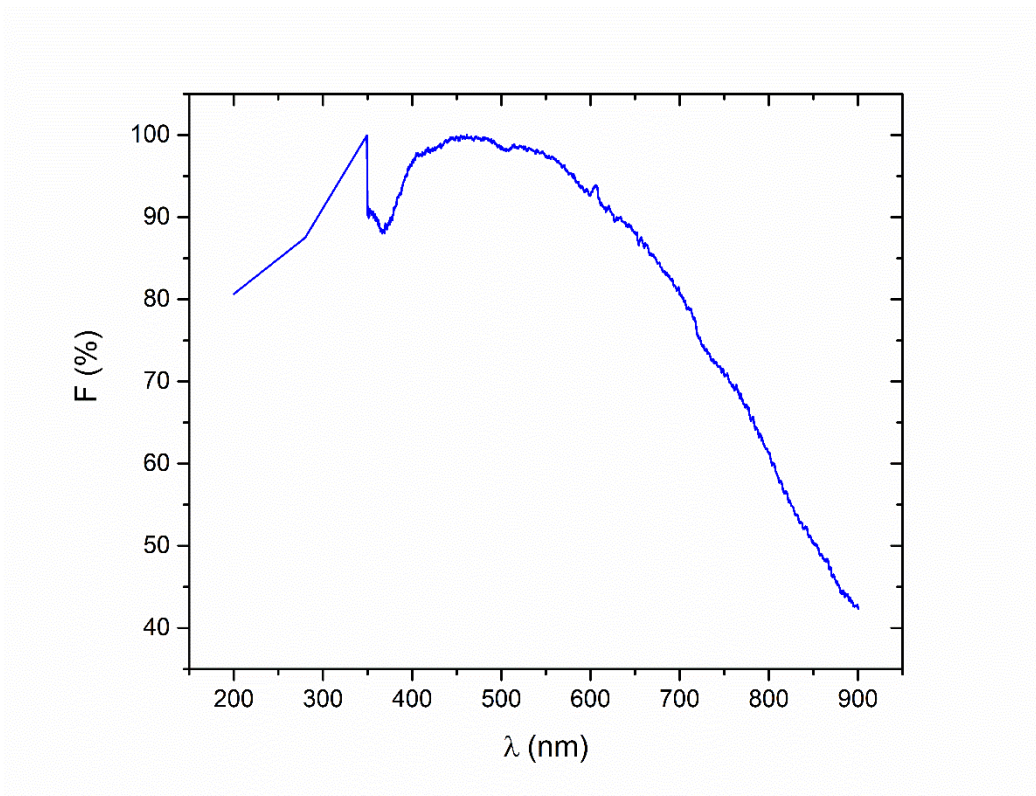
Osim za dijagnostikovanje pobuđenih vrsta u plazmi, ova metoda je korišćena i za određivanje rotacione temperature molekula OH, snimanjem intenziteta rotacionih spektralnih linija OH u uskom opsegu talasnih dužina. Za ova merenja korišćen je spektrometar *Omni-750i Monochromator and Spectrograph*.

Spektrometar Maya2000 Pro – kalibracija uređaja

Spektrometar Maya2000 Pro omogućuje merenje u opsegu talasnih dužina od 200 nm do 900 nm, sa rezolucijom od 0,5 nm (širina linije na polovini maksimalnog intenziteta, eng. full width at half maximum, FWHM). Uređaj sadrži 2 m dugačko optičko vlakno (Thorlabs *M114L02*), čiji je prečnik jezgra (eng. core diameter) 600 μm i koje ima konstantno visoku spektralnu efikasnost u širokom opsegu talasnih dužina. Na kraju optičkog vlakna pričvršćeno je sočivo *Ocean Optics UV74*.

Spektralna efikasnost optičkog sistema je dobijena merenjem intenziteta zračenja lampe *Osram WI 17/G*, snimljenog na poznatoj temperaturi $T = 2856$ K. Pošto je lampa od stakla, snimljeno je zračenje u spektru od 350 nm do 900 nm. Snimljen je signal kada je lampa uključena i signal kada je lampa isključena (pozadinsko zračenje, eng. background) i merenja su ponovljena tri puta. Od svakog snimljenog intenziteta oduzeto je pozadinsko zračenje i dobijen je normiran srednji intenzitet zračenja lampe I_{N_MEAN} . Izračunata je teorijska kriva zračenja lampe $B(T)$, pod pretpostavkom da je lampa crno telo i iz odnosa ove dve vrednosti pronađena je **funkcija odziva spektrometra F** , kao odnos snimljenog intenziteta i teorijske vrednosti intenziteta zračenja crnog tela (lampe): $F = I_{N_MEAN}/B(T)$. Urađeno je normiranje vrednosti funkcije odziva kako bi mogla da se predstavi u procentima (%), tako što se za dati opseg talasnih dužina od 350 nm do 900 nm nađe maksimalna vrednost F_{max} i uzme se da je to 100%, a ostale vrednosti se skaliraju: $F(\%) = 100 \cdot F / F_{max}$.

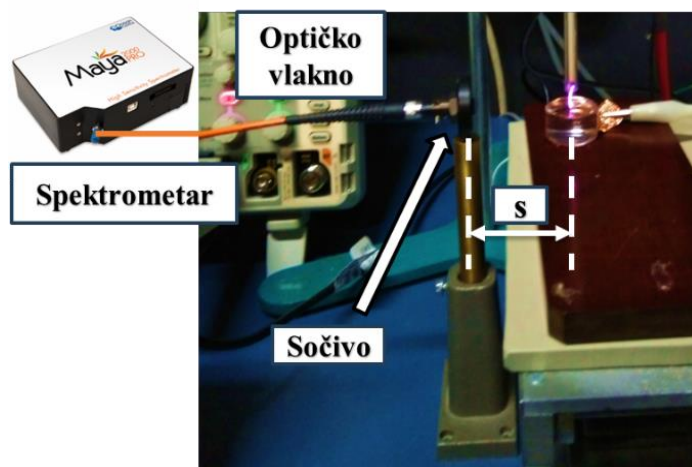
Funkcija odziva u opsegu talasnih dužina od 200 nm do 350 nm dobijena je uzimajući u obzir spektralne karakteristike svih optičkih elemenata u eksperimentalnoj postavci. Funkcija odziva spektrometra sa optičkim vlaknom u celom opsegu talasnih dužina (od 200 nm-900 nm) prikazana je na Slici 2.6.



Slika 2.6: Funkcija odziva optičkog sistema sa spektrometrom Maya2000 Pro.

Eksperimentalna postavka

Optičko vlakno sa sočivom na kraju je postavljeno duž ose normalne na osu plazma mlaza, tako da je rastojanje između sočiva i uspostavljenog strimerskog pražnjenja bilo $s=5,5$ cm (slika 2.7). Snimano je zračenje iz čitave oblasti između elektrode plazma uređaja i površine vode. Rastojanje između vrha elektrode i površine uzorka bilo je $d=10$ mm. Tokom snimanja spektra uzorak je bila destilovana voda zapremine 4 ml koja se nalazila u kvarcnoj posudi cilindričnog oblika, zapremine 4 ml. Merenja emisionog spektra su izvršena različite radne gasove i protoke.



Slika 2.7: Eksperimentalna postavka za snimanje emisije zračenja plazme, s - rastojanje između sočiva i pražnjenja.

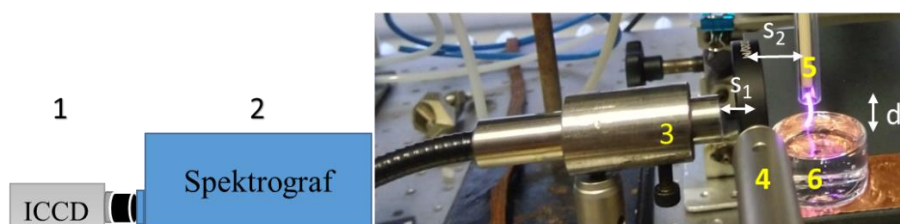
Tokom snimanja spektara korišćen je programski paket *OceanView 2.0*, koji omogućava podešavanje vremena uzorkovanja (eng. integration time) i usrednjavanje nekoliko signala emisije, što doprinosi minimizovanju fluktuacija dobijenih signala. Svako merenje se sastojalo od snimanja spektra zračenja plazme i snimanja pozadinskog zračenja, koje je oduzeto od prvobitnih signala. Snimljeni intenziteti su zatim skalirani pomoću funkcije odziva sistema. Sva merenja su urađena tri puta i prikazane su srednje vrednosti.

MERENJE ROTACIONE TEMPERATURE OH MOLEKULA

Tehnika snimanja emisionog spektra plazme iskorišćena je i za merenje rotacione temperature elektronski pobuđenog molekula $\text{OH}(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$, koja može da aproksimira temperaturu gasne faze. Merenja su urađena u saradnji sa kolegama dr Antonom Nikiforovim i dr Mihailom Gromovim u Istraživačkoj grupi za tehnologiju plazme pri Univerzitetu u Gentu, u Belgiji.

Eksperimentalna postavka je prikazana na slici 2.8. Merenje je izvršeno pomoću spektrografa *Zolix Omni- λ 750i* opremljenog ICCD kamerom Andor Solis iStar DH334, čime je obezbeđen spektar sa visokom rezolucijom, u optičkom opsegu od 304 do 312 nm. Optička emisija je prikupljena optičkim vlaknom i analizirana pomoću monohromatora (rešetka sa 2400 zarezova mm^{-1} , sa maksimalnom efikasnošću na 250 nm), uz upotrebu ulaznog proreza širine 15 μm .

Na osnovu dobijenih spektara određivana je rotaciona temperatura (T_{rot}) prelaza $\text{OH}(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$, uz pretpostavku Boltzmanove raspodele rotacionih nivoa. Dalje je pretpostavljeno da je T_{rot} jednaka temperaturi gasa (T_{gas}), usled veoma brzog prenosa rotaciono-translacione energije (< 1 ns), čime je ispunjen uslov translaciono-rotacione ravnoteže: $T_{rot} \approx T_{trans} (= T_{gas})$ (Bruggeman et al., 2014; Van Rompaey et al., 2025). Rotaciona struktura prelaza $\text{OH}(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$ prilagođena je simuliranoj strukturi korišćenjem softvera MassiveOES (Miles, Lempert, & Forkey, 2001; Voráč et al., 2017). Svi emisijski spektri su korigovani na pozadinu, a intenzitetska kalibracija spektrometara izvršena je pomoću volfram-halogene lampe (250–2400 nm, NIST).



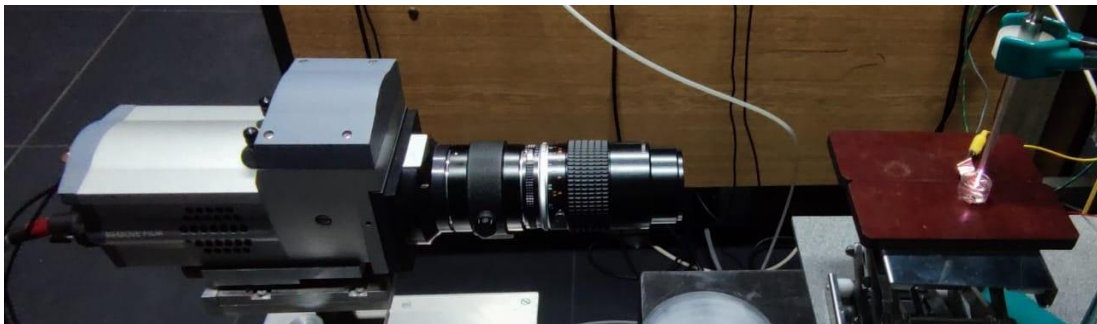
Slika 2.8: Eksperimentalna postavka za određivanje temperature gasa metodom OES sa brzim slikanjem ICCD kamerom: 1 - ICCD kamera, 2 - spektrograf, 3 – optički kabl, 4 – blenda, 5 – plazma mlaz, 6 – tečna meta, $s_1=6,3$ mm – rastojanje između blende i slita na optičkom vlaknu, $s_2=16,5$ mm – rastojanje između blende i plazma mlaza, $d=10$ mm – rastojanje između vrha elektrode i površine tečnosti.

Tokom merenja plazma je bila u kontaktu sa tečnom metom – 4 ml destilovane vode koja se nalazila u kvarcnoj posudi iste zapremine. Rastojanje između vrha elektrode i površine plazma mlaza je bilo $d = 10$ mm. Rastojanje između blende i razreza na optičkom vlaknu je bilo $s_1 = 6,3$ mm, a između blende i plazma mlaza $s_2 = 16,5$ mm. Za svaku tačku merenja snimljeno je 50 slika ICCD kamerom, koje su zatim usrednjene.

2.1.3 TEHNIKA SNIMANJA PROSTORNIH PROFILA ZRAČENJA IZ PLAZME ICCD KAMEROM

U okviru ovog dela optičke dijagnostike pražnjenja u gasnoj fazi, izučavana je prostorna raspodela strimerskog pražnjenja u kontaktu sa tečnom metom. Snimljeno je ukupno zračenja plazme u opsegu talasnih dužina od 180 nm do 850 nm pri čemu su profili bili vremenski usrednjeni (vremenski integrisani profili). Korišćenjem uskopropusnih interferencionih filtera snimljeni su i profili razloženi po talasnim dužinama (profili pojedinačnih pobuđenih vrsta). Druga tehnika merenja je obuhvatala korišćenje brze kamere (eng. fast-frame imaging), za snimanje brzih promena pražnjenja – kretanja osnovnog strimerskog kanala po površini mete i njegovo grananje na filamente u blizini površine tečnosti.

Slikanje prostorno razložene strukture strimerskog pražnjenja urađeno je pomoću ICCD kamere (*Andor iStar DH734I*), u okviru precizno definisanog vremenskog perioda (eng. gating) kako bi se proučila kinetika čestica u plazmi. Slika 2.9 prikazuje eksperimentalnu postavku sa (1) ICCD kameru, opremljenu (2) podesivim prstenom PN11 koji omogućava uveličanje slike, smanjujući upola žižnu daljinu detekcionog sistema. Opciono je korišćen i objektiv (3) MicroNIKKOR 105 mm f/2.8 koji omogućuje snimanje u UV oblasti.



Slika 2.9: Snimanje prostornih profila pražnjenja ICCD kamerom.

Pored toga urađeno je i snimanje emisije razložene po talasnim dužinama, gde su korišćeni optički filteri sa uskim propusnim opsegom. Na taj način je praćena kinetika pojedinačnih ekscitovanih vrsta. Korišćeni su filteri:

- 310 nm – za snimanje OH(A-X) trake u opsegu od 306-309 nm,
- 660 nm – za slikanje linije H_{α} talasnoj dužini na 656,5 nm
- 780 nm – za snimanje linije atomskog kiseonika O na 778 nm
- 800 nm – zračenje koje potiče od Ar

UV-VIS spektrofotometrom *Beckman Coulter DU720* snimljeni su stransmisioni spektri filtera u odgovarajućim oblastima talasnih dužina. Prilikom obrade slika u softverskom paketu *Matlab* uzeti su obzir:

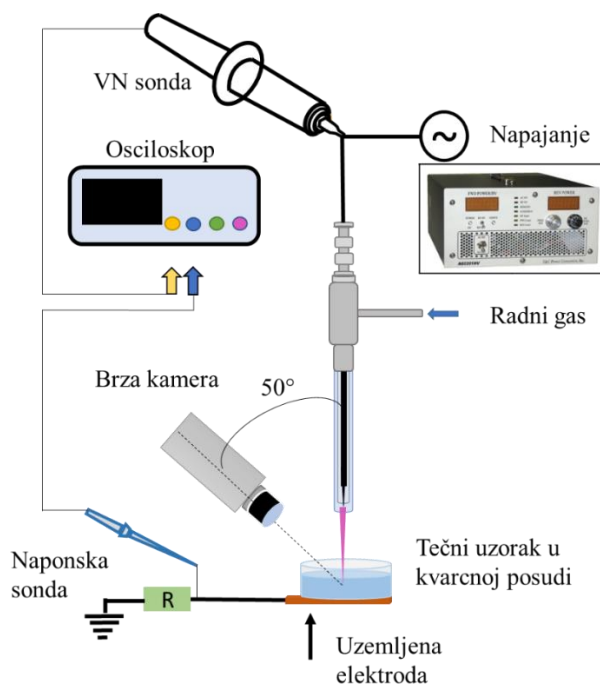
- parametri snimanja: vreme ekspozicije, širina definisanog vremenskog perioda snimanja (eng. gate pulse width) i pojačanje (eng. gain)
- spektralna funkcija kamere
- transmitivnost filtera

2.1.4 SNIMANJE KRETANJA STRIMERSKOG PRAŽNENJA U KONTAKTU SA TEČNOŠĆU BRZOM KAMEROM

U okviru ovog dela istraživanja korišćena je tehnika snimanja plazme brzom kamerom kako bi se proučavala evolucija emisije strimerskog pražnjenja u kontaktu sa vodom. Ove kamere omogućuju posmatranje prelaznog/promenljivog (eng. transient) ponašanja strimerskog pražnjenja snimanjem emisionih profila u dovoljno kratkim intervalima da bi se promene zapazile. Prostorna raspodela emisije zračenja između vrha elektrode i površine tečnosti snimljeni su za različite parametre pražnjeja i različite vrednosti električne provodljivosti tečne mete. Posmatrani su razvoj, putevi prostiranja i grananje strimerskog pražnjenja ka površini vode.

Eksperimentalna postavka sa brzom kamerom prikazana je na Slici 2.10. Za iniciranje električnog pražnjenja korišćen je naizmenični sinusni signal frekvencije 350 kHz. Uzorak je postavljen u kvarcnu posudu ispod plazma mlaza, a zapremina uzorka bila je 4 ml. Rastojanje d od vrha igle do površine mete bilo je 10 mm. Korišćen je Ar 4.6 kao radni gas, a protok gasa od 1 slm je kontrolisan masenim protokomerom (*Bronkhorst EL-FLOW*). Kao meta korišćene su DV, VČ i fiziološki rastvor napravljen dodavanjem NaCl u DV. Električna provodljivost tečnih uzoraka je merena komercijalnim meračem sa sondom (*GMH3431-GE, Greisinger*).

Brza kamera (*FASTCAM SA-X2, Photron*) je postavljena iznad uzorka, pod uglom od 50° u odnosu na osu plazma mlaza (vertikalna osa) sa ciljem posmatranja razvoja i širenja strimera između napajane elektrode i površine tečnosti, kao i formiranja i prostiranja manjih filamenata po površini tečne mete. Pokušano je i snimanje kroz dno kvarcne posude sa uzorkom, kada je kamera postavljena ispod uzorka, ali su snimci bili prilično mutni i nejasni, zbog čega se odustalo od ove postavke.



Slika 2.10: Snimanje vremenske evolucije strimerskog pražnjenja u kontaktu sa tečnom metom sa brzom kamerom – šematski prikaz.

2.2 ODREĐIVANJE OSOBINA TEČNIH UZORAKA

Istraživanja u okviru ove celine bila su fokusirana na analizu tečnih uzoraka tretiranih plazom. Upotrebene su različite dijagnostičke metode sa ciljem da se dobiju osnovne informacije o interakciji plazme i tečnosti. Prikupljeni rezultati su bili značajni za prilagođavanje parametara plazme za dobijanje PAV-a sa osobinama pogodnim za specifične primene. U primenama za prečišćavanje zagađene vode, cilj je bio da se ispita efikasnost primene plazma mlaza za razgradnju i mineralizaciju štetnih materija i da se optimizuju osobine plazma mlaza kako bi se povećala efikasnost sistema.

2.2.1 MERENJE FIZIČKO HEMIJSKIH PARAMETARA

Fizičko hemijska karakterizacija tečne faze obuhvatala je merenja: temperature, električne provodljivosti, pH vrednosti, količine rastvorenog kiseonika i merenje dugoživećih kiseoničnih i azotnih vrsta korišćenjem semi-kvantitativnih i kvantitativnih kolorimetrijskih spektrofotometrijskih metoda. U ovom poglavlju prikazane su karakteristike korišćenih mernih instrumenta i opisane su procedure za njihovu kalibraciju i način merenja. Na kraju je data metoda koja je razvijena za mernje tri dugoživeće reaktivne vrste u tretiranim uzorcima: vodonik-peroksida H_2O_2 , nitrita NO_2^- i nitrata NO_3^- .

ANALIZA FIZIČKO-HEMIJSKIH OSOBINA TEČNOSTI MERNIM SONDAMA

Merenje **pH vrednosti** uzoraka vršeno je u opsegu od pH=2 do pH=12 komercijalnim mernim sondama (*Hanna Instruments, HI1131 i HI7071 pH sonde, HI5521 kontrolna jedinica*) i mernim trakama (*pH indikatorske trake, pH 0 – 14, Univerzalni indikator, Merck, Darmštat, Nemačka*). Sonde se razlikuju po veličini i samim tim, po minimalnoj potrebnoj količini uzorka za merenje. Kalibracija merača pH vrednosti urađena je pomoću puferskih rastvora:

- *Puferski rastvor, pH 4,00 ± 0,01 na 20°C, 10405, Reagecon, Šenon, Irska,*
- *Puferski rastvor, pH 7,00 ± 0,01 na 20°C, 10705, Reagecon, Šenon, Irska,*
- *Puferski rastvor, pH 10,00 ± 0,01 na 20°C, 101005, Reagecon, Šenon, Irska.*

Kontrolna jedinica omogućuje istovremeno korišćenje još dve sonde, za merenje temperature i za merenje **električne provodljivosti** (*Hanna Instruments, HI76312 sonda*). Kalibracija merača električne provodljivosti vršena je pomoću standardnih rastvora poznate provodljivosti.

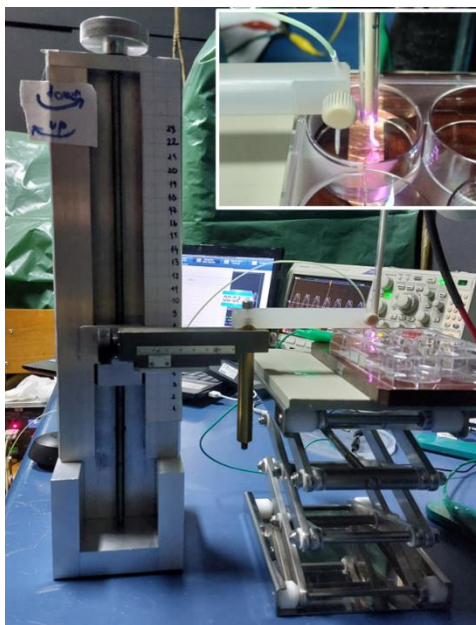
Određivanje **količine rastvorenog kiseonika** u tretiranim uzorcima urađeno je pomoću komercijalne sonde (*Hanna Instruments DO sonda HI764080, kontrolna jedinica HI2004*), koja sadrži kiseoničnu membransku elektrodu Klarkovog tipa (Popović, 2003). Merena vrednost prikazana je u ppm (eng parts per million, jedan deo na milion, milioniti deo), tako da je 1 ppm = 1 mg/l, i u procentima (%). Kalibracija uređaja je urađena metodom koju je propisao proizvođač sa jednom referentnom tačkom za maksimalnu vrednost rastvorenog kiseonika – u vazduhu. U tom slučaju sonda je merila količinu u vazduhu, a ne u tečnom uzorku. Maksimalna vrednost je uzeta za 100% rastvorenog kiseonika.

U slučaju tretmana zagađene vode, da bi se utvrdio stepen mineralizacije u zagađenim uzorcima nakon tretmana plazmom meren je **ukupni organski ugljenik** (eng. Total Organic Carbon - TOC), pomoću komercijalnog analizatora (*Sievers 5310 C TOC Analyzer*). Merenja su urađena odmah nakon tretmana a zbog ograničenja opsega analizatora uzorci su pre merenja razblaženi dvadeset puta.

MERENJE TEMPERATURE TERMO-OPTIČKOM SONDOM

Merenje temperature tečnosti urađeno je upotrebom termooptičke sonde – optičkog vlakna *Opsens Solutions IMP00114 OTG-Q* (dužine 1,5 m, sa PFA omotačem, spoljašnjeg prečnika 1,4 mm) na čijem kraju se nalazi senzor u vidu kristala galijum arsenida (GaAs). Metod je zasnovan na promeni zavisnosti širine energijskog procepa (band gap) kristala GaAs od temperature. Na sobnoj temperaturi kristal je optički prozračan za svetlost talasne dužine 850 nm i više. Sa povećanjem temperature u kristalu, spektar transmitovane svetlosti se pomera ka većim talasnim dužinama, a promena se detektuje u kontrolnom uređaju (*Opsens Solutions IMP0073*) koji je kalibrisan i odmah prikazuje vrednosti izmerene temperature. Metod je primenljiv u opsegu temperatura od -40 °C do +250 °C, sa tačnošću od $\pm 0,8$ °C.

Temperatura gasa i tečnosti tokom tretiranja je merena na različitim rastojanjima od igle plazma mlaza. Za precizno merenje rastojanja sonde od plazma mlaza, korišćen je specijalno dizajniran nosač sonde koji ima dva milimetarska zavrtnja i omogućava pomeranje po 2 ose (videti sliku 2.14).



Slika. 2.11: Merenje temperature termooptičkom sondom

KOLORIMETRIJSKE METODE ZA ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE REAKTIVNIH VRSTA KISEONIKA I AZOTA

Za detektovanje dugoživećih vrsta, vodonik peroksida, nitrita i nitrata u tečnom uzorku tretiranom plazmom, prilagođena je i usvojena kvantitativna merna metoda. Koncentracije ovih vrsta su merene upotrebom komercijalnih kompleta za ispitivanje koji su zasnovani na kolorimetrijskoj analizi uz pomoć spektrofotometra. Prema Lamber-Berovom zakonu:

$$A_{\lambda} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (2.1)$$

gde je:

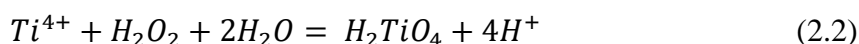
- A_{λ} - apsorbanca na određenoj talasnoj dužini λ ,
- ε - molarni apsorpcioni koeficijent ispitivane supstance,
- l - optički put,
- c – koncentracija ispitivane supstance.

U opseg linearne zavisnosti $A_{\lambda} = f(c)$ moguće je merenjem apsorbanse odrediti nepoznatu koncentraciju c .

Merenja su rađena na UV-VIS spektrofotometrima, jednozračnom (*Beckman Coulter DU720*) i dvozračnom sa mogućnošću merenja do osam uzoraka istovremeno (*Perkin Elmer Lambda 365*). Merenja su rađena sa kvarcnim kivetama, optički put 10 mm, (*Kvarcna kiveta, Q-104, Amtast, SAD*) a kao blank uzorak je korišćena destilovana voda. Za svaku vrstu ponaosob je napravljena kalibraciona kriva uz pomoć standardnih rastvora, u opsegu u kojima je zavisnost koncentracija reaktivne vrste u rastvoru od apsorbanse rastvora (na karakterističnoj talasnoj dužini) linearna. Ispitivani uzorci su po potrebi razblaživani sa vodom, ukoliko je koncentracija reaktivne vrste izvan ove oblasti kako bi merenje uvek bilo vršeno unutar opsega kalibracije.

Vodonik-peroksid, H₂O₂

Metoda merenja vodonik peroksida je urađena pomoću rastvora titanijum oksisulfata (TiOSO₄) (*Titanijum (IV) oksisulfat – rastvor u H₂SO₄, 27-31% baza sumporne kiseline, 89532-11, Sigma Aldrich, Francuska*). Metod je zasnovan na merenju apsorbanse žuto obojene pertitanske kiseline (H₂TiO₄), koja nastaje u reakciji H₂O₂ i jona titanijuma u kiselom rastvoru sumporne kiseline:



Pertitanska kiselina ima maksimum apsorpcije na 407 nm, stoga se merenja vrše na ovoj talasnoj dužini. Rastvor za merenje se pravi tako što se doda jedna zapremina reagenta (TiOSO₄) na deset zapremina vodenog rastvora koji sadrži H₂O₂ (Eisenberg, 1943). Apсорpcija se meri na 407 nm.

Kalibraciona kriva je prema uputstvu proizvođača napravljena u opsegu od 0 do 50 mg/l vodonik peroksida. U ove svrhe, napravljeno je sedam rastvora poznate koncentracije (1, 2, 5, 10, 12,5, 25, 50 mg/l), rastvaranjem 30% standardnog rastvora H₂O₂ (1.07210.1000, *Merck, Darmštat, Nemačka*) u destilovanoj vodi. U literaturi je takođe pokazana linearna zavisnost u ovom opsegu (Bruggeman et al. 2016).

Opisan metod je standardan, reproducibilan i precizan. Korišćen je za istraživanje PAV-a (Lu et al., 2017), vode u koju je uronjen biofilm (Zhou et al., 2019), fizioloških rastvora (rastvori NaCl u vodi) i fosfatnih puferskih rastvora (Machala et al. 2013) ali nije primenljiv kod uzoraka koji su već obojeni (nisu bezbojni). Nedostatak ovog metoda je slaba osetljivost, zbog čega su u opsegu od 0 do 5 mg/l kao dodatna potvrda rezultata korišćene merene trake koje mogu da mere u opsegu od 0 do 25 mg/l (videti niže pasus *Kolorimetrijske trake*).

Nitriti, NO_2^-

Za određivanje koncentracije nitrita, korišćena je kolorimetrijska metoda (*Spectroquant Nitrite test 1.14776.0001, Merck, Darmštat, Nemačka*) zasnovana na reakciji nitrita sa Grisovim (eng. Griess) reagentom u kiseloj sredini. Nitritni joni reaguju sa sulfanilinskom kiselinom ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$) praveći diazonijevu so, koja reaguje sa N-(1-Naftil)etilenediamin dihidrohlorid-om pri čemu se stvara crveno-ljubičasta azotna boja koja ima maksimum apsorpcije na 525 nm.

Grisov reagent: sulfanilamide + N-(1-Naftil)etilenediamin dihidrohlorid + fosforna kiselina (Tornin et al. 2021, Bruggeman et al. 2016).

Kalibraciona kriva je napravljena sa sedam rastvora poznate koncentracije $\text{NO}_2\text{-N}$ (0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1 mg/l) dobijenih rastvaranjem standardnog rastvora (*Standardni rastvor nitrita, 40 mg/L $\text{NO}_2\text{-N}$ u H_2O , 125042, Merck, Darmštat, Nemačka*) u destilovanoj vodi.

Koeficijenti koji služe za za preračunavanje koncentracije $\text{NO}_2\text{-N}$ u NO_2^- i obrnuto omogućavaju konvertovanje spektrofotometrijski izmerene koncentracije ($\text{NO}_2\text{-N}$) u traženu koncentraciju (NO_2^-) (Sigma Aldrich, 2017):

$$\text{NO}_2^- = \text{NO}_2\text{-N} * 3,285, \quad (2.3)$$

i obrnuto:

$$\text{NO}_2\text{-N} = \text{NO}_2^- * 0,304 \quad (2.4)$$

Napravljene kalibracione krive služe za merenje koncentracija NO_2^- u opsegu od 0,07 do 3,28 mg/L. Merenje je moguće samo u kiselim rastvorima (pH u opsegu 2 – 2,5). Ukoliko je pH vrednost tretiranog uzorka bila veća od toga, u uzorak je pre merenja dodavano 10 μl sumporne kiseline (Sumporna kiselina, $c = 0,5 \text{ mol/l}$, Sigma Aldrich, Nemačka).

Metod je vrlo precizan, reproducibilan i veoma je osetljiv što omogućuje merenja vrlo malih koncentracija. Korišćen je za analizu različitih tipova uzoraka tretiranih plazmom, kao što su destilovana voda i voda sa česme (Kučerová et al., 2021), puferski rastvori (Machala et al., 2019b), rastvori želatina (Labay et al., 2020), medijumi za ćelijske kulture (Tornin et al., 2021). Ograničenja ovog metoda su što nije primenljiv u (hemijski) kompleksnim matricama, reaktivan je sa mnogim biomolekulima, toksičan je i veoma zavisi od pH vrednosti pri čemu u kiseloj sredini dolazi do reakcije nitrita sa vodonik peroksidom.

Nitrati, NO_3^-

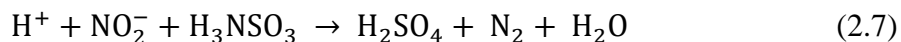
Za detektovanje NO_3^- korišćen je kolorimetrijski detekcioni metod (*Spectroquant Nitrate Test 1.09713.0002, Merck, Darmštat, Nemačka*) koji je zasnovan na nitriranju 2,6 dimetilfenola (poznatog i kao 2,6 ksileon) do stvaranja 4-nitro-2,6 dimetilfenola koji ima apsorpcioni maksimum na 357 nm, na kom su vršena merenja. Razblaživanjem standardnog rastvora $\text{NO}_3\text{-N}$ (*Standardni rastvor nitrata 200 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ u H_2O , 125040, Merck, Darmštat, Nemačka*) u destilovanoj vodi napravljeno je deset rastvora poznate koncentracije $\text{NO}_3\text{-N}$ (0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 12,5, 20, 25) čime je dobijena kalibraciona kriva za merenje NO_3^- u opsegu od 0,4 – 110,7 mg/l. Kao i u slučaju merenja nitrita i ovde je bilo potrebno koristiti koeficijente za konverziju (Sigma Aldrich, 2017), kao u sledećim izrazima:

$$\text{NO}_3^- = \text{NO}_3\text{-N} * 4,43 \quad (2.5)$$

$$\text{NO}_3\text{-N} = \text{NO}_3^- * 0,226 \quad (2.6)$$

Metod zahteva da pH vrednost ispitivanog uzorka bude manja od 3, tako da je u uzorke sa manjom pH vrednošću dodavano 10 μl sumorne kiseline.

Glavni nedostatak ovog metoda je da nije selektivan kada su u pitanju joni azotnih oksida (NO_2^- i NO_3^-). Ukoliko u tretiranom uzorku ima NO_2^- bilo je potrebno dodavanje 10 μl 10% sulfaminske kiseline (ref) pre samog merenja, koja snižava pH vrednost uzorka i dovodi do pretvaranja NO_2^- u nereaktivan oblik:



Metod je do sada korišćen za detekciju nitrata u različitim tretiranim tečnostima: destilovanoj vodi (Lu et al. 2017), rečnoj vodi i otpadnim vodama (Montgomery et al. 1963), medijumima za ćelijske kulture (Tornin et al. 2021). Nedostatak metoda je što ne može da se koristi u slučajevima obojenih i kompleksnijih rastvora.

Kolorimetrijske trake

Semi-kvantitativna metoda za određivanje koncentracije ispitivane vrste u tečnom uzorku je korišćena za brzo određivanje opsega koncentracija H_2O_2 , NO_2^- , i NO_3^- pomoću kolorimetrijskih traka:

- *Peroksid test, 0,5 – 2 – 5 – 10 – 25 mg/l H_2O_2 , 1.1011.0001, Millipore, Kanada,*
- *Peroksid test, 0 – 100 – 200 – 400 – 600 – 800 – 1000 mg/l H_2O_2 , 1.10337, Millipore, Kanada,*
- *Nitrit test, 0 – 5 – 10 – 20 – 40 – 80 mg/l NO_2^- , 1.10007.0001, Millipore, Kanada,*
- *Nitrit test, 0,5 – 1 – 2 – 5 – 10 mg/l NO_2^- , 1.10057.0001, Millipore, Kanada,*
- *Nitrat test, 10 – 25 – 50 – 100 – 250 – 500 mg/l NO_3^- , 1.10020.0001, Millipore, Kanada,*

Merenja trakama su vršena pre kolorimetrijskih merenja spektrofotometrom, kako bi se uzorak po potrebi razblažio. Prednost ove metode je brzina, jednostavnost i širok opseg pH vrednosti u kojima je moguće merenje. Nedostaci su nepreciznost metode jer se koncentracija određuje upoređivanjem sa skalom nijansi boja pri čemu je moguće samo određivanje iz datih opsega koncentracija i netransparentost hemijskih procesa koji se dešavaju a koji izazivaju obojenje emulzije.

2.2.2 TEČNA HROMATOGRAFIJA VISOKIH PERFORMANSI (HPLC)

Hromatografija je analitička hemijska metoda koja služi za kvalitativno i kvantitativno proučavanje različitih uzoraka – smeša koje se sastoje iz većeg broja komponenata. Zasnovana je na razdvajanju komponenata smeše (molekula ili jona) uzorka između pokretne (mobilne) i nepokretne (stacionarne) faze. Postoje različiti tipovi hromatografije prema vrsti i polarnosti mobilne i stacionarne faze i mehanizmu razdvajanja. Jedna od najznačajnijih hromatografskih metoda koja se široko koristi zbog svoje osetljivosti, tačnosti i preciznosti jeste tečna hromatografija visokih performansi (eng. high performance liquid chromatography – HPLC). Cilj metode je da se u kratkom vremenskom periodu postigne visoka efikasnost razdvajanja, primenom pumpi koje održavaju visok pritisak i kontrolišu protok mobilne faze i interakcionim kolonama malog prečnika napunjenih stacionarnom fazom – česticama malog prečnika koji selektivno interaguju sa komponentama u tečnoj fazi. Selektivnost se pre svega ogleda u trajanju interakcije što uzrokuje. Osnovni delovi tečnog hromatografa su: rezervoari za mobilnu fazu, pumpa za visok pritisak, injektor (sistem za unošenje uzorka), interakcione kolone, termostat, detektor i uređaj za sakupljanje, snimanje i obradu podataka (Odović et al., 2008).

Analiza produkata razgradnje pesticida malationa

Instrumentalnu metodu za određivanje proizvoda razgradnje malationa razvile su kolegice dr Svetlana Grujić i dr Ivana Matić Bujagić sa *Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu*. Malation je organosfosfatni pesticid koji je korišćen kao zagađivač pri ispitivanju uspešnosti prečišćavanja vode plazmom na atmosferskom pritisku. Polazni uzorak, rastvor malatona u destilovanoj vodi koncentracije 10 ppm, i uzorci tretirani plazmom su analizirani tečnim hromatografom uz korišćenje linearnog jonskog trapa kao masenog spektrometra (detektora u sistemu).

Proučavanje puteva razgradnje PFAS jedinjenja

Analitički metod za analizu ciljanih PFAS jedinjenja razvile su kolegice dr Mira Petrović i dr Barbara Topolovec sa *Katalonskog instituta za istraživanje voda (ICRA)*. Korišćeni metod je zasnovan na metodu opisanom u radu (Llorca et al., 2012), sa nekoiko izmena. Upotrebljen je 5500 QTRAP hibridni maseni spektrometar sa trostrukim kvadrupolom – linearni jonski trap (*QqLIT-MS*) sa jonskim raspršivačem kao izvorom (*Applied Biosystems, Foster City, CA, USA*) uparen sa tečnom hromatografijom (*Waters Acquity Ultra-Performance™ liquid chromatograph (UPLC), Milford, MA, USA*). Metoda tečne hromatografije visokih performansi uparena sa masenim spektrometrom *Orbitrap Exploris 120 (OE120)* primenjena je za identifikaciju mogućih produkata raspada svih ispitivanih jedinjenja. Detalji eksperimenta prikazani su u radu Topolovec et al., 2024.

3. DIJAGNOSTIKA GASNOG PRAŽNJENJA U OBLASTI kHz FREKVENCIJA NA ATMOSFERSKOM PRITISKU U KONTAKTU SA TEČNOM METOM

Proučavanje strimerskog pražnjenja u gasu na atmosferskom pritisku koje je u kontaktu sa tečnom metom obuhvatalo je:

- Električnu karakterizaciju pražnjenja (potpoglavlje **3.1**) – gde su snimane strujno-naponske (I-V) karakteristike pražnjenja i korišćene su dve metode za računanje snage predate u električnom pražnjenju;
- Detekcija zračenja iz plazme (potpoglavlje **3.2**) – koja je obuhvatila optičke dijagnostičke metode:
 - Optičku emisionu spektroskopiju za detekciju pobuđenih vrsta u plazmi i određivanje temperature gasa;
 - Snimanje kretanja strimerskog pražnjenja i snimanje grananja filamenata pri kontaktu sa tečnostima brzom kamerom.

3.1 ELEKTRIČNA KARAKTERIZACIJA STRIMERSKOG PRAŽNJENJA

Merenja u okviru električne karakterizacije izvora plazme obuhvatala su snimanje vremenski zavisnih strujnih i naponskih signala, određivanje I - V karakteristika pražnjenja i snage predate u pražnjenju pri različitim uslovima u sistemu. Ispitivani su različiti režimi pražnjenja kako bi se našli najoptimalniji uslovi za različite primene izvora plazme.

Eksperimentalna postavka i korišćene metode opisane su u potpoglavlju **2.1.1**. Sva merenja urađena su na frekvenciji od 340 ± 10 kHz, dok su kao radni gasovi korišćeni He ili Ar, a protoci radnih gasova su bili 1, 1,5 ili 2 slm. Tokom svih merenja plazma mlaz je bio u kontaktu sa tečnom metom zapremine 4 ml. Merenja su izvršena kada je kao meta korišćen je komercijlno dostupan rastvor pesticida malationa (Galenika-Fitofarmacija a.d., 2011) u destilovanoj vodi, koncentracije 500 ppm (dalje u tekstu korišćen je izraz - **malation**) ili **destilovana voda**.

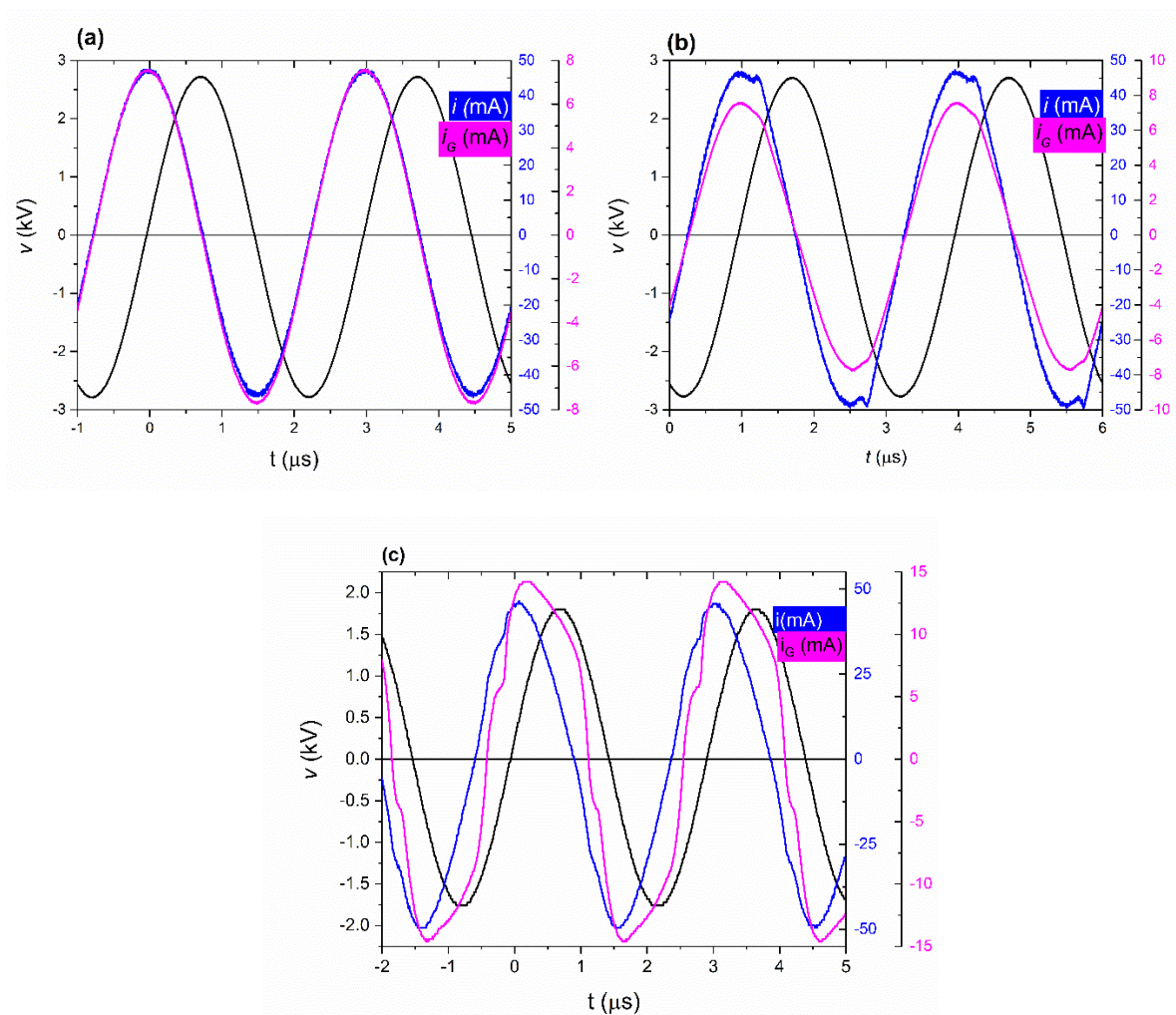
U potpoglavlju **3.1.1** prikazane su **I - V karakteristike** za dve struje merene u kolu – I_{rms} i I_{G_rms} . Prikazani su rezultati dobijeni variranjem sledećih parametara u sistemu:

- **rastojanja d** između napajane elektrode i površine tretirane tečnosti (radni gas He; $q = 2$ slm i bez protoka gasa; tečna meta - malation; $d = 5$ mm, 10 mm i 15 mm);
- **protoka radnog gasa q** (radni gas Ar; $q = 1$ slm, 1,5 slm i bez protoka gasa; tečna meta - malation; $d = 10$ mm);
- **vrste tečne mete** (radni gasovi He, $q = 2$ slm i Ar, $q = 1$ slm i bez protoka gasa; tečne mete - malation $\sigma = 12,5$ μ S/cm i destilovana voda $\sigma = 2$ μ S/cm, $d = 10$ mm).

Određivanje **srednjih snaga $\langle P \rangle$** (snaga predata plazma mlazu) i $\langle P_G \rangle$ (snaga predata u pražnjenju i u uzemljenoj grani kola) predstavljeno je u potpoglavlju **3.1.2**. Određivanje snaga urađeno je za iste parametre u sistemu korišćene u potpoglavlju **3.1.1**. Za određivanje snage $\langle P_G \rangle$ u uzemljenoj grani kola, primenjene su dve standardne metode u zavisnosti od merenog elementa povezanog u ovom delu kola. **V - I metoda** je primenjena kada je u uzemljenoj grani serijski vezan otpornik otpornosti $R = 1$ k Ω , a **Q - V metoda** kada je vezan kondenzator, za dve kapacitivnosti $Q = 0,8$ nF i $Q = 10,3$ nF.

VREMENSKI PROMENLJIVI STRUJNI I NAPONSKI SIGNALI

Prikaz vremenske zavisnosti snimljenog naponskog signala $v(t)$ i strujnih signala $i(t)$ i $i_G(t)$ dat je na slici **3.1** u slučajevima: **(a)** kada u sistemu nema protoka gasa, **(b)** sa protokom He od 2 slm i **(c)** sa protokom Ar od 1 slm. Prikazani signali su dobijeni usrednjavanjem 16 signala na osciloskopu. Odabrani su protoci gasova tako da strimersko pražnjenje u oba slučaja dodiruje površinu tečnosti. Zbog toga su prikazani rezultati za istu vrednost snage P_F od 17 ± 1 W sa izvora napajanja. Ovakvi uslovi bili su najčešći prilikom tretmana tečnosti u delu istraživanja sa primenama plazma mlaza (poglavlje **4**). Prikazani su rezultati dobijeni korišćenjem malationa kao tečne mete. Korišćenjem destilovane vode kao mete, nisu primećene značajne promene u obliku signala, usled male razlike u električnoj provodljivosti ovih uzoraka.



Slika 3.1: Primeri vremenski promenljivih signala primenjenog visokog napona $v(t)$, struje kroz plazma mlaz $i(t)$ i struje koja protiče kroz uzorak i uzemljenu granu kola $i_G(t)$, u slučaju: a) kada u sistemu nema radnog gasa tj. bez plazme, b) pražnjenja u He (protok 2 slm) i c) pražnjenja u Ar (protok 1 slm). Signali su snimljeni kada je plazma mlaz u kontaktu sa vodenim rastvorom malationa zapremine 4 ml, a rastojanje između elektrode i tečnosti $d=10$ mm.

U slučaju kada u sistemu nema protoka gasa (slika **3.1a**), svi snimljeni signali imaju sinusoidni oblik, a fazna razlika između struja i napona iznosila je $90^\circ \pm 5^\circ$ što ukazuje da je sistem dominantno kapacitivan. Mala odstupanja od potpuno kapacitivne impedanse sistema (kada je fazna razlika tačno 90°) postoji usled prisustva parazitne otpornosti elemenata električnog kola. Odstupanja od 90° ukazuju na gubitke u kolu, koji postoje čak i kada u sistemu nema električnog pražnjenja u gasu.

U prisustvu pražnjenja (slika **3.1b** i **3.1c**) dolazi do deformacije strujnih signala u oblasti maksimalnih i minimalnih vrednosti i pojave pikova, što ukazuje na nelinearnost sistema usled uključivanja pražnjenja. Prisustvo pikova kod strujnih signala ukazuje na strimerski tip pražnjenja. Dobijene promene u signalu su primećene u ranijim istraživanjima kod drugih atmosferskih plazma mlazeva (Chang et al., 2018; Darny et al., 2017; Li et al., 2021; Maletić et al., 2015; Puač et al., 2012).

Uočena deformacije u talasnom obliku strujnih signala bila je rezultat diskretne propagacije pražnjenja izvan gasne cevi u obliku brzih jonizacionih paketa (eng. Pulsed Atmospheric pressure Plasma Streamer - PAPS). Ove promene nastaju zato što se struja napajanja plazma mlaza preklapa (superponira) sa strujom pomeranja (eng. displacement current). Struja pomeranja (kapacitivna) se direktno meri kada cev nije ispunjena radnim gasom i kada nema plazme.

Nakon što dođe do proboja, u slučaju pražnjenja u helijumu (**3.1b**) fazna razlika ostaje gotovo ista, ukazujući da je veoma malo snage predata u samom pražnjenju. Sa druge strane, kod pražnjenja u argonu (**3.1c**) došlo je do promene faznih razlika struja $i(t)$ i $i_G(t)$ u odnosu na primenjeni napon $v(t)$, koje su nakon proboja u gasu iznosile 66° i 41° , respektivno. Procenjena greška merenja fazne razlike iznosi 2° na osnovu tri nezavisna merenja za istu radnu tačku. Pojavom pražnjenja u gasu došlo je do značajne promene impedanse sistema koja je pored kapacitivne komponente dobila i rezistivnu komponentu. Značajna promena fazne razlike pokazuje da je veći deo snage predate izvoru plazme predat kako u pražnjenju tako i u samom uzorku koji je deo uzemljene grane kola.

3.1.1 STRUJNO – NAPONSKE KARAKTERISTIKE

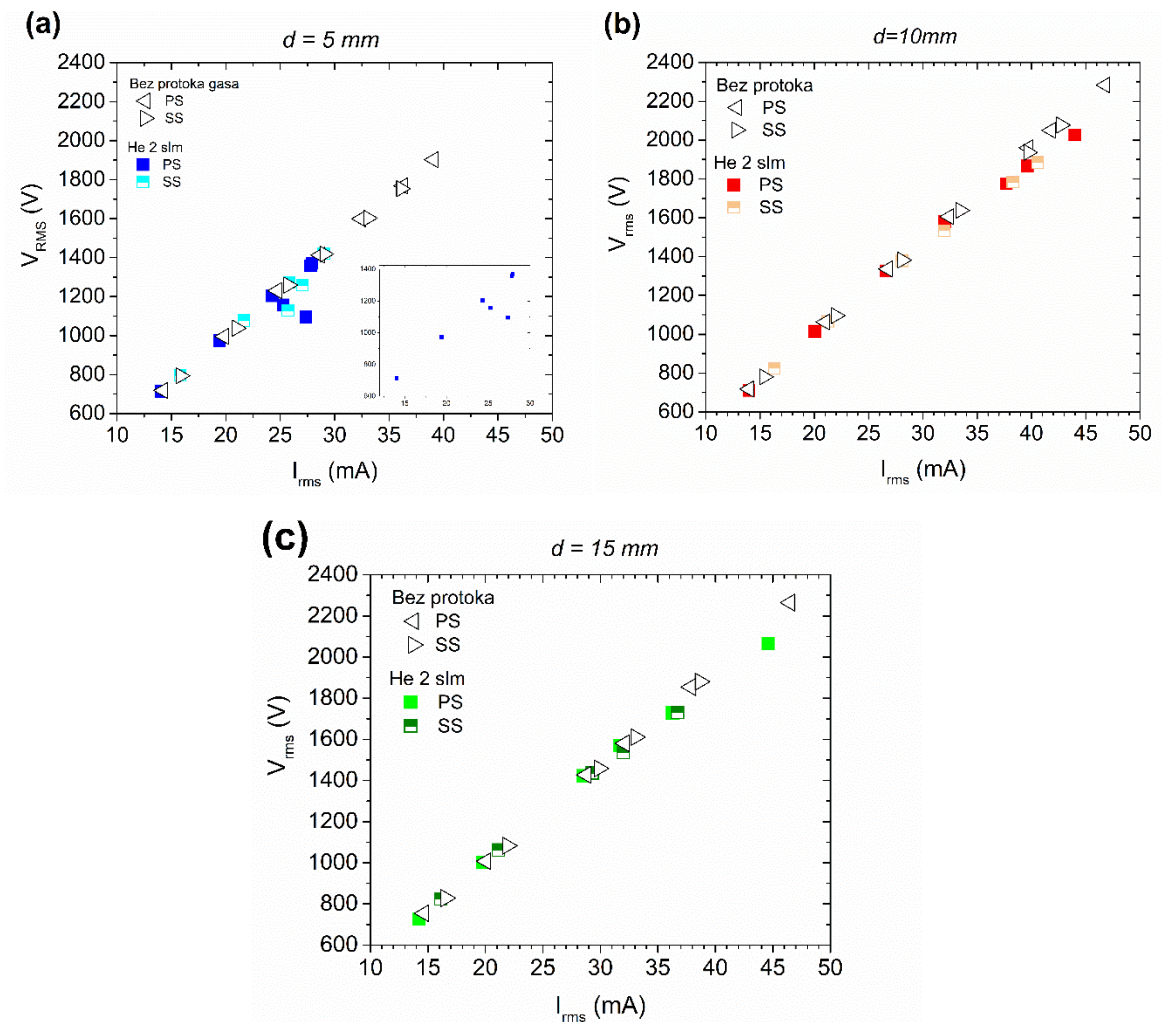
I - V karakteristike su predstavljene za dve merene struje u električnom kolu plazma mlaza. Iz dobijenih vremenski zavisnih signala sa osciloskopa preračunate su odgovarajuće RMS vrednosti, prema izrazima **1.6** i **1.7** i prikazane su zavisnosti $V_{rms}=f(I_{rms})$ i $V_{rms}=f(I_{G_rms})$. Snimanje I - V karakteristika urađeno je u režimima sa i bez protoka radnog gasa u sistemu. Urađena su merenja kada se snaga koja se dovodi plazma mlazu (P_F) povećava i kada se smanjuje, kako bi se videla pojava histerezisa u sistemu. Električne karakteristike pražnjenja su proučavane pri različitim radnim uslovima u sistemu – korišćenjem različitih radnih gasova i protoka gasova kao i menjanjem rastojanja između napajane elektrode i površine tečnosti. Sva merenja su izvršena u tri ponavljanja, pri čemu uočene razlike u dobijenim vrednostima nisu prelazile 7 % u odnosu na srednju vrednost.

STRUJA NAPAJANJA PLAZMA MLAZA I_{rms}

Variranje rastojanja d između napajane elektrode i površine tretirane tečnosti

Na slici **3.2** prikazane su I - V karakteristike za tri rastojanja d (mm) od 5 mm, 10 mm i 15 mm, u slučajevima kada u sistemu nema protoka gasa (simbol trougla) i kada je kao radni gas korišćen He sa protokom od 2 slm (simbol kvadrata). Snimanjem istih radnih tačaka u slučajevima kada se snaga na napajanju povećava i smanjuje, nije primećena značajna promena u radnim tačkama u sva tri slučaja.

Merenje I - V karakteristike kada nema protoka radnog gasa omogućuje određivanje impedanse kola koje uključuje izvor plazme, kapacitivnosti mete i međuelektrodnog rastojanja i gubitke u sistemu (parazitske kapacitivnosti kablova i priključaka). U sva tri slučaja kada u sistemu nema pražnjenja i protoka gasa dobijena je ista linearna zavisnost $V_{rms} = f(I_{rms})$, a iz nagiba linearnog fita izmerenih tačaka dobijena je vrednost impedanse kola od $|\hat{Z}_{NP}| = 48,0 \pm 0,3 \text{ k}\Omega$. Pod pretpostavkom da se u slučaju bez protoka gasa u sistemu ponaša uglavnom kapacitivno (dobijena fazna razlika između struje i napona je 90°), dobijenoj vrednosti impedanse odgovara kapacitivnost od 9,8 pF. U literaturi koja se bavi modelovanjem električnih kola sa izvorom plazme, pokazano je da se ona može predstaviti serijskom vezom kapacitivnosti elemenata kola (Lin et al., 2021; Bastin et al., 2023). Kapacitivnost međuelektrodnog rastojanja (vazdušnog sloja) predstavlja jednu od komponenti, koja se menja promenom rastojanja d , ali se u ovom slučaju pokazalo da uticaj na promenu ukupne impedanse nije značajan u korišćenom opsegu rastojanja d .



Slika 3.2: I - V karakteristika pražnjenja za struju I_{rms} , u slučajevima bez protoka gasa i pražnjenja u He pri protoku od 2 slm, za tri različita rastojanja između napajane elektrode i tečnosti ($d = 5, 10, 15$ mm). Snimljene su I - V karakteristike kada se snaga na napajanje povećava (PS) i kada se smanjuje (SS).

Za najkraće rastojanje od $d = 5$ mm, kada je u sistemu bilo protoka radnog gasa, u opsegu V_{rms} napona od 700 V do 1200 V nije bilo vidljivog pražnjenja. I - V karakteristika u ovom delu imala je linearni oblik i dobijene su radne tačke koje leže na pravoj koja ima isti nagib kao u slučaju kada nema protoka gasa. U tački kada je napon dostigao vrednost $V_{rms}=1200$ V došlo je do električnog proboja u gasu, strimerski kanal se odmah pri uspostavljanju pražnjenja spojio sa površinom mete, ali je pražnjenje bilo slabog intenziteta. Do vrednosti napona od 1370 V i struje od 28 mA, I - V karakteritika je zadržala linearni oblik. Fazna razlika između struje I_{rms} i napona u ovoj radnoj tački iznosila je 85° . Sa daljim povećanjem snage na napajanje plazma mlaza, došlo je do pada napona i struje (1160 V, 25 mA) i smanjenja fazne razlike na vrednost 70° . Osim promene u amplitudi strujnog signala uočeno je i veće izobličenje strujnog kanala. U poslednjoj snimljenoj radnoj tački, napona je pao na vrednost od 1100 V, ali je ponovo zapažen porast struje I_{rms} na vrednost od 27 mA. Fazna razlika između struje i napona iznosila je 65° .

Pri promeni oblika I - V karakteristike iz linearnog u nelinearni, vizuelno je uočena promena oblika pražnjenja što je opaženo kroz proširivanje prečnika strimerskog kanala pražnjenja i intenzivniju emisiju zračenja. Pojavili su se dodatni strimerski kanali koji su se račvali od centralnog kanala, formirajući konusnu površinu u blizini dodira pražnjenja sa površinom tečnosti. Uočene promene u snimljenim naponskim i strujnim signalima, kao i vizuelno primećene promene u strukturi pražnjenja ukazuju na to da je došlo do promene režima pražnjenja i promene impedanse celog kola.

Yoon i saradnici (2017) su ispitivali promenu režima pražnjenja u He, koristeći sličnu geometriju izvora plazme koje je napajan signalom frekvencije u oblasti kHz. Korišćena je metoda snimanja emisije zračenja plazme i emisije H_{β} i CCD kamerom i merenjem brzine strimera. Pokazali su da se na rastojanju 1 mm iznad tečne mete (elektorolit čija je površina na rastojanju 10 mm od napajane elektrode) dolazi do prelaska oblika plazme iz plazmenog paketa prstenastog oblika u pražnjenje nalik strimerskom (eng. pin-jet streamer). Ovakvo ponašanje su objasnili time da u oblasti 1 mm iznad mete dolazi do formiranja sloja vlažnog vazduha usled isparavanja tečne mete. Time dolazi do promene mehanizma jonizacije u pražnjenju iz dominantno Peningove jonizacije molekula N_2 metastabilima helijuma, u direktnu jonizaciju molekula vode elektronskim udarom. Dodatno su pokazali da akumulacija slobodnog naelektrisanja na površini mete i promena temperature tečnosti ubrzavaju prelazak u strimerski režim pražnjenja i formiranje novih filamenata u ovoj oblasti.

Kersten i saradnici (2023) su u istraživanju plazma mlaza u DBD konfiguraciji pratili formiranje filamentarnog pražnjenja brzom kamerom i predložili model koji objašnjava uočenu promenu režima iz stacionarnog u „locked“ režim. U „locked“ režimu dolazi do rotacije filamenata oko vertikalne ose plazma mlaza i uočeno je da povećanje snage pražnjenja utiče na brzinu rotiranja filamenata.

Na većim rastojanjima plazma mlaza od mete, $d=10$ mm i $d=15$ mm, I - V karakteristika zadržava skoro linearnu zavisnost napona od struje i oni istovremeno rastu sa postepenim povećanjem snage na napajanju. Na ovim rastojanjima I - V karakteristika je linearnog oblika bez obzira da li u sistemu ima protoka radnog gasa ili ne. Istovremeno rastu i struja i napon sa postepenim povećanjem snage na napajanju.

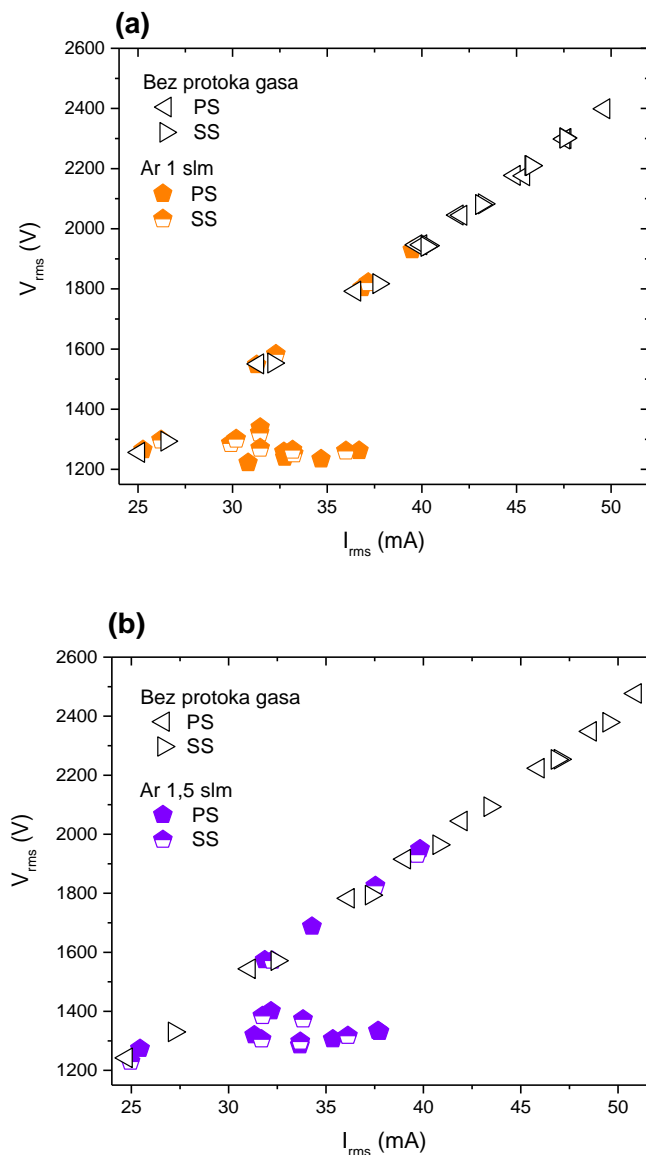
Za ova dva rastojanja d , linearne zavisnosti $V_{rms}=f(I_{rms})$ sa i bez protoka gasa su gotovo identične u radnim tačkama pre spajanja strimerskog kanala sa površinom mete, odnosno do vrednosti struje od 33 mA i napona od 1600 V. Nakon toga se primećuje da I - V karakteristika kada ima pražnjenja leži ispod karakteristike kada nema protoka gasa. Merenjem impedanse kola u sistemu kada ima protoka gasa i pražnjenja dobijene su vrednosti od $44,0 \pm 1,5$ k Ω za oba rastojanja d , što znači da se sa pojavom plazme ukupna impedansa sistema nije značajno promenila, odnosno da je uticaj impedanse plazme na ukupnu impedansu mali.

Kada je u sistemu postojao protok gasa, pri naponima manjim od 1300 V u sistemu nije bilo pražnjenja. Nakon uspostavljanja pražnjenja, ono je prvo uočeno samo pri vrhu elektrode, izlazilo je iz staklene cevčice, ali se nije spojilo sa metom. Daljim povećavanjem snage koja se predaje plazma mlazu, pražnjenje se produžavalo i pri naponu od oko 1750 V i struji od 37 mA (peta tačka) dodirivalo površinu tečnosti. Strimerski kanal bio je uzak i stabilan sa malim konusnim proširenjem u oblasti neposredno pre površine tečnosti, a intenzitet emisije je rastao sa povećanjem snage na napajanju.

Urađeno je i snimanje I - V karakteristike u slučaju kada se snaga koja se predaje izvoru plazme sa napajача (P_F) smanjuje, što je na graficima na slici 3.2 označeno sa SS (smanjenje snage). Rezultati su pokazali da za sva tri rastojanja d , nije primećena pojava histerezisa u sistemu i da se odgovarajuće snimljene tačke u slučajevima PS i SS poklapaju, u okviru greške merenja.

Variranje protoka radnog gasa

Ispitivanje električnih karakteristika kada se u sistemu koriste različiti protoci argona, izvršeno je kako bi se našli najoptimalniji uslovi za primenu plazma mlaza. Merenja su urađena za dva protoka gasa od 1 slm i 1,5 slm i na rastojanju $d = 10$ mm. U slučaju pražnjenja u argonu, veće promene u protoku radnog gasa i međuelektrodnog rasojanja nisu bile moguće jer se nije moglo uspostaviti stabilno pražnjenje. Na slici 3.3 prikazane su I - V karakteristike za struju I_{rms} za protoke argona od: (a) 1 slm (b) 1,5 slm, kada je kao tečna meta korišćen malation. Prikazana su i merenja bez protoka gasa (simbol trougla) merenja kada se u sistemu povećava snaga na napajanju (PS) i kada se smanjuje (SS).



Slika 3.3: I - V karakteristika pražnjenja za struju I_{rms} , u slučajevima bez protoka gasa i pražnjenja u Ar pri protocima od 1 slm i 1,5 slm, za rastojanja između napajane elektrode i tečnosti $d=10$ mm. Snimljene su I - V karakteristike kada se snaga na napajanju povećava i kada se smanjuje.

I-V karakteristika kada nema protoka gasa ranije je prikazana na slici **3.2b**. Pri protoku gasa od 1 slm (**3.3a**), povećanjem snage koja se predaje sa napajanja P_F rastu i struja i napon, ali se pražnjenje ne uspostavlja do vrednosti napona od 1950 V i struje od 40 mA. *I-V* karakteristika se preklapa sa onom u slučaju kada nema protoka gasa. Sa daljim povećanjem snage P_F i pojavom pražnjenja, dolazi do pada vrednosti i napona i struje na vrednosti od 1350 V i 32mA, respektivno. Pražnjenje se odmah pri uspostavljanju prostire duž celog rastojanja d i dodiruje površinu tečnosti. Dalje povećanje snage na napajaju doводи do povećanja struje I_{rms} (od 31 mA do 37 mA), a napon je prvo opao na vrednost oko 1250 V ostao gotovo konstantan.

Daljim povećanjem snage P_F (rezultati nisu prikazani), vizuelno je primećena promena strukture pražnjenja. Za sve izmerene radne tačke sa pražnjenjem na *I-V* karakteristici, dobijen je strimerski kanal roze-ljubičaste boje koji se širi pri kontaktu sa tečnošću i sa povećanjem snage na napajanju postaje sve intenzivniji i širi. Pri predatim snagama sa napajanja P_F , većim od 21 W, oblik pražnjenja prelazi u uzak beli strimerski kanal, koji se odlikuje strujom veće amplitude. Međutim, rad u ovom režimu doводи do značajnog isparavanja tečnosti u kratkom vremenskom intervalu čime se menja rastojanje d , a samim tim i radni uslovi pražnjenja. Do isparavanja tečnosti dolazi usled prenosa energije iz pražnjenja u tečnost, koji se ostvaruje preko prenosa mase (udarom čestica iz pražnjenja o površinu vode) i toplote (Bruggeman et al., 2016). Povećanje struje pražnjenja znači da se povećava količina čestica iz pražnjenja koje dolaze u kontakt sa površinom vode, usled čega više vode isparava. Ovaj proces je detaljnije opisan u potpoglavlju **4.2.1**, gde je proučavana promena temperature i zapremine uzorka tokom tretmana plazmom. Zbog toga je *I-V* karakteristika snimana isključivo u prvom režimu rada pražnjenja, do maksimalne snage P_F od 21 W i nije snimana za veće snage predate plazma mlazu, iako je moguće uspostaviti pražnjenje i u tim radnim tačkama.

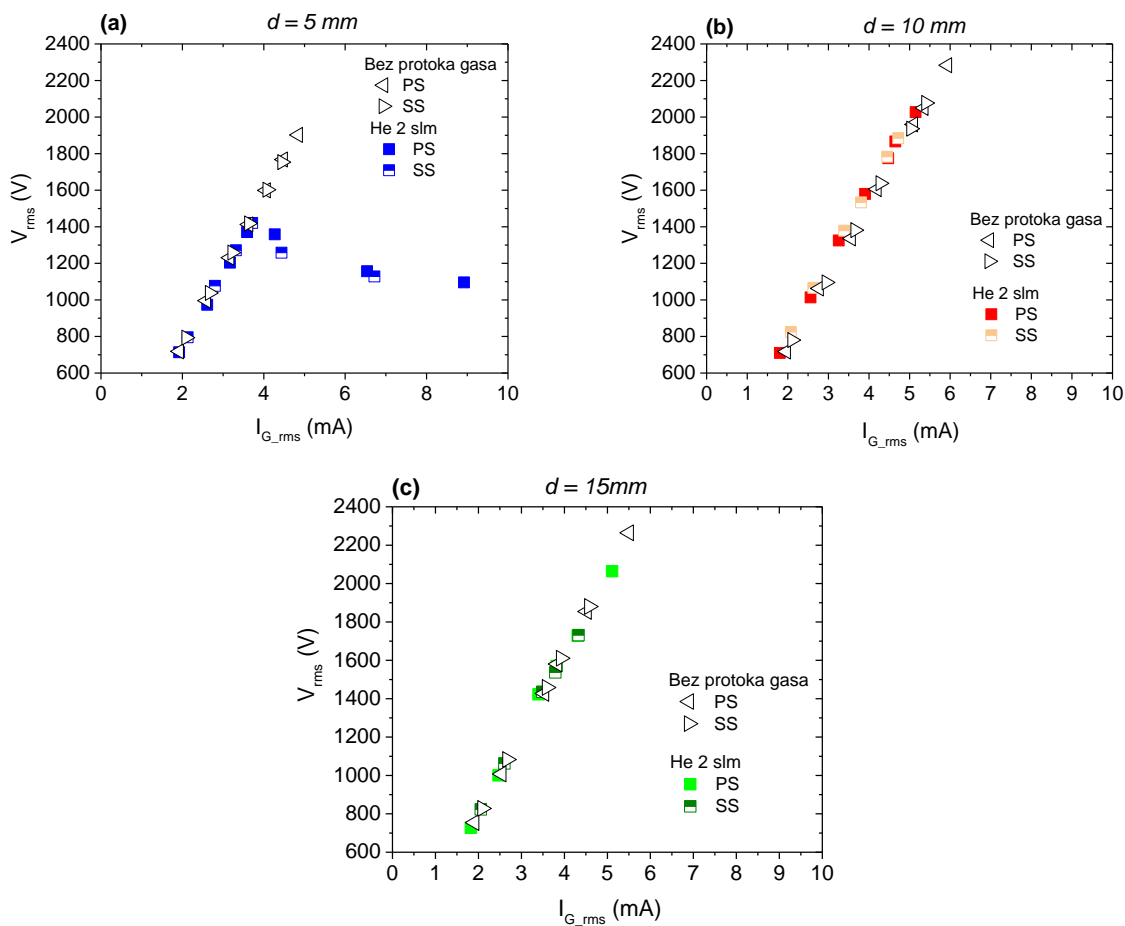
Primećene promene u obliku strimerskog pražnjenja u argonu kao što je sužavanje strimerskog kanala, promena boje i povećana emisija zračenja sa porastom struje pražnjenja, ranije je opisana u literaturi (Bruggeman et al., 2009; Lim et al., 2020). U radu Lim i saradnici (2020) su proučavali argonsko pražnjenje u kontaktu sa destilovnom vodom, gde su koristili sličnu geometriju izvora plazme, sinusnu pobudu frekvencije 50 kHz i primenjene rms napone u opsegu od 1,8 kV – 2,2 kV. Pokazali su da sa porastom snage koja se predaje plazma mlazu raste struja dok napon ostaje konstantan u okviru primenjenih napona, što je posledica smanjene impedanse kola usled formiranja provodnog kanala. Za napone iznad ovog opsega (rms napon veći od 2,3 kV), primećeno je da dolazi do povećanja koncentracije elektrona i OH molekula i emisije zračenja O i Ar linija.

Za veći protok gasa od 1,5 slm dobijena je vrlo slična *I-V* karakteristika kao u slučaju protoka od 1 slm. Razlika je u tome što je pražnjenje teže uspostaviti, jer pri istim vrednostima primenjenog napona ne dolazi uvek do proboja, a kada se uspostavi pražnjenje ono osciluje po površini tečnosti i česti su prelazi između dva gore opisana oblika strimerskog pražnjenja.

STRUJA PRAŽNJENJA MERENA U UZEMLJENOJ GRANI KOLA I_{G_rms}

Variranje rastojanja d između napajane elektrode i tretirane tečnosti

Grafik zavisnosti $V_{rms}=f(I_{G_rms})$, za tri različita rastojanja d (mm), za pražnjenje u He pri protoku od 2 slm prikazano je na slici 3.4. Kada u sistemu nema protoka gasa, snimljene su $I-V$ karakteristike u opsegu primenjenog napona od 700 V do 2200 V (1900 V u slučaju rastojanje $d = 5$ mm). Dobijena je linearna zavisnost napona od struje, bez obzira na rastojanje d . Primećene su male razlike u nagibu $I-V$ karakteristika za različita rastojanja d , ali su one u okviru greške merenja. Snimanjem karakteristike kada se u kolu pojačava i smanjuje snaga na napajaču (simbol trougla, PS i SS), dobijeni su isti rezultati u okviru greške merenja, za sva tri rastojanja d .



Slika 3.4: $I-V$ karakteristika pražnjenja za struju I_{G_rms} , u slučajevima bez protoka gasa i pražnjenja u He pri protoku od 2 slm, za tri različita rastojanja između napajane elektrode i tečnosti ($d=5,10,15$ mm). Kao meta korišćen je malation. Snimljene su $I-V$ karakteristike kada se snaga na napajanju povećava (PS) i kada se smanjuje (SS).

Pri protoku He od 2 slm (simbol kvadrata na slici 3.4), kao i u slučaju struje I_{rms} , primećena je razlika u obliku $I-V$ karakteristika za rastojenje $d = 5$ mm i druga dva rastojanja. Kod rastojanja $d = 5$ mm, do vrednosti napona od 1370 V, $I-V$ karakteristika je imala linearan oblik i u potpunosti se preklapala sa krivom kada nema protoka gasa. Povećanjem snage na napajaču, došlo je do vizuelne promene pražnjenja i promene oblika $I-V$ karakteristike iz linearnog u nelinearni. Pri merenju struje I_{G_rms} , sa povećanjem snage predate u sistem, primećeno je da odmah dolazi do rasta struje (sa 3,6 mA na 4,3 mA) dok vrednost napona ostaje gotovo konstantna. U slučaju struje I_{rms} (slika 3.2a), na ogovarajućem mestu na $I-V$ karakteristici došlo je do preklapanja dve radne tačke i nije primećen rast struje. Daljim povećanjem snage na napajanje, struja I_{G_rms} je nastavila da raste do vrednosti od 9 mA, dok je napon opadao do vrednosti od 1100 V (slika 3.4a). Merenjem $I-V$ karakteristike kada se snaga na napajanje smanjuje (označeno sa SS), primećeno je postojanje histerezisa u kolu. Za istu primenjenju snagu na napajanje, snimljene su radne tačke na nižim primenjenim naponima od onih u slučaju PS, u nelinearnim delu $I-V$ karakteristike. U linearnom delu $I-V$ karakteristika one leže na istoj pravoj liniji kao u slučaju PS.

Na većim međuelektrodnim rastojanjima od 10 mm i 15 mm, dobijena je linearna $I-V$ karakteristika i u slučaju sa protokom radnog gasa i pražnjenjem i u slučaju bez protoka gasa. Iz linearnog fita je izračunata impedansa u slučaju kada nema protoka gasa od 397 ± 8 k Ω i 423 ± 4 k Ω , za rastojanja 10 mm i 15 mm, respektivno. Krive sa i bez protoka radnog gasa, za isto rastojanje d , imaju gotovo isti nagib i preklapaju se u okviru greške merenja. Slične $I-V$ karakteristike zabeležene su kod drugih plazma mlazeva koji rade na različitim frekvencijama, geometrijama elektroda i sa različitim metama (Gerling et al., 2017; Maletić et al., 2017).

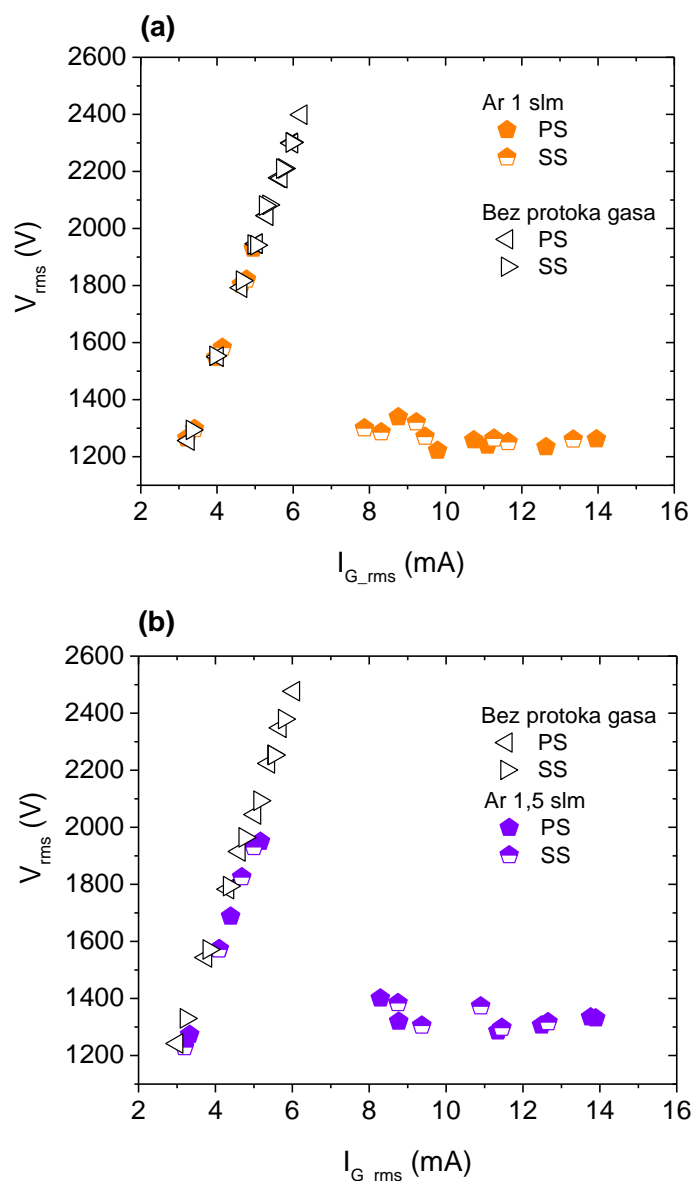
U slučaju većih rastojanja d , maksimalne dostignute struje pražnjenja su bile oko 5 mA pri naponu od 2000 V. Kod rastojanja od $d = 5$ mm, nakon pojave pražnjenja dolazi do smanjenja radnog napona i povećanja struje pražnjenja koja je dostigla vrednost od 9 mA, što je skoro duplo veća vrednost nego maksimalna izmerena struja kod većih rastojanja. Ovakva razlika nastala je zbog uspostavljanja jačeg strimerskog pražnjenja sa većom strujom pražnjenja, jer su na malom međuelektrodnom rastojanju radijalni gubici nosioca naelektrisanja difuzijom iz provodnog kanala manji (Papadakis, 2013). Na većim rastojanjima (10 mm i 15 mm), ni u ovom delu kola pojava plazme nije uticala na nagib krive i promenu impedanse sistema. Dobijene struje su za red veličine manje od odgovarajućih struja I_{rms} , što znači da je samo deo struje struje iz plazma mlaza prosleđen u metu i registrovan kao struja pražnjenja.

Variranje protoka radnog gasa

Kod pražnjenja u argonu (slika 3.5), nije primećena velika razlika u izmerenim strujama I_{G_rms} za različite protoke gasa (1 slm i 1,5 slm). Podsetimo, u oba slučaja pražnjenje je dodirivalo površinu tečnosti. Deo $I-V$ karakteristike kada je protok gasa bio 1 slm ali nema pražnjenja (za napone manje od 1930 V), poklapa se sa krivom kada nema pražnjenja (slika 3.5a). Izmerena impedansa bila je 391 ± 1 k Ω . U slučaju većeg protoka od 1,5 slm dobijena je impedansa od 382 ± 2 k Ω .

Nakon pojave pražnjenja, došlo je do pada napona na vrednost od 1300 V i 1400 V, za protoke od 1 slm i 1,5 slm, respektivno. Dalje povećanje snage na napajanje dovelo je samo do povećanja struje pražnjenja I_{G_rms} , dok je vrednost napona ostala gotovo konstantna, što je ranije primećeno kod struje I_{rms} . Najveća izmerena struja u oba slučaja bila je oko 14 mA.

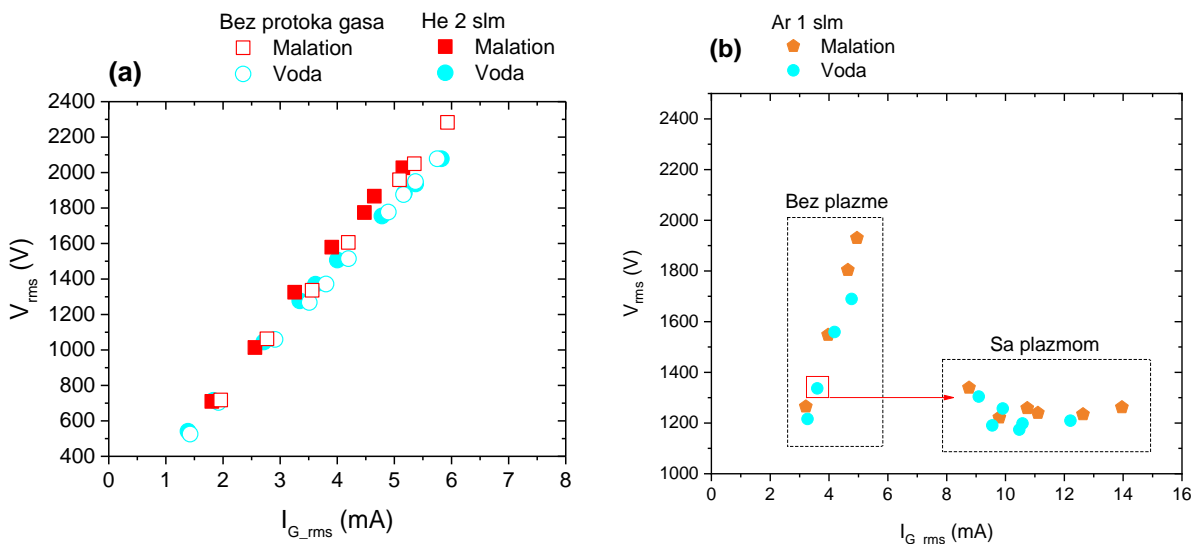
Merenja u oba smera – sa povećanjem i smanjenjem snage (označeno sa PS i SS) nisu pokazala razliku u slučaju bez protoka gasa (simbol trougla) i u slučaju kada ima protoka gasa, ali nema pražnjenja. Kod dela $I-V$ karakteristika kada je prisutno pražnjenje, primećeno je blago odstupanje snimljenih radnih tačaka, što je posledica manjih fluktuacija vrednosti napona i struje sa promenom snage na napajanje P_F .



Slika 3.5: I - V karakteristika pražnjenja za struju I_{G_rms} , u slučajevima bez protoka gasa i pražnjenja u Ar pri protocima od 1 slm i 1,5 slm, za za rastojanja između napajane elektrode i tečnosti $d = 10$ mm. Snimljene su I - V karakteristike kada se snaga na napajanju povećava i kada se smanjuje.

Uticaj tečne mete

Kako bi se ispitaio uticaj osobina tečne mete na pražnjenje, urađena je i I - V karakterizacija sa metama koje su bile od značaja u okviru dela istraživanja primena plazma mlaza. Poređenje rezultat dobijenih sa rastvorom pesticida **malationa** ($\sigma = 12,5 \mu\text{S/cm}$) i **destilovanom vodom** ($\sigma = 2 \mu\text{S/cm}$) prikazano je na slici 3.6 za rastojanje $d = 10 \text{ mm}$ u slučajevima kada nema protoka gasa, kod pražnjenja u **helijumu** ($q=2 \text{ slm}$) (3.6a) i u **argonu** ($q=1 \text{ slm}$) (3.6b). Rezultati za pražnjenje kada je meta bila rastvor malationa, prikazani su i na slikama 3.4b i 3.5a, gde su detaljnije diskutovani. Ovde su opisani u svrsi poređenja sa slučajem kada su svi parametri pražnjenja isti osim tipa tečne mete.



Slika 3.6: I - V karakteristika za struju I_{G_rms} za različite tipove tečne mete – vodeni rastvor pesticida malationa koncentracije 500 ppm i destilovane vode. (a) Bez protoka gasa i u slučaju pražnjenja u He ($q = 2 \text{ slm}$) i (b) za pražnjenje u Ar ($q = 1 \text{ slm}$). Uokvirena tačka (crveni kvadrat) na grafiku (b) predstavlja tačku sa plazmom.

I - V karakteristike bez protoka gasa i sa protokom **helijuma** u sistemu su linearnog oblika (videti sliku 3.6a) i gotovo se preklapaju, za istu tečnu metu. Kao što je ranije uočeno, pojava pražnjenja nema značajan uticaj na promenu impedanse sistema, bez obzira na korišćenu metu. Dobijene impedanse su bile $364 \pm 1 \text{ k}\Omega$ za destilovanu vodu i $397 \pm 8 \text{ k}\Omega$ za malation.

Uočena je blaga razlika nagiba I - V karakteristika za pražnjenje u He za različite mete. Karakteristika dobijena sa destilovano vodom se nalazi ispod krive za malation, odnosno za istu vrednost struje I_{G_rms} pražnjenje je postignuto za niži primenjeni napon. Druga razlika je primećena u tome što kada je meta destilovana voda, pražnjenje postoji u celom opsegu primenjenih napona od 500 V do 2200 V. U slučaju malationa, do pojave pražnjenja je došlo pri vrednosti napona od 1300 V, kada je vrednost struje bila 3,4 mA. Počevši od ove radne tačke, dolazi do blagog razdvajanja I - V karakteristika za različite mete, ali u okviru maksimalne procenjenije greške merenja koja za mereni napon iznosi 90 V, može se reći da nema razlike za ove dve tečne mete.

Kod pražnjenja u **argonu** (slika **3.6b**), povećanjem snage na napajanju prvo rastu i struja i napon, ali za vrednosti struja I_{G_rms} između 3 mA i 5 mA nije bilo pražnjenja kod obe mete. I - V karakteristike za vodu i malation se u ovom delu poklapaju. Izmerene impedanse kada nema pražnjenja su bile $365 \pm 5 \text{ k}\Omega$ i $391 \pm 1 \text{ k}\Omega$, za vodu i malation respektivno. Međutim, kao i u slučaju kod helijuma, bili su potrebni niži naponi za uspostavljanje pražnjenja u slučaju vode (1700 V) nego u slučaju malationa (1950 V). Nakon uspostavljanja pražnjenja, kod obe mete dolazi do brzog pada napona na istu vrednost od oko 1350 V.

U slučaju vode, pražnjenje se javlja samo na vrhu elektrode i radna tačka se nalazi u delu karakteristike označene sa „Bez plazme“. U ovoj tački došlo je do pada i napona i struje. Vrednost struje bila je 3,6 mA. Ove karakteristike odgovaraju korona režimu pražnjenja, koje ne dovodi do promene impedanse sistema. Dalje povećanje snage dovodi do prelaska u strimerski režim pražnjenja. Sa druge strane, u slučaju kada je meta malation, do formiranja strimerskog kanala dolazi odmah pri pojavi pražnjenja. Kod oba slučaja, usled formiranja provodnog strimerskog kanala struja naglo poraste na vrednost oko 9 mA. Stalan porast struje sa povećanjem snage na napajaču, ispoljavao se kroz širenje strimerskog kanala. Istovremeno, napon se ustalio na vrednosti od oko 1200 V. U ovom delu I - V karakteristike označene izrazom „Sa plazmom“ na grafiku **3.6b**, u okviru greške merenja nema velike razlike u vrednosti struja I_{G_rms} za različite tečne mete.

3.1.2 SREDNJE SNAGE PREDATE U KOLO SA PLAZMA MLAZOM

U okviru ovog dela prikazani su rezultati merenja dve snage: srednje snage predate plazma mlazu $\langle P \rangle$ i srednje snage oslobođene u pražnjenju $\langle P_G \rangle$ - snage koja je merena u uzemljenoj grani kola i oslobođena je u pražnjenju i u uzorku. Snaga $\langle P \rangle$ računata je korišćenjem V - I metoda opisanog u poglavlju **1.2.1**, iz direktno izmerenih vrednosti visokog napona $v(t)$ i struje $i(t)$. Za merenje snage $\langle P_G \rangle$ korišćena su dva standardna metoda V - I i Q - V (poglavljje **1.2.1**), u zavisnosti od mernog elementa (otpornika ili kondenzatora) koji je bio u uzemljenoj grani kola.

Merenja snage urađena su u slučajevima kada u sistemu ima protoka gasa (sa protokom), kao i kada nema (bez protoka) i izračunata je njihova razlika (NET):

$$\langle P_{NET} \rangle = \langle P_{sa\ protokom} \rangle - \langle P_{bez\ protoka} \rangle \quad (3.1)$$

Merenje snage $\langle P_{bez\ protoka} \rangle$ je značajno jer ona predstavlja gubitke koji nastaju u kolu zbog postojanja parazitskih otpornosti različitih elemenata kola i ona je uvek uključena u izmerenu snagu $\langle P_{sa\ protokom} \rangle$. Snaga $\langle P_{NET} \rangle$ predstavlja srednju snagu koja je predata u odgovarajućem delu kola: ili na plazma mlazu ili u samom pražnjenju, tj. u uzemljenom delu kola. Pronađeno je da je standardna greška merenja za snagu $\langle P_{NET} \rangle$ bila 0,2 W za RMS vrednosti primenjenog napona ispod 1,5 kV.

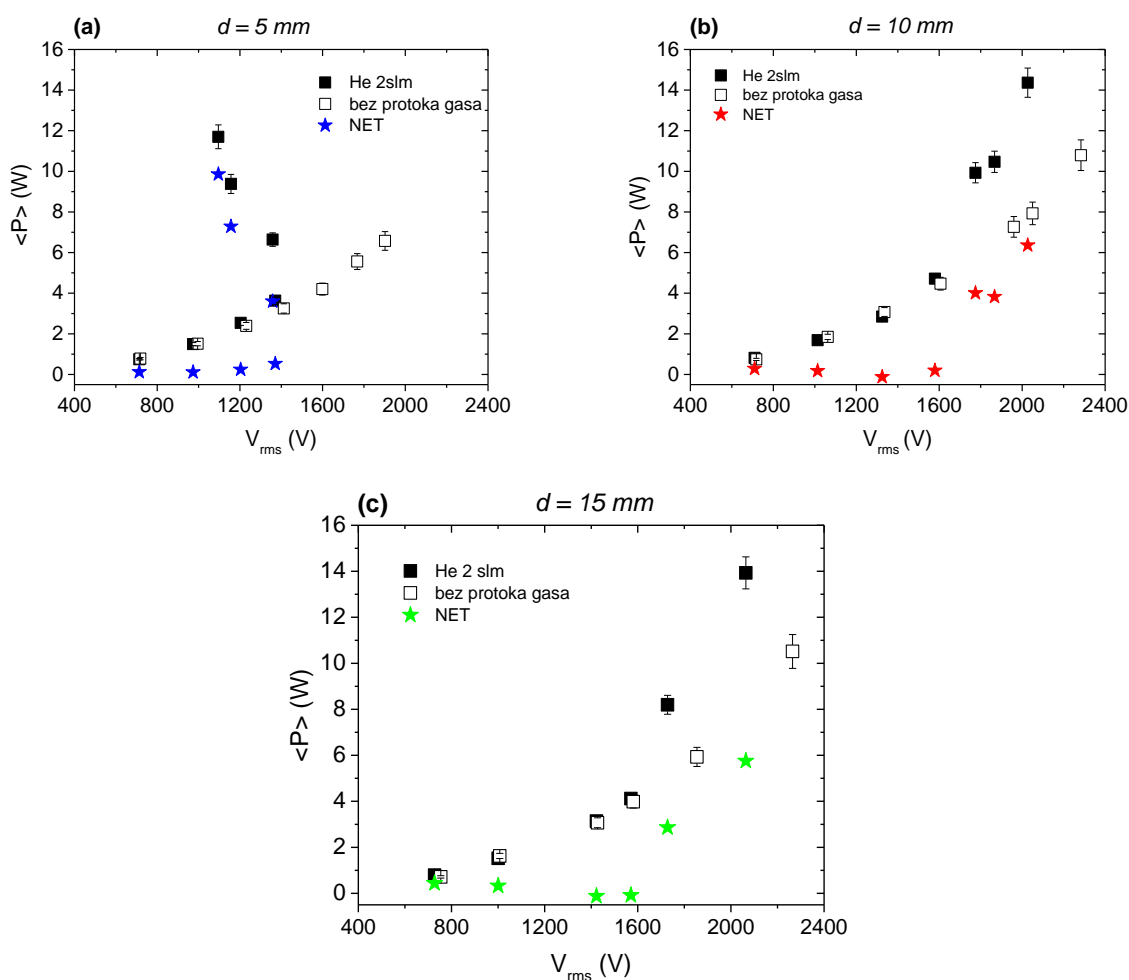
Rezultati merenja su pokazali da snage $\langle P_{bez\ protoka} \rangle$ rastu sa primenjenim naponom V_{rms} i mogu se fitovati polinomskom funkcijom $y = Ax + Bx^2$. Fitovanjem dobijenih rezultata na ovu funkciju zavisnosti mogu se odrediti gubici snage $\langle P_{bez\ protoka} \rangle$ za bilo koji primenjeni napon V_{rms} .

SREDNJA SNAGA PREDATA PLAZMA MLAZU $\langle P \rangle$

Variranje rastojanja d između napajane elektrode i tretirane tečnosti

Na slici 3.7 prikazana je zavisnost srednje snage predate plazma mlazu $\langle P \rangle$ u zavisnosti od primenjenog napona V_{rms} , u slučaju kada je kao radni gas korišćen **He 2 slm** i u slučaju bez protoka gasa, za malation i tri različita rastojanja d .

Merenje snage $\langle P_{bez\ protoka} \rangle$ pokazalo je da se sa povećanjem napona značajan deo snage gubi na samom izvoru plazme i za primenjene napone V_{rms} do 2,2 kV dostiže vrednost od 7,5W. Primećena razlika između izmerenih snaga verovatno je posledica povećanih gubitaka u prenosu signala od izvora ka plazmi koji se javljaju pri većim vrednostima primenjenih napona. Krive zavisnosti snage $\langle P_{bez\ protoka} \rangle$ od napona V_{rms} za tri različita rastojanja d su se poklapale u okviru greške merenja.



Slika 3.7: Srednja snaga predata plazma mlazu $\langle P \rangle$ u zavisnosti od RMS vrednosti primenjenog napona, za tri različita rastojanja između napajane elektrode i tečnosti ($d = 5, 10, 15\text{ mm}$). Srednje snage su snimljene u režimu sa protokom He od 2 slm i bez protoka radnog gasa i izračunata je razlika te dve vrednosti $\langle P_{NET} \rangle$.

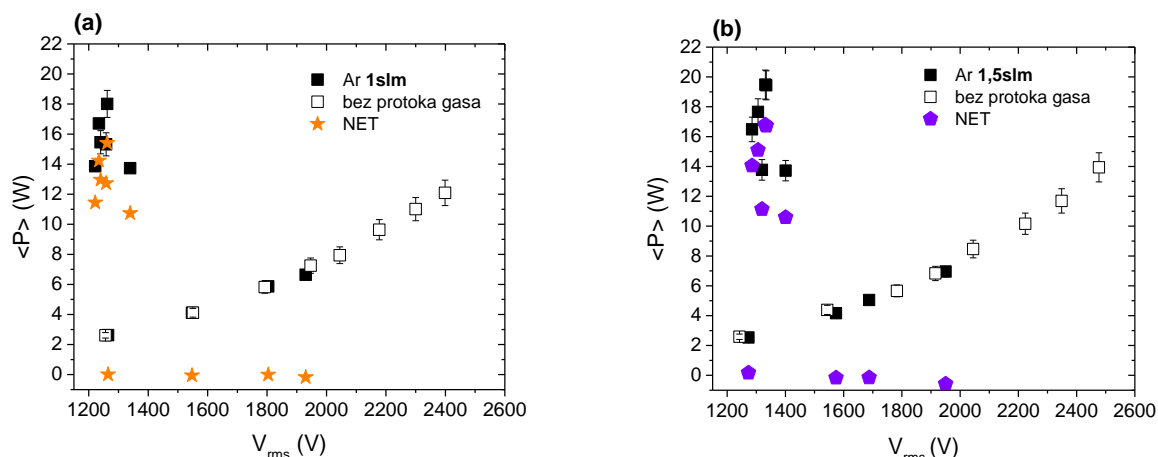
Rezultati dobijeni za snagu $\langle P_{sa\ protokom} \rangle$ za rastojanje $d=5$ mm (**3.7a**), razlikovali su se od vrednosti koje su dobijene na druga dva rastojanja, kao i kod $I-V$ karakteristika. Vrednost snage $\langle P_{sa\ protokom} \rangle$ rasla je sa povećanjem napona do vrednosti od $V_{rms}=1370$ V, do trenutka kada $I-V$ karakteristika pražnjenja prelazi iz linearnog u nelinearni oblik. Usled promene režima pražnjenja koji se dešava u ovoj radnoj tački, došlo je do pada vrednosti napona, ali je snaga $\langle P_{sa\ protokom} \rangle$ rasla sa snagom predatom sa napajanja. Kako je impedansa kola u promenjenom režimu rada pražnjenja sasvim drugačija od slučaja za $d=10$ mm i $d=15$ mm, snaga ima drugačiju zavisnost od napona. Ovo je posledica toga što su signali struje i napona drugačijeg oblika i radne tačke kola nalaze se u sasvim drugim oblastima $I-V$ karakteristike.

U opsegu napona u kojima su urađena merenja, najveća izmerena vrednost snage $\langle P_{sa\ protokom} \rangle$ bila je oko 12 W za $d=5$ mm (**3.7a**), odnosno oko 14W za rastojanja 10 mm i 15 mm (slike **3.7b** i **3.7c**). Preračunavanjem snage $\langle P_{NET} \rangle$, pokazano je da je njena vrednost 0 W do vrednosti napona od $V_{rms} = 1370$ V, odnosno do promene režima pražnjenja na rastojanju $d = 5$ mm. Na većim rastojanjima, njena vrednost je bila bliska nuli do vrednosti napona od 1600 V, odnosno do momenta spajanja pražnjenja sa površinom tečne mete. Nakon uočenih promena u sistemu, dolazi do rasta vrednosti snage $\langle P_{NET} \rangle$ sa porastom snage koja se sa napajanja predaje izvoru plazme. Za sva tri rastojanja d , razlika između snage $\langle P_{sa\ protokom} \rangle$ i $\langle P_{NET} \rangle$ je rasla sa porastom vrednosti napona V_{rms} . U opsegu primenjenih napona V_{rms} , najviša izmerena vrednost snage $\langle P_{NET} \rangle$ bila je 10 W, 6,5W i 6 W za rastojanja d od 5 mm, 10 mm i 15 mm, respektivno.

Variranje protoka radnog gasa

Na slici **3.8** prikazani su rezultati dobijeni za pražnjenje u **argonu**, pri različitim protocima gasa (**1 slm i 1,5 slm**), za malation i rastojanje $d=10$ mm. Podaci dobijeni za snagu $\langle P_{bez\ protoka} \rangle$, bili su isti kao i oni prikazani na slici **3.7**. Merenja su pokazala da promena protok gasa ne utiče značajno na vrednosti snage $\langle P \rangle$. Za oba korišćena protoka, nakon što dođe do pojave plazme i pada napona (ustali se na vrednosti oko 1200 V), snaga $\langle P_{sa\ protokom} \rangle$ sporo raste sa postepenim povećavanjem snage na napajanju. Ove snage su nakon pojave pražnjeja bile su u opsegu od 14 W, do 18 W za protok 1 slm, odnosno do 19,5 W za protok 1,5 slm. U oba slučaja za maksimalnu izmerenu snagu $\langle P_{sa\ protokom} \rangle$ izračunato je da $\langle P_{NET} \rangle$ iznosi 85 % te vrednosti. Promena protoka radnog gasa nije dovela do promena u snazi predatoj plazma mlazu.

Poređenjem dobijenih grafika zavisnosti $\langle P \rangle$ od V_{rms} i vrednosti snaga $\langle P_{NET} \rangle$ dobijenih za pražnjenje u argonu (slika **3.8**) i helijumu (**3.7b**) za rastojanje $d = 10$ mm, primećuje se da je efikasnost prenosa snage sa napajanja u sistem plazma mlaza i samo pražnjenje efikasnije u slučaju argona. Rezultati dobijeni za argon su sličniji onima dobijenim za dvostruko manje rastojanje $d = 5$ mm kod pražnjenja u helijumu (slika **3.7a**).



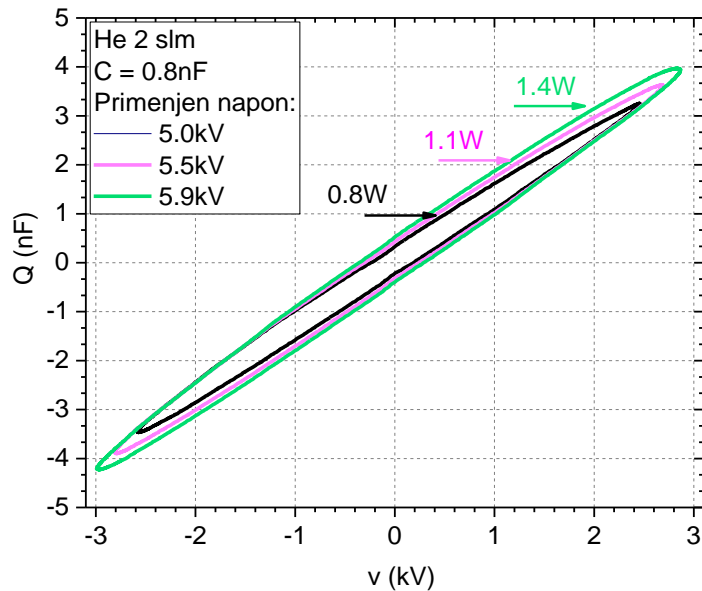
Slika 3.8: Srednja snaga predata plazma mlazu $\langle P \rangle$ u zavisnosti od RMS vrednosti primenjenog napona, za različite protoke Ar: 1 slm i 1,5 slm. Srednje snage su snimljene u režimu sa i bez protoka radnog gasa i izračunata je razlika te dve vrednosti $\langle P_{NET} \rangle$.

SREDNJA SNAGA PREDATA U PRAŽNENJU $\langle P_G \rangle$

Poređenje rezultata dve primenjene metode za računanje snage (V-I i Q-V)

Računanje snage predate u pražnjenju urađeno je pomoću dve standardne metode (V- I i Q-V). U prvoj metodi korišćen je otpornik otpornosti 1 k Ω , koji je ubačen serijski sa tečnim uzorkom u uzemljenu granu kola. Tada je za računanje snage $\langle P_G \rangle$ korišćen izraz 1.8 (poglavlje 1.2.1). Kada je u uzemljenoj grani kola bio kondenzator, za računanje snage je korišćen izraz 1.9. Urađena su nezavisna merenja sa dva kondenzatora kapacitivnosti 0,8 nF i 10,3 nF.

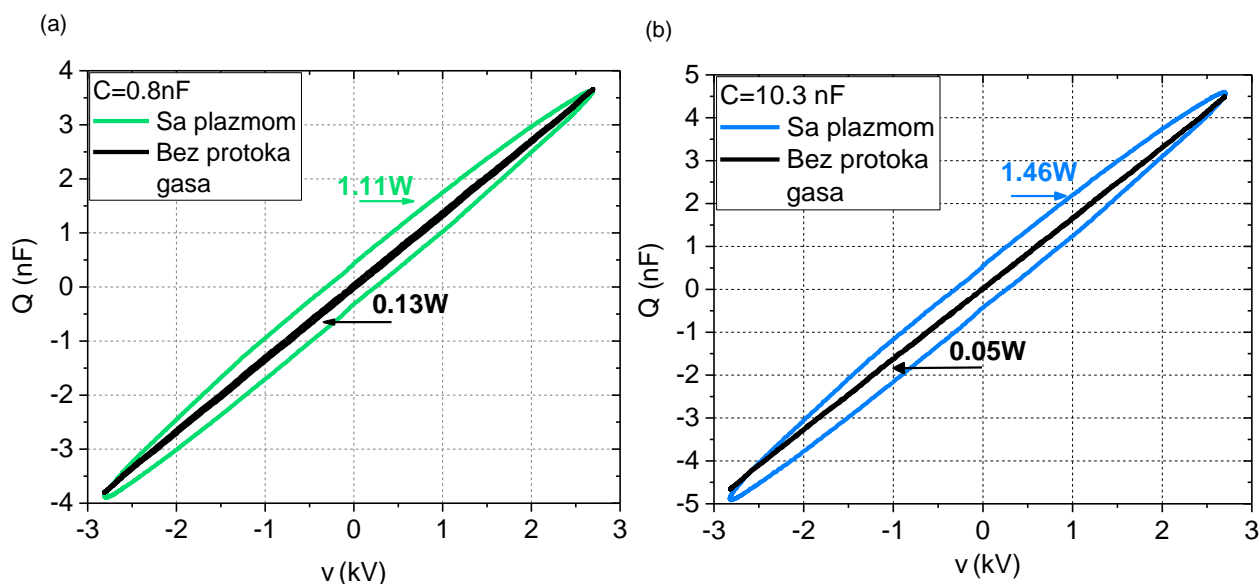
Grafik zavisnosti naelektrisanja koje protiče kroz merni kondenzator kapacitivnosti **0,8 nF** u toku jednog perioda naponskog signala, od primenjenog napona v (Lissajous-ova figura), za tri različite vrednosti primenjenog napona (peak-to-peak) od 5 kV, 5,5 kV i 5,9 kV. prikazan je na slici 3.9. Dati rezultati su dobijeni za pražnjenje u **He**, kada je protok gasa bio **2 slm**, meta je bila destilovana voda i rastojanje **d=10 mm**.



Slika 3.9: Lissajous-ova figura i izmerene snage $\langle P_{G_sa\ protokom} \rangle$ za pražnjenje u He (protok 2 slm, $d = 10$ mm), za tri primenjena (peak-to-peak) napona (5 kV, 5,5 kV, 5,9 kV) i frekvenciju naponskog signala od 330 kHz. Merni element u uzemljenoj grani je bio kondenzator kapacitivnosti 0,8 nF.

Pošto obe veličine – naelektrisanje Q i radni napon v osciluju istom frekvencijom, dobijena Lissajous-ova figura ima eliptični oblik. Ovakav oblik je u prethodnim istraživanjima dobijen kada struja protiče duž celog perioda primenjenog visokonaponskog signala (Peeters & Butterworth, 2019; Xiong et al., 2010). Sa slike 3.9 se vidi da Lissajous-ova figura zadržava isti oblik, ali menja nagib (nagib prave linije koja povezuje tačke minimalne i maksimalne vrednosti naponskog signala) sa promenom napona. Centar elipse se poklopio sa tačkom 0,0 koordinatnog sistema.

Kao i u slučaju računanja snage $\langle P \rangle$ i ovde su računane snage kada u sistemu ima protoka radnog gasa i kada nema, kako bi se procenili gubici koji potiču od elemenata u kolu. Slika 3.10 prikazuje Lissajous-ove figure i odgovarajuće snage $\langle P_{G_sa\ protokom} \rangle$ (He 2 slm) i $\langle P_{G_bez\ protoka} \rangle$ izmerene sa dva različita kondenzatora kapacitivnosti 0,8 nF i 10,3 nF, za primenjeni (peak-to-peak) napon od 5,5 kV i frekvenciju signala od 330 kHz.



Slika 3.10: Lissajous-ova figura i izmerene snage kada u sistemu protiče 2 slm He (zelena i plava figura) i bez protoka radnog gasa (crne figure), za primenjeni peak-to-peak napon od 5,5 kV frekvencije 330 kHz i rastojanje $d=10$ mm. Korišćeni su kondenzatori od a) 0,8 nF i b) 10,3 nF.

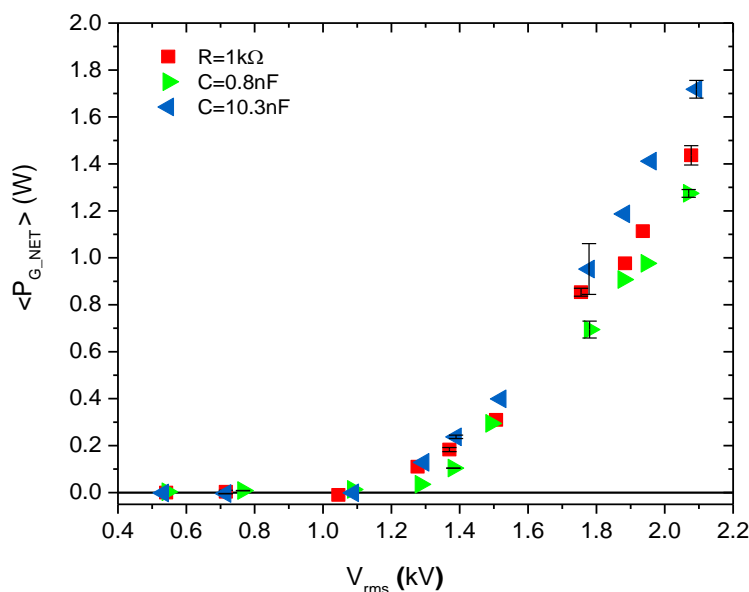
Poređenjem rezultata dobijenih iz dva nezavisna merenja, primećeno je da je sa kondenzatorom od 10,3 nF dobijena za oko 23% veća vrednost snage $\langle P_{G,sa\ protokom} \rangle$, nego u slučaju kada je mereno sa kondenzatorom od 0,8 nF. Kondenzator u električnom kolu utiče na vrednost impedanse u uzemljenj grani kola. Ukoliko se impedansa kondenzatora aproksimira vrednošću njegove reaktanse ($X_C = \frac{1}{2\pi fC}$) pri radnoj frekvenciji od $f=330$ kHz, ona za kondenzatore kapacitivnosti $C = 0,8$ nF i $C = 10,3$ nF iznosi 597Ω i 46Ω , respektivno. Razlika u izmerenim snagama $\langle P_{G,sa\ protokom} \rangle$ sa dva različita kondenzatora, može biti uzrokovana njihovim različitim karakteristikama ili prilagođavanju plazme različitim elementima kola (Ashpis et al., 2017; Gerling et al., 2017; Wang et al., 2021).

Merenja snage $\langle P_{G,bez\ protoka} \rangle$ sa oba kondenzatora su pokazala da se u odsustvu plazme (i protoka gasa), dobija nenulta površina figure – koja ima oblik izdužene elipse. Q-V dijagram bez protoka gasa bi teorijski trebao da bude prava linija, kao što je pretpostavljeno u drugim istraživanjima sa različitim izvorima plazme (Biganzoli et al., 2014; Pipa et al., 2012). Postojanje izdužene elipse kada nema protoka gasa (i nema plazme) može biti rezultat tehničkih problema kao što su neispravne žičane veze ili nekompenzovane sonde (Peeters i Butterworth, 2019). U našem slučaju, ove nepredviđene situacije su proverene i isključene. Dakle, disipacija snage u režimu bez protoka gasa predstavlja parazitski otpor koji je prisutan u sistemu i određena snaga se troši u ovom delu kola i bez postojanja plazme. Ovakvi gubici su primećeni i kod merenja snage $\langle P \rangle$ (Slika 3.7b).

Poređenjem grafika na slici 3.10, može se primetiti da su gubici snage kada je merenje urađeno sa kondenzatorom od 10,3 nF za red veličine manji od gubitaka dobijenih sa kondenzatorom od 0,8 nF. Za oba kondenzatora je u odsustvu plazme dobijeno da Lissajous-ova figura ima izdužen oblik sa oštrim vrhovima u tačkama maksimalnog napona, što ukazuje na to da su količina naelektrisanja koja protiče kroz kondenzator i primenjeni napon u fazi i da dostižu ekstremnu vrednost u isto vreme. Kada dođe do pojave plazme, Lissajous-ove figure postaju zaobljene u krajnjim tačkama ukazujući na dodatne omske gubitke u kolu iako napon na krajevima kondenzatora $v_G(t)$ i visoki napon $v(t)$ ostaju u fazi.

Iz toga se može zaključiti da pojava plazme ne utiče na takvo povećanje impedanse ovog dela kola koje bi dovelo do promene faze između dva merena napona. Povećanje površine Lissajous-ove figure sa pojavom plazme ukazuje da se u sistemu pojavljuje dodatna disipacija energije, što sugerira da snaga $\langle P_{G_sa\ protokom} \rangle$ dobijena kada u sistemu ima plazme, sadrži i snagu predatu u pražnjenju i snagu disipiranu u sistemu. Zbog toga je i u ovom slučaju računata snaga $\langle P_{G_NET} \rangle$, kao razlika snaga dobijenih pomoću Lissajous-ovih figura dobijenih sa i bez protoka radnog gasa, za isti primenjeni napon $v(t)$.

Da bi se uporedili rezultati dobijeni sa dve metode ($V-I$ i $Q-V$), na slici **3.11** prikazana je zavisnost snage $\langle P_{G_NET} \rangle$ od primenjenog napona V_{rms} , za tri merna elementa u uzemljenoj grani kola: $R = 1\text{ k}\Omega$, $C = 0,8\text{ nF}$ i $C = 10,3\text{ nF}$. Dobijene snage $\langle P_{G_NET} \rangle$ leže u opsegu od 0 W do 1,7 W, za V_{rms} napone u opsegu između 0,5 kV i 2 kV. U poređenju sa rezultatima dobijenim za snagu $\langle P_{NET} \rangle$, primećeno je da je manje od 30% snage $\langle P_{NET} \rangle$ oslobođene u pražnjenju prosleđeno u uzemljenu granu kola. Sa slike **3.11** se može videti dobro slaganje rezultata dobijenih sa različitim mernim elementima.



Slika 3.11: Srednja snaga oslobođena u pražnjenju $\langle P_{G_NET} \rangle$ u zavisnosti od RMS vrednosti primenjenog napona, pri protoku He od 2 slm i rastojanje $d = 10\text{ mm}$, za tri različita merna elementa postavljena u uzemljenu granu kola.

Prikazane greške merenja predstavljaju standardne greške izračunate za tri nezavisna merenja. U opsegu V_{rms} napona od 0,5 kV do 1,1 kV, razlike snaga u prisustvu i odsustvu pražnjenja su bliske nultoj vrednosti. Međutim, u slučajevima kada ima protoga gasa, plazma je mogla da se opazi kao mala svetla oblast na vrhu napajane elektrode čak i u ovim radnim tačkama (korona pražnjenje). Stoga se može zaključiti da su stvarne vrednosti oslobođenih snaga u ovim slučajevima ispod granice osetljivosti korišćenih metoda.

Prednosti i mane primenjenih metoda za merenje snage

Jedan od izazova pri merenju snage predstavljaju neželjeni gubici u električnom kolu, koji mogu uticati na preciznost merenja snage, zbog čega je njihov uticaj pažljivo analiziran i minimizovan kako bi se obezbedila ponovljivost merenja. Gubici u sistemu plazma mlaza nastaju u spojevima elemenata kola, kvaliteta spojeva, kablovima i mernoj opremi (posebno kada se približava opsegu visokih frekvencija). U uzemljenoj grani kola, primećeno je da svaka promena u spojevima, kao što su kablovi, konektori ili izabran način povezivanja sa uzemljenjem utiču na izmerene vrednosti. Da bi se umanjili gubici energiji i osigurali reproducibilni rezultati, potrebno je pre merenja odabrati kablove i konektore odgovarajuće dužine i kvaliteta.

Kod primene Q-V metoda, najveće poteškoće pri merenju na koje treba obratiti pažnju su: odabir odgovarajućih kondenzatora, korišćenje odgovarajućih kablova za uzemljenje kondenzatora i pojava čvorova ili diskontinuiteta kod Lisažuovih figura. Kada je u pitanju odabir odgovarajućeg kondenzatora primećeno je da kondenzatori iste kapacitivnosti ali različite vrste, dovode do različitih rezultata merenja. Primećeno je da korišćenje film kondenzatora dovodi do nefizičkih rezultata. Na primer, upotrebom metalizovanog poliesterskog (PET) kondenzatora kapacitivnosti 10 nF, izmerene su veće oslobođene snage kada nema električnog gasnog pražnjenja u kolu nego kada ga ima. Pored toga je dolazilo do samopresecanja Q-V krive u oblasti gde napon i količina naelektrisanja menjaju znak. Ovi rezultati sugerišu da PET kondenzatori ne bi trebalo da se koriste u Q-V tehnici merenja snage, barem ne pri visokim frekvencijama signala.

Kapacitivnost kondenzatora treba da bude odabrana u skladu sa kapacitivnošću sistema plazma mlaza, odnosno treba odabrati kondenzator koji može da skladišti ukupno naelektrisanje koje prođe kroz pražnjenje tokom jednog poluperioda primenjenog napona. Ovo se može ispuniti ako je veličina kondenzatora najmanje jedan red veličine veća od kapacitivnosti izvora plazme. Zbog toga su u ovom radu izabrani kondenzatori čija je kapacitivnost za tri reda veličine veća od kapacitivnosti plazma mlaza.

Kako veze u uzemljenoj grani kola u velikoj meri utiču na ponovljivost merenja, male promene u položaju kabla između uzemljene elektrode i mernog kondenzatora mogu izazvati promene u nagibu i širini Q-V krive eliptičnog oblika. Za merenje treba izabrati odgovarajući kabl koji ne utiče na karakteristike Lisažuove figure.

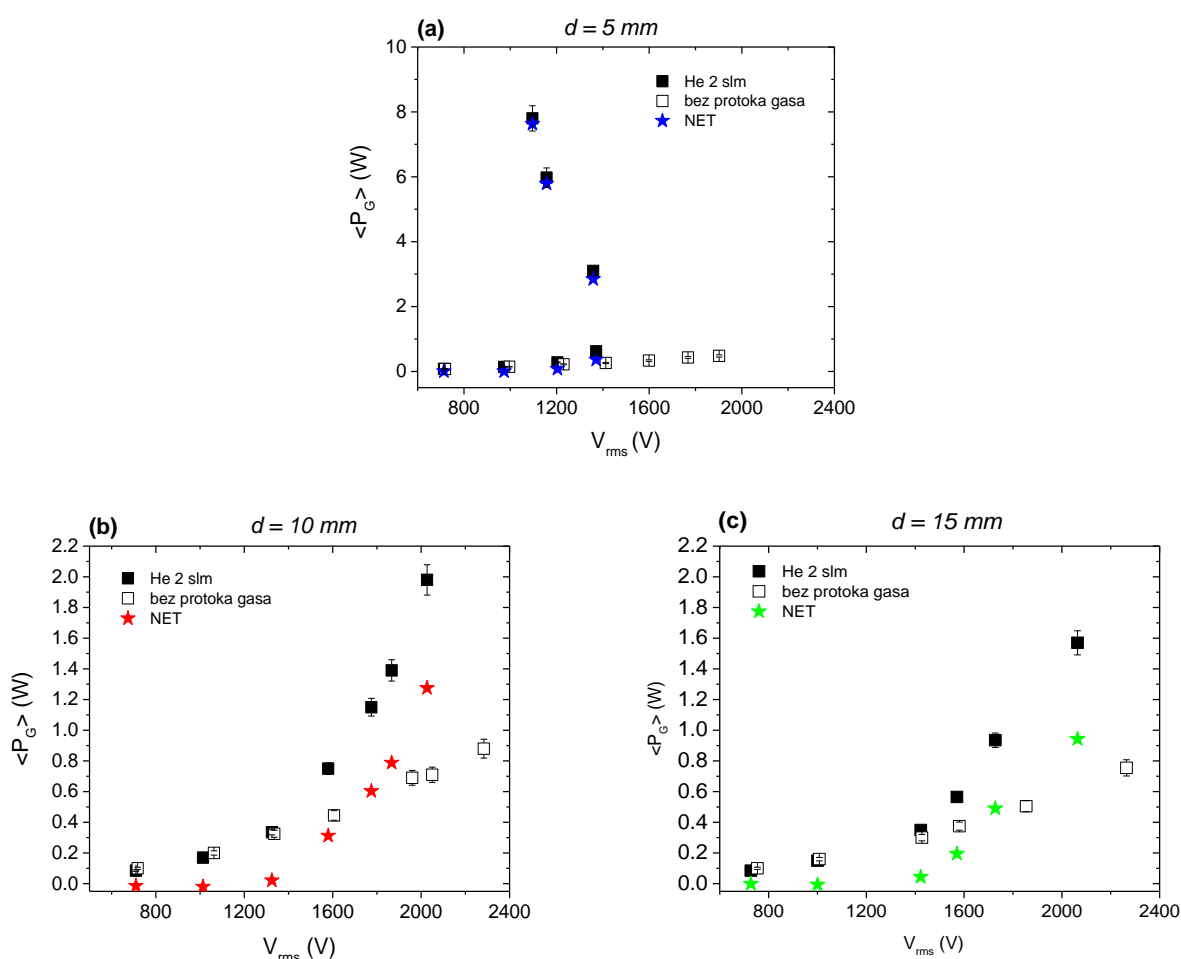
Uprkos svom tipu i kapacitetu, svaki kondenzator koji je korišćen u ovom radu davao je otvorene figure (nekontinualne). Q-V dijagram nije zatvoren jer se kriva posle jednog perioda primenjenog napona ne vraća na početnu tačku, odnosno vrednosti naelektrisanja i napona su različite u tačkama $t=0$ i $t=T$. Ova karakteristika Lisažuove figure je već primećena za DBD plazma reaktore (Ashpis et al., 2017; Jiang et al., 2013). Uprkos tome, integracija oblasti figure je i dalje moguća, iako postoji praznina u krivulji. Ovaj problem se može umanjiti korišćenjem osciloskopa visoke rezolucije koji obezbeđuje snimanje talasnih oblika signala sa velikim brojem tačaka.

Glavni izazov sa upotrebom I-V metode je izbor otpornika. Otpornost treba da bude dovoljno velika da ograniči struju pražnjenja, što je posebno važno u slučaju kada je meta, koja se tretira plazmom, niske otpornosti (provodne mete). Nekontrolisano povećanje struje pražnjenja može dovesti do promene vrste pražnjenja, a zatim do zagrevanja i isparavanja tečne mete. Međutim, merni otpornik mora biti dovoljno male otpornosti, tako da se napon na krajevima otpornika može izmeriti pomoću naponske sonde.

Takođe, postoje određeni problemi sa upotrebom I - V metode kada se u eksperimentu koristi impulsni izvor napajanja. U tom slučaju, prilikom izračunavanja snage, potrebno je izvršiti integraciju tokom celog perioda trajanja impulsa. Integracija jednog dela perioda ulaznog signala koji je kraći od trajanja impulsa, daje netačan rezultat za deponovane snage jer može uključiti samo pozitivan ili samo negativan deo oscilacije talasnog oblika. To bi dovelo do potcenjivanja ili precenjivanja izmerene snage.

Variranje rastojanja d između napajane elektrode i tretirane tečnosti

Na slici 3.12 je prikazana zavisnost snage $\langle P_G \rangle$ od napona V_{rms} , za tri različita rastojanja d kada jemalation korišćen kao meta. Prikazani su rezultati u slučajevima sa i bez protoka radnog gasa u sistemu i njihova razlika $\langle P_{G_NET} \rangle$.



Slika 3.12: Srednja snaga oslobođena u pražnjenju $\langle P_G \rangle$ u zavisnosti od RMS vrednosti primenjenog napona, za tri različita rastojanja između napajane elektrode i tečnosti ($d = 5, 10, 15$ mm). Srednje snage su snimljene u režimu sa protokom He od 2 slm i bez protoka radnog gasa i izračunata je razlika te dve vrednosti $\langle P_{G_NET} \rangle$.

Za rastojanje $d = 5$ mm, do vrednosti napona od 1370 V (pre nego što je došlo spajanja provodnog kanala i površine tečnosti) vrednosti snage $\langle P_{G_NET} \rangle$ su bile sbliske nuli. Nakon toga, povećanjem snage koja se predaje plazma mlazu dovodi do porasta snage $\langle P_{G_NET} \rangle$ sa padom napona V_{rms} .

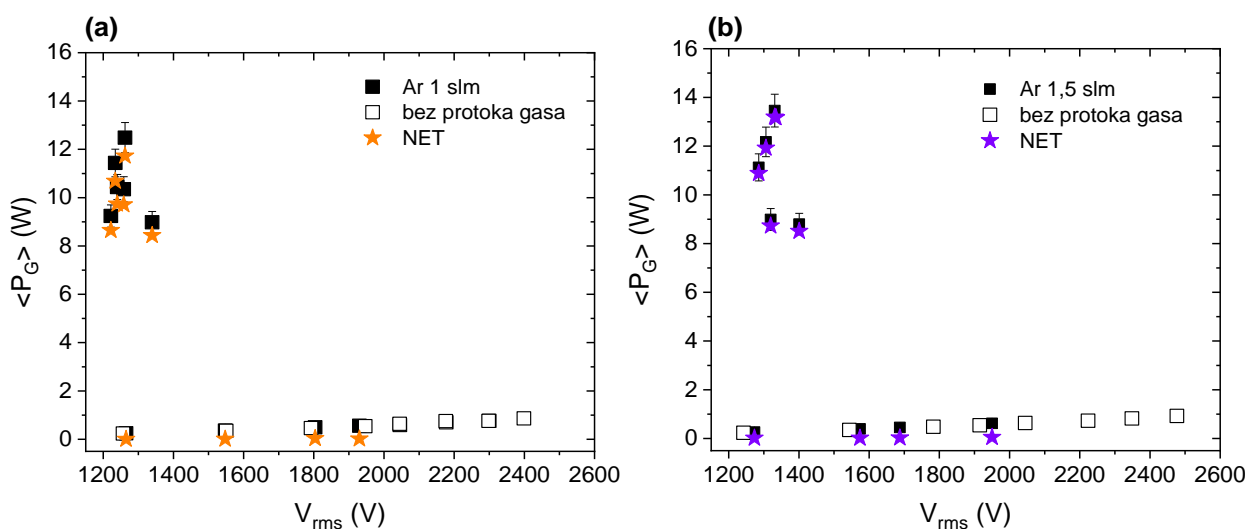
Srednje vrednosti snage oslobođene u pražnjenju $\langle P_{G_sa\ protokom} \rangle$, za rastojanja od 10 mm i 15 mm, konstantno su rasle sa povećanjem napona V_{rms} i bile su približno jednake. Maksimalne vrednosti izmerenih snaga $\langle P_{G_sa\ protokom} \rangle$ u su bile oko 2 W i 1,6 W, za rastojanja od 10 mm i 15 mm, respektivno

Srednje vrednosti snage predate izvoru plazme $\langle P_{_sa\ protokom} \rangle$ takođe su rasle sa porastom napona (videti sliku 3.7). Kod rastojanja od 10 mm, pri manjim snagama predatim sa napajanja izvoru plazme P_F , vrednosti snaga $\langle P_{_sa\ protokom} \rangle$ i $\langle P_{G_sa\ protokom} \rangle$ su slične. Daljim povećanjem primenjenog visokonaponskog signala iz izvora, snaga predata izvoru plazme $\langle P_{_sa\ protokom} \rangle$ bila je veća od snage predate u uzemljenoj grani kola $\langle P_{G_sa\ protokom} \rangle$ i ta razlika za maksimalnu snagu iznosi 5 W. Ova razlika je bila mnogo uočljivija kod rastojanja od $d = 15$ mm (videti slike 3.7c i 3.12c), gde je iznosila 8 W za maksimalnim vrednostima primenjene snage sa napajanja P_F . Primećena razlika između izmerenih snaga verovatno je posledica povećanih gubitaka u prenosu signala od izvora ka plazmi koji se javljaju pri većim vrednostima primenjenih snaga izvora.

Pri većim rastojanjima, vrednosti snaga $\langle P_{G_NET} \rangle$ bile su bliske nuli do momenta spajanja strimerskog kanala sa površinom mete pri vrednostima napona od 1300 V i 1400 V, za 10 mm i 15 mm, respektivno. Nakon toga snaga $\langle P_{G_NET} \rangle$ je rasla sa porastom napona V_{rms} i izmerene maksimalne vrednosti su bile 1,3 W i 1 W za 10 mm i 15 mm, respektivno.

Variranje protoka radnog gasa

Na slici 3.13 prikazane su srednje snage $\langle P_G \rangle$ oslobođene u argonskom pražnjenju za dva različita protoka radnog gasa, za rastojanje $d = 10$ mm i malation korišćen kao meta. Za oba korišćena protoka (1 slm i 1,5 slm) dobijene su slične vrednosti snaga $\langle P_G \rangle$ koje su, nakon proboja u gasu, bile u opsegu od 8 W do 13,5 W. U poređenju sa rezultatima dobijenim za pražnjenje u helijumu za isto rastojanje d (slika 3.12b), primećeno je da su za red veličine veće snage oslobođene u argonskom pražnjenju. Takođe, u ovom slučaju su dobijene i daleko manje razlike između snaga $\langle P \rangle$ i $\langle P_G \rangle$, što znači da kada se kao radni gas koristi Ar bude efikasniji prenos električne energije u pražnjenje. Ovi rezultati su u saglasnosti sa promenama koje su uočene kod strujnih signala i promenama fazne razlike između struje i napona nakon uspostavljanja pražnjenja u argonu, koje nisu primećene kod helijuma.



Slika 3.13: Srednja snaga oslobođena u pražnjenju $\langle P_G \rangle$ u zavisnosti od RMS vrednosti primenjenog napona, za različite protoke Ar: 1 slm i 1,5 slm. Srednje snage su snimljene u režimu sa i bez protoka radnog gasa i izračunata je razlika te dve vrednosti $\langle P_{G_NET} \rangle$.

3.1.3 DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

U ovom delu predstavljeni su rezultati električne dijagnostike plazma mlaza koji je napajan kontinualnim sinusnim visokonaponskim signalom i koji radi na atmosfersom pritisku u kontaktu sa tečnom metom. Opisane su električne karakteristike pražnjenja u helijumu i u argonu, pri različitim uslovima u sistemu kao što su protok radnog gasa i međuelektrodno rastojanje. Ovaj deo istraživanja je za glavni cilj imao sistematično merenje električnih parametara kako bi se odredila srednja snaga oslobođena u pražnjeju $\langle P_G \rangle$. Srednja snaga $\langle P_G \rangle$ određena je korišćenjem dve standardne metode I - V i Q - V i urađeno je poređenje tako dobijenih rezultata.

U tu svrhu, praćeni su talasni oblici napona i struje pomoću kojih su nacrtane I - V karakteristike plazma mlaza. Fazna razlika između strujnog i naponskog signala kada u sistemu nema protoka radnog gasa, pokazala je kapacitivnu prirodu sistema. Linearna I - V karakteristika je u ovom slučaju iskorišćena je za određivanje impedanse celog sistema iz linearnog fita zavisnosti napona od struje. Fazna razlika ostaje gotovo nepromenjena kada postoji protok helijuma, iako prisustvo plazme u sistemu unosi dodatnu rezistivnu komponentu. Sa druge strane, u slučaju argonskog pražnjenja pojava plazme u sistemu unosi rezistivnu komponentu koja značajno menja impedansu celog sistema, što utiče na promenu fazne razlike između struje i napona i nelinearnost I - V karakteristike.

Proučavanje uticaja parametara sistema na gasno pražnjenje urađeno je kako bi se pronašli najoptimalniji uslovi rada plazma mlaza koji su kasnije korišćeni u konkretnim primenama. Kod pražnjenja u helijumu ispitivana je promena međuelektrodnog rastojanja d .

Na najkraćem rastojanju $d = 5$ mm do proboja dolazi na nakon postizanja vrednosti napona od $V_{rms}=1200$ V, a za napone veće od 1370 V I - V karakteristika menja oblik iz linearne u nelinearnu što je praćeno naglim porastom intenziteta zračenje i prečnika strimera. Na većim rastojanjima, $d = 10$ mm i $d=15$ mm, do pada napona usled proboja dolazi već na primenjenom naponu od $V_{rms} = 1300$ V. I - V karakteristike zadržavaju linearnu zavisnost i nakon proboja, a struja i napon rastu istovremeno sa postepenim povećanjem snage na napajanju.

Na ovim međuelektrodnim rastojanjima $d=10$ mm i $d=15$ mm, pražnjenje se prvo javlja na vrhu napajane elektrode, a zatim se produžava ka tečnoj meti sa porastom snage koja se sa napajanja šalje u sistem, nakon čega dolazi do kontakta strimera sa metom.

U slučaju pražnjenja u argonu, stabilno pražnjenje je bilo moguće uspostaviti u vrlo uskom opsegu rastojanja d ($d=10\pm 2$ mm), zbog čega su sva merenja rađena na rastojanju $d=10$ mm. Takođe, pri protocima manjim od 1 slm i većim od 1,5 slm nije bilo moguće uspostaviti stabilan režim pražnjenja. Dobijene I - V karakteristike za dva primenjena protoka (1 slm i 1,5 slm) su gotovo identične, ali se značajno razlikuju od onih dobijenih sa helijumom.

Merenje srednjih snaga koje se dovode na plazma mlaz $\langle P \rangle$ i snaga oslobođenih u pražnjeju $\langle P_G \rangle$ (izmerenih u uzemljenoj grani kola) urađeno je pomoću dve metode. U slučaju pražnjenja u helijumu ($q=2$ slm, $d=10$ mm) upoređeni su rezultati dobijeni za snagu $\langle P_G \rangle$ pomoću I - V metode kada je u uzemljenoj grani kola bio otpornik $R=1$ k Ω i Q - V metode kada je otpornik zamenjen kondenzatorom, za dve vrednosti kapacitivnosti 0,8n F i 10,3 nF. U oba slučaja kada je kondenzator ubačen u uzemljenu granu električnog kola, dobija se eliptični oblik Lisažuoove figure. Međutim, primećeno je da se izmerena snaga sa dva različita kondenzatora razlikuje se za 23%, što sugerise nešto drugačije podešavanje radne tačke plazme usled različitih uslova u sistemu. Pokazano je da svojstva kondenzatora ne treba zanemariti prilikom izračunavanja snage koja se isporučuje plazmi, jer kondenzator ne treba smatrati idealnim elementom kola. Ipak, korišćenje različitih mernih tehnika je pokazalo da je zavisnost snage $\langle P_G \rangle$ od V_{rms} uvek ista bez obzira na izabranu metodu.

Glavna razlika koja je primećena između pražnjenja u helijumu i u argonu jeste u energetskej efikasnosti sistema. Za pražnjenje u helijumu, kada je strimer u kontaktu sa tečnom metom ($q=2$ slm, $d=10$ mm) je dobijeno da se manje od 30% snage $\langle P \rangle$, koja se preda plazma mlazu, potroši u pražnjenju i detektuje u uzemljenoj grani ($\langle P_G \rangle$). Tada su izmerene snage $\langle P_G \rangle$ bile u intervalu od 0 do 1,7 W za V_{rms} opseg između 0,7 kV i 2 kV. Ove snage su bile veće samo u slučaju manjeg međuelektrodnog rastojanja $d=5$ mm, koji nije bio od interesa za dalje primene sistema pošto je usled intenzivnog pražnjenja dolazilo do naglog isparavanja uzorka.

Nasuprot tome, u slučaju pražnjenja u argonu ($q=2$ slm, $d=10$ mm) izmerene su snage $\langle P_G \rangle$ u opsegu od 0 do 12 W za V_{rms} opseg između 0,7 kV i 2 kV, a u pražnjenju je oslobođeno 76% ukupne snage prenete plazma mlazu $\langle P \rangle$.

Što se tiče tipa tečne mete, ideja merenja sa dva različita tečna uzorka - destilovanom vodom i vodom kontaminiranom malationom, je bila da se ispita kako tip tečnog uzorka, tj. dodatak organiskih molekula utiče na električne osobine pražnjenja. Dodavanje organiskih molekula nije uticalo na provodljivost pa ova dva uzorka imaju sličnu električnu provodljivost u zapremini ($2 \mu\text{S/cm}$ destilovana voda i $12,5 \mu\text{S/cm}$ malation). Sa druge strane, pojedini organski molekuli imaju osobine površinski aktivne materije (surfaktanti) pa su merenja $I-V$ karakteristika urađena kako bi se ispitala i mogućnost lokalne promene provodljivosti i uticaja na pražnjenje. U oba slučaja različitih uzoraka, dobijeni su rezultati električne karakterizacije koji se razlikuju u okviru eksperimentalne greške. Prema tome, može se zaključiti da data koncentracija organiskih jedinjenja u destilovanoj vodi (od 500 ppm) nije dovoljna da bi došlo do promena u režimu pražnjenja, u odnosu na pražnjenje u kontaktu sa čistom destilovanom vodom.

3.2 DETEKCIJA EMISIJE ZRAČENJA IZ PLAZME

3.2.1 OPTIČKA EMISIONA SPEKTROSKOPIJA

Metoda optičke emisijske spektroskopije primenjena je kako bi se dobio uvid u pobuđene reaktivne vrste koje nastaju u gasnoj fazi pražnjenja. Snimljeni su vremenski i prostorno usrednjeni spektri emisionog zračenja pražnjenja iz oblasti između napajane elektrode i površine tečne mete. U svim slučajevima je tečna meta bila destilovana voda, a međuelektrodno rastojanje je bilo $d=10$ mm. U drugom delu ovog poglavlja predstavljeni su rezultati određivanja temperatura gasa, pomoću snimljene emisije zračenja rotaciono pobuđenog $\text{OH}(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$ molekula.

DETEKCIJA REAKTIVNIH VRSTA IZ GASNE FAZE PRAŽNJENJA

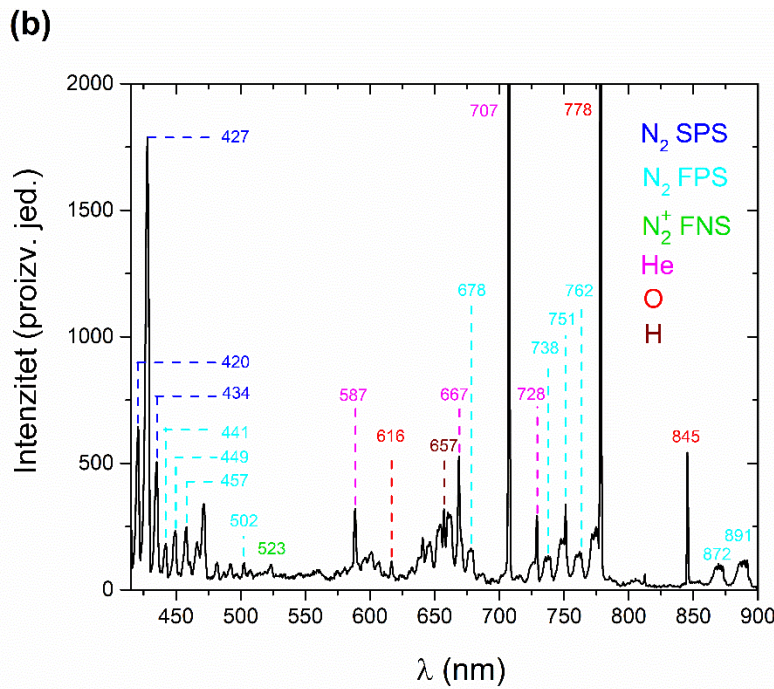
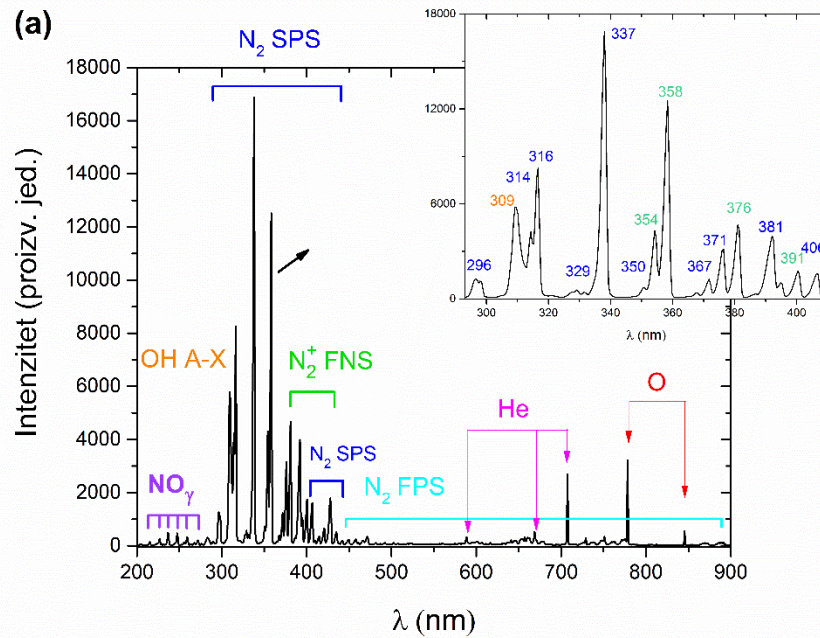
Tokom merenja pražnjenje je bilo u kontaktu sa destilovanom vodom (zapremina uzorka 4 ml) u kvarnoj posudi. Ispitani su uticaji sledećih parametara na stvaranje pobuđenih vrsta:

- snage koja sa predaje plazma mlazu $\langle P_{G_NET} \rangle$
- vrste radnog gasa (He $q = 2$ slm i argon $q = 1$ slm)
- dodavanja sintetičkog vazduha radnom gasu (Ar, Ar +1% vazduha, Ar+3% vazduha)

Optički sistem je postavljen tako da je omogućeno da se kroz sočivo i detektor spektrometra sakuplja zračenje koje potiče iz cele oblasti od vrha napajanje elektrode do površine tečnosti ($d=10$ mm). Snimljeni spektri su korigovani u odnosu na funkciju efikasnosti detekcionog sistema i na parametre snimanja – usrednjavanje signala i trajanje ekspozicije. Prikazani rezultati predstavljaju srednju vrednost intenziteta zračenja za tri nezavisna merenja. Identifikacija linija snimljenog spektra urađena je poređenjem sa NIST-ovom bazom podataka za atomske vrste, dok je za molekulske vrste korišćena publikacija (Pearse & Gaydon, 1963).

Pražnjenje u helijumu

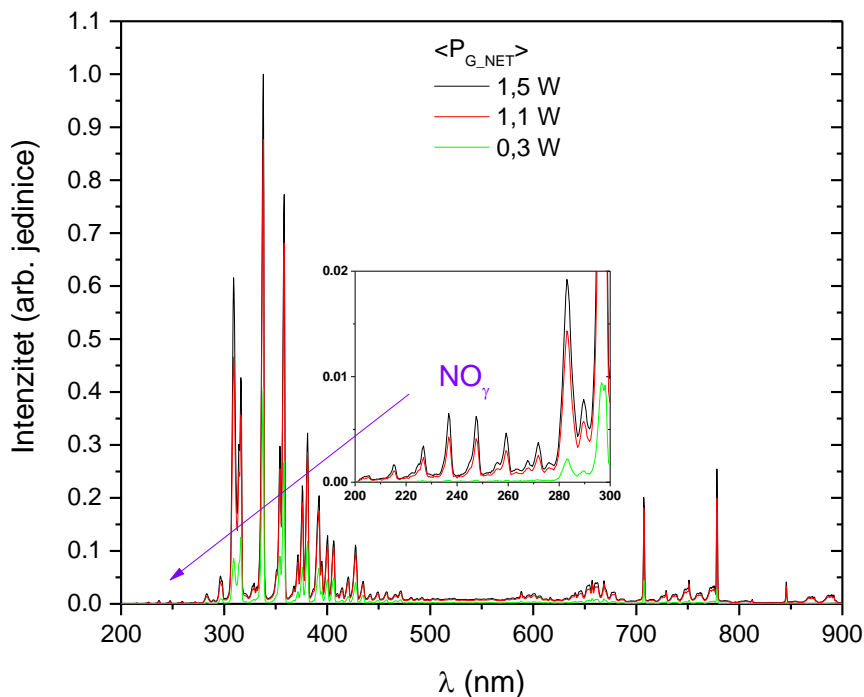
Na slici **3.14** prikazan je spektar zračenja iz pražnjenja u **helijumu (protok gasa 2 slm)**, u opsegu talasnih dužina od 200 nm do 900 nm, dobijen usrednjavanjem deset signala detektovanih spektrometrom pri ekspoziciji od 100 ms. Izmerena snaga oslobođena u pražnjenju $\langle P_G \rangle$ bila je 1,1 W. Identifikacijom dobijenih spektralnih linija i traka utvrđeno je da su u plazmi dominantno pobuđeni molekuli i molekulske joni azota, ali i reaktivne vrste kiseonika kao što su OH molekul i atomski kiseonik.



Slika 3.14:Spektar zračenja u He pri protoku radnog gasa od 2 slm: (a) u oblasti talasnih dužina od 200 nm do 900 nm, sa uveličanim prikazom spektra u oblasti od 250-450 nm i (b) u oblasti od 500 nm do 900 nm. Snaga predata u pražnjenju bila je $\langle P_{G_NET} \rangle = 1,1W$.

U ultraljubičastoj oblasti zračenja uočene su emisijske trake NO_γ ($A\ 2\Sigma^+ - X\ 2\Pi$) u opsegu talasnih dužina od 215 nm – 272 nm (Iseni et al., 2014), OH ($A\ 2\Sigma^+ - X\ 2\Pi$) na 309 nm (A. Y. Nikiforov et al., 2011; Pipa et al., 2008) i drugog pozitivnog sistema N_2 (N_2 SPS, eng. second positive system). Oblast vidljivog dela spektra pored linija He na 587 nm, 667 nm i 706 nm, sadržala je i linije iz prvog negativnog sistema jona N_2^+ (N_2^+ FNS, eng. first negative system, prelaz sa stanja $C\ 3\Pi_u$ na $B\ 3\Pi_g$) na 358 nm i 391 nm. U infracrvenoj (IR) oblasti detektovane su linije na 777 nm ($5S^\circ - 5P$) i 845 nm ($3S^\circ - 3P$) koje su identifikovane kao zračenje atomskog kiseonika O. Poređenjem dobijenih rezultata sa podacima iz literature pokazalo se da dobijeni spektar ne odstupa od spektara dobijenih sa drugim plazma mlazovima na atmosferskom pritisku (Erkan et al., 2016., Kovačević et al., 2018.).

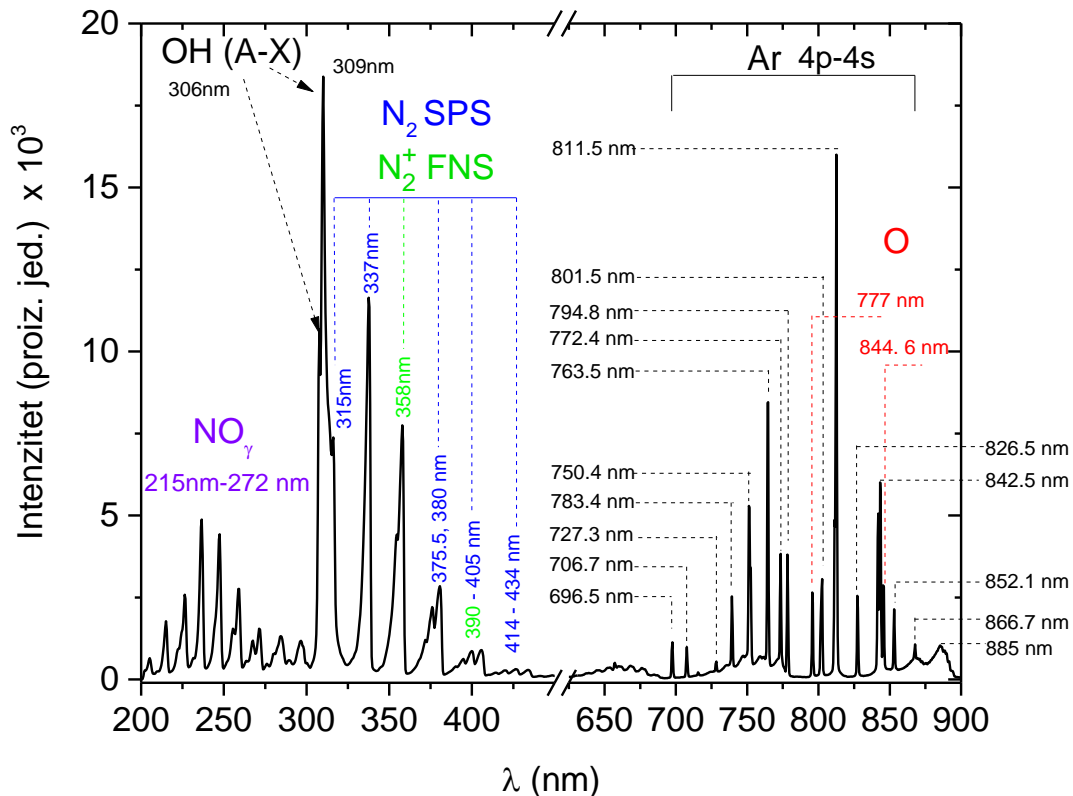
Kako bi se ispitalo stvaranje ekscitovanih vrsta pri različitim uslovima u sistemu, spektar zračenja je sniman za **različite srednje snage pražnjenja** $\langle P_{G_NET} \rangle$, a rezultati su prikazani na slici 3.15. Merenja su urađena za tri različite snage predate u pražnjenju $\langle P_{G_NET} \rangle$, od 0,3 W, 1,1 W i 1,5 W. Sva merenja su urađena u slučajevima kada je pražnjenje u kontaktu sa vodom. Rezultati su pokazali da povećavanje snage utiče na stvaranje reaktivnih vrsta u UV oblasti spektra. Nakon što snaga pražnjenja dostigne vrednost od 1,1 W detektovano je zračenje koje potiče od molekula NO_γ i značajan porast intenziteta zračenja molekula OH i N_2 SPS. Takođe, pojavilo se i zračenje u oblasti talasnih dužina od 580 nm do 780 nm gde su detektovane linije helijuma na 587 nm i 667 nm i linija vodonika na 657 nm. U preostalom delu spektra, povećavanjem snage $\langle P_{G_NET} \rangle$ nisu primećena stvaranja novih pobuđenih vrsta, već samo povećavanja intenziteta snimljenih linija/traka.



Slika 3.15: Spektar zračenja u He pri protoku radnog gasa od 2 slm, za tri različite snage pražnjenja od 0,3 W, 1,1 W i 1,5 W. Intenziteti zračenja su normirani na intenzitet najintenzivnije linije u spektru - N_2 SPS na 337 nm.

Pražnjenje u argonu

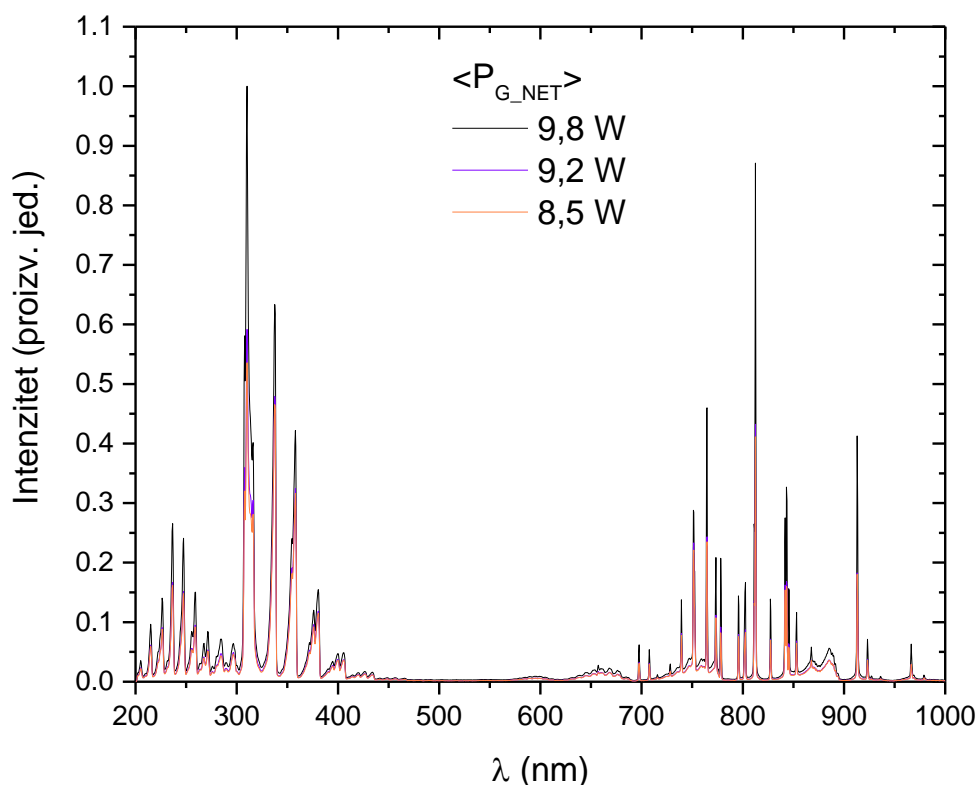
Na slici 3.16 prikazan je spektar zračenja u **argonskoj** plazmi pri protoku gasa od **1 slm**, kada je snaga pražnjenja bila 9,8 W. U ultraljubičastom delu spektra, detektovane su gotovo iste rekativne vrste kao i u slučaju pražnjenja u helijumu, ali su intenziteti emisijih traka NO_γ i OH daleko veći u slučaju argona. Maksimum emisije NO_γ trake primećena je na 236 nm, dok najintenzivnija emisija u spektru potiče od molekula OH (306 nm i 309 nm).



Slika 3.16: Spektar zračenja u Ar pri protoku gasa od 1 slm u opsegu talasnih dužina od 200 – 900 nm. Snaga predata u pražnjenju bila je $\langle P_{G_NET} \rangle = 9,8\text{W}$

U oblasti talasnih dužina od 600 nm do 900 nm, primećene su manje intenzivne emisije **atomskog kiseonika** na 777 nm i 844 nm (prelaz 3s-3p) i vodonika H_α na 656 nm (Kramida et al., 2016). Preostale linije u spektru pripadaju prelazima **argona** sa nivoa 4p na nivo 4s (697 nm, 707 nm, 715 nm, 728 nm, 739nm, 751nm, 764nm, 773nm, 795 nm, 802 nm, 812 nm, 827 nm, 841 nm, 843 nm, 853 nm, 868 nm, 885 nm). Slični spektri su dobijeni i u drugim istraživanjima izvora neravnotežne plazme na atmosferskom pritisku (Bruggeman & Brandenburg, 2013; Lukes et al., 2012; Machala et al., 2019; Oh et al., 2016; Xiong et al., 2010).

Kako bi se ispitao efekat snage koja se predaje u sistem plazma mlaza na emisiju reaktivnih vrsta, urađeno je merenje spektara pri različitim snagama predatim u pražnjenju $\langle P_{G_NET} \rangle$. Na slici 3.17 prikazani su spektri zračenja dobijeni za snage $\langle P_{G_NET} \rangle$ od 8,5 W, 9,2 W i 9,8 W. Intenzitet zračenja normiran je na intenzitet najintenzivnije linije u spektru – linije molekula OH na 309 nm.

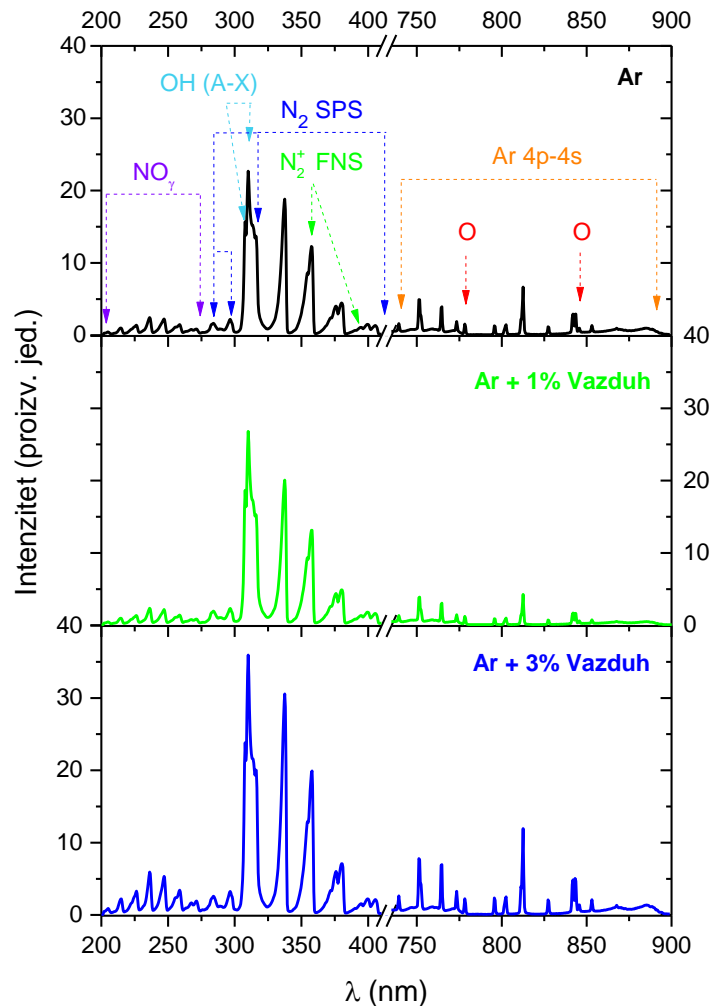


Slika 3.17: Spektar zračenja u Ar pri protoku gasa od 1 slm u opsegu talasnih dužina od 200 – 1000 nm, za tri različite snage pražnjenja: 8,5 W, 9,2 W i 9,8W. Intenziteti zračenja su normirani na intenzitet najintenzivnije linje u spektru - OH na 309 nm.

Povećanjem predate snage došlo je do povećanja intenziteta zračenja svih linija u spektru, ali ne i do pojave novih linija. Povećanjem predate snage sa 8,5 W na 9,2 W, u UV delu spektra dovelo je do manjeg povećanja emisije OH trake (306 nm i 309nm) i linije Ar na 812 nm. Intenziteti ostalih linija su bili nepromenjeni. Dalje povećanje snage za 0,6W (crna linija na slici 3.17), dovelo je do porasta intenziteta svih linija u spektru. Najveća promena zapažena je kod emisije OH i kod linija argona. Stvaranje OH radikala u plazmi zavisi od prisustva molekula vode i ekscitovanih atoma Ar, ali i koncentracije i temperature elektronata i temperature gasa. Sa povećanjem snage koja se oslobodi u pražnjenju, dolazi do porasta struje pražnjenja odnosno do povećanja koncentracije elektrona, kao i do više ekscitacija argona. Na ovaj način povećava se broj čestica koji može da učestvuje u disocijaciji molekula vode i stvaranju OH molekula. Povećanje koncentracije OH molekula sa porastom snage pražnjenja (Zaptoľnik et al., 2021), ali i nelinearno povećanje koncentracija drugih vrsta kao što su N_2 i O koji dovode do stvaranja NO, primećeno je kod sličnih izvora plazme koji rade u prisustvu vodene pare (Wang et al., 2010) ili tečne mete (Srikar et al., 2024).

Dodavanje sintetičkog vazduha u gasnu smešu sa Ar

Pored merenja intenziteta emitovanog zračenja u argonskom pražnjenju, urađena su i merenja kada je kao radni gas korišćena smeša argona i sintetičkog vazduha. Ukupan protok radnog gasa je ostao nepromenjen (1 slm), a korišćene su smeše sa 1% i 3% sintetičkog vazduha. Snimljeni spektri prikazani su na slici 3.18, pri čemu je snaga oslobođena upražnjenju bila 10,75 W. Za dobijanje smeša gasova su podešeni sledeći protoci: Ar + 1% vazduh – 0,99 slm Ar i 10 sccm vazduha; Ar + 3% vazduh – 0,97 slm i 30 sccm vazduh.



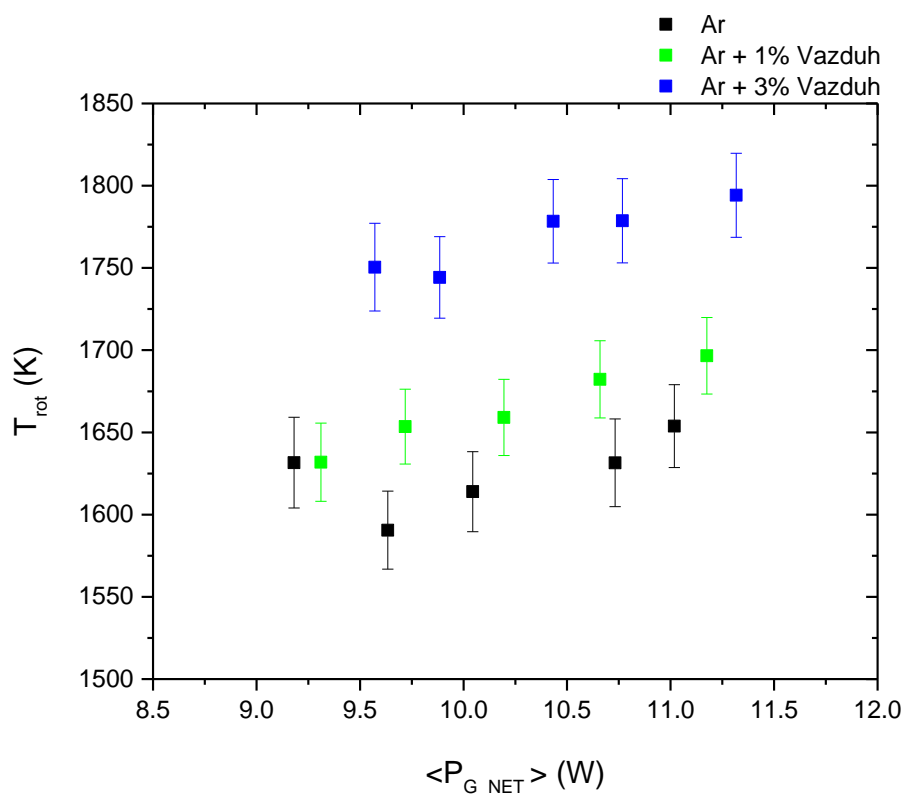
Slika 3.18: Spektar detektovanog zračenja u opsegu talasnih dužina od 200 – 900 nm u **argonu** i smešama **argona i vazduha**, pri čemu su udeli vazduha bili 1% (10 sccm) i 3% (30 sccm). Ukupni protok radnog gasa bio je 1 slm.

Kada je korišćena smeša sa 1% sintetičkog vazduha, došlo je do povećanja intenziteta emisijonih traka molekula OH, N₂ SPS, i N₂⁺ FNS i blagog smanjenja intenziteta linija atomskog kiseonika (777 nm i 845 nm) i pojedinih linija argona, dok je emisija NO ostala nepromenjena. U slučaju kada je procenat sintetičkog vazduha u gasnoj smeši bio 3%, došlo je do povećanja intenziteta većine emitovanih linija u spektru u odnosu na slučaj kada nije korišćen sintetički vazduh. Pored toga došlo je i do emitovanja linija argona na 913nm i 923 nm, koje nisu primećene u druga dva slučaja.

Analizom snimljenih emitovanih spektara utvrđeno je da dodavanje sintetičkog vazduha u gasnu smešu dovodi do linearnog porasta intenziteta emisije OH linija na 306 nm i 309 nm. Preciznije, za smeše Ar + 1% vazduh i Ar + 3% vazduh, dobijeni intenziteti su uvećani za aproksimativno 20% i 50-60%, respektivno.

MERENJE ROTACIONE TEMPERATURE OH MOLEKULA

Na slici **3.19** prikazana je zavisnost rotacione temperature OH molekula od snage $\langle P_G \rangle$ (NET), za tri različite smeše gasova: Ar, Ar + 1% vazduha i Ar+ 3% vazduha. U slučaju pražnjenja u čistom Ar, izmerenja je srednja temperatura od 1630 ± 60 K u opsegu snaga u okviru kojih su urađena merenja. Kako je opseg snaga bio prilično uzak, oko 2 W, ovakvo ponašanje sistema pokazuje da je pražnjnje uspostavljeno u stabilnom režimu gde raspodela energije i toplotni gubici ostaju gotovo nepromenjeni.



Slika 3.19: Vrednosti temperature gasa određene analizom rotacione strukture emisije $\text{OH}(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$, usrednjene duž celog međuelektrodnog rastojana, u zavisnosti od snage predate u pražnjenju $\langle P_{G_NET} \rangle$, za tri različite gasne smeše: Ar, Ar+1% Air, Ar+3% Air. Ukupan protok gasa bio je 1 slm. Predstavljene greške merenja potiču od odstupanja između eksperimentalno izmerenih i simuliranih spektara. Svako merenje je ponovljeno tri puta, a prikazane vrednosti predstavljaju srednju vrednost dobijenu iz tih ponavljanja.

Relativno visoka izmerena temperatura odražava intenzivno zagrevanje gasa, što sugerise da se značajan deo energije pretvara u translacionu energiju gasa, uporedo sa procesima pobuđivanja i hemijskim reakcijama. Ovakvo efikasno zagrevanje gasa, karakteristično je za atmosferske plazma malazove sa strimerskim tipom pražnjenja u argonu u sredini sa povišenim sadržajem vodene pare. U ovakvim uslovima sudarni procesi dovode do deekscitacije pobuđenih stanja argona i gašenja molekula $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ vodenom parom, što u velikoj meri doprinosi pretvaranju energije u toplotu (Iseni et al., 2014). Pošto prikupljena emisija zračenja predstavlja ukupan signal iz čitave oblasti između napajane elektrode i površine vode, dobijena temperatura uglavnom odgovara oblasti sa najvećom koncentracijom molekula $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$, odnosno jezgru plazme (eng. plasma core).

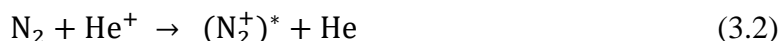
Sa povećavanjem udela vazduha u gasnoj smeši, uočeno je postepeno povećavanje temperature gasa (simboli kvadrata plave i zelene boje na slici **3.19**). Srednje temperature u datom opsegu snaga iznosile su 1670 ± 60 K i 1770 ± 60 K, za slučajeve sa 1% i 3% vazduha u gasnoj smeši, respektivno. Opaženi trend je u saglasnosti sa ranijim istraživanjima pražnjenja u plemenitim gasovima sa primesama molekulskih gasova, gde dodatak N_2 i O_2 dovodi do pojačanog prenosa toplotne energije (Bruggeman et al., 2009; Wang & Srivastava, 2010). Prisustvo ovih molekulskih vrsta omogućava pobuđivanje vibracionih stanja, koja se brzo deekscituju putem vibraciono-translacionog (V-T) prenosa energije, čime dolazi do zagrevanja gasa (Ono, 2016). Kako se udeo vazduha povećava, sve veći deo energije predate sistemu se troši na zagrevanje gasa i radijacione procese, nego na hemijske reakcije, čime se smanjuje energetska efikasnost i udaljava od netermalnog režima pražnjenja. Budući da je cilj ovog istraživanja podsticanje stvaranja reaktivnih vrsta azota i kiseonika u netermalnim uslovima, prekomerno zagrevanje gasa je nepoželjno za praktične primene kao što je proizvodnja PAV-a.

DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

U ovom potpogavlju opisani su rezultati OES metode koja je u ovom slučaju korišćena u svrhu detektovanih reaktivnih ekscitovanih vrsta u strimerskom pražnjenju u helijumu i argonu u kontaktu sa vodom. U slučaju oba tipa pražnjenja, pored ekscitovanih vrsta korišćenog radnog gasa (He ili Ar), u spektrima su identifikovane iste azotne i kiseonične vrste, ali su primećene razlike u dominantnim vrstama. Pored uticaja vrste radnog gasa, ispitani su uticaji promena drugih parametara pražnjeja - snage predate u pražnjenju i dodavanje sintetičkog vazduha u gasnu smešu, na zračenje ekscitovanih vrsta iz plazme. Na kraju, u slučaju pražnjenja u argonu (čist argon i gasne smeše sa 1% i 3% vazduha), određena je temperatura gasa pomoću rotacione strukture molekula $\text{OH}(A^2\Sigma^+-X^2\Pi)$.

Nastanak ekscitovanih vrsta helijuma i stvaranje atomskog kiseonika u reakciji disocijacije molekula O_2 elektronima iz plazme, opisani su u poglavlju **1.3.2**. Stvaranje N_2^+ može se objasniti visokim jonizacionim potencijalom helijuma, koji je značajno viši od energije jonizacije molekula N_2 .

Pri sudaru He^+ i molekula N_2 dolazi do reakcije prenosa naelektrisanja (eng. charge transfer) i do stvaranja visoko ekscitovanih elektronskih stanja $(\text{N}_2^+)^*$ (Beseda et al., 2022):



Usled kontakta strimerskog kanala sa površinom vode, dolazi do isparavanja vode i povećane koncentracije vodene pare u pražnjenju u gasnoj fazi. Ovakvi uslovi u sistemu omogućavaju da dođe do disocijativne rekombinacije molekula vode elektronima iz plazme, metastabilima He ili atomskim kiseonikom (videti izraze **1.11**, **1.12** i **1.17** u potpogavlju **1.3.2**) pri čemu nastaje molekul OH.

Pored toga, jonizacijom vodene pare elektronima iz plazme (reakcija **1.13**) omogućava se proces multiplikacije elektrona i povećavanja struje pražnjenja (Lim et al., 2020). Veća koncentracija elektrona u plazmi može dovesti do većeg stvaranja atomskog kiseonika i azota kroz reakcije elektronskog udara (**1.16** i **1.18**), a dalje kroz interakcije ovih vrsta sa ekscitovanim molekulima O_2 i N_2 do stvaranja azot-monoksida NO (Wandell et al., 2019).

Kod pražnjeja u Ar (1 slm), struja pražnjenja, a time i koncentracija elektrona u plazmi, je veća nego kod helijuma (videti slike **3.6** i **3.7**), što povećava stvaranje N, N_2 , O i O_2 i dalje stvaranje NO. U slučaju argonskog pražnjenja kontaktna površina plazme i površine vode je veća usled veće širine strimera, što posledično dovodi do značajnijeg isparavanja vode i stvaranja OH radikala.

Dodavanje sintetičkog vazduha u smešu radnog gasa i time unošenje dodatne količine N_2 i O_2 uticalo je na povećanje intenziteta reaktivnih vrsta koje su već uočene kod pražnjenja u čistom Ar. Povećanje intenziteta je raslo sa udelom sintetičkog vazduha u gasnoj smeši. Dodatkom 1% vazduha u gasnu smešu, uticalo je na porast intenziteta emisionih traka OH, N_2 SPS i N_2^+ FNS, dok je emisija NO ostala nepomenjena. Ove promene praćene su blagim padom intenziteta linija atomskog kiseonika koje odgovaraju prelazima $3s - 3p$ na 777 nm i 844 nm, kao i argonskih linija koje odgovaraju prelazima $4s - 4p$ u opsegu talasnih dužina od 738-811 nm. Ovakve promene mogu nastati usled gašenja metastabilnih stanja Ar (3P_2 , 3P_0) kroz sudare Penning-ovog tipa sa molekulima $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ i $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ u osnovnom stanju. U ovim reakcijama nastaje pobuđeno ste pobuđeno stanje molekula azota $N_2(C^3\Pi_u)$.

Povećavanje udela vazduha u gasnoj smeši na 3%, dovelo je do porasta intenziteta većine emisionih linija u odnosu na pražnjenje u čistom argonu. Primećen je linearni porast emisije molekula OH sa udelom sintetičkog vazduha.

Na kraju, ispitan je uticaj promene snage predate u pražnjenju na emisione spektre u helijumu i argonu. Povećanje snage dovelo je do porasta emisije zračenja u UV oblasti i na formiranje NO molekula, u slučaju pražnjenja u helijumu. Emisija zračenja je rasla sa porastom predate snage. Kod pražnjenja u argonu je uočen nelinearni porast emisije zračenja sa porastom snage, u uskom opsegu primenjenih snaga od 1,3W.

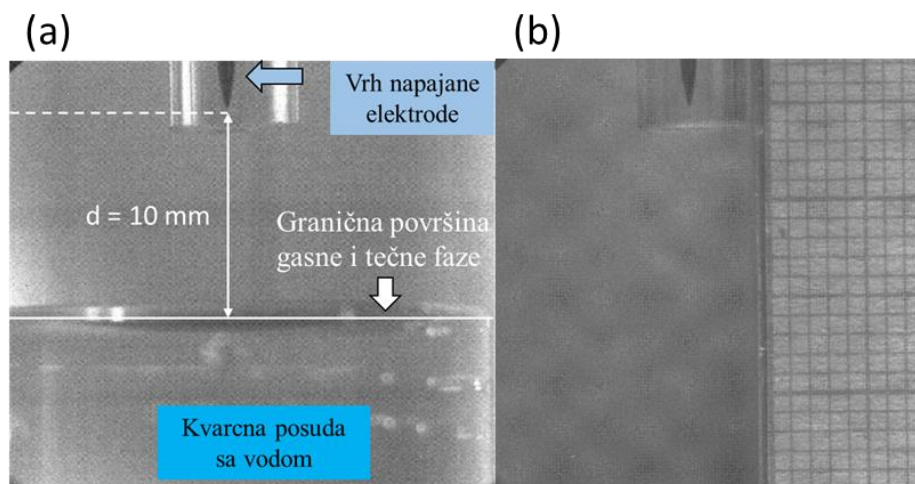
Sa stanovišta primene tehnologije plazme, pražnjenje u argonu se pokazalo efikasnijim u stvaranju reaktivnih vrsta u gasnoj fazi u odnosu na pražnjenje u helijumu. Prednost korišćenja argona, pogotovu uz dodavanje sintetičkog vazduha, jeste smanjenje troškova ove tehnologije. Iz tih razloga, dalje istraživanje i primene tehnologije plazme u okviru ove disertacije bili su usmereni na pražnjenje u argonu.

3.2.2 SNIMANJE PROSTORNE EVOLUCIJE STRIMERSKOG PRAŽNENJA iCCD KAMEROM

Druga optička metoda koja je korišćena za dijagnostiku gasne faze strimerskog pražnjenja u kontaktu sa vodom, uključivala je vremenski integrisano slikanje prostorne raspodele emisije zračenja iCCD kamerom. Pored snimanja ukupne emisije zračenja iz plazme, urađeno je i merenje razloženo po talasnim dužinama kako bi se snimilo zračenje koje potiče od pojedinačnih reaktivnih vrsta prethodno detektovanih OES metodom (OH, N₂, H_α, O, Ar). Cilj je bio da se odredi u kom delu pražnjenja nastaju određene reaktivne vrste.

Merenje prostorne strukture strimerskog pražnjenja je urađeno pri protoku argona od 1 slm, u kontaktu sa destilovanom vodom koja se nalazila u kvarcnoj posudi. Zapremina uzorka bila je 4 ml, a rastojanje između elektrode i vode je bilo $d = 10$ mm. Snimanje strukture pražnjenja urađeno je u potpunom mraku, pri temperaturi od $T = 24$ °C i vlažnosti vazduha od $H = 58,2$ %. Merenje je urađeno za različite snage $\langle P_G \rangle$, ali kako su u slučaju pražnjenja u argonu radne tačke veoma bliske (videti sliku 3.13a) i opseg električnih parametara u kojima je moguće merenje je veoma mali, u nastavku ovog poglavlja biće prikazani rezultati dobijeni za dve snage $\langle P_G \rangle$ kod kojih je primećena različita struktura pražnjenja.

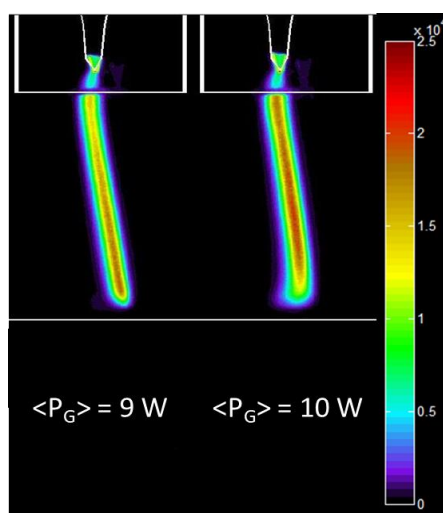
Pre snimanja pražnjenja, optički sistem je bio podešen tako da se kamera nalazila na 24 cm od ose plazma mlaza, a fokus kamere je bio na vrhu napajane elektrode. Sniman je prostor između elektrode i površine vode i deo zapremine vode koja se nalazi u kvarcnoj posudi (videti sliku 3.20). Kod merenja razloženog po talasnim dužinama, filteri su postavljeni na 2 cm od objektiva kamere. Kalibracija prostornih dimenzija u sistemu (1 mm : broj piksela) je izvršena slikanjem sistema sa milimetarskom skalom do staklene cevčice plazma mlaza, u režimu kada nema plazme. Jedna slika se sastojala od 1024x1024 piksela.



Slika 3.20: (a) Fokus ICCD kamere na vrh elektrode plazma mlaza i tretirani uzorak u sistemu bez plazme (donji kraj slike je 2mm iznad dna kvarcne čašice) i (b) kalibracija dimenzija u sistemu. Vreme ekspozicije 100 ms, dužina perioda snimanja 75 ms, pojačanje 0.

Sve slike koje su prikazane u nastavku su normirane u odnosu na parametre snimanja (dužinu perioda snimanja - eng. Gate pulse width i pojačanje) i oduzeto je pozadinsko zračenje, tako da su slike **3.21** – **3.26** međusobno poredive. Dužina ekspozicije je u svim slučajevima bila 20 ms. U slučaju merenja razloženog po talasnim dužinama urađeno je dodatno normiranje prema krivi efikasnosti fotokatode kamere i transparentnosti optičkih filtera. Na taj način omogućeno je direktno poređenje dobijenih intenziteta zračenja pri različitim podešavanjima parametara kamere. Prilikom definisanja skala za intenzitet zračenja, uzeta je u obzir efikasnost filtera. Takođe, moguće je međusobno poređenje intenziteta zračenja snimljenih prilikom korišćenja različitih optičkih filtera (slike **3.22** – **3.26**). Stoga je moguće poređenje brojčanih vrednosti na različitim skalama, ali ne i boja koje predstavljaju određene opsege intenziteta. Zbog velike razlike u intenzitetima detektovanog zračenja u slučajevima kada se snima sa i bez filtera, nije bilo moguće snimanje sa istim parametrima kamere.

Slika **3.21** prikazuje snimak ukupnog zračenja plazme u opsegu talasnih dužina od 180 nm do 850 nm, za dve različite snage $\langle P_G \rangle$. Strimerski kanal prostirao se duž cele oblasti od vrha elektrode do površine tečnosti. Vertikalna bela linija koja simbolizuje površinu vode uzeta je tako da se nalazi po sredini površine vode neposredno ispod vrha elektrode. Usled kretanja strimera po površini tečnosti i udaljavanja od kamere, na slici postoji prazan prostor između donjeg dela strimerskog kanala i površine tečnosti. Primećena je promena intenziteta zračenja duž ose strimera u slučaju obe snage, što ukazuje na postojanje regija u kojima dolazi do većeg stvaranja ekscitovanih vrsta. Izmerena je i jača emisija iz plazme u donjem delu strimerskog kanala bližem tečnoj meti. Povećanje snage oslobođene u pražnjenju dovodi do radijalnog proširenja provodnog kanala i pojačane emisije zračenja, kao i do širenja kanala u oblasti neposredno uz površinu vode.

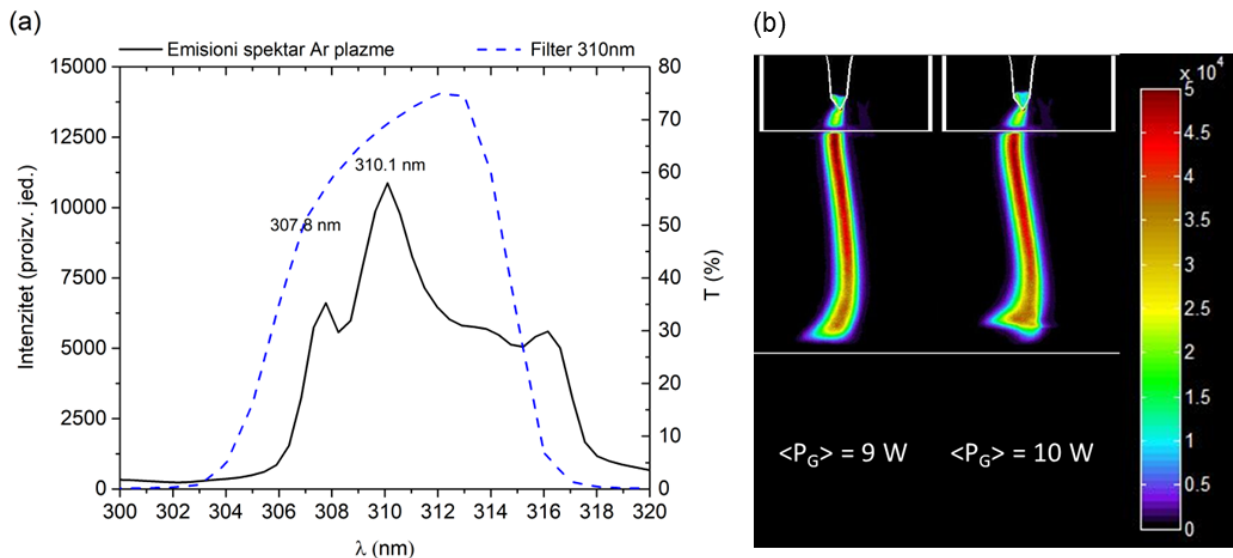


Slika 3.21: Emisija Ar plazme ($q=1\text{slm}$) u kontaktu sa vodom, za dve različite snage pražnjenja. Parametri kamere: dužina perioda snimanja - 1 ms, pojačanje - 0.

Snimanje zračenja iz plazme razloženog po talasnim dužinama

Kako bi se ispitalo zračenje koje potiče od pojedinačnih reaktivnih vrsta korišćeni su uskopojasni optički filteri koji propuštaju zračenje u uskop opsegu talasnih dužina. Za posmatranje emisije koja potiče od pobuđenog molekula OH korišćen je filter koji propušta svetlost u opsegu $310 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. Na slici **3.22a** isprekidanom plavom linijom prikazana je zavisnost transparentnosti filtera od talasne dužine svetlosti. U oblasti talasnih dužina svetlosti koje filter propušta, metodom OES detektovane su emisije zračenja koje odgovaraju prelazu OH molekula $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ na $307,8 \text{ nm}$ i $310,1 \text{ nm}$.

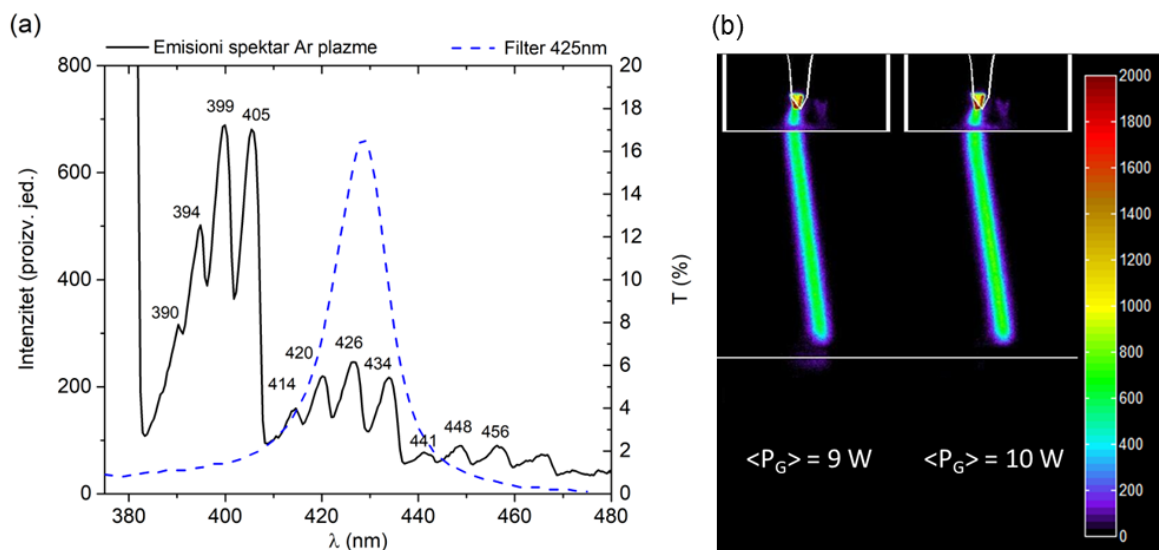
Primećeno je izuzetno intenzivno zračenje u posmatranoj oblasti (videti sliku **3.22b**), koje je intenzivnije u gornjem delu strimerskog kanala, u blizini napajane elektrode i koje po intenzitetu opada ka tečnoj meti. Zračenje iz oblasti između vrha napajane elektrode i donje ivice cevčice bilo je delimično ekranirano zidom cevčice, usled čega je snimljen slabiji intenzitet zračenja od emitovanog. Ovo je posledica toga što je cevčica izrađena od pireksa koji ne propušta zračenje iz UV oblasti. Kao i u slučaju kada je snimano ukupno zračenje iz plazme (slika **3.21**), primećeno je da se sa povećanjem snage oslobođene u pražnjenju strimerski kanal vizuelno širi, naročito u blizini graničnog sloja između gasne i tečne faze.



Slika 3.22: (a) Detektovani emisijski spektar zračenja iz pražnjenja u Ar 1 slm u oblasti talasnih dužina od 300 nm do 320 nm i transparentnost optičkog filtera koji propušta samo svetlost iz ove oblasti i (b) prostorna struktura pražnjenja u ovoj oblasti, za dve različite snage pražnjenja. Posmatrana oblast talasnih dužina odgovara prelazu OH molekula $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ na $307,8 \text{ nm}$ i $310,1 \text{ nm}$. Parametri kamere: dužina perioda snimanja - 5 ms, pojačanje - 50.

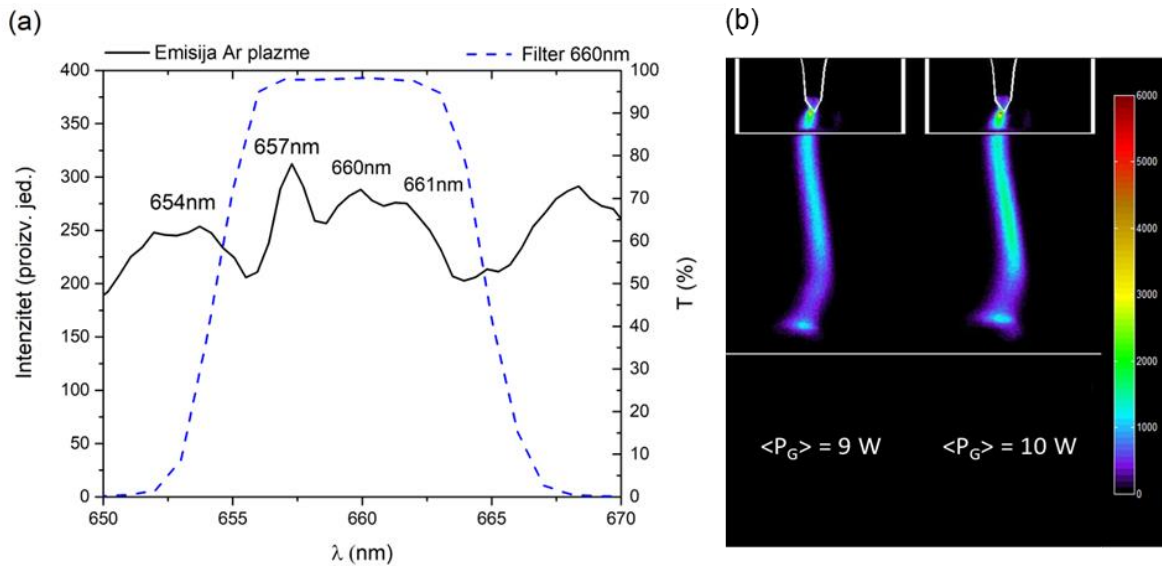
Proučavanje zračenja koje potiče od molekula N_2 izvršeno je sa filterom koji propušta u oblasti talasnih dužina od 370 nm do 470 nm, sa maksimumom transmitivnosti na 428 nm. Ova oblast odgovara prelazima N_2 SPS ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) prikazanim na slici **3.23**, čija je emisija niskog intenziteta u odnosu na druge emitovane detektovane prelaze N_2 i prelaze drugih eskcitovanih vrsta. Pored toga, transparentnost korišćenog filtera je izuzetno mala - sa maksimalnom vrednošću od 16 % na 428 nm, usled čega je detektovan za red veličine manji intenzitet zračenja nego u slučaju OH molekula.

Dobijena je prilično uniformna raspodela zračenja duž celog kanala strimera, sa najvećim intenzitetom u oblasti oko napajane elektrode, što je prikazano na slici **3.23b**. Prilikom snimanja zračenje u oblasti talasnih dužina od 370 nm do 470 nm nije primećen značajan uticaj promene snage $\langle P_G \rangle$ na intenzitet emisije zračenja i profil pražnjenja.



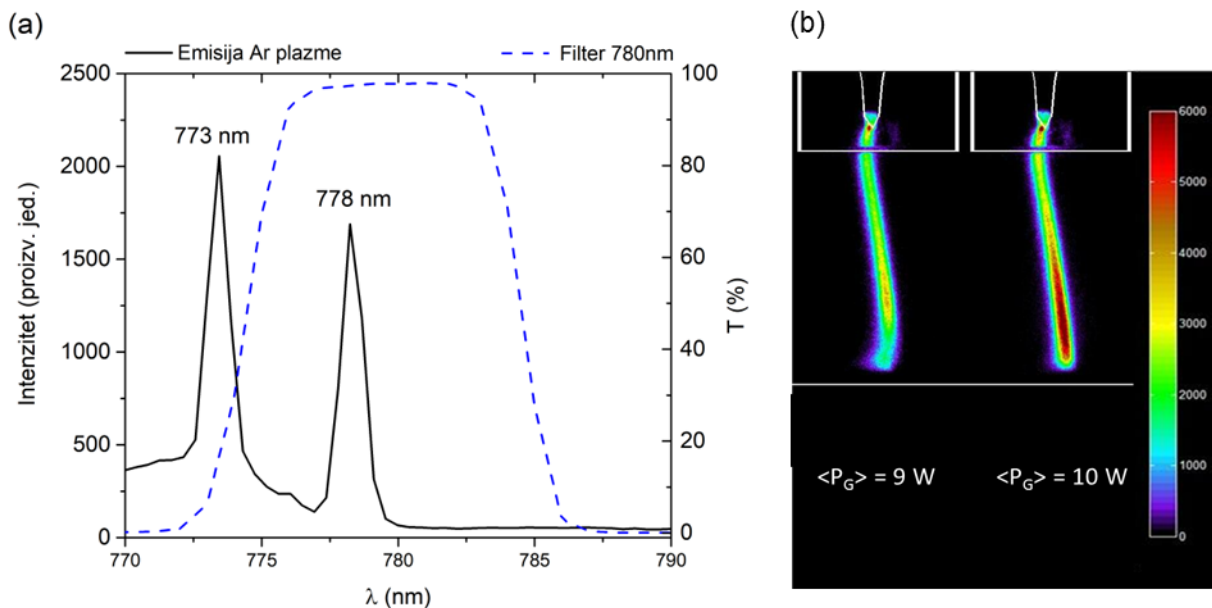
Slika 3.23: (a) Dobijeni emisijski spektar zračenja iz pražnjenja u Ar 1 slm u oblasti talasnih dužina od 370 nm do 470 nm i transparentnost korišćenog optičkog filtera i (b) prostorna struktura pražnjenja u ovoj oblasti, za dve različite snage pražnjenja. Emisija zračenja iz ove oblasti odgovara prelazima N_2 SPS ($C^3 \Pi_u - B^3 \Pi_g$). Parametri kamere: dužina perioda snimanja - 5 ms, pojačanje 50.

U oblasti talasnih dužina od 650 nm do 670 nm OES metodom je identifikovano zračenje koje potiče od Balmerove $H\alpha$ linije na 657 nm koje je superponirano sa emisijom N_2 molekula (slika **3.24a**). Međutim, u oblasti koja je obuhvaćena propusnošću korišćenog filtera 660 ± 10 nm, najveći intenzitet ima linija na 657 nm. Struktura pražnjenja emitovanog u ovoj oblasti (slika **3.24b**) se razlikovala od one koja potiče samo od N_2 molekula (**3.23b**). U ovom slučaju nije primećena veća emisija u oblasti elektrode, a intenzitet zračenja opada od elektrode ka tečnosti, a zatim se ponovo povećava pri dodiru strimera i vode. Povećanje snage je uticalo na proširenje kanala i porast intenziteta zračenja.



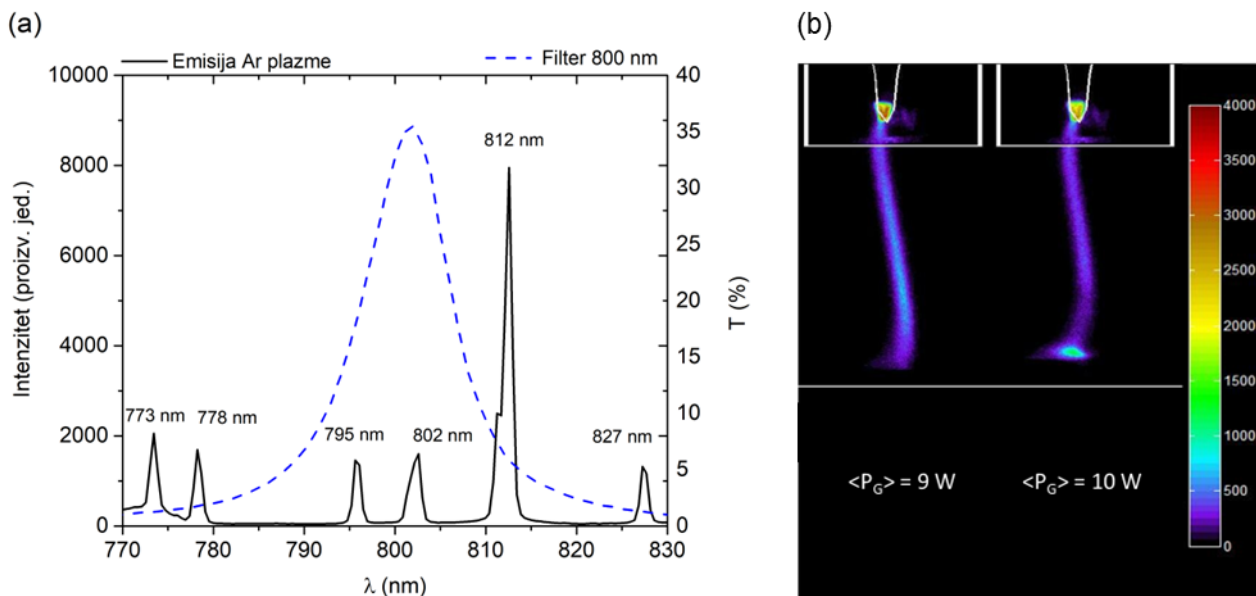
Slika 3.24: (a) Emisija zračenja iz pražnjenja u Ar 1 slm u oblasti na 660 ± 10 nm i transparentnost korišćenog optičkog filtera i (b) prostorna struktura pražnjenja u ovoj oblasti za dve različite snage pražnjenja. Detektovana linija na 657 nm odgovara $H\alpha$ prelazu i zračenje N_2 molekula. Parametri kamere: dužina perioda snimanja - 5 ms, pojačanje 50.

Druga kiseonična vrsta koja je proučavana jeste atomski kisonik O sa prelazom na 780 nm (slika 3.25). Emisija zračenja bila je najintenzivnija u oblasti blizu napajane elektrode i u donjem delu strimerskog kanala u blizini tečnosti. Detekcijom zračenja u datoj oblasti talasnih dužina (780 ± 5 nm), sa povećanjem snage predate u pražnjenju, nije došlo do značajne promene oblika snimljenog profila zračenja, ali je naglo porastao intenzitet zračenja u donjem delu kanala pražnjenja.



Slika 3.25:(a) Emisija zračenja atomskog kiseonika O na 778nm i (b) struktura pražnjenja za dve snage pražnjenja. Parametri kamere: dužina perioda snimanja - 5 ms, pojačanje 50.

U infracrvenom delu spektra od 770 nm do 830 nm posmatrana je i emisija koja potiče od Ar zračenja. Korišćen je optički filter koji je propuštao zračenje koje obuhvata emisiju nekoliko linija Ar (2p-1s), ali i delimično zračenje linije O na 778 nm. deo linije, kao što je prikazano na slici **3.26a**. Transmisivnost filtera je bila veoma niska (oko 5%) u oblasti oko 812 nm gde je emitovana najintenzivnija linija Ar, što se veoma odrazilo na snimljenu strukturu pražnjenja koje je prema slici **3.26b** veoma slabog intenziteta. Najveći intenzitet je detektovan u oblasti oko napajane elektrode.

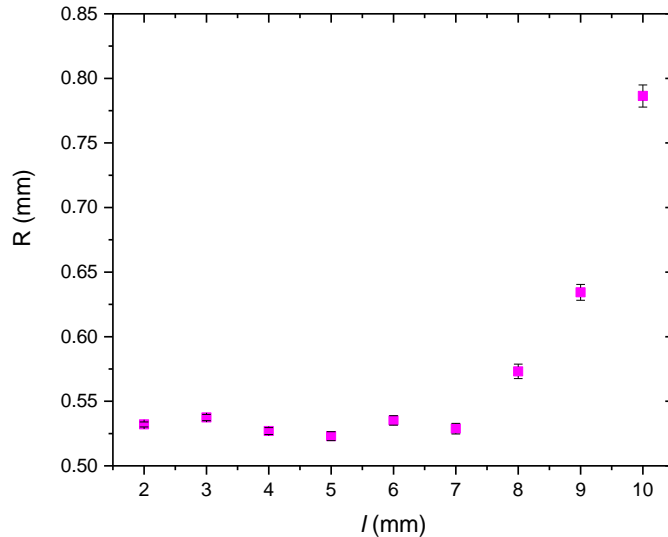


Slika 3.26: (a) Emisija zračenja u infracrvenom delu spektra koja odgovara prelazima Ar i (b) struktura pražnjenja, za dve različite snage pražnjenja. Parametri kamere: dužina perioda snimanja – 5 ms, pojačanje 50.

Određivanje dijametra strimerskog kanala i gustine struje pražnjeja

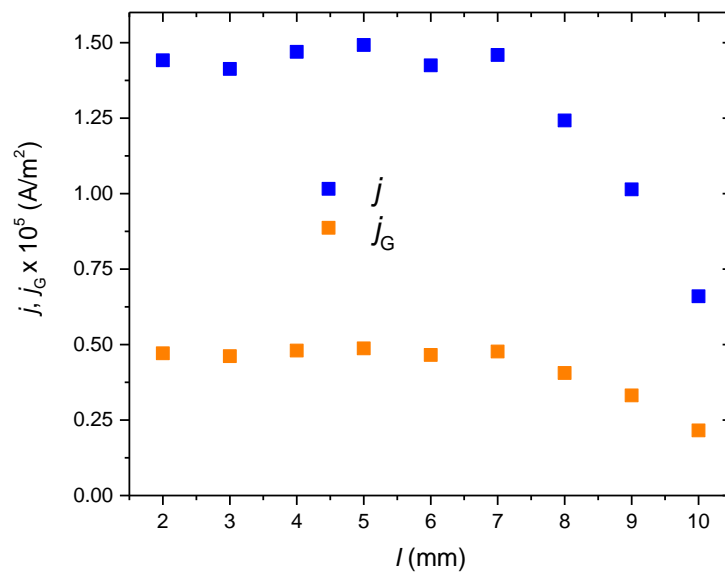
U slučaju kada je snimano ukupno zračenje iz plazme, u opsegu talasnih dužina od 180 nm do 850 nm, za snagu $\langle P_G \rangle = 10$ W (uslovi isti kao kod rezultata sa slike **3.21**), sa slika dobijenih sa ICCD kamere izvršeno je merenje dijametra strimerskog kanala i određena je gustina struje pražnjenja. Dijametar je izmeren na devet pozicija na vertikalnoj osi plazma mlaza, između staklene cevi plazma mlaza i površine vode. Merenja nisu izvršena u pozicijama 0 mm i 1 mm jer je zračenje iz tog dela ekranirano staklenom cevčicom.

Korišćena je metoda zasnovana na fitovanju raspodele intenziteta zračenja na datim pozicijama Gausovom funkcijom i određivanjem FWHM – što je uzeto za dijametar strimera (Briels et al., 2008; Chen et al., 2013; Kanmae et al., 2012). Rezultati su prikazani na slici **3.27**. Dijametar strimera R imao je gotovo istu vrednost od pozicije 2 mm do 7 mm i iznosio je oko 0,53 mm. Zatim je došlo do naglog širenja strimerskog kanala u blizini površine mete i na površini mete, na rastojanju 10 mm od vrha elektrode, dijametar je bio 0,79 mm.



Slika 3.27: Dijametar strimera R na različitim rastojanjima l od vrha napajane elektrode, mereno na vertikalnoj osi . Određivanje dijametra je urađeno za iste uslove kao za **sliku 3.19** – za ukupno zračenje u celom opsegu talasnih dužina. pri snazi $<P_G=10$ W. Dijametar strimera dobijen je iz FWHM fitovanjem raspodele intenziteta Gausovom funkcijom, odakle su dobijene i greške merenja.

Pomoću određenog dijametra strimera i izmerenih struja pražnjenja u glavnoj – I_{RMS} i uzemljenoj I_{RMS_G} grani kola, izračunata je gustina struje pražnjenja. U računu je pretpostavljeno da je poprečni presek strimerskog kanala krug, čiji prečnik odgovara dijametru strimera na datoj poziciji. Zavisnosti gustina struja pražnjenja izmerenih u dve grane kola, j i j_G , od rastojanja od napajane elektrode plazma mlaza l su prikazane na slici **3.26**. Vrednosti gustina struja su bile oko $1,45 \cdot 10^5$ A/m² i $0,48 \cdot 10^5$ A/m² pre tačke u kojoj strimerski kanal počinje da se širi ($l=7$ mm), a zatim pri kontaktu pražnjenja i tečnosti padaju na vrednosti od $0,7$ A/m² i $0,2$ A/m², za j i j_G respektivno.



Slika 3.28: Gustina struje pražnjenja na različitim rastojanjima l od vrha napajane elektrode, j – mereno u glavnoj grani kola, j_G – mereno u uzemljenoj grani kola. Apsolutne greške merenja su manje od 1% izmerene vrednosti i nisu prikazane na grafiku.

DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Prikazani su rezultati slikanja vremenski integrisane prostorne raspodele strimerskog pražnjenja u argonu u kondatktu sa destilovanom vodom. Snimljena je ukupna emisija zračenja u opsegu talasnih dužina od 180 nm do 850 nm, za različite snage oslobođene u pražnjenju $\langle P_G \rangle$. Dodatno su korišćeni uskopojasni optički filteru za snimanje emisije zračenja razložene po talasnim dužinama i na taj način su dobijeni profili zračenja za ekscitovane vrste koje su prethodno detektovane OES metod: OH, N₂SPS, H_α, O i Ar.

Dobijeni profil pražnjnja pokazivao je da se strimerski kanal prostire duž čitavog rastojanja $d=10$ mm između napajane elektrode i površine vode. Primećen je pad intenziteta zračenja u od središta strimerskog kanala ka njegovim spoljašnjim delovima (radijalna dimenzija), kao i povećavanje intenziteta zračnja od elektrode ka površini vode (po vertikalnoj osi). Sa povećanjem snage $\langle P_G \rangle$ dolazilo je do radijalnog proširenja kanala, kao i do vizuelnog širenja kanala u neposrednoj blizini vodene mete.

Rezultati dobijeni snimanjem sa optičkim filtrima, pokazali su da je najintenzivnije bilo zračenje koje potiče od OH molekula (oblast oko $\lambda = 310$ nm). Intenziteti drugih reaktivnih vrsta bili su slabiji, ali je kod svih pokazano povećanje intenziteta zračenja sa povećanjem snage $\langle P_G \rangle$. Svi rezultati su uskladu sa rezultatima dobijenim pomoću OES metoda koji su predstavljeni u prthodnom potpoglavlju.

Pomoću dobijenog profila ukupnog pražnjenja strimerskog pražnjenja određen je dijаметar provodnog kanala, u različitim pozicijama duž rastojanja d . Primećeno je da je dijаметar strimera bio gotovo konstantan od staklene cevčice plazma mlaza do rastojanja od 3 mm iznad površine vode i iznosio je oko 0,53 mm. Od rastojanju 3 mm iznad površine vode do kontakta plazme i vode, dolazi do naglog proširenja kanala čiji dijаметar je pri kontaktu sa vodom iznosio 0,79 mm.

Ovi rezultati su upotrebljeni za računanje gustine struje pražnjenja, pomoću izmerenih RMS vrednosti struja u glavnoj i uzemljenog grani kola. U oblasti konstantnog dijametra provodnog kanala, dobijene gustine struja su bile oko vrednosti $j = 1,45 \cdot 10^5$ A/m², mereno u glavnoj grani kola i $j_G = 0,48 \cdot 10^5$ A/m² za merenje u uzemljenoj grani. Sa proširenjem strimerskog kanala, pri kontaktu sa tečnošću, ove vrednosti su efektivno smanjene za više od 50 %.

3.2.3 SNIMANJE KRETANJA FILAMENTARNOG PRAŽNENJA BRZOM KAMEROM

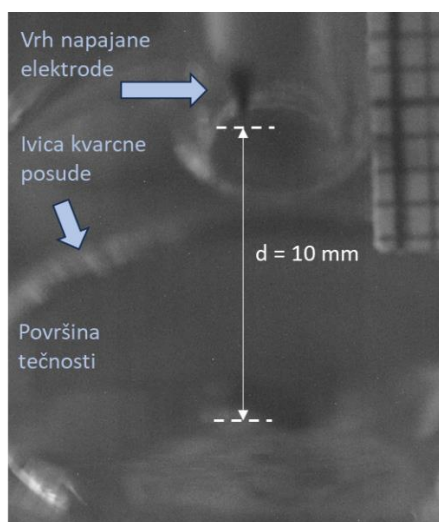
Pored proučavanja prostorne strukture pražnjenja u celoj oblasti između napajane elektrode i tečnosti, korišćena je i metoda snimanja brзом kamerom kako bi se proučavalo kretanje strimera i formiranje filamentarnog pražnjenja u zoni interakcije plazme i tečne mete. Kako se u primenama plazma mlaz koristi pri tretmanu tečnosti različitih električnih provodljivosti - σ , urađeno je snimanje opsegu σ od 2-530 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Korišćeni su uzorci destilovane vode (DV, $\sigma = 2 \mu\text{S}/\text{cm}$), fiziološkog rastvora (FR) provodnosti 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i vode iz gradskog vodovoda (voda sa česme, VČ, $\sigma=530 \mu\text{S}/\text{cm}$).

Eksperimentalna postavka korišćena pri merenju prikazana je u potpoglavlju 2.1.3. Parametri u sistemu su bili isti kao i u slučaju snimanja prostorne evolucije pražnjenja opisane u potpoglavlju 3.2.2.: protok argona je bio 1 slm, uzorak zapremine 4 ml se nalazio u kvarcnoj posudi, na rastojanju $d=10 \text{ mm}$ od površine tečnosti.

Brza kamera bila je postavljena pod uglom od 50° u odnosu na vertikalnu osu plazma mlaza, na rastojanju 20,5 cm od vrha napajanje elektrode. Svaki video zapis se sastojao od 36000 kadrova, a rezolucija je bila 512x600 piksela. Maksimalan broj kadrova po sekundi je bio 10000 (eng record rate = 10000 fps), dok je dužina ekspozicije podešavana u odnosu na intenzitet zračenja plazme za date parametre u sistemu. Time je svaki snimljeni kadar zabeležio emisiju iz pražnjenja koja je efektivno usrednjena iz otprilike 20-33 perioda pobudnog signala.

Za svaku tečnu metu, snimljeni su video zapisi pražnjenja za snagu $\langle P_{G_NET} \rangle = 10 \text{ W}$. Pražnjeje za druge vrednosti snaga pražnjenja je takođe snimljeno, ali se vizuelno nije značajno razlikovalo (videti objašnjenje u potpoglavlju 3.2.2.) i ovde nije prikazano.

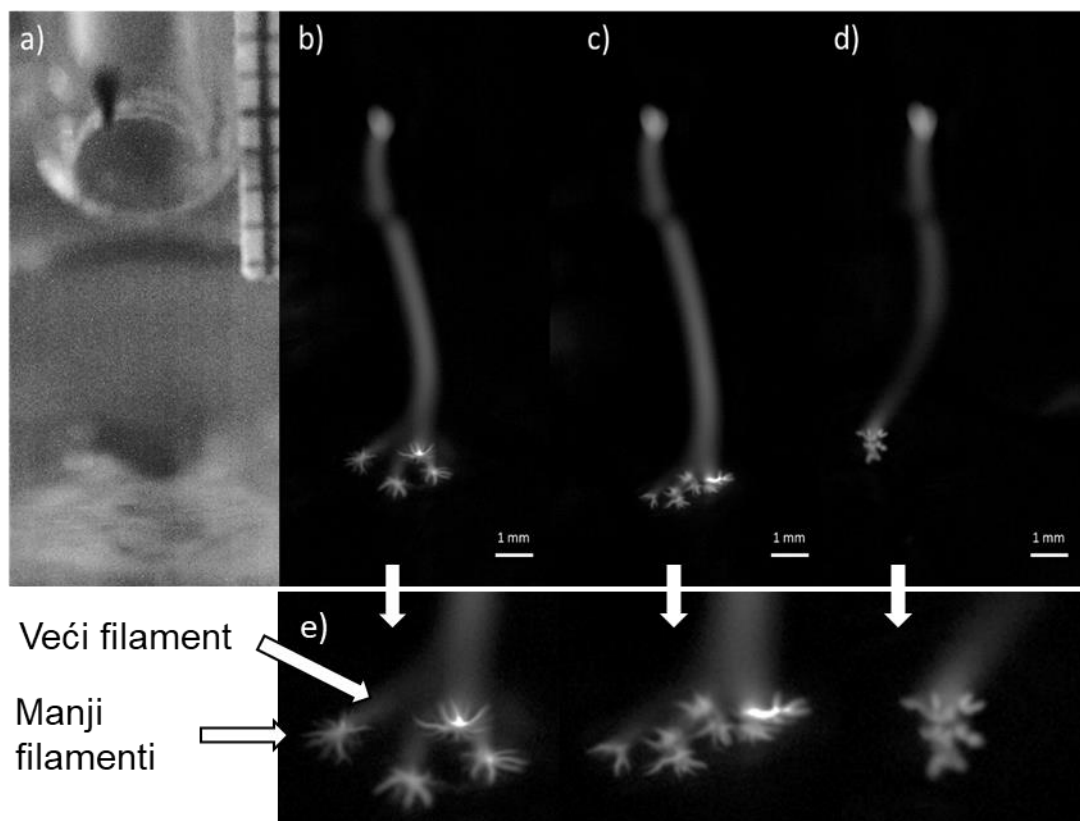
Na slici 3.29 prikazana je fotografija na kojoj se vidi položaj elektrode plazma mlaza u odnosu na površinu tečnosti, sa milimetarskom skalom.



Slika 3.29 Prikaz fokusa brze kamere (pod uglom od 50° u odnosu na vertikalnu osu) na vrh elektrode plazma mlaza i površinu tečnosti u kvarcnoj posudi.

Struktura pražnjenja u zavisnosti od provodnosti mete

Na slici 3.30 prikazana je snimljena struktura pražnjenja, u slučajevima kada su tretirani uzorci bili: b) DV ($\sigma = 2 \mu\text{S/cm}$), c) FR ($\sigma = 100 \mu\text{S/cm}$) i d) VČ ($\sigma = 530 \mu\text{S/cm}$). Svaka slika odgovara jednom kadru napravljenog video snimka. Vreme ekspozicije je prilagođavano intenzitetu emisije zračenja u konkretnom slučaju i iznosilo je $69 \mu\text{s}$, $61 \mu\text{s}$ i $98 \mu\text{s}$, u slučaju DV, FR i VČ respektivno. Jedan period oscilovanja VN signala kojim je napajan plazma mlaz bilo je $3 \mu\text{s}$, tako da jedan kadar predstavlja vremenski integrisano pražnjenje u toku 20-33 perioda oscilovanja VN signala. Slike pražnjenja na slici 3.30 prikazane su podešavanjem kontrasta i osvetljenosi originalnih kadrova, kako bi se jasnije prikazala struktura filamentarnog pražnjenja.

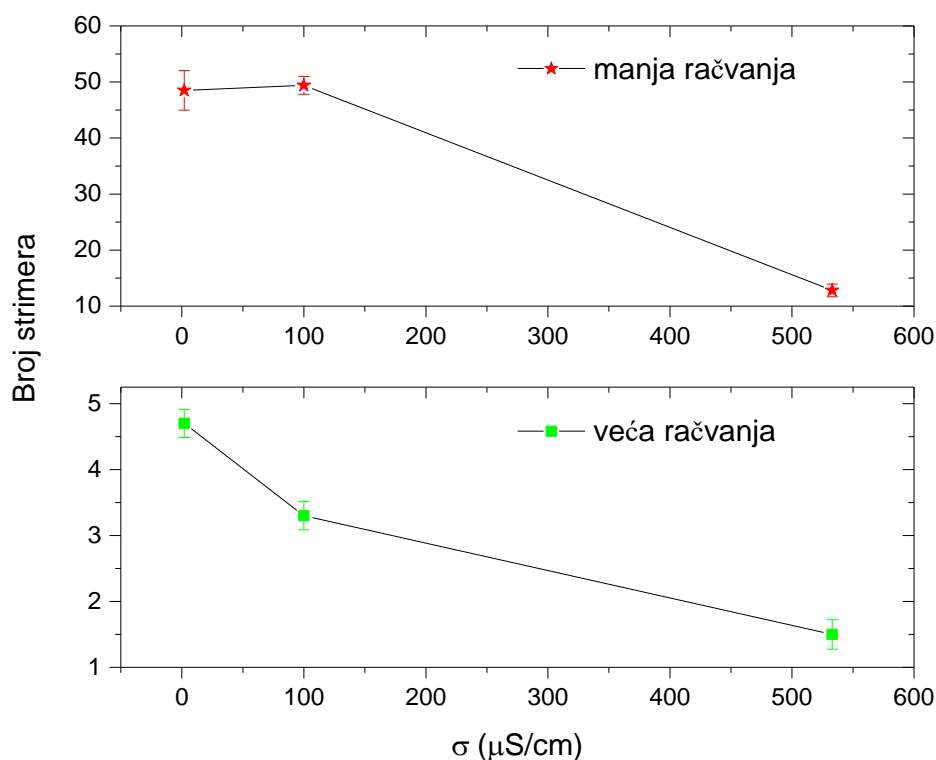


Slika 3.30: a) Prikaz položaja igle plazma mlaza tokom simanja. Prikaz strukture strimerskog pražnjenja sa jednog kadra video zapisa kada je tečna meta bila: b) DV, c) FR ($100 \mu\text{S/cm}$), d) VČ i e) uvećan prikaz pražnjenja pri kontaktu sa tečnom metom. Vreme ekspozicije: b) $69 \mu\text{s}$, c) $61 \mu\text{s}$, d) $98 \mu\text{s}$, rezolucija nakon obrade slika a)-d) 308×600 piksela.

U sva tri slučaja strimersko pražnjenje se prostiralo od vrha napajane elektrode do površine tečnosti. Kada je meta bila DV (slika 3.30b), sa snimaka se videlo da se glavni strimer pri kontaktu sa tečnošću račvao prvo na 3-6 većih filamenata, koji su se zatim račvali u veći broj manjih filamenata (videti uvećan prikaz). Širina većih filamenata bila je manja od širine početnog strimerskog kanala, koji se vertikalno prostirao od vrha igle ka površini tečnosti, dok su manji filament bili veoma tanki i kratki. Položaj većih filamenata je bio pod uglom u odnosu na vertikalni položaj glavnog strimera, dok je položaj manjih strimera bio gotovo radijalan, duž površine tečnosti.

Sa povećanjem σ na 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (**3.30c**), dolazi do smanjenja broja većih filamenata (račvanja) i skraćivanja svih filamenata. Veći filamenti su kraći u odnosu na slučaj kod DV i bilo ih je teže razlikovati. Dalje povećanje σ na 530 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (**3.30d**), dovelo je do smanjivanja površine kontakta strimera i vode, a filamenati su bili manje uočljivi nego kod prethodna dva slučaja.

Pojava većih i manjih filamenata na pojedinačnim kadrovima, nastaje usled promena pozicija strimera tokom trajanja ekspozicije kamere. Zavisnost broja filamenata na jednom snimljenom kadru od σ prikazana je na slici **3.31**. Prikazani rezultati predstavljaju srednju vrednost broja filamenata za deset različitih kadrova, za datu tečnu metu, a prikazana je i standardna greška za deset nezavisnih merenja.

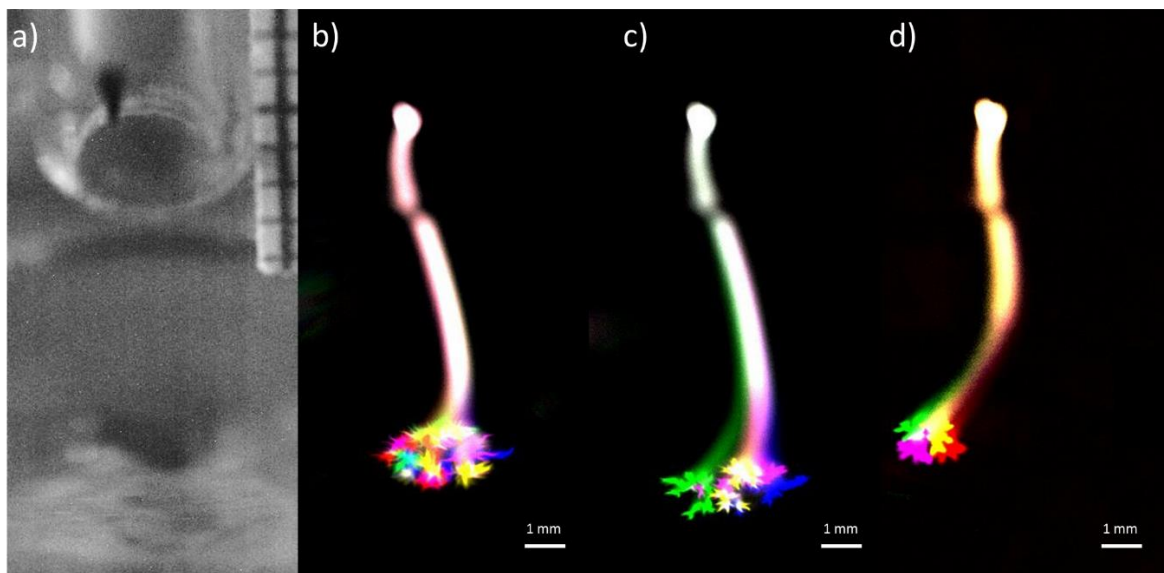


Slika 3.31: Srednji broj manjih i većih filamenata snimljenih u toku 100 μs u zavisnosti od električne provodnosti tečne mete. Prikazane su standardne greške merenja dobijene iz deset nezavisnih merenja. U toku 100 μs snimanja detektovano je zračenje emitovano tokom 23 (DV), 20 (FR 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$) odnosno 33 (VČ) perioda oscilovanja pobudnog signala.

Povećanje σ tečne mete, dovelo je do smanjenja broja većih račvanja strimera, odnosno do lokalizacije centralnog kanala. Povećanje σ sa 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dovelo je do blagog povećanja broja manjih filamenata, ali u okviru greške merenja može se reći da nije došlo do značajne promene. Smanjenje broja i većih i manjih filamenata bilo je veoma izraženo pri povećanju σ sa 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 530 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Efektivna kontaktna površina strimerskog pražnjenja

Promene pozicija strimera uočene su kako na pojedinačnim kadrovima (videti sliku 3.30), tako i tokom čitavog trajanja snimanja (0,9 s za jednu tečnu metu). U svim slučajevima je primećeno da pored lokalnog grananja centralnog kanala (promena pozicije donjeg dela strimerskog kanala neposredno pre kontakta sa tečnošću) dolazi i do njegovog pomeranja u odnosu na horizontalnu osu plazma mlaza. Na slici 3.32 prikazane su različite pozicije strimerskog pražnjenja, dobijene sa različitih kadrova, za svaku tečnu metu. Urađeno je preklapanje snimljenih kadrova, tako da svaka boja predstavlja pražnjenje sa jednog kadra, za datu metu. Pozicija centralnog strimera se nije menjala značajno između uzastopnih kadrova, stoga su za prikaz izabrani oni kadrovi koji ilustruju najveće promene pozicija.

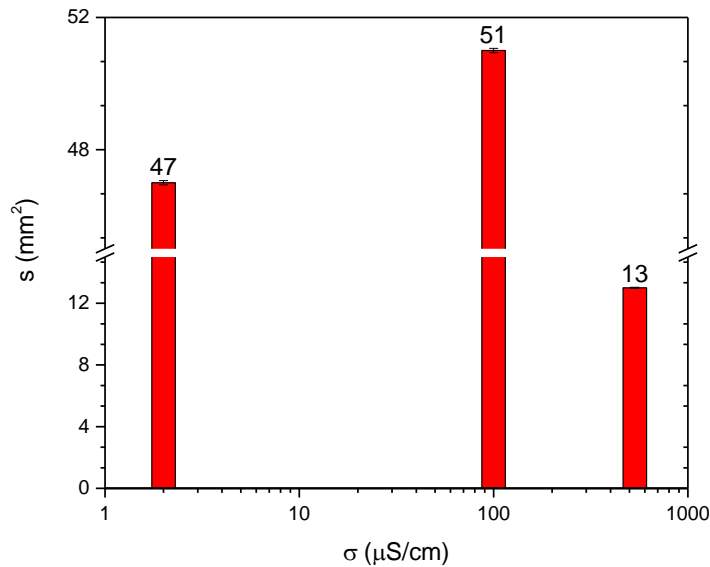


Slika 3.32: Različite pozicije strimera tokom tretmana tečnosti u trajanju od 0,9s snimanja (b-d), za DV, FR (100 $\mu\text{S}/\text{cm}$) i VČ, respektivno.

Iako se sa pojedinačnih kadrova uočava da je najveće širenje pražnjenja u slučaju DV, do većih promena položaja centralnog strimera dolazi u slučaju FR (100 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (slika 3.32b), što za posledicu ima da je veća površina mete izložena dejstvu plazme tokom trajanja tretmana. Najveća lokalizovanost strimerskog kanala bila je i u ovom slučaju kod mete sa najvećom vrednošću σ – VČ.

Izvršeno je merenje kontaktne površine plazme i tečnosti za svaku metu, tako što je pretpostavljeno da je širenje strimera konusno i aproksimativno je uzeto da je kontaktna površina plazme i tečnosti jednaka površini kruga koju strimer prebriše tokom trajanja snimanja. Prečnik kruga je određen tako što su u vremenskom intervalu od 0,9 s, koliko je trajalo snimanje, izabrana dva kadra na kojima je najudaljeniji međusobni položaj strimera u odnosu na osu plazma mlaza. Zatim je na oba kadra određena pozicija tačke najudaljenije od vertikalne ose plazma mlaza i izračunato je rastojanje između te dve tačke.

Rezultati merenja prikazani su na slici 3.33. Prikazana je i procenjena apsolutna greška merenja površine dobijena merenjem rastojanja na kadru pomoću milimerarske skale (videti sliku 3.32a). U slučaju vrednosti σ od 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, kontaktna površina iznosila je 47 mm^2 i 50 mm^2 , dok je u slučaju VČ (533 $\mu\text{S}/\text{cm}$) bila značajno manja i iznosila je 13 mm^2 . Porastom vrednosti σ sa 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 533 $\mu\text{S}/\text{cm}$, došlo je do smanjenja kontaktne površine za oko 75%.



Slika 3.33: Izmerena efektivna kontaktna površina strimerskog pražnjenja i tečnosti – s , u zavisnosti od provodnosti mete - σ , za slučajeve DV, FR(100 $\mu\text{S/cm}$) i VČ.

DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

U okviru ovog potpoglavlja predstavljani su rezultati proučavanja strimerskog pražnjenja snimanjem kretanja i grananja-filamenata po površini tečnosti. Posmatrana je vremenski integrisana (za 20-33 perioda oscilovanja pobudnog signala) struktura pražnjenja u zavisnosti od σ mete. Pored toga određen je broj račvanja strimerskog kanala i procenjena je kontaktna površina pražnjenja i tečnosti za tri mete DV, FR i VČ u opsegu σ od 2 – 530 $\mu\text{S/cm}$.

Račvanje strimera u blizini površine tečne mete primećeno je u celom opsegu σ tečnosti. Sa dobijenih snimaka (u oblasti talasnih dužina od 400 nm do 1000 nm) se može videti da sa povećanjem σ tečne mete dolazi do:

- skraćivanja dužine većih filamenata, dok dužina manjih filamenata ostaje nepromenjena u oblasti od 2 - 100 $\mu\text{S/cm}$, a zatim dolazi do značajnog skraćivanja za 530 $\mu\text{S/cm}$
- smanjenja broja filamenata,
- smanjenja intenziteta detektovanog zračenja.

Izmerene su karakteristične dimenzije kontakta plazme i tečnosti za sve tri vrednosti σ mete. Pretpostavljajući da je kontaktna površina pražnjenja i mete kružnog oblika, izmereni su (sa vremenski integrisanih snimaka, u toku ~1 s tretmana) prečnici kontaktne površine u opsegu od 2 mm do 4 mm.

Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima prikazanim u drugim istraživanjima plazma mlazeva u kontaktu sa različitim metama: 1- 2 mm kod kiNPen uređaja (Reuter et al. 2018), 2-5 mm kod plazmam mlaza u helijumu (Begum et al., 2023) i oko 4 mm kod argonskog plazma mlaza sa centralnom napajanom elektrodom (Onyshchenko et al., 2016).

U slučaju DV, gde se može smatrati da se tečna meta ponaša kao dielektrik s obzirom na nisku vrednost σ , uočen je najveći broj filamenata na površini tečnosti. Intenzitet i dužina filamenata su bili značajno veći nego kod VČ. U drugim istraživanjima gde je eksperimentalno i u modelu (Herrmann et al., 2023, 2025; Zhang et al., 2021) proučavano strimersko pražnjenje u kontaktu sa dielektričnom metom, pokazano je da kako se strimerski kanal približava površini tretirane dielektrične mete, dolazi do promene u pravcu prostiranja pražnjenja iz vertikalnog u horizontalno. Kako je za širenje strimerskog kanala neophodno prostorno naelektrisanje u glavi strimera i formiranje elektronskih lavina oko nje (videti poglavlje 1.1), smatra se da kada se strimer približi dielektričnoj meti rastojanje postane previše malo što dovodi do smanjenja učestanosti odvijanja procesa koji daju slobodne elektrone (uglavnom fotojonizacije) za nastajanje elektronskih lavina. Zbog toga dolazi do nagomilavanja slobodnog prostornog naelektrisanja po površini dielektrične mete. Kada električno polje ovih naelektrisanja postane dovoljno visoko, strimer prateći gde je intenzitet polja najveći – počinje da se kreće radijalno - po površini mete. Da bi se strimersko pražnjenje održalo u ovakvom sistemu, strimer mora da se raširi po većoj površini mete.

Kod tečnosti sa većom vrednošću σ (slučaj VČ), prisustvo jona u tečnosti utiče na svojstva strimera i njegovu dinamiku širenja usled njihovih interakcija sa primenjenim električnim poljem i sa naelektrisanim vrstama iz glave strimera. Pod dejstvom spoljašnjeg polja dolazi do preraspodele jona u tečnosti, a oni učestvuju i u procesima neutralizacije naelektrisanih vrsta koje pražnjenje deponuje na površinu tečnosti. Pored toga, naelektrisanja iz pražnjenja se brže gube jer struja efikasnije teče kroz metu. Usled ovih procesa linije polja su koncentrisane lokalno na manjoj površini, strimer postaje lokalizovan i fokusiran na manju površinu (Akishev et al., 2019; Herrmann et al., 2025). Dolazi do smanjenja kontaktne površine i energija pražnjenja se oslobađa na manjoj površini, odnosno tretira se manja površina mete.

Razumevanje prostiranja strimerskog pražnjenja kako u gasnoj fazi tako i na površini tečnosti i određivanje kontaktne površine pražnjenja i mete, veoma je važno sa gledišta primene plazma mlaza. Osobine tečnosti kao što je σ i prisustvo jona u tretiranoj tečnosti, utiču na naelektrisane čestice i električno polje fronta strimera, a samim tim i na dinamiku i morfologiju pražnjenja. Sa druge strane, u tretmanima zagađene vode plazmom, gde su često dominantni površinski zagađivači, veličine kontaktne površine u velikoj meri utiče na efekat tretmana, a u sprezi je sa σ tečne mete (videti potpoglavlje 4.2.1) (Khan et al., 2022).

3.2.4 ZAKLJUČAK

U okviru ovog poglavlja urađena je dijagnostika gasne faze pri čemu su korišćene tri optičke metode:

- Optička emisiona spektroskopija (OES)
- Slikanje prostorne evolucije strimerskog praznjenja u kontaktu sa vodom iCCD kamerom
- Snimanje razvoja i kretanja filamentarnog praznjenja brzom kamerom

Pomoću OES metode identifikovane su pobuđene vrste koje nastaju u gasnoj fazi praznjenja. Ispitivano je kako vrsta i protok radnog gasa utiču na režim praznjeja i ekscitovanje reaktivnih azotnih i kiseoničnih vrsta. Kod strimerskog praznjenja u kontaktu sa vodom pokazano je prisustvo NO, OH, N₂, N₂⁺, H_α, O, pored pobuđenih vrsta korišćenog radnog gasa (Ar ili He). Kada je kao radni gas korišćen Ar dobijeni su značajno intenzivniji spektri zračenja nego u slučaju He. Dodavanje sintetičkog vazduha u smešu radnog gasa kod Ar dovelo je do povećanja intenziteta zračenja identifikovanih pobuđenih vrsta, ali ne i do pojave novih linija u spektru.

Na osnovu dobijenih rezultata, zaključeno je da je u pogledu daljih primena ovog tipa praznjenja u tretmanu tečnih uzoraka korisnija upotreba argonskog praznjenja. Jači intenziteti emitovanih linija ukazivali su na veće koncentracije reaktivnih vrsta, što bi predstavljalo veću verovatnoću deponovanja reaktivnih vrsta u tečnost. Zbog toga je u daljem proučavanju gasne faze praznjeja korišćen isključivo argon kao radni gas.

Upotrebom iCCD kamere snimljena su profili argonskog praznjenja. Pokazano je da se praznjnje prostre duž celog međuelektrodnog rastojanja i da intenzitet opada od središta ka obodima strimera i da raste od vrha napajanje elektrode ga površini tečnosti. Povećanje snage oslobođene u praznjenju dovelo je do širenja provodnog kanala. Snimanje zračenja razloženog po talasnim dužinama pomoću uskopropusnih optičkih filtera, pokazalo je da je najintenzivnije zračenje koje je poticalo od OH molekula, što je u skladu i sa rezultatima OES. Sa dobijenih iCCD snimaka određen je i dijametar praznjenja (0,5-0,8 mm) i procenjena je gustina struje praznjenja ($j = 0,5 - 1,5 \cdot 10^5 \text{ A/m}^2$).

Na kraju, korišćenjem brze kamere snimljeno je kretanje i račvanje strimerskog kanala pri kontaktu sa površinom vode. Dobijeni su snimci vremenski integrisani snimci strukture praznjenja za približno 20-30 perioda oscilovanja primenjenog visokonaponskog signala. Urađena su merenja za vodene uzorke u opsegu σ od 2-533 $\mu\text{S/cm}$. Pokazano je da provodnost mete utiče na dužinu i broj filamenata i intenzitet ukupnog detektovanog zračenja (sve tri veličine su opadale sa porastom σ). Procenjena je površina kontakta plazme i tečnosti. Uz pretpostavku da je ona kružnog oblika, procenjeno je da je njen prečnik od 2-4 mm. Kao i kod ostalih veličina, primećeno je da kontaktna površina opada sa povećanjem σ . Dobijeni rezultati su naročito značajni u oblasti trtmana tečnih uzoraka plazmom, jer će efekat tretmana u velikoj meri zavistiti od početnih osobina tečnosti.

4. PRIMENA PLAZMA MLAZA SA ŠILJASTOM ELEKTRODOM U BIOTEHNOLOGIJI I TEHNOLOGIJI PREČIŠĆAVANJA VODE

U okviru ovog dela disertacije urađena su istraživanja u oblasti novih primena neravnotežne plazme u okviru aktuelnih interdisciplinarnih pravaca istraživanja. Prva oblast primene je podrazumevala **tretmane čiste vode plazmom i pravljenje PAV-a kojim su dalje tretirni biološki uzorci** (cele biljke, semena, biljna tkiva) i ispitivani su procesi koji su prouzrokovani u biljnim ćelijama (potpoglavlje 4.1). Druga oblast primene obuhvatala je **prečišćavanje vode zagađene organskim zagađivačima uz pomoć plazme** (potpoglavlje 4.2).

Eksperimentalna postavka korišćena za tretmane čiste i zagađene vode ranije je prikazana i detaljno opisana u poglavlju 2.1. Plazma mlaz napajan je kontinualnim VN sinusnim signalom frekvencije 340 ± 10 kHz u svim eksperimentima. U okviru svakog narednog potpoglavlja date su konkretne vrednosti parametara korišćene za odgovarajuće tretmane tečnosti. U potpoglavlju 4.3 dati su opšti zaključci o uspešnosti upotrebe hladne plazme na atmosferskom pritisku u opisanim oblastima primene.

4.1 TRETMANI BILJNOG MATERIJALA PAV-OM

U ovom delu istraživanja korišćena su dva biljna modela za ispitivanje uticaja PAV-a na biljni svet. Cilj je bio da se ispita toksičnost PAV-a kao i da se pokaže da je primena plazme efikasan metod za podsticanje procesa u biljkama koji su od značaja za različite oblasti u industriji hrane i biotehnologiji.

Prvi eksperiment je obuhvatao tretmane biljnog tkiva - kalusa šargarepe (lat. *Daucus carota subsp. sativus*) PAV-om kako bi se oksidativnim stresom podstakla proizvodnja sekundarnih metabolita koji se koriste u industriji hrane i kozmetici (potpoglavlje 4.1.1).

U drugom eksperimentu, biljka sočivica (*Lemna Minor*) je korišćena pri ispitivanju toksičnosti PAV-a (poglavlje 4.1.2). Proučavan je moguć uticaj PAV na živi svet ukoliko bi takva tečnost dospela u vodene sisteme. Korišćene su dve različite matrice za razblaživanje PAV-a - voda sa česme (laboratorijski sistem) i rečna voda (realan sistem), kako bi se ispitalo koliki udeo PAV u vodi je toksičan. Ispitivano je i da li postoji pozitivnih efekata PAV – a na biljke.

4.1.1 EFEKAT TRETMANA NA KALUSE ŠARGAREPE (*DAUCUS CAROTA* SUBSP *SATIVUS*)

UVOD

Šargarepa (lat. *Daucus carota subsp. sativus*) je veoma cenjena povrtarska kultura sa dobro poznatom fiziologijom i sekvenciranim genomom, a danas se u velikoj meri proizvodi i široko koristi kao model-biljka u biologiji i biotehnologiji. Pored toga, to je bila jedna od nekoliko vrsta korišćenih za razvoj tehnika uzgoja biljnog tkiva, uključujući indukciju kalusa i njegovo održavanje *in vitro*.

Kultura kalusa šargarepe *in vitro* je uspostavljena i gajena u laboratoriji za kulturu tkiva u *Institutu za biološka istraživanja "Siniša Stanković"*, Odeljenje za fiziologiju biljaka. Uz saradnju sa kolegicama dr Milicom Milutinović i dr Suzanom Živković obezbeđen je pristup biološkom materijalu za tretmane PAV-om i planirani su i sprovedeni eksperimenti vezani za biološke uzorke.

Kalusi su tretirani sa dva tipa PAV kako bi se ispitao uticaj osobina PAV na kaluse. U eksperimentu su korišćeni kalusi dve sorte šargarepe – narandžaste i crne. Praćene su morfološke promene (parametri rasta) i metabolički status kalusa tretiranih PAV-om, koji je uključivao promene u profilu specijalizovanih (sekundarnih) metabolita i aktivnosti antioksidativnih enzima kao što su peroksidaze (POX), katalaze (CAT) i superoksid dismutaze (SOD).

EKSPERIMENTALNA POSTAVKA I METODE

Tretmani destilovane vode plazmom

U eksperimentu, rastojanje između napajane elektrode i površine vode bilo je $d = 10$ mm, a ukupni protok radnog gasa 1 slm. U okviru ovog eksperimenta urađena su dva različita tretmana destilovane vode ($\text{pH} = 6,9 \pm 0,4$; $\sigma = 16,0 \pm 0,8 \mu\text{S/cm}$), gde je početna zapremina uzorka bila 15 ml. Parametri prilikom tretmana dati su u tabeli 4.1. Prvi tretman je trajao 5 min i kao radni gas korišćena je smeša Ar+3%Vazduh. U drugom tretmanu vreme tretiranja je povećano na 20 min i korišćen je čist Ar. Kako bi se obezbedilo da tokom celog perioda tretiranja čitava zapremina vode bude izložena dejstvu plazme, korišćena je magnetna mešalica (BOECO MSH130). Srednje vrednosti visokog napona primenjenog na napajanje elektrode, struje kroz uzemljenu granu kola i snage deponovane u tretirani uzorak bile su $V_{RMS} = 1,3$ kV, $I_{RMS_G} = 10$ mA i $\langle P_{NET_G} \rangle = 10$ W, respektivno.

Tabela 4.1: Parametri prilikom tretmana za pravljenje PAV-a.

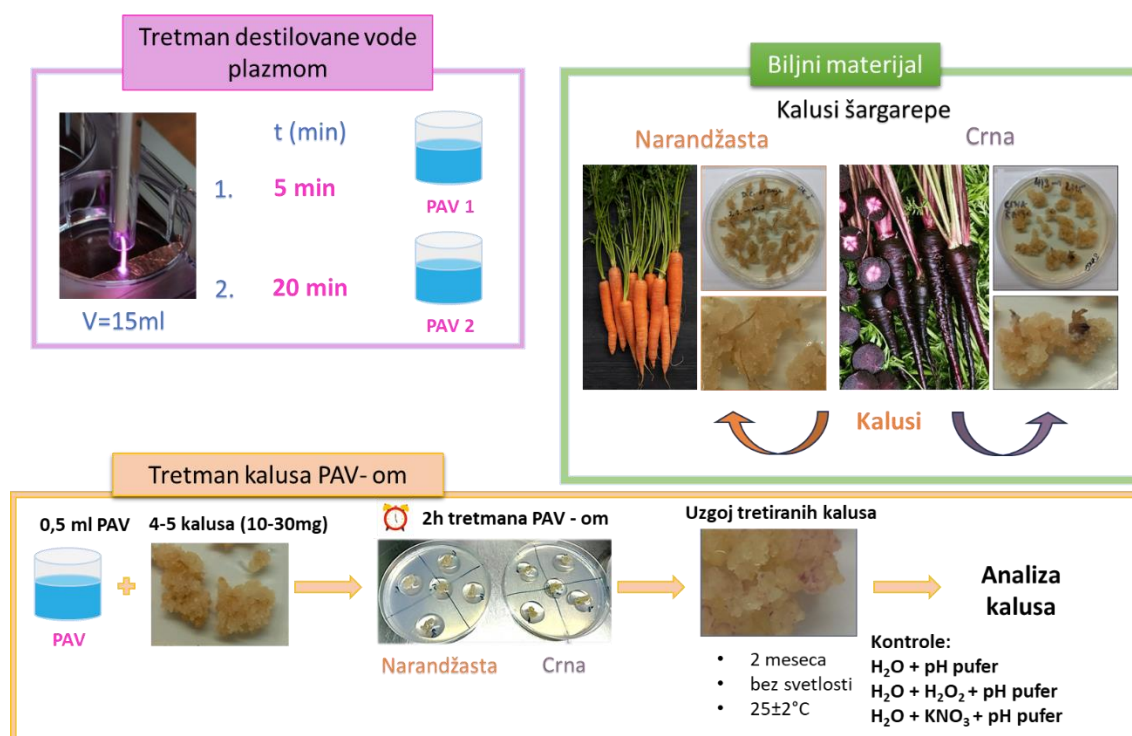
Redni broj	Uzorak	t	Radni gas	Protok Ar	Protok sintetičkog vazduha	Magnetna mešalica
		min		slm	sccm	
1	PAV5	5	Ar	1,00	0	ne
2	PAV20	20	Ar + Sintetički vazduh	0,97	30	da

Kultura kalusa *in vitro*

Za uspostavljanje aseptične kulture kalusa korišćeni su odsecci korenova biljaka šargarepe (1 cm) koje su gajene *in vitro* na MS čvrstoj hranljivoj podlozi sa 3% saharoze i 100 mg l⁻¹ mio – inozitola (Murashige & Skoog, 1962). Formirani kalusi dalje su gajeni u mraku, na 25±2°C, na istoj hranljivoj podlozi koja je sadržala ekvimolarne koncentracije (1 mg l⁻¹) biljnih regulatora rasta 2,4-dihlorfenoksi sirćetne kiseline (2,4-D) i kinetina (KIN).

Tretman kalusa PAV-om

Grupa od 4 - 5 kalusa (10 mg - 30 mg) stavljena je u petri posudu (Ø 90 mm) i prelivena sa 0,5 ml PAV-a ili kontrolnim tečnim uzorkom, tako da im je cela površina pokrivena tečnošću. Kontrolni uzorci bili su destilovana voda sa prilagođenom pH vrednošću, sa ili bez odgovarajuće količine KNO₃ ili H₂O₂ (videti sliku 4.1). Nakon 2 h tretmana, tečnost je uklonjena sa kalusa, a oni su dalje uzgajani tri meseca u klima komori u mraku na 25±2°C. Porast sveže mase je određivan u intervalima od po deset dana.



Slika 4.1: Šematski prikaz koraka u eksperimentu sa kalusima.

Detalji o metodama izolacije ukupnih proteina, spektrofotometrijske analize aktivnosti enzima i određivanja sadržaja fenola i flavonoida mogu se naći u **Prilogu 1** ove disertacije.

REZULTATI I DISKUSIJA

Karakteristike PAV-a

Kako bi se odredila efektivnost tretmana plazmom, odmah nakon tretmana urađena su merenja pH vrednosti uzoraka i koncentracije reaktivnih vrsta. Rezultati merenja fizičko-hemijskih karakteristika PAV uzoraka prikazani su u tabeli 4.2.

Tabela 4.2: Karakteristike PAV uzoraka. V – zapremina nakon tretmana, c – koncentracija. Prikazane su srednje vrednosti i odgovarajuće standardne greške merenja. Merenja su urađena odmah nakon tretmana.

Redni broj	Uzorak	V	pH	c(H ₂ O ₂)	c(NO ₃ ⁻)
		ml		mg/l	mg/l
1	PAV1	14	3,48±0,04	42±4	33±3
2	PAV2	12	2,82±0,08	93±7	104±3

Kod oba tretirana uzorka primećen je značajan pad pH vrednosti, sa početne vrednosti 6,90 na 3,48 nakon 5 min tretmana (PAV1) i 2,82 nakon 20 min tretmana (PAV2). Za niske pH vrednosti tretiranih vodenih uzoraka, odovorne su dugoživeće vrste kiseonika i azota koje ostaju u tečnosti i nakon prestanka dejstva plazme (Oehmigen et al., 2010). Do naglog pada pH vrednosti dolazi već u prvim minutima tretmana, a zatim se opadanje usporava. U oba tretirana uzorka primećeno je prisustvo reaktivnih vrsta - nitrata i vodonik peroksida.

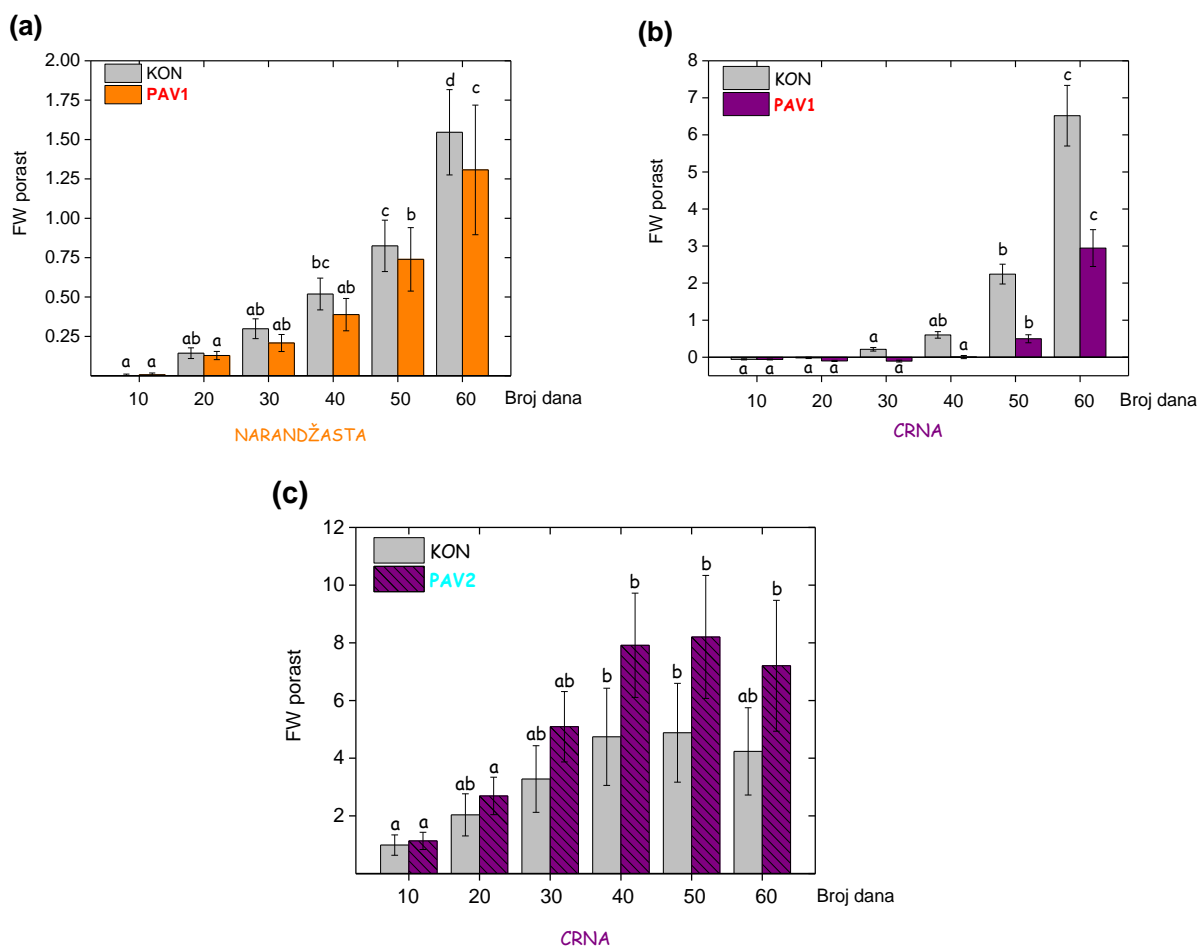
Pokazano je da vreme trajanja tretmana utiče na količinu reaktivnih vrsta koje će se deponovati u vodi. Osim merenja NO₃⁻ i H₂O₂, merena je i koncentracija NO₂⁻, ali su rezultati pokazali da nema nitrita u uzorcima nakon tretmana. U kiseloj sredini (pH < 3,5) nitriti su nestabilno jedinjenje koje prelazi u nitrate, a u reakciji sa H₂O₂, dovode do formiranja peroksinitrita (peroksiazotaste kiseline), što objašnjava nepostojanje nitrita u uzorcima tretirane destilovane vode (Tarabová et al., 2018).

PROMENE U MORFOLOGIJI I FIZIOLOGIJI KALUSA ŠARGAREPE

Efekat PAV na rast kalusa

Sveža masa (eng. fresh weight, FW) kalusa šargarepe koji su 2h tretirani PAV uzorkom, merena je na svakih deset dana u naredna dva meseca. Na slici 4.2 prikazana je izmerena sveža masa za (a) kalusa narandžaste šargarepe tretiranih uzorkom PAV1, (b) kalusa crne šargarepe tretiranih sa PAV1 i (c) kalusa crne šargarepe tretiranih uzorkom PAV2. Kontrolni uzorak bila je destilovana voda. Kod obe vrste kalusa koji su tretirani uzorkom PAV1 pokazan je sporiji porast ili čak smanjenje sveže mase sa vremenom u odnosu na kontrolni uzorak.

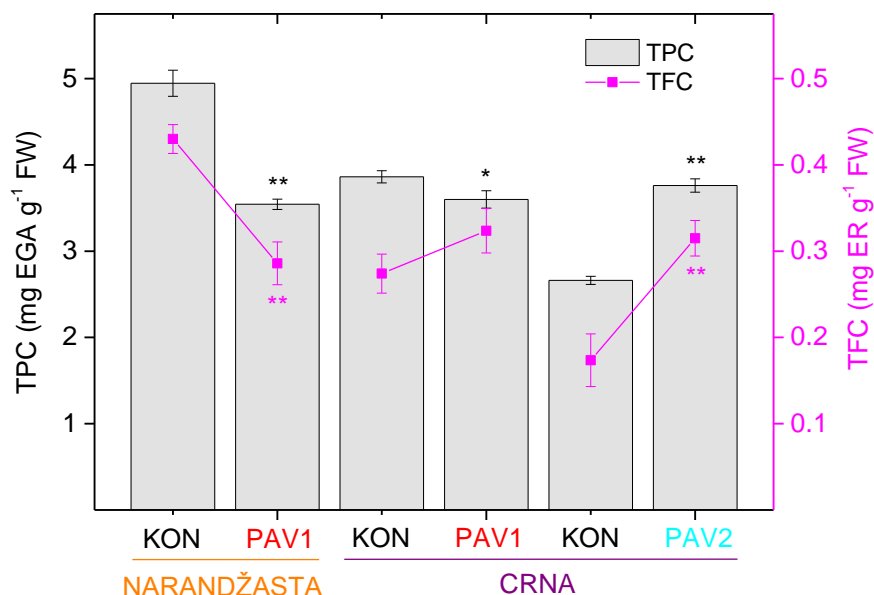
Sa druge strane, kod kalusa tretiranih uzorkom PAV2, primećen je značajan porast sveže mase u odnosu na kontrolni uzorak. Razlika u promeni sveže mase kod uzoraka tretiranih različitim PAV, može biti povezana sa različitom koncentracijom reaktivnih vrsta u ta dva uzorka. Pretpostavlja se da aktivne vrste azota iz plazme koje dolaze u kontakt sa kalusima mogu u njima da izazovu isti efekat kao i konvencionalna đubriva na bazi azota (Rathore & Nema, 2024; Robinson & Stapelmann, 2024).



Slika 4.2: Stopa rasta sveže mase kalusa šargarepe tretiranih: (a) i (b) uzorkom PAV1 i (c) uzorkom PAV2 u poređenju sa merenjima iz kontrolnog uzorka (KON). Prikazane su srednje vrednosti i standardna greška merenja za tri nezavisna eksperimenta. Podaci su podvrgnuti jednosmernoj analizi varijanse (ANOVA). Vrednosti sa istim slovima pripadaju statistički homogenoj grupi, prema Fisherovom LSD testu ($p < 0.05$).

Sadržaj fenola i flavonoida

Promene u sadržaju specijalizovanih metabolita - ukupnih fenola (TPC) i flavonoida (TFC) izazvane različitim PAV uzorcima prikazane su na slici 4.3. Kontrolni uzorak bila je destilovana voda. Tretman sa PAV1 je prouzrokovao pad TPC kod obe sorte šargarepe, dok je PAV2 doveo do suprotnog efekta. Sadržaj TFC kod narandžaste sorte tretirane sa PAV1 je opao u odnosu na kontrolu, dok je kod crne sorte šargarepe primećen rast TFC u odnosu na kontrolu, bez obzira na vrstu korišćenog PAV uzorka.



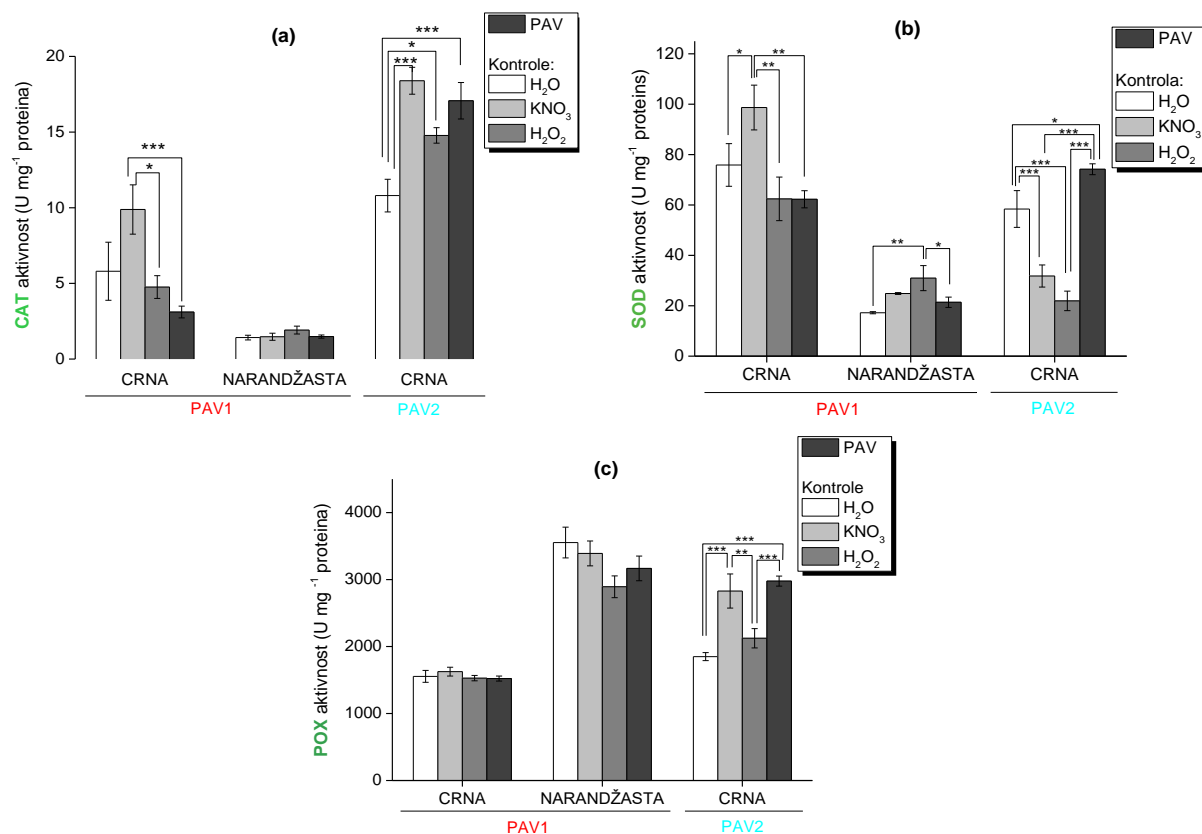
Slika 4.3: Promene u ukupnom sadržaju specijalizovanih metabolita u kalusima šargarepe izazvane PAV tretmanima. Rezultati su izraženi kao miligram ekvivalenta galne kiseline po gramu sveže mase ekstrakta (mg EGA g⁻¹ FW), odnosno kao miligram ekvivalenta rutina po gramu sveže mase ekstrakta (mg ER g⁻¹ FW). Podaci predstavljaju srednje vrednosti i standardne greške merenja za tri ponovljena eksperimenta. Simbol zvezdice predstavlja statističku značajnost u poređenju sa kontrolnim vrednostima (*p<0.05 i**p<0.01).

Aktivnost antioksidativnih enzima

Interakcija plazme sa tečnostima dovodi do transporta reaktivnih vrsta kiseonika i azota u tečnost i formiranja sekundarnih reaktivnih vrsta. U vodi, glavne reaktivne vrste nastale dejstvom plazme su hidroksilni radikali, ozon, vodonik peroksid, nitriti, nitrati, peroksinitriti i peroksinitrati. Ove vrste su biološki relevantni molekuli, koji imaju važnu ulogu u metaboličkim procesima u biljnim ćelijama. Tokom evolucije biljke su razvile brojne mehanizme da se zaštite od oštećenja uzrokovanim ovim vrstama, uključujući upotrebu antioksidativnih enzima (npr. katalaze-CAT, peroksidaze-POX i/ili superoksid dismutaze-SOD) koji su direktno uključeni u zaštitu biljaka od štetnog dejstva slobodnih radikala i oksidativnog stresa. U kalusima šargarepe CAT i SOD imaju primarnu ulogu u antioksidativnoj odbrani protiv reaktivnih kiseoničnih vrsta koje nastaju kao rezultat tretmana biljaka plazmom.

Rezultati tretmana kalusa uzorkom PAV1 su pokazali da je aktivnost enzima CAT (videti Sliku 4.4a) smanjena (crna sorta) ili je na istim nivou (narandžasta sorta) kao kod kontrolnih uzoraka. Gotovo isti uticaj PAV1 je primećen i kod enzima SOD (Slika 4.4b), pri čemu je ukupna aktivnost enzima SOD za red veličine veća u odnosu na aktivnost CAT. PAV2 uzorak je delovao stimulatивно na rast aktivnosti CAT kod crne sorte (4.4a) u odnosu na kontrolni uzorak H₂O, kao i na rast aktivnosti SOD (4.4b) u odnosu na sve kontrolne uzorke.

S druge strane, POX pokazuje najveću ukupnu aktivnost kod oba varijeteta (crni i narandžasti) šargarepe, bez obzira na tretman PAV (Slika 4.4c). Značajan uticaj na porast aktivnosti POX u odnosu na kontrolne uzorke H₂O i H₂O₂ je primećen kod tretmana sa PAV2.



Slika 4.4: Aktivnost antioksidativnih enzima u kalusima šargarepe tretiranim PAV-om. Ukupne aktivnosti katalaze (a), superoksid dismutaze (b) i peroksidaze (c) su izmerene spektrofotometrijski. Prikazani rezultati su predstavljeni kao srednja vrednost \pm standardna greška za tri nezavisna merenja. Podaci su podvrgnuti jednosmernoj analizi varijanse (ANOVA), korišćenjem Fisher-ovog LSD testa (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ i *** $p < 0.001$).

ZAKLJUČAK

Urađeni su tretmani destilovane vode sa ciljem dobijanja dva različita PAV uzorka (PAV1 i PAV2), sa različitim fizičko-hemijskim osobinama i sadržajem dugoživećih reaktivnih vrsta kiseonika, kako bi se utvrdio njihov uticaj na kaluse šargarepe.

Tretman PAV-om izazvao je značajne fiziološke i metaboličke promene u kalusima dve sorte šargarepe (crne i narandžaste). Uzorak PAV1 je uticao pozitivno na rast sveže mase narandžastih kalusa, koji je gotovo isti kao kod kontrole - H₂O. Sa druge strane, kod crne sorte je pokazano inhibitorsko dejstvo PAV1, pa je rast kalusa primećen tek nakon 50 dana od početka merenja i bio je manji u poređenju sa kontrolnim uzorkom. Rezultati dobijeni sa uzorkom PAV1 su pokazali da na dinamiku rasta kalusa utiče sama sorta biljke. Konkretno, tretman sa PAV2 (sa većim sadržajem NO₃⁻ i H₂O₂) pokazao je da je moguće stimulisati rast kalusa crne šargarepe – razlika u stopama rasta između PAV2 i kontrole bila je izražena nakon 20 dana i stabilisala se nakon 40 dana. Time je pokazano da se promenom karakteristike PAV-a može preokrenuti inhibicioni efekat i postaći rast biljnog tkiva.

Oksidativni stres kod kalusa šargarepe tretiranih PAV-om rezultirao je povećanjem aktivnosti antioksidativnih enzima CAT i SOD u periodima kada to nije primećeno kod kontrolnih uzorka, a koji se uz POX smatraju prvim linijama odbrane kalusa šargarepe od reaktivnih kiseoničnih vrsta proizvedenih tokom tretmana vode plazmom. Profil generisanja specijalizovanih metabolita (fenola i flavanoida) tretiranih kalusa razlikuje se između sorti i izmenjen je nakon tretmana plazmom. Ove promene se odnose na ukupan sadržaj dominantnih fenolnih jedinjenja u kalusima šargarepe.

4.1.2 ISPITIVANJE TOKSIČNOSTI PAV NA BILJCI SOČIVICA (*LEMNA MINOR*)

UVOD

U okviru ovog dela disertacije, urađena su ispitivanja toksičnosti PAV-a (Adhikari et al., 2019; Thirumdas et al., 2018) i uticaja na biljku sočivicu (lat. *Lemna Minor*), u saradnji sa kolegom dr Arianom Morinom, ekologom, sa kojim je urađeno planiranje biološkog dela eksperimenta kao i primena svih korišćenih bioloških protokola.

Zbog svoje rasprostranjenosti širom sveta, *Lemna minor* se našla kao ključna vrsta u različitim oblastima biologije i ekologije, kao dodatak ishrani ljudi i životinja (Appenroth et al., 2015; Khan et al., 2014; Sosa et al., 2025; Xu et al., 2022) gde utiče na smanjenje troškova proizvodnje i obezbeđuje kvalitet proizvoda, kao i u proizvodnji biogasa (Kaur et al., 2019; Soñta et al., 2019; Vyas et al., 2025). U pogledu ogromnih problema koje prouzrokuju različiti zagađivači vode, *Lemna minor* se pokazala kao skoro idealan modelni sistem za njihovo praćenje, rešavanje problema toksičnosti i fitoremedijaciju (Ahmed et al., 2025; Bokhari et al., 2016; Sasmaz et al., 2015; Sharma, 2017; Singh, 2012).

Sočivica je dobro proučena slatkovodna plutajuća vrsta makrofita koja se obično nalazi u obliku debelog pokrivača u sporim vodenim staništima bogatim hranljivim materijama (Ekperusi et al., 2019). Sama biljka se sastoji od dva karakteristična dela, nekoliko listova koji čine jedan složeni list (eng. frond) i jednog korena. Ova biljka se razmnožava vegetativno, što je čini skoro savršenom vrstom za laboratorijske eksperimente, jer može brzo da raste u medijumima bogatim hranljivim materijama, a uz odgovarajuću negu kolonija sočivica se može održavati gotovo zauvek (Niklas & Kutschera, 2014).

EKSPERIMENTALNA POSTAVKA I METODI

Proizvodnja i merenje fizičko-hemijskih parametara PAV

U eksperimentu je kao radni gas korišćen argon, a protok gasa bio je 1 slm. Vertikalno ispod napajane elektrode postavljen je uzorak sa vodom. Napon primenjen na napajanje elektrode, struja kroz uzemljenu granu kola i snaga deponovana u tretirani uzorak bile su $V_{RMS} = 1,2$ kV, $I_{RMS_G} = 10,5$ mA i $P_{MEAN_G} = 10$ W, respektivno. Površina vode bila je na udaljenosti $d = 10$ mm od vrha napajane elektrode. Plazmom je tretirano 15 ml vode iz gradskog vodovoda (u nastavku: voda sa česme, Voda Č), vreme tretmana bilo je 10 min.

Fizičko-hemijski parametri vode – pH vrednost, električna provodljivost i zapremina su mereni pre i posle tretmana. Nakon tretmana je merena i koncentracija reaktivnih vrsta – nitrita, nitrata i vodonik-peroksida. Metode korišćene za dijagnostiku tečnih uzoraka detaljno su opisane u poglavlju 2.2. Uzorci PAV su nakon tretmana držani u tečnom azotu do postavke eksperimenta sa biljkama. Pred korišćenje uzorci su odležavani, a u trenutka postavljanja eksperimenta sa biljnim uzorcima voda je bila na sobnoj temperaturi.

U delu eksperimenta u kome je ispitivan uticaj PAV na biljne uzorke, korišćene su dve različite matrice za pravljenje različitih razblaženja PAV – voda sa česme i rečna voda. Rečna voda je uzorkovana iz Dunava (Voda D) sa područja u Beogradu, Zemun, na dan postavke eksperimenta. U ove dve matrice dodavana je tretirana voda sa česme - PAV i napravljena su četiri razblažena rastvora sa udelom PAV u rastvoru od 10 %, 30 %, 60 % i 100 %. Kontrolni uzorci bili su Voda Č i Voda D. U tabeli 4.3 navedeni su svi korišćeni vodeni uzorci, odgovarajuće zapremine PAV i rastvarača, kao i skraćenice koje će biti korišćene za oznake uzoraka u daljem tekstu.

Tabela 4.3: Tečni uzorci korišćeni u eksperimentu sa biljkama.

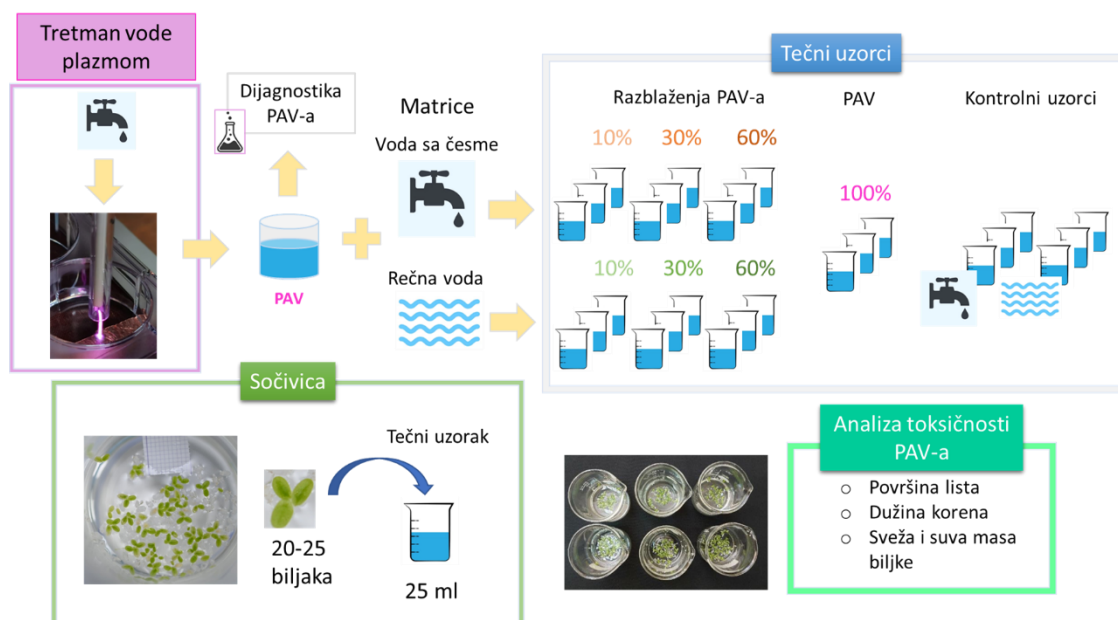
Tečni uzorci			
Skraćenica	Opis	Zapremina (ml)	
		PAV	Voda
Voda Č	Voda sa česme	0,0	25,0
10% PAV	10% PAV rastvor u vodi sa česme	2,5	22,5
30% PAV	30% PAV rastvor u vodi sa česme	7,5	17,5
60% PAV	60% PAV rastvor u vodi sa česme	15,0	10,0
100% PAV	PAV 10 min tretirana voda sa česme	25,0	0,0
Voda D	Voda uzorkovana iz Dunava* (rečna voda)	0,0	25,0
10%P u D	10% PAV rastvor u rečnoj vodi	2,5	22,5
30%P u D	30% PAV rastvor u rečnoj vodi	7,5	17,5
60%P u D	60% PAV rastvor u rečnoj vodi	15,0	10,0

*Voda uzorkovana iz Dunava, na lokaciji u Beogradu, Zemun 2023. godine.

Biološki uzorci

Pre početka eksperimenta, biljke su uzgajane u staklenoj posudi sa vodom sa česme u koju je redovno dodavana prehrana – komercijalni proizvod *Easy-Life Profito*, prema uputstvu proizvođača (100 µl hrane na 1 l vode). Pre eksperimenta posuda sa biljkama se nalazila u klima-komori u kojoj je podešen ciklus dan-noć 12 h-12 h (osvetljenje u komori je bilo uključeno od 6 h do 18 h). Temperatura je bila 20-21°C, a vlažnost vazduha 80 % ± 5 %.

Na slici **4.5** ilustrativno su prikazani delovi eksperimenta – proizvodnja PAV-a, priprema tečnih uzoraka, tretman i analiza biljnih uzoraka. Vodeni rastvori (videti Tabelu **4.3**) ukupne zapremine 25 ml sipani su u laboratorijske čaše (ukupna zapremina čaše bila je 50 ml). Biljni uzorci - 20-25 pojedinačnih biljaka su stavljeni u čaše sa vodom, u koje je dodato i po 2,5 µl prehrane. Čaše su prekrivene aluminijumskom folijom i stavljene u klima komoru. Svaki uzorak postavljen je u triplikatu (po 3 čaše sa biljkama za svaki tečni uzorak). Uzorci su stajali u komori 17 dana, pod istim uslovima u kojima su biljke bile pre eksperimenta.



Slika 4.5: Ilustrativni prikaz eksperimentalne procedure proizvodnje PAV-a, pravljenja razblaženih rastvora PAV sa dva tipa vode (Voda Č i Voda D) i postavljanja biljaka u rastvore.

Određivanje površine lista i dužine korena

Nakon 17 dana, fotografisane su biljke sa ciljem da se izmere površine listova, odredi sadržaj hlorofila u biljkama i izmeri dužina korenova. U te svrhe korišćen je fotoaparat *Nikon D200* sa objektivom *Micro-NIKKOR 105mm f/2.8*. Slike su obrađivane u softverskom paketu *ImageJ 1.54d*. Svaka čaša sa uzorkom je slikana iz dva ugla. Slikanje površine listova urađeno je odgore, pod uglom od 90° u odnosu na površinu vode. Korenovi su fotografisani kroz staklo čaše, pod uglom od 90° u odnosu na vertikalnu osu čaše. Dobijene su srednje vrednosti površina listova i dužina korena i izračunate su standardne greške merenja, za tri nezavisna merenja.

Merenje sveže mase uzoraka

Sveža masa uzoraka merena je odmah nakon što su biljke izvađene iz tečnosti. Prvo su isečeni listići aluminijumske folije, kvadrati stranice 5-6 cm, koji su numerisani i izmereni svaki pojedinačno na analitičkoj vagi (*Gramma Libero*, opseg merenja od 0,0001 g do 100 g). Zatim su na jedan listić folije stavljene biljke iz dve (od ukupno tri) čaše, za svaki tip tečnog uzorak ponaosob. Izmerena je zbirna masa jednog listića folije i biljaka koje su na njemu. Iz dobijenih podataka je preračunata sveža masa biljaka (eng. fresh weight, FW). Ove biljke su u nastavku eksperimenta iskorišćene za merenje količine hlorofila u biljkama tretiranim PAV-om.

Statistička metoda

Za statističku obradu podataka korišćena je Studentova t-test metoda, sa nivoom značajnosti postavljenim na $p < 0,05$. Analiza je sprovedena u programu *OriginLab*.

Merenje hlorofila u tretiranim uzorcima²

Za merenje hlorofila u biljnim uzorcima korišćena je metoda adaptirana iz doktorske teze (Vuleta, 2013). Biljni uzorci (iz dve od tri čaše, za svaki tip tečnog uzorka ponaosob), stavljeni su u ependorf od 1,5 ml. Prema izmerenoj svežoj masi $FW(g)$, u ependorf je dodavana odgovarajuća količina - $V_{DMSO}(ml)$, dimetil sulfoksidnog rastvora (hemijaska formula $(CH_3)_2SO$, u daljem tekstu DMSO), u sledećoj razmeri:

$$FW (g) : V_{DMSO} (ml)=1:30 \quad (4.1),$$

$$V_{DMSO} (ml) = FW(g)*30 \quad (4.2).$$

Za ove potrebe korišćen je rastvor *Dimethylsulfoxid* C_2H_6OS , Merck (99.5%, dried, max. 0.03% water, Mol.-Gew. 78.13, $l=1.1kg$).

Nakon sipanja rastvora i biljaka u ependorfe, oni su vorteksovani (*VELP SCIENTIFICA ZX3 Napredni vorteks mešač*) po 10 s. Tako dobijeni homogenati bili su inkubirani na $60^\circ C$ u ultrazvučnoj kadi, u trajanju od 6 h. Posle toga su uzrci prebačeni u plastične tube od 15 ml i stavljeni na centrifugiranje (*Cole Parmer #17250-10 CENTRIFUGE*) u trajanju od 30 min. Maksimalni broj obrtaja centrifuge bio je 3400 X g, ali stvarni broj obrtaja zavisi od mase uzoraka koji se nalaze u centrifugi i ne može se tačno odrediti. Na kraju je izmeren apsorpcioni spektar supernatanta (tečni sadržaj koji se izdvoji nakon centrifugiranja, iznad taloga koji ostane na dnu tube) na spektrofotometru u opsegu talasnih dužina od 200-900 nm. Blank uzorak bio je DMSO rastvor. Praćeni su glavni (najizraženiji) apsorpcioni pikovi na 649 nm i 665 nm, čiji intenziteti su (linearno) srazmerni sadržaju hlorofila u biljci (Caesar et al., 2018; Egan & Schiff, 1974; Minocha et al., 2009).

Sadržaj hlorofila a i hlorofila b izračunat je prema sledećim izrazima (Wellburn, 1994):

$$C_a = 12,19A_{665} - 3,45A_{649} \quad (4.3),$$

$$C_b = 21,99A_{649} - 5,32A_{665} \quad (4.4).$$

REZULTATI I DISKUSIJA

Osobine dobijenog PAV-a

Kako bi se ispitala efektivnost tretmana vode plazmom, neposredno nakon tretmana izmerena je pH vrednost tretirane tečnosti, električna provodljivost, zapremina preostalog uzorka i određene su koncentracije reaktivnih vrsta. Karakteristike Vode Č i PAV uzorka dobijenog tretiranjem Vode Č, prikazane su u Tabeli 4.4.

Među brojnim azotnim i kiseoničnim vrstama koje se formiraju u ovoj zoni, ranijim snimanjem optičkog emisionog spektra u sistemu plazma mlaza (videti potpoglavlje 3.2), detektovano je prisustvo dva značajna radikala - hidroksila OH i azot monoksida NO, koji učestvuju u reakcijama formiranja dugoživećih vrsta u vodi (videti potpoglavlje 1.3.2).

Tabela 4.4: Fizičko-hemijske osobine Vode Č i PAV-a: V - zapremina uzorka, σ – el. provodljivost, c - koncentracija.

Uzorak	V [ml]	pH	σ [μ S/cm] _i	c(H ₂ O ₂) [mg/l]	c(NO ₃ ⁻) [mg/l]	c(NO ₂ ⁻) [mg/l]
Voda Č	15,0	7,8±0,1	583±30	0	0	0
PAV	13,5±0,1	8,1±0,2	457±3	36±1	39±1	29±1

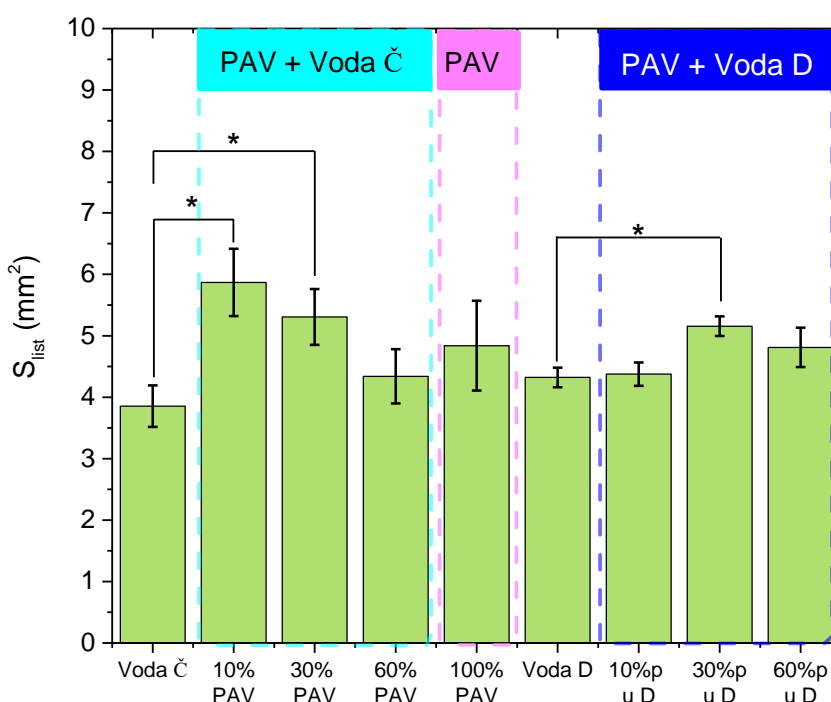
pH vrednost Vode Č ostaje nepromenjena nakon tretmana, što se može objasniti njenim puferskim osobinama usled prisustva različitih primesa. Prvenstveno su to karbonati i bikarbonati, koji redukuju stvaranje kiselina i time onemogućuju zakišeljavanje sredine (Judée & Dufour, 2019; Schmidt et al., 2019; Simon et al., 2022; Wartel et al., 2021).

Rezultati merenja električne provodljivosti pokazuju da je došlo do smanjenja od oko 20%, sa vrednosti 583 μ S/cm na 457 μ S/cm. Pad vrednosti el. provodljivosti za kratke tretmane (do 10 min), pokazan je u slučaju tretmana vode DBD izvorom (Judée et al., 2018), nakon čega je usledeo rast provodljivosti sa vremenom trajanja tretmana. Varijacija u električnoj provodljivosti tokom tretmana je objašnjena procesima povećavanja i smanjivanja koncentracija dugoživećih jonskih vrsta, koje utiču na ukupnu provodljivost vodenog uzorka. Među njima je najznačajnije povećanje koncentracije nitrata (pogledati poglavlje 1.3.2) i smanjenje koncentracija (bi)karbonata u vodi, usled lokalnog zagrevanja vode u kontaktu sa plazmom, pri čemu dolazi do stvaranja gasnog CO₂. Sličan trend promene el. provodnosti sa vremenom tretmana dobijen je i u slučaju tretmana vode sa pražnjenjem kliznog luka (eng. gliding arc discharge) (Chiappim et al., 2021).

Uticaj PAV-a na biljke

Rezultate eksperimenata sa bojkama podelili smo u dve grupe. Prva grupa odnosi se na morfološke promene kod sočivice (ukupna površina lista i dužina korena), dok druga grupa obuhvata fiziološko praćenje sadržaja hlorofila (hlorofil a, hlorofil b i ukupni hlorofil) pri različitim kombinacijama PAV, Voda Č i Voda D.

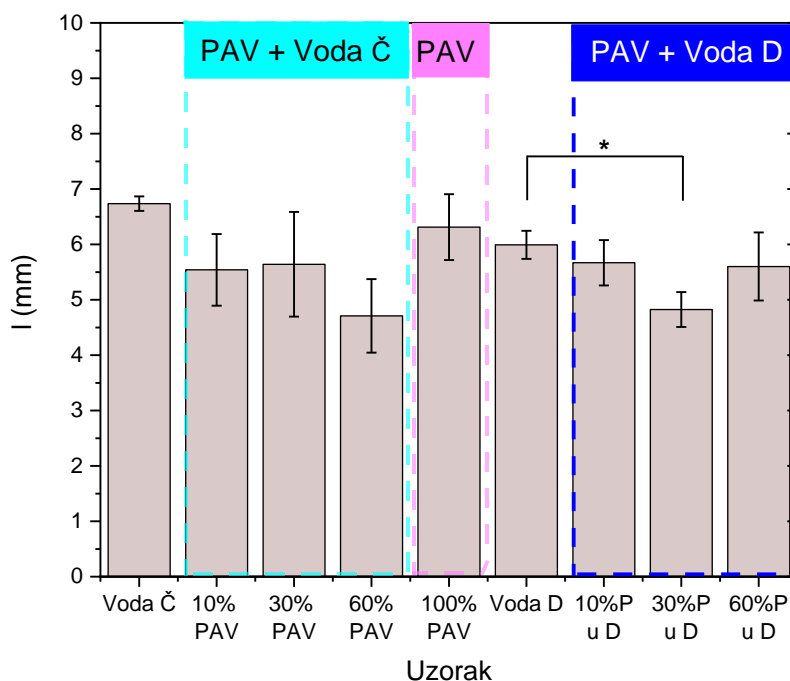
Slika 4.6 prikazuje srednju površinu listova jedne biljke S_{list} (mm^2), za različite tečne uzorke u kojima su biljke uzgajane. Primećen je porast u površini listova, kod većine uzoraka koji sadrže PAV u odnosu na odgovarajuće kontrolne uzorke – Vodu Č i Vodu D. Kada je kao matrica za razblaživanje korišćena Voda Č, primećeno je da površina lista dostiže maksimum za razblaženje 10% PAV, gde je izmeren povećanje površine od 50% u odnosu na kontrolni uzorak Voda Č. Veći udeo PAV u smeši ($\geq 60\%$) je usporio rast. Kod druge matrice – Voda D, tek udeo PAV od 30% dovodio je do porasta površine lista, dok je sa većim udelom PAV došlo do usporavanja povećanja površine.



Slika 4.6: Izmerena srednja površina zelenih listova biljaka S_{list} nakon 17 dana uzgajanja u tečnim uzorcima sa različitim razblaženjima PAV (10%-100%) i kontrolnim uzorcima, za dve korišćene matrice Voda Č i Voda D. Simbol zvezdice predstavlja statisticku znacajnost u poredenju sa kontrolnim vrednostima (* $p < 0.05$).

Dobijeni rezultati odgovaraju različitim eksperimentima na biljkama u kojima je korišćen PAV, kao što je povećana površina listova i prečnik listova kod *Arabidopsis thaliana* (Bafail et al., 2018). Pozitivni efekti PAV su takođe primećeni u eksperimentima sa *Solanum lycopersicum* gde su maksimalna dužina stabljike i folijarna pokrivenost pronađeni kod biljaka tretiranih PAV-om (Aceto et al., 2024). Pored toga, dužina biljke *Zea mays* i *Hordeum vulgare* takođe je povećana nakon tretmana sa PAV (Ndiffo Yemeli et al., 2021). Svi ovi rezultati su u skladu sa našim merenjima porasta površine listova sočivice.

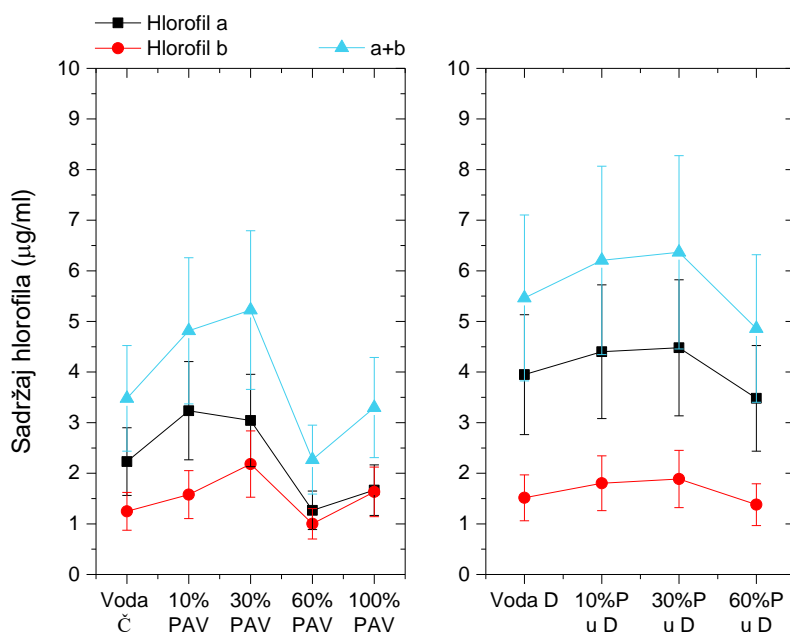
Na slici 4.7 prikazane su srednje dužine korena l (mm) biljaka, koje su za različite matrice pokazivale različite obrasce. U slučaju rastvora u Vodi Č, primećen je pad dužine korena sa povećem procenta PAVu rastvori, u odnosu na kontrolni uzorak, s tim da je kod razblaženja 30% PAV došlo do blagog povećanja dužine u odnosu na druga dva razblaženja. U slučaju kada je matrica bila Voda D, primećen je pad dužine u odnosu na uzorak Voda Č i 100%PAV. Pored toga, primećen je pad dužine korena kod uzorka 30%P u D u odnosu na kontrolni uzorak, dok kod uzorka 10%P u D i 60%P u D nije bilo značajne promene.



Slika 4.7: Dužina korena biljaka izmerena nakon tretmana 17 dana tretmana PAV-om, za različita razblaženja PAV (10 - 60%) i kontrolne uzorke Voda Č i Voda D. Simbol zvezdice predstavlja statisticku znacajnost u poredenju sa kontrolnim vrednostima (* $p < 0.05$).

Dobijeni rezultati o dužini korena sočivice tretirane razblaženjima PAV u Vodi Č, podudaraju se sa istraživanjem efekata nanočestica cink oksida na istu biljku, pri čemu se izduženje korena povećava sa koncentracijom nanočestica cink oksida od 0,3 do 1 mg/l i smanjuje za viših koncentracija ove nanočestice (Chen et al., 2018). Studija koju su sprovedli Xue i saradnici (2018) istražujući efekte kadmijuma na sočivicu istakla je da se izduženje korena i broj listova smanjuju nakon povećanja rastvora kadmijuma u medijumu. Druga studija koja je istraživala efekte fluorida na sočivicu (Kamiński et al., 2024) primetila je postepeno smanjenje površine listova sa povećanjem fluorida (2; 4; 6 mg/l). Slični efekti na površinu listova primećeni su nakon izlaganja sočivice nanočesticama cink selenida, pri čemu se veličina listova postepeno smanjivala sa povećanjem koncentracije ovih nanočestica od 1 do 80 mg/l, a najveća površina listova primećena je tretiranjem biljke koncentracijom od 5 mg/l (Tarrahi et al., 2018).

Na slici 4.8 prikazane su izmerene vrednosti koncentracija hlorofila a, hlorofila b i ukupnog hlorofila ($C_{\text{ukupni}} = C_a + C_b$) u biljkama nakon tretmana PAV-om, dobijene korišćenjem izraza 4.3 i 4.4. Kod matrice Voda Č, ukupan sadržaj hlorofila je porastao kod uzorka 10%PAV i 30%PAV, a zatim je usledilo smanjenje sa povećanjem koncentracije PAV. Sličan trend je primećen i kod matrice Voda D, iako su ovde ukupni nivoi hlorofila bili viši u poredenju sa rastvorima sa matricom Voda Č.



Slika 4.8: Koncentracija hlorofila a, hlorofila b i ukupnog (a+b) u biljkama tretiranim različitim tečnim uzorcima. Tečni uzorci su bili PAW i rastvori PAW (10 – 60 %) pripremljeni sa dve različite vodene matrice: Voda Č i Voda D. Kontrolni uzorci su bili ne tretirani uzorci Voda Č i Voda D. Procenjena je greška merenja od 30%.

Smanjenje sadržaja hlorofila za koncentracije PAV iznad 30% je mnogo izraženije nego smanjenje površine lista. Sadržaj hlorofila pruža tačniju indicaciju kvaliteta lišća i ukupnog stanja biljke nego sama merenja površine lista. Međutim, oba parametra ukazuju na to da niže koncentracije PAV u vodi ne samo da nisu toksične već podstiču poboljšanje biljaka, pri čemu azotne vrste iz PAV deluju kao đubrivo.

U studiji koju su sprovedli Chen i kolege (2018), zabeleženo je postepeno smanjenje sadržaja hlorofila sa povećanjem koncentracije nanočestica cink oksida primenjenih na sočivicu (0,03; 0,30; i 3,00 mg/l). Slični rezultati u vezi sa hlorofilom a, objavljeni su u studiji koja je istraživala efekte fluorida na sočivicu, gde je pokazano smanjenje koncentracije hlorofila sa povećanjem koncentracije fluora, sa odabranim koncentracijama (2,10; 4,19; i 4,90 mg/l) (Kamiński et al., 2024). U istraživanju koje se bavilo efektima nanočestica cink selenida na sočivicu, takođe je primećeno postepeno smanjenje sadržaja hlorofila sa povećanjem koncentracije ovih nanočestica (Tarrahi et al., 2018), a slični rezultati su pronađeni i prilikom istraživanja efekata herbicida fluoroheksidona na sočivicu (Zhou et al., 2020).

Sadržaj hlorofila se smatra indikatorom aktivnosti proteina Fotosistema II u biljkama koje su direktno ili indirektno izložene određenom stresu (Percival, 2005). Povećanje sadržaja hlorofila u ovom istraživanju može se objasniti na dva načina. Prvo, formiranjem hloroplasta u listovima u senci (eng. shade-type chloroplasts), koji imaju ultrastrukturne modifikacije kako bi primili više pigmenata, sa povećanjem sadržaja pigmenata u biljci izloženoj PAV-u. S druge strane, veći porast sadržaja hlorofila pri nižim koncentracijama PAV može biti povezan sa hormetskim odgovorima, gde biljke izložene uslovima niskog stresa povećavaju rast i aktivnost enzima. Takva hormeza je ranije primećena kod sočovice tretirane različitim koncentracijama različitih pesticida (Cedergreen et al., 2007).

ZAKLJUČAK

U ovom potpoglavlju, ispitana je toksičnost PAV-a na biljku sočivicu. PAV je dobijen tretmanom vode sa česme, čime je dobijen vodeni uzorak koji ima neutralnu pH vrednost, ali sadrži reaktivne vrste proizvedene pod dejstvom plazme. Pored PAV uzorka, za uzgoj biljke su korišćena još tri različita razblaženja (udeo PAV od 10%, 30% ili 60%), a kao matrice su korišćene dve različite vode – voda sa česme i rečna voda. Praćene su promene na biljkama – površina lista, dužina korena, masa i udeo hlorofila kako bi se proučio uticaj vodenih rastvora na morfološke i fiziološke osobine biljake.

Pokazano je da uzorci sa PAV-om dovode do povećanja površine lista u odnosu na kontrolne uzorke (Voda Č i Voda D), za obe grupe uzoraka. Međutim, dobijeno je da uzorci sa manjom količinom PAV u vodi dovode do većeg rasta lista nego uzorci sa većim procentom PAV-a, odnosno veći udeo PAV-a u vodi dovodi do usporavanja rasta lista. Sa druge strane, pokazano je da efekti PAV na druge merene parametre, zavise kako od procenta PAV u vodi tako i od korišćene matrice. Određivanje sadržaja hlorofila pokazalo je kod obe grupe uzoraka da dolazi do rasta sadržaja hlorofila (u odnosu na kontrolne uzorke) sa porastom udela PAV u vodi, do procenta PAV od 30%. Količine PAV veće od 30% deluju negativno na sadržaj hlorofila u biljkama. U pogledu dužine korena biljaka, negativan uticaj PAV-a se pokazao kod obe korišćene matrice.

Pristupi koji su ovde korišćeni za eksperimente toksičnosti bili su u skladu sa metodama koje su se ranije koristile za istraživanje različitih potencijalno toksičnih hemikalija. U tom smislu, ovo je omogućilo poređenje uticaja PAV sa studijama gde su efekti temeljno ispitani na biohemijском nivou, a takođe i povezivanje sa mehanizmima indukovanim u biljkama. Naši rezultati testiranja toksičnosti pokazali su da, generalno, uticaj PAV na sočivicu može biti i pozitivan i negativan, u zavisnosti od koncentracije PAV, a takođe i od drugih nečistoća u vodi. Stoga, trebalo bi testirati širi opseg svojstava PAV kako bi se u potpunosti razumeli efekti reaktivnih vrsta iz PAV na fiziološke mehanizme biljaka.

4.2 TRETMANI ZAGAĐENE VODE PLAZMOM

Druga oblast primene u kojoj je iskorišćen potencijal hladne plazme bila je tehnologija prečišćavanja otpadnih voda, u kojoj je plazma upotrebljena kao NOP. Primarni zadatak bio je da se pokaže da je primena plazme efikasan i ekološki prihvatljiv metod za uklanjanje zagađivača koji se ne uklanjaju lako iz vode konvencionalnim tehnikama. Cilj je bio da se ispita efikasnost korišćenog sistema za tretmane vode zagađene organskim materijama, načini razgradnje i da li razgradnja dovodi do stvaranja drugih štetnih produkata raspada.

U prvom eksperimentu je ispitivana mogućnost korišćenja tehnologije plazme za prečišćavanje otpadnih voda nastalih pri poljoprivrednim aktivnostima (poglavlje 4.2.1) kako bi se generalno ispitala mogućnost ponovnog korišćenja prečišćene vode za primene u poljoprivredi. Plazmom je tretirana voda u kojoj je bila rastvorena jedna vrsta pesticida - malation ili acetamiprid. Analiza uzoraka urađena je merenjem fizičko-hemijskih osobina pre i nakon tretmana. U saradnji sa koleginicama sa Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, urađena je i analiza tretiranih uzoraka HPLC metodom.

U saradnji sa koleginicama iz instituta ICRA u Đironi, Španija, ispitani su efekti tretmana na degradaciju organskih jedinjenja PFAS u vodi (poglavlje 4.2.2). Rezultati ovog istraživanja vezani za procese dekontaminacije predstavljeni su u radu (Topolovec et al. 2024) i u doktorskoj tezi (Topolovec, 2025) i ovde će biti prikazani u kontekstu kompletnog prikaza primene plazma mlaza.

4.2.1 EFEKTI TRETMANA NA DEGRADACIJU PESTICIDA RASTVORENIH U VODI

UVOD

Dejstvu plazme je izložena voda u kojoj je rastvorena organska supstanca – pesticid malation ili pesticid acetamiprid. Početne koncentracija vodenog rastvora bila je 500 ppm. Izvršeno je prilagođavanje parametara sistema tako da za datu električnu provodnost uzorka bude najefikasniji prenos snage od napajanja do sistema (videti poglavlje 3.1), za svaki korišćeni radni gas.

Nakon tretmana uzorci su analizirani metodom tečne hromatografije visokih performansi (HPLC-MS/MS) u saradnji sa koleginicama sa Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Proučavano je kako vreme trajanja tretmana utiče na efikasnost razgradnje zagađivača. Pored toga, identifikovani su produkti raspada malationa i predložen je put razgradnje malationa. Dodatno su urađeni tretmani čiste (destilovane) vode kako bi se proučile promene fizičko-hemijskih osobina tečnosti u zavisnosti od sastava mete.

EKSPERIMENTALNA POSTAVKA I METODI

Tretmani čiste i zagađene vode

Urađena su dva tipa tretmana, gde su korišćeni He i Ar kao radni gasovi, a protoci su bili 2 slm i 1 slm, respektivno. Plazma mlaz napajan je VN signalom rms vrednosti $V_{rms}=1850$ V, dok je srednja snaga oslobođena u uzorku bila $P_{G_NET}=1$ W, u slučaju pražnjenja u helijumu, a vrednosti za argon su iznosile $V_{rms}=1200$ V i $P_{G_NET}=10$ W.

Tokom tretmana uzorci su bili postavljeni u jedan od otvora mikrotiter posude sa 6 otvora (*TC- Ploča sa 6 otvora, Srandard, F, Sarstedt, Nimbrecht, Nemačka*). Početna zapremina uzorka bila je 4 ml. Rastojanje između napajane elektrode i površine uzorka bilo je $d=10$ mm. Urađeni su tretmani od 5 min, 10 min i 20 min.

Tretirana su dva tipa uzorka - destilovana voda i destilovana voda u kojoj je rastvorena jedna vrsta pesticida (kontaminirani uzorak). Korišćeni su sledeći komercijalni proizvodi pesticida: *Etiol tečni (Galenika -Fitofarmacija)* - aktivna supstanca malation, malation analitičke čistoće (*Sigma Aldrich 36143*), *Tonus (Galenika -Fitofarmacija)* - aktivna supstanca acetamiprid. Lista svih uzoraka i skraćenica koje će biti korišćene u nastavku ovog poglavlja, data je u tabli 4.5

Tabela 4.5: Lista korišćenih tečnih uzoraka i odgovarajućih skraćenica.

Tip uzorka	Zagađivač	Skraćenica	Vreme tretiranja [min]
Tretiran plazmom	nema	PAV5	5
	nema	PAV10	10
	nema	PAV20	20
Kontrola	nema	DV	0
Tretiran plazmom	Malation 500 ppm	MD5	5
	Malation 500 ppm	MD10	10
Kontrola	Malation 500 ppm	M500ppm	0
Tretiran plazmom	Acetamiprid 500 ppm	AD10	10
	Acetamiprid 500 ppm	AD20	20
Kontrola	Acetamiprid 500 ppm	A500ppm	0

Analiza fizičko-hemijskih osobina uzorka

Kako bi se ispitaio uticaj tretmana plazmom na osobine meta različitog sastava, urađena su merenja zapremine i pH vrednosti uzoraka pre i nakon tretmana plazmom. Određena je i koncentracija dugoživećih reaktivnih vrsta (NO_3^- , NO_2^- i H_2O_2) korišćenjem semi-kvantitativnog metoda uz pomoć komercijalnih kolorimetrijskih traka.

Za sve uzorke, merenja trakama su obavljena tri ili više puta na skupu uzoraka dobijenih nezavisnim tretmanima plazmom, za iste uslove tretmana – vrstu uzorka i vreme tretiranja. Pošto su merenja davala konzistentne rezultate unutar datog skupa, grešku merenja je određena kao preciznost metode za razlikovanje koncentracija. Za merenje H_2O_2 uzeta je procenjena greška merenja od 15%.

U cilju sistematskog praćenja razgradnje organofosfata, polazni rastvor malationa i uzorci tretirani plazmom su analizirani metodom HPLC, gde je kao maseni spektrometar (detektor) korišćen linearni jonski trap (LC-MS). Detalji korišćene metode mogu se naći u **Prilogu 2** ove disertacije.

Zbog osetljivosti instrumenata, za potrebe ovih merenja urađeni su tretmani vode zagađene malationom analitičke čistoće, a početna koncentracija zagađivača bila je 10 ppm. Da bi se dobili skupovi podataka relevantni za hemijsku kinetičku studiju, za ova merenja uvedeno je dodatno vreme tretmana od 20 minuta.

REZULTATI I DISKUSIJA

Merenje isparavanja tretiranih uzoraka

Usled dejstva plazme na tretirani tečni uzorak, tokom tretmana je dolazilo do njegovog isparavanja. Kako bi se ispitalo da li prisustvo zagađivača utiče na isparavanje, nakon svakog tretmana je merena zapremina uzorka (videti tabelu 4.6). Urađeni su tretmani čiste destilovane vode, kao i vode zagađene jednom vrstom pesticida. Kao radni gasovi korišćeni su He i Ar. U tabeli su prikazane srednje vrednosti i standardne greške merenja zapremina uzoraka nakon tretmana u ml i u procentima u odnosu na početnu zapreminu od 4ml. Svaki eksperiment je urađen u triplikatu.

Tabela 4.6: Isparavanje tečnih uzoraka tokom tretmana plazmom: t – vreme trajanja tretmana, V_t – srednja vrednost zapremine uzorka nakon tretmana, / - tretmani koji nisu urađeni. Početna zapremina svih uzoraka bila je 4 ml.

Uzorak	t	Radni gas			
		He 2slm		Ar 1 slm	
		min	ml	%	ml
PAV5	5	3,73±0,03	93	3,14±0,05	78
PAV10	10	3,51±0,01	88	2,35±0,04	59
PAV20	20	3,20±0,03	80	/	/
MD5	5	3,76±0,03	94	3,13±0,08	78
MD10	10	3,53±0,03	88	2,33±0,05	58
AD10	10	3,52±0,03	88	/	/
AD20	20	3,20±0,03	80	/	/

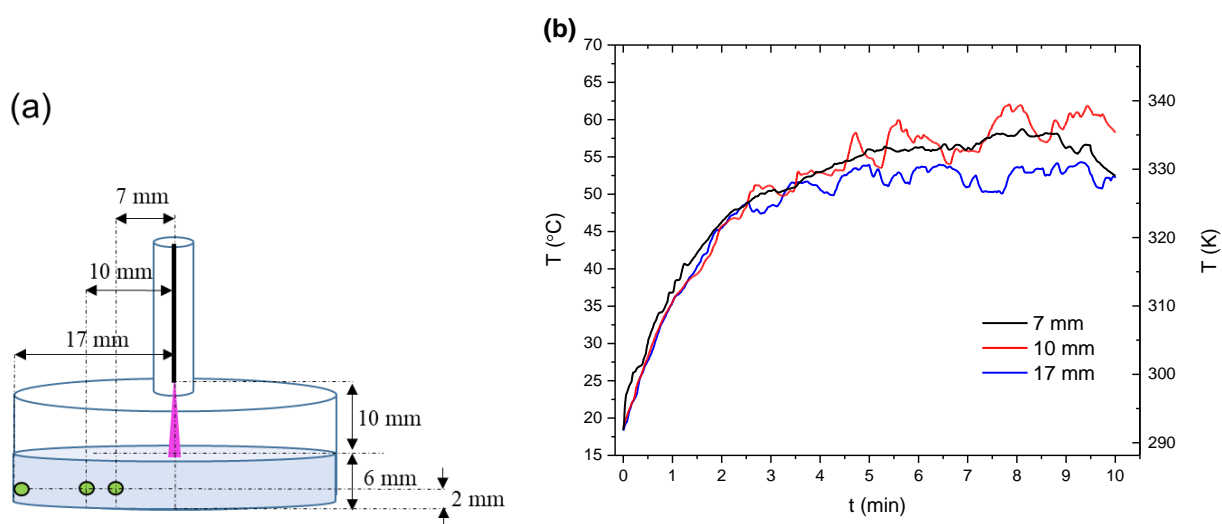
Kada je kao radni gas korišćen He, urađeni su tretmani u trajanju od 5, 10 i 20 minuta. Tretirani uzorci bili su DV, M500ppm i A500ppm. Rezultati pokazuju da bez obzira na prisustvo i vrstu zagađivača, isparavanje zavisi samo od vremena trajanja tretmana. Pokazalo se da zapremina uzorka eksponencijalno opada sa vremenom trajanja tretmana. Nakon 5 min tretmana ispari 6-7%, nakon 10 min 12% i nakon 20 min 20% početne zapremine uzorka.

U slučaju kada je kao radni gas korišćen argon, takođe je dobijeno da isparavanje vodenih uzoraka zavisi isključivo od vremena trajanja tretmana. Isparavanje uzorka je bilo veće za 15% i 30%, nakon 5 min i 10 min tretmana, respektivno, u odnosu na tretmane iste dužine kada je radni gas bio helijum. Tretmani od 20 min nisu urađeni kada je u sistemu korišćen argon, jer bi to dovelo do prekomernog isparavanja uzorka, što nije opravdano sa stanovišta primene ove tehnologije.

Kako bi se utvrdilo da li do isparavanja uzoraka dolazi usled termalnog zagrevanja, izvršena su merenja temperature tokom 10 min tretmana DV. Merenje je izvršeno na rastojanju 2 mm iznad dna posude, na tri različita rastojanja od vertikalne ose plazma mlaza: 7 mm, 10 mm i 17 mm (videti sliku 4.9a). Na slici 4.9b prikazana je zavisnost izmerene temperature od vremena trajanja tretmana, za tri različite pozicije u tečnom uzorku.

U sva tri slučaja, primećen je brz rast temperature sa početnih 18,5 °C na približno 50 °C tokom prva 3 minuta, praćem sporijim rastom u sledeća dva minuta. Nakon toga, temperatura se stabilisala i ostala gotovo konstantna do kraja tretmana. Primećen je temperaturni gradijent unutar zapremine uzorka, pri čemu su vrednosti opadale od ose plazma mlaza ka zidu posude i nakon stabilizacije su iznosile oko 56°C na rastojanjima 7 mm i 10 mm i oko 52 °C na 17 mm.

Prenos toplote sa gasa na tečnost odvija se pre svega putem toplotne provodnosti, što se manifestuje kroz brz porast temperature. Kako radni gas nije zasićen vodenom parom, ovaj proces je praćen i isparavanjem. Istovremeni prenos toplote i mase zasniva se na ravnoteži između energije koja se prenosi u tečnost i brzine prelaska vodene pare u gasnu fazu, pri čemu se temperatura vode prilagođava tako da uravnoteži brzine ovih procesa (Bruggeman et al., 2016). Nakon uspostavljanja ravnoteže, temperatura se stabilise, ne menjajući značajno svoju vrednost tokom preostalog vremena tretmana.



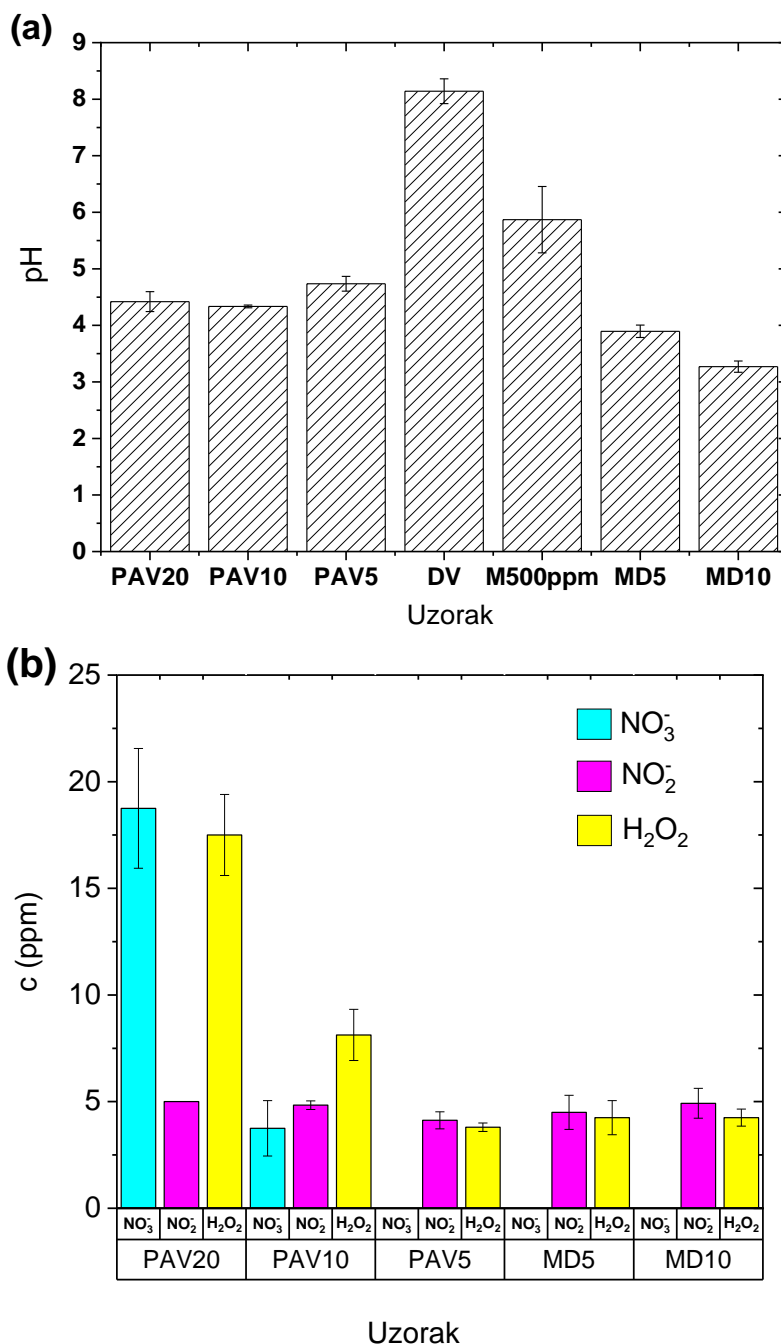
Slika 4.9: Promena temperatura vodenog uzorka (DV) tokom tretmana plazmom (Ar 1slm) u trajanju od 10 min, za tri različite pozicije (7 mm, 10 mm i 17 mm) od vertikalne ose plazma mlaza.

Uprkos stabilizaciji temperature, značajno isparavanje se nastavilo do kraja tretmana. Tokom tretmana, zapremina uzorka se smanjila sa početnih 4 ml na $3,14 \pm 0,05$ ml nakon 5 minuta i na $2,35 \pm 0,04$ ml nakon 10 minuta, što odgovara približno 80% i 60% početne zapremine.

Ukupno zagrevanje nije bilo dovoljno da bi njime objasnilo ovoliko smanjenje zapremine, ali izmerene vrednosti temperature sugerišu da se porast temperature može javiti lokalno u neposrednoj zoni interakcije plazme i površine tečnosti. Stoga se može zaključiti da je isparavanje tečnosti određeno procesima prenosa mase usled direktne interakcije plazme i tečnosti, a ne isključivo termalnim efektima. Pored toga, stalni protok gasa (1 slm) usmeren ka površini tečnosti verovatno je dodatno pospešio isparavanje, uklanjajući vodu iz oblasti neposredno iznad površine tečnosti, što dodatno potvrđuje zaključak da je prenos mase dominantni mehanizam u ovom sistemu. Usled značajnog isparavanja uzorka malih zapremina tokom tretmana argonskom plazmom, u nastavku eksperimenta je kao radni gas korišćen helijum.

Analiza tretiranih tečnih uzoraka – pH vrednost i dugoživeće vrste

Promene hemijskih svojstava tretiranih uzoraka DV i M500ppm, su ispitivane merenjem pH vrednosti i koncentracije kiseoničnih i azotih vrsta nakon tretmana plazmom. Dobijeni rezultati za pražnjenje u helijumu su prikazani na slici 4.10.



Slika 4.10: Karakteristike tretiranih uzoraka, za različito vreme trajanja tretmana i kontrolnih uzoraka: (a) pH vrednost i (b) izmerene koncentracije nitrata (plavi stubići), nitrita (rozi stubići) i vodonik peroksida (žuti stubići) u uzorcima. Prema (Jovanović, 2018).

Rezultati za izmerene pH vrednosti su deo master rada (Jovanović, 2018). i ovde su predstavljeni (na slici **4.10a**) kako bi se dobio potpuni prikaz promena koje nastaju u uzorcima usled tretmana plazmom. Tretmani DV početne pH vrednosti 8,1, doveli su do smanjenja pH vrednosti uzorka koja je bila gotovo identična u okviru eksperimentalne greške merenja za sve dužine trajanja tretmana i iznosila je između 4,3 i 4,7.

Dodavanjem malationa u DV, dobija se uzorak M500ppm čija je izmerena pH vrednost bila 5,87. U ovom slučaju dužina trajanja tretmana je uticala na pad pH vrednosti, koja je nakon 5 min tretmana iznosila 3,9, a nakon 10 min je pala na 3,3.

Koncentracija vodonik-peroksida u uzorku destilovane vode je imala stalni porast sa dužim vremenima tretmana, sa 4 ppm na 17 ppm (videti sliku **4.10b**). Ovo ponašanje je ranije primećeno i povezano je sa stvaranjem OH reaktivnih vrsta tokom tretmana plazmom (Murakami et al., 2013; Yue et al., 2016). Sa druge strane, u kontaminiranim uzorcima koncentracija H₂O₂ je ostala na oko 4 ppm nakon oba vremena tretmana. Takav rezultat može proizaći iz činjenice da su OH reaktivne vrste potrošene za interakciju sa molekulom zagađivača čime se smanjuje stvaranje H₂O₂.

Koncentracije nitrita proizvedenih u svim uzorcima su slične – oko 5 ppm. Uzimajući u obzir smanjenje pH vrednosti, na konačnu koncentraciju nitrata može uticati reakcija peroksinitridizacije jer niže pH vrednosti favorizuju reakciju NO₂⁻ (Lukes et al., 2014). Prisustvo niskih koncentracija nitrita pri sniženim vrednostima pH (pH < 4), primećena je u istraživanjima degradacije pesticida (Khan et al., 2021; Limkoey et al., 2025). U radu Khan et al., 2020 pokazano je da koncentracija azotnih oksida NO_x ostaje konstantna i do sedam dana nakon tretmana plazmom, ali da dolazi do prelaska iz jednog oblika u drugi. Takođe, pokazano je da kod pesticida koji pripadaju grupi organofosfata, azotni oksidi imaju značajniji doprinos u degradaciji u odnosu na kiseonične vrste OH i O₃.

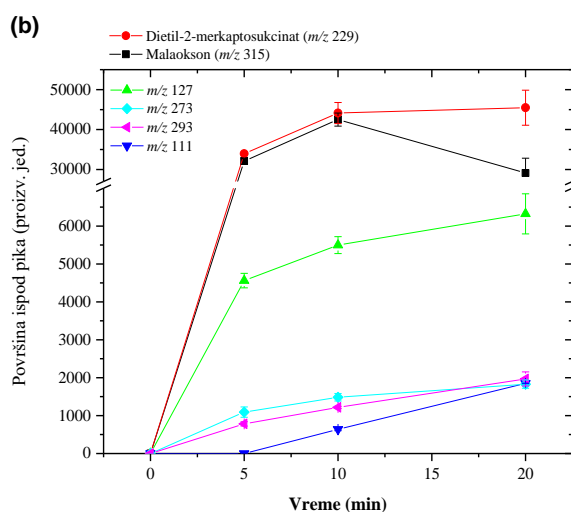
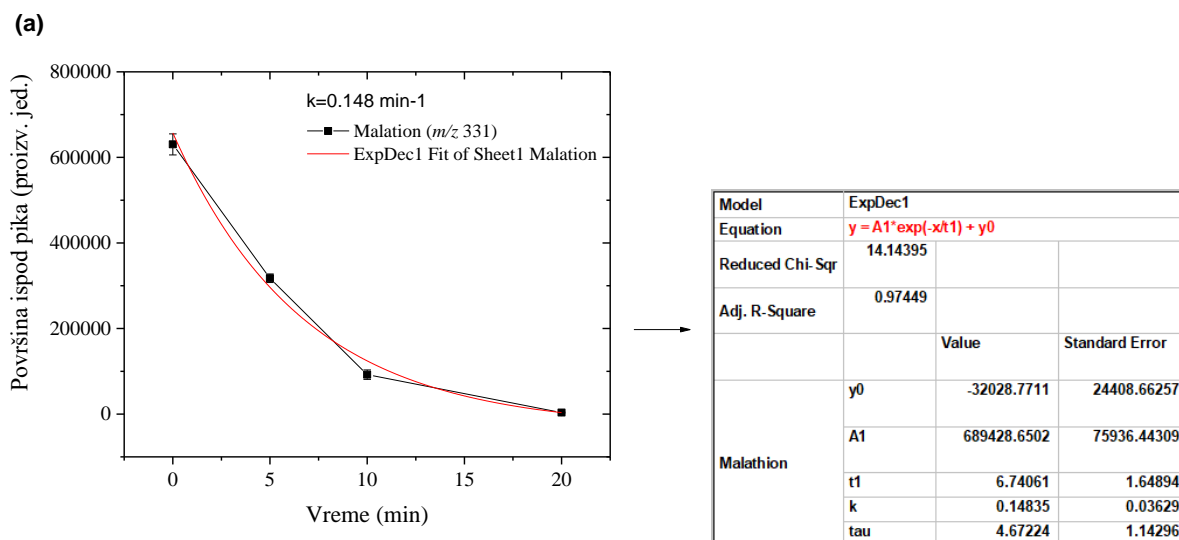
Koncentracija nitrata nakon tretmana destilovane vode takođe je postepeno rasla sa najvišom vrednošću od 19 ppm, dok kod vodenog uzorka malationa uopšte nije detektovano prisustvo nitrata. Kako je za određivanje koncentracije reaktivnih vrsta korišćena metoda merenja kolorimetrijskim trakama, koja daje rezultate u okviru definisanih opsega koncentracija, urađena su dodatna merenja preciznijom spektrofotometrijskom metodom. Urađena su merenja za PAV uzorke i dobijeni rezultati za koncentracije nitrita i vodonik peroksid se podudaraju sa onima prikazanim na slici **4.10b**. U slučaju nitrata, dobijen je isti rezultat za uzorak PAV20, dok su kod uzorka PAV10 i PAV5 dobijene vrednosti 14±2 ppm i 10±1 ppm, respektivno. Ovi rezultati ukazuju da metodom mernih traka nije moguće detektovati koncentracije ispod 14 ppm.

U slučaju kontaminiranih uzoraka MD5 i MD10, postojala je mogućnost da je došlo do stvaranja nitrata ali da njihovo prisustvo nije detektovano usled ograničenja primenjene metode. Primena spektrofotometrijske metode u ovom slučaju nije bila moguća jer može doći do reakcije produkata raspada, nastali tokom razgradnje, sa reagensima koji se koriste za kolorimetrijska merenja. Ipak, izostanak formiranja nitrata može biti i reakcija nusproizvoda malationa sa nitratom što dovodi do formiranja azotne kiseline, izazivajući rastvor nižeg pH nego kod odgovarajućih PAV uzoraka.

Analiza produkata raspada pesticida malationa

Istraživanje degradacije malationa i hemijske kinetike produkata razgradnje u tečnim uzorcima izvršeno je u LC-MS merenjima. Nakon izvršenih tretmana uzorci su razblaženi 20 puta (kao i kontrolni uzorak) zbog osetljivosti mernih instrumenta. Iz rezultata tečne-hromatografske analize početnog uzorka malationa (koncentracije 10 ppm) i tretiranih uzoraka, određene su površine ispod pikova na hromatogramu koje odgovaraju malationu i odgovarajućim proizvodima raspada, čime je omogućeno relativno poređenje koncentracija.

Na slici **4.11a** prikazano je opadanje površine ispod pika za malation, što odgovara promeni koncentracije nakon tretmana u odnosu na početnu koncentraciju. Uočeni trend se može fitovati reakcionom funkcijom prvog reda.

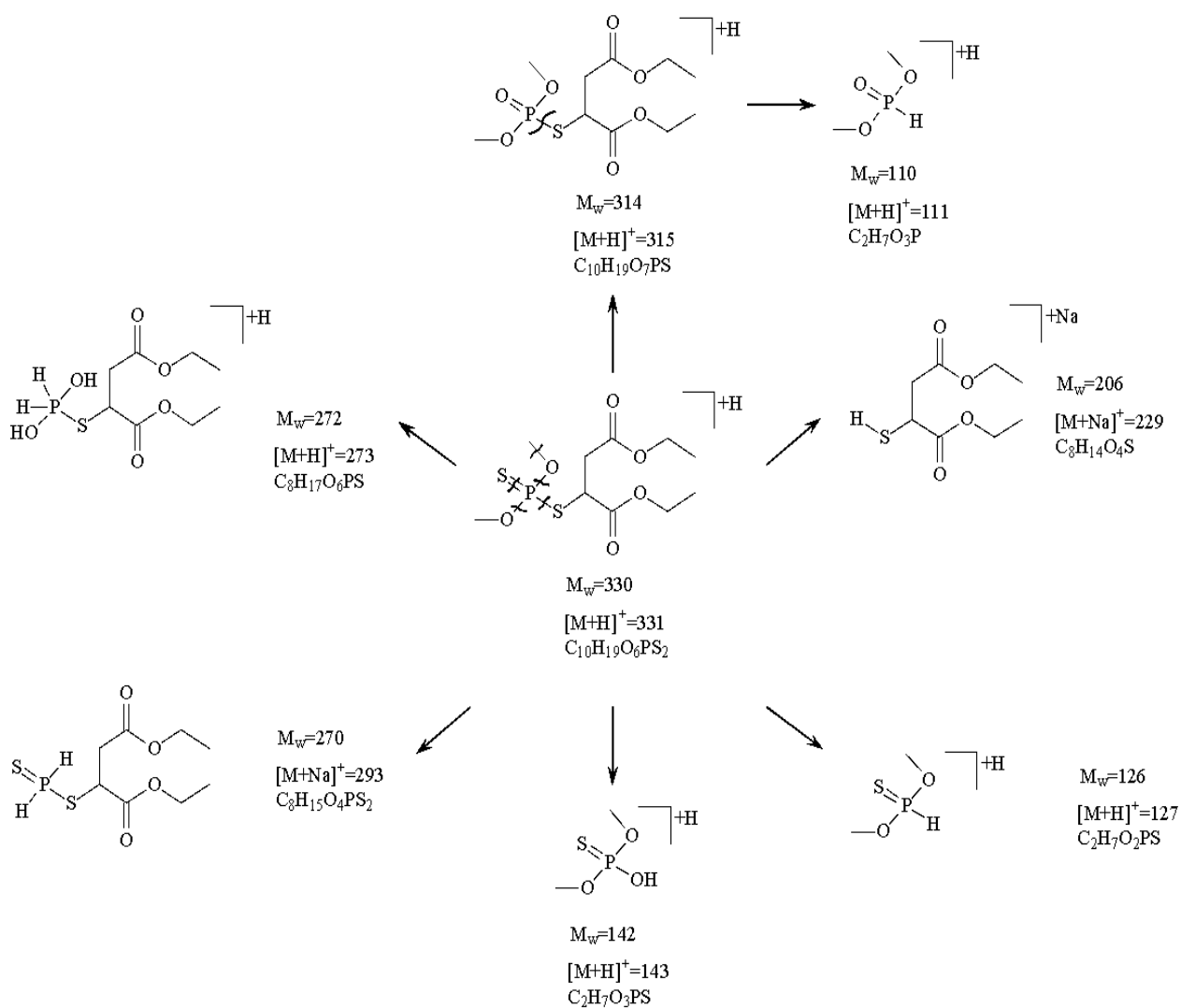


Slika 4.11: Rezultati LC-MS analize tretiranih uzoraka za tri vremena tretiranja plazmom 5 min, 10 min i 20 min. a) Smanjenje koncentracije malationa i stopa degradacije, b) hemijska kinetika produkata raspada.

Merenja su dala i informacije o masama proizvoda razgradnje malationa. Među najzastupljenijim m/z odnosima su identifikovani: malaokson na 315 amu i dietil-2-merkaptosukcinat na 229 amu koji se dalje razlaže u dimetilfosfonat (m/z 111). Takođe je utvrđeno postojanje degradacionih proizvoda (m/z 127, 273 i 293) koji su prisutni u manjem obimu. Slični odnosi m/z proizvoda razgradnje su ranije uočeni (Noradoun et al., 2005; Škoro et al., 2018; Zhu et al., 2010).

Kinetika odabranih masa praćena je u uzorcima tretiranim 5, 10 i 20 minuta i prikazana je na slici **4.11b**. Uočeno je povećanje površine ispod pika, odnosno koncentracije masa koje odgovaraju produktima razgradnje, nakon 5 i 10 minuta tretmana. Ovaj trend se nastavlja i za tretmane od 20 minuta osim u slučaju m/z=315 amu što odgovara malaoksonu. Uočeno smanjenje površine pika može se pripisati razgradnji produkata raspada koji se razlažu na molekule niže mase.

Na osnovu dobijenih rezultata predložen je put razgradnje malationa i nastanak degradacionih proizvoda, koji je prikazan na slici 4.12.



Slika 4.12: Predloženi put degradacije malationa.

ZAKLJUČAK

U okviru ovog dela istraživanja pokazana je uspešnost korišćenja plazma tehnologije za prečišćavanje vode zagađene pesticidima malationom i acetamipridom. Proučeno je i kako reaktivne vrste deponovane u tečnom uzorku utiču na razgradnju zagađivača, a u tu svrhu su urađeni i dodatni tretmani čiste vode iste dužine trajanja.

Urađeni su tretmani vodenih uzoraka u trajanju od 5, 10 i 20 min, pri čemu su kao radni gasovi korišćeni He ili Ar. Pokazano je da oba tipa pražnjenja dovode do isparavanja uzorka tokom tretmana, ali je isparavanje 20-30% veće u slučaju argonskog pražnjenja, za istu dužinu trajanja tretmana. Sa druge strane, rezultati su pokazali da bez obzira da li u vodi ima zagađivača ili ne, za dati radni gas, ispari ista količina tečnosti za isto vreme trajanja tretmana.

Imajući u vidu ove rezultate, kao i da je temperatura ključanja pesticida malationa 156–157 °C (Budavari et al., 1996), a kod acetamiprida dolazi do raspadanja pre postizanja temperature ključanja (od 200 °C) (Lewis et al., 2016), može se zaključiti da plazma ne utiče na isparavanje zagađujućih supstanci tokom trajanja tretmana i njihovo ispuštanje u okolni vazduh.

Iz merenja degradacije matičnog molekula ustanovljena je zavisnost efikasnosti dekontaminacije od vremena tretmana. Prikazano je da tretman plazmom dovodi do efikasne i značajne degradacija pesticida malationa, za 50 % nakon 5 min, 85 % nakon 10 min i više od 99% nakon 20 min tretmana. Dodatno je uočena i pojava produkata razgradnje u tečnom uzorku i praćena je njihova koncentracija tokom tretmana. Dalja istraživanja su potrebna kako bi se procenila toksičnost nastalih nusproizvoda.

Ipak, u prethodnom istraživanju (Jovanović, 2018) urađena je provera da li tretirana voda može ponovo da se upotrebi u oblasti poljoprivrede – za imbibiranje semena rotkvice i kukuruza. Rezultati klijanja semena zalivenih plazmom dekontaminiranom vodom su pokazali povećanje procenta klijavosti u poređenju sa slučajem imbibicije semena sa vodom zagađenom malationom, za oba korišćena semena. U slučaju pesticida acetamiprida, pokazano je da nakon tretmana od 20 min tretirani tečni uzorak (AD20) dovodi do iste klijavosti semena kao i DV.

Time je pokazano da se tehnologija niskotemperaturske plazme može uspešno upotrebiti za prečišćavanje zagađene vode do nivoa da se ta voda može ponovo koristiti u oblasti poljoprivrede. U istraživanju je takođe pokazano da PAV pozitivno utiče na proces klijanja semena, a na uspešnost primene utiče kako sadržaj PAV-a (vrste i količine reaktivnih jedinjenja), tako i vrsta biljke koja se tretira.

4.2.2 EFEKTI TRETMANA NA DEGRADACIJU ORGANSKIH JEDINJENJA PFAS U VODI

Efikasnost tretmana plazmom za uklanjanje šest PFAS supstanci, koje su odabrane kao predstavnici različitih grupa perfluoriranih jedinjenja, ispitana je u saradnji sa kolegama sa instituta ICRA u Đironi, Španija. Istraživanje samih mehanizama degradacije bilo je deo doktorske teze Topolovec 2025. Rezultati iz tog istraživanja koji su predstavljeni u ovom poglavlju su pre svega fokusirani na osobine tečnih uzoraka (temperatura, pH vrednost, električna provodljivost) nakon tretmana plazmom, u zavisnosti od toga da li je korišćena destilovana voda ili voda sa složenom matricom zagađivača. Rezultati u okviru ovog dela disertacije su prikazani u radu Topolovec et al. 2024. Uspešnost plazme za uklanjanje zagađivača procenjena je u 3 različite matrice: destilovanoj vodi (DV), vodi sa česme (Voda Č) i otpadnoj vodi koja je prethodno podvrgnuta nekoj metodi prečišćavanja - sekundarnom efluentu (SE).

Ekperimentalna postavka i metodi merenja

U svim eksperimentima za uspostavljanje pražnjenja korišćen je argon kao radni gas, sa protokom 1 slm. RMS vrednost napona kojim je napajana elektroda bila je u opsegu od 600 ± 8 V do 810 ± 32 V, a snaga oslobođena u pražnjenju od $8,1 \pm 0,1$ W do $9,3 \pm 0,2$ W, u zavisnosti od sastava mete. Rastojanje između elektrode i tečnog uzorka bilo je $d=10$ mm. Tretirano je 10 ml uzorka koji se nalazio u staklenoj petri posudi (ϕ 55 mm). Urađeni su tretmani u intervalima dužine 3, 5, 7 i 10 min.

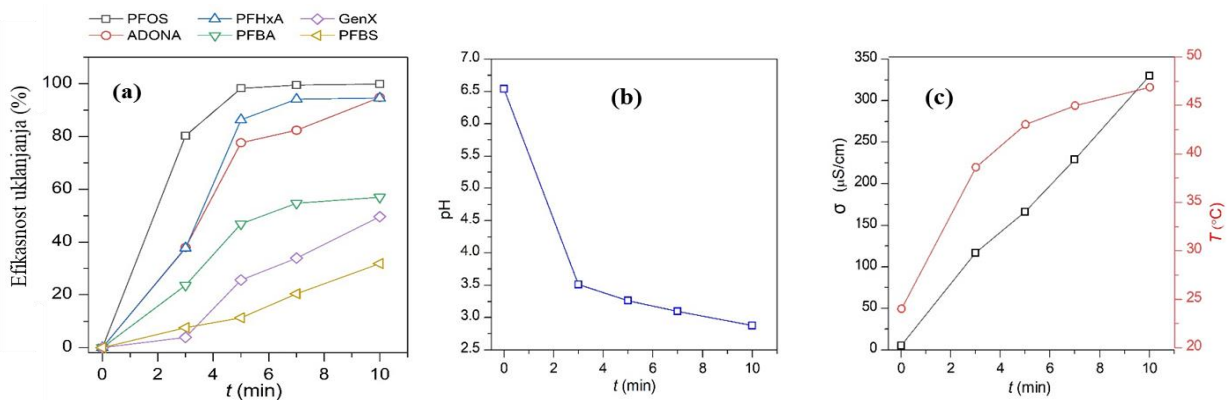
Pripremljeni su pojedinačni vodeni rastvori jedinjenja PFOS, PFBS, PFBA, PFHxA, GenX, ADONA. Početna koncentracija svakog rastvora bila je $100 \mu\text{g/l}$. Rastvori su pravljani u tri različite vodene matrice: DV, Voda Č i SE. Merene su fizičko-hemijske osobine uzoraka pre i nakon tretmana, pH i električna provodljivost, a kontrolni uzorci su bile netretirane matrice DV, Voda Č i SE. Temperatura uzorka je merena termo-optičkom sondom, sa ciljem da se isprati da li se tokom tretmana dostižu temperature isparavanja tretiranih jedinjenja. DV je služila kao model da se istraže optimalni uslovi za uklanjanje PFAS iz vode, a da nema uticaja rastvarača (matrice). Voda Č i SE su omogućili da se istraži ponašanje i efikasnost degradacije PFAS u složenijim okruženjima.

Za proučavanje ciljanih PFAS jedinjenja korišćen je hibridni maseni spektrometar sa trostrukim kvadrupolno-linearnim jonskim trapom (QqLIT-MS), opremljenim sa turbo jonskim raspršivačem i spojenim na tečni hromatograf (UPLC). Za (neselektivnu) identifikaciju produkata raspada svih komponenti korišćen je metoda tečne hromatografije sa masenim spektrometrom visoke rezolucije (LC-HRMS). Detalji o korišćenoj aparaturi i metodama mogu se naći u radu (Topolovec et al. 2024).

REZULTATI I DISKUSIJA

Tretmani zagađivača u DV

Efikasnost uklanjanja proučavanih PFAS rastvorenih u DV, tokom deset minuta tretmana plazmom, prikazana je na slici 4.13a. Pokazalo se da što je veća dužina ugljenikovih lanaca PFAS jedinjenja, postignuta je veća efikasnost uklanjanja i dostigla vrednost od 90% za jedinjenja PFOS(C8), PFHxA(C6) i ADONA(C7). Pošto površinska aktivnost ovih jedinjenja raste sa dužinom lanca, kao rezultat same strukture jedinjenja dugolančani PFAS su ostvarili veći kontakt sa plazmom na graničnom sloju interakcije plazme i vode, što je dovelo do brže degradacije. Kratkolančani PFAS (PFBA, GenX, PFBS) na slici 4.13a imaju manju tendenciju da se akumuliraju na površini, zbog čega je potrebno duže vreme da bi se razgradili. Kod svih jedinjenja je pokazano da nakon 6 min tretmana dolazi do usporavanja rasta efikasnosti degradacije. To može objasniti kao posledicom stvaranja produkata raspada koji u zavisnosti od vrste jedinjenja nastaju u različitim trenucima tokom tretmana.



Slika 4.13: (a) Efikasnost uklanjanja PFAS jedinjenja u DV, (b) pH vrednost uzoraka, (c) električna provodljivost i temperatura uzoraka, tokom 10 min tretmana. Prema (Topolovec et al., 2024).

Tokom tretmana praćene su promene pH vrednosti, električne provodljivosti, zapreminae i temperature uzorka. Pošto su za sva jedinjenja izmerene približno iste vrednosti parametara, rezultati su prikazani kao srednje vrednosti parametara merenih tokom nezavisnih tretmana različitih supstanci. Početna pH vrednost uzoraka (vrednost između 6,5 i 7) tokom prva tri minuta tretmana padne na vrednost oko 3 (slika 4.13b). Ovakvo ponašanje je već primećeno kod tretmana čiste DV usled stvaranja dugoživećih reaktivnih vrsta (pogledati potpoglavlje 4.1.1). Pored toga, degradacijom jedinjenja iz rastvora nastaju produkti raspada, kao što su sumporna kiselina, H^+ jon i vodonik peroksid koji takođe utiču na kiselost tečnosti (Marotta et al., 2011).

Početna vrednost električne provodljivosti uzorka (slika 4.13c) bila je oko $4 \mu\text{S}/\text{cm}$, a provodljivost je linearno rasla tokom tretmana, dostižući finalnu vrednost od $325 \mu\text{S}/\text{cm}$. Ovakav trend porasta provodljivosti sa vremenom tretmana primećen je u ranijim istraživanjima (R. K. Singh et al., 2021; R. K. Singh, Multari, et al., 2019; Wang et al., 2019), gde je pretpostavljeno da elektroni iz pražnjenja interaguju sa molekulima vode, razdvajajući ih na jone. Na taj način se povećava provodnost vode, a tome doprinose i jonske vrste koje u vodu dospevaju iz plazme u gasnoj fazi. Neki autori ukazuju na negativnu korelaciju između veoma visoke provodljivosti (iznad $20 \text{ mS}/\text{cm}$) i degradacije zagađivača u vodi, pretpostavljajući da veća koncentracija jona smanjuje kontaktnu površinu plazme i tretiranog jedinjenja (R. K. Singh, Multari, et al., 2019).

Drugi autori smatraju da provodljivost uzorka ne utiče na degradaciju ili čak ima pozitivan uticaj (Wang et al., 2019). U slučaju ovog eksperimenta, maksimalna vrednos električne provodljivosti ($325 \mu\text{S}/\text{cm}$) je neznatna (u odnosu na $20 \text{ mS}/\text{cm}$) i došlo je do smanjenja degradacije tokom tretmana.

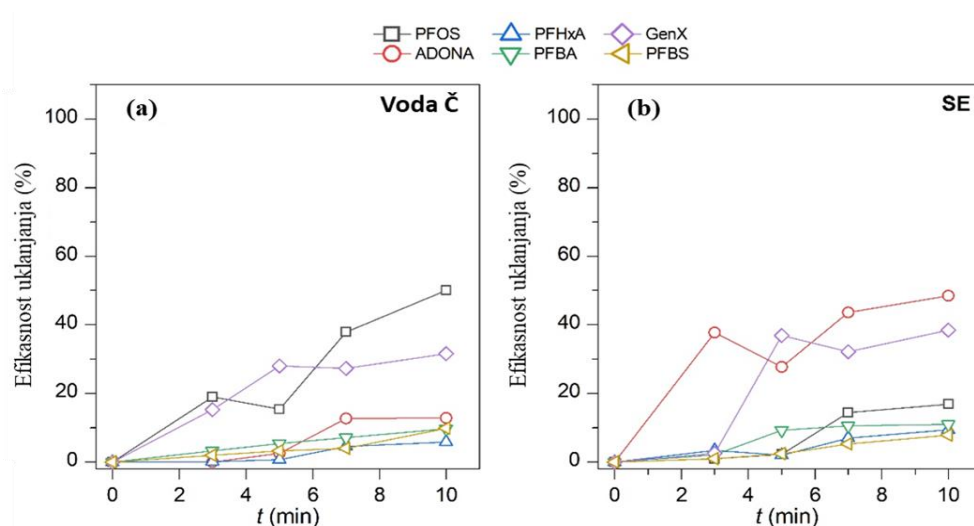
Uzrok tome može se naći u nadmetanju između početnog jedinjenja koje se tretira i njegovih produkata raspada u interakciji sa vrstama iz plazme, a ne u promeni provodnosti uzorka.

Zapremina uzoraka nakon tretmana merena je kako bi se utvrdili potencijalni gubici uzorka usled isparavanja. Dobijeni rezultati su pokazali da se nakon 10 min tretmana zapremina smanjila za oko 10 %. Ovaj podatak je uzet prilikom normiranja drugih merenja. Kako bi se ispitala isparljivost uzorka, tokom tretmana je merena temperatura uzorka (u zapremini uzorka). Rezultati pokazuju da rast temperature uzoraka nije linearan sa porastom vremena tretiranja, da usporava na vrednosti od oko 40°C i maksimalna vrednost nakon 10 min tretmana ne prelazi vrednost od 50°C (slika 4.13c).

Izmerene vrednosti temperature, zajedno sa prethodna merenjima temperature, na različitim pozicijama unutar zapremine uzorka (videti sliku 4.10), ukazuju da do termalnih isparavanja tečnosti usled dejstva plazme može doći samo lokalno u tački interakcije strimera i površine vode, ali je i na ovoj poziciji izmerena temperatura i dalje bila ispod 100°C. Stoga se zaključuje da je dominantan mehanizam isparavanja uzorka promena parcijalnog pritiska u zoni interakcije protoka radnog gasa i tečnosti. Takođe, izmerene temperature dostignute tokom tetmana pokazuju da je degradacija zagađivača potpuno netermalni proces.

Tretmani zagađivača u složenima matricama

Pored ispitivanja efikasnosti uklanjanja PFAS jedinjenja iz DV, što je uglavnom bio slučaj u prethodnim istraživanjima gde je korišćena tehnologija niskotemperaturne plazme, ovde je urađeno i istraživanje sa dve složene matrice. Pronađeno je ukupno šest različitih produkata rasapada od kojih je samo jedan do sada pronađen u prethodnim studijama (Singh et al., 2019). Efikasnost uklanjanja šest PFAS jedinjenja u zavisnosti od vremena prikazana je na slici 4.14, za (a) Vodu Č i (b) SE. U oba slučaja dobijena je značajno manja efikasnost u poređenju sa DV. U slučaju tri kratkolančana jedinjenja, ova zavisnost je gotovo linearna i maksimalna degradacija ne prelazi 10%. Kod dugolančanih jedinjenja efikasnost je oko 40%, što je više nego dvostruko manje u poređenju sa degradacijom istih jedinjenja u destilovanoj vodi.

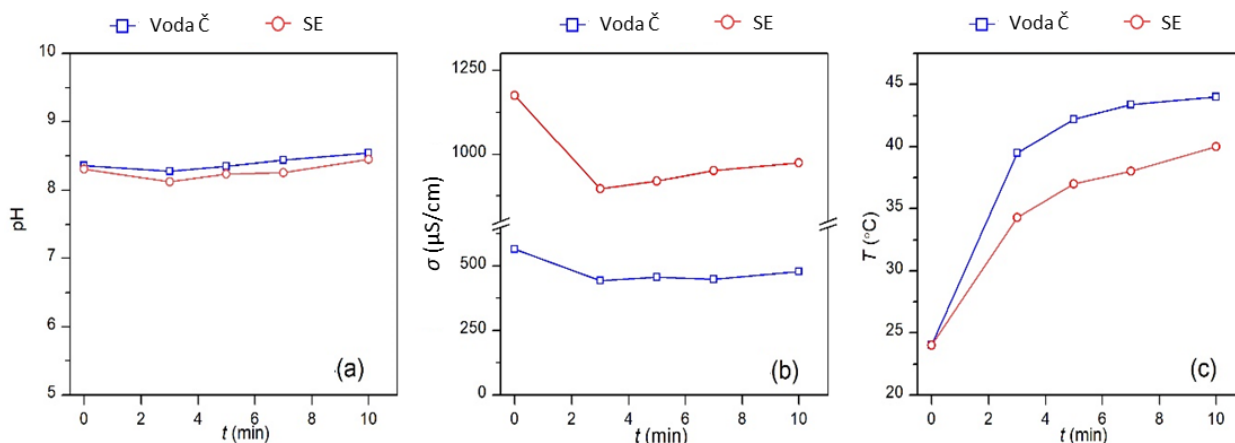


Slika 4.14: Efikasnost uklanjanja PFAS jedinjenja u (a) Vodu Č i (b) SE u zavisnosti od vremena trajanja tretmana. Prema (Topolovec et al., 2024).

Merenje pH vrednosti (slika 4.15a) je pokazalo da u oba slučaja ne dolazi do značajne promene početne vrednosti od 8,3. Početna pH vrednost Vode Č i SE se nije značajno promenila dodavanjem PFAS jedinjenja (pre tretmana), što ukazuje da ona ni tokom tretmana ne utiču na promenu pH vrednosti rastvora. Nepromenljivost pH vrednosti kod Vode Č razmatrano je u potpoglavlju 4.1.2.

Početne vrednosti provodljivosti Vode Č i SE bile su 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respektivno. U oba slučaja zapažen je pad ove vrednosti na početku tretmana, a zatim dolazi do blagog rasta (slika 4.15b).

Ovaj trend je mnogo izražajniји kod SE, ukazujući da kompleksnost samog rastvarača utiče na provodljivost uzorka. Porast temperature sa dužinom trajanja tretmana (slika 4.15c) je veoma sličan onom u slučaju DV, a smanjenje zapremine nakon 10 min tretmana je bilo oko 7%.



Slika 4.15: Zavisnost (a) pH vrednosti, (b) σ – električne provodljivosti i (c) T – temperature od vremena trajanja tretmana, za složene matrice Voda Č i SE. Prema (Topolovec et al., 2024).

ZAKLJUČAK

U okviru ovog dela istraživanja ispitana je mogućnost primene (u laboratorijskim razmerama) netermalne plazme u tretmanima vodenih uzoraka kontaminiranih PFAS jedinjenjima. Proučeni su efekti tretmana u zavisnosti od korišćene vodene matrice – DV ili složenih matrica (Voda Č i SE).

Količine rastvorenih PFAS jedinjenja u DV nisu dovele do promene pH vrednosti (ostala je oko 7) i električne provodnosti tečnog uzorka ($4 \mu\text{S/cm}$). Tretmani su doveli do zakišeljavanja uzorka već u prvim minutima tretmana, a nakon 10 min tretmana pH vrednost je bila ispod 3. Dobijena je zavisnost električne provodljivosti uzoraka od vremena trajanja tretmana koja je pokazala rast el. provodnosti do vrednosti od $325 \mu\text{S/cm}$ nakon 10 min.

Nasuprot ovim rezultatima, kod složenih matrica ni dodavanje PFAS jedinjenja ni tretmani vode nisu doveli do promene pH vrednosti uzoraka. Merenja su pokazala i da u prvim minutima dolazi do pada električne provodnosti, koja zatim blago raste sa porastom vremena tretiranja, ali ni nakon 10 min ne dostiže početnu vrednost. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima dobijenim pri tretmanu (čiste) Vode Č prikazanim u potpoglavlju 4.1.2 (tabela 4.4) i drugim istraživanjima (Chiappim et al., 2021; Judée et al., 2018), gde je obajšnjeno da sastav početne matrice određuje dinamiku promene ovih veličina.

Kako bi se ispitalo da li plazma utiče na isparavanje PFAS jedinjenja merena je temperatura unutar zapremine uzorka tokom tretmana. Za sve korišćene matrice je pokazano da iako temperatura raste sa vremenom trajanja tretmana, ona nije prelazila vrednost od 50°C , iz čega se može zaključiti da do degradacije PFAS jedinjenja nije moglo da dođe usled termalnih efekata.

Pokazana je uspešnost tretmana u uklanjanju PFAS jedinjenja iz kontaminirane vode, za tri različite vodene matrice. Visoka efikasnost ($>90\%$) je postignuta u DV za dugolančane PFAS: PFOS, PFHkA i ADONA za 10 minuta vremena tretmana, dok su druga jedinjenja pokazala manju efikasnost uklanjanja, ali i dalje visoku za kratko vreme tretmana. U složenim matricama (Voda Č i SE) koje predstavljaju realne vodene uzorke, u celini je procenat degradacije bio manji, između 8% i 50%, u zavisnosti od jedinjenja i matrice. Iz toga se može zaključiti da degradacija zavisi od samog jedinjenja i da je pod uticajem različitih efekata korišćene matrice. Dalja istraživanja u ovoj oblasti su potrebna da bi se istražila toksičnost produkata raspada nastalih u tretmanu plazmom.

5. ZAKLJUČAK

U ovoj disertaciji sprovedena su eksperimentalna istraživanja u okviru kojih su proučavane osobine neravnotežnog pražnjenja u kontaktu sa tečnostima. Glavni cilj bila je detaljna dijagnostika plazma mlaza sa šiljastom elektrodom koji radi na atmosferskom pritisku sa napajanjem u oblasti kHz frekvencija i u kontaktu sa tečnošću. Dijagnostika je obuhvatala električnu karakterizaciju uređaja i primenu optičkih metoda za karakterizaciju pražnjenja u gasnoj fazi. Ispitivanjem uticaja različitih parametara sistema na osobine strimerskog pražnjenja definisani su relevantni parametri plazme, razjašnjeni fizičko-hemijski mehanizmi stvaranja reaktivnih vrsta u gasnoj fazi i procesi na prelazu iz gasa u tečnost, važni za formiranje reaktivnih vrsta u tečnoj fazi. Utvrđena je metoda za njihovu detekciju u tečnostima i izvršena dijagnostika tečne faze, kako bi se ispunio i drugi cilj - da se uređaj uspešno primeni u oblastima biotehnologije i procesima prečišćavanja zagađenih voda.

OSNOVNA ISTRAŽIVANJA U FIZICI NERAVNOTEŽNE PLAZME

Električne osobine pražnjenja

Rezultati fundamentalnih istraživanja predstavljeni su u okviru trećeg poglavlja ove disertacije. Prvi deo ovog poglavlja obuhvata rezultate električne karakterizacije plazma mlaza napajanog visokonaponskim sinusoidnim signalom u oblasti kHz frekvencija. Uticaj različitih parametara u sistemu – vrsta i protog radnog gasa, međuelektrodno rastojanje i vrsta tečne mete, na I - V karakteristike gasnog pražnjenja proučavani su kako bi se odredili najpogodniji uslovi rada plazma mlaza za konkretne primene. Analiza I - V karakteristika pokazala je da impedansa sistema ima kapacitivnu prirodu kada nema protoka radnog gasa. Kod pražnjenja u helijumu, fazna razlika između struje i napona ostaje gotovo nepromenjena, dok suprotno tome, kod argonskog pražnjenja pojava plazme uvodi rezistivnu komponentu koja menja impedansu sistema i dovodi do nelinearnosti I - V karakteristika.

U slučaju helijuma, za uspostavljanje pražnjeja na manjem međuelektrodnom rastojanju $d = 5$ mm, potrebno je primeniti značajno viši napon ($V_{rms}=1200$ V), nego kod većih rastojanja (10 mm i 15 mm, $V_{rms} = 700$ V). Nakon pojave pražnjenja kod većih rastojanja I - V karakteristika zadržava linearni oblik, dok na rastojanju 5 mm postaje nelinearna, što je praćeno naglim skokom struje, intenzivnim zračenjem i širenjem strimerskog kanala.

Sa druge strane, kod pražnjenja u argonu, stabilno pražnjenje se uspostavlja u veoma uskom opsegu rastojanja d ($d=10\pm 2$ mm) i protoka radnog gasa ($q=1-1,5$ slm). Pri tim uslovima, I - V karakteristika pre proboja u gasu ima linearni oblik, do vrednosti napona od $V_{rms} = 1900$ V. Nakon proboja dolazi do pada napona na vrednost od oko 1200 V, a sa povećanjem snage na napajanju plazma mlaza dolazi samo do porasta struje koji se manifestuje kroz širenje strimerskog kanala.

Snaga oslobođena u pražnjenju je od ključnog značaja jer određuje efikasnost tehnologije zasnovane na neravnotežnoj plazmi, zbog čega je njeno precizno merenje tokom tretmana neophodno. Merenje oslobođene snage sprovedeno je i u odsustvu radnog gasa i pražnjenja, kako bi se odredili gubici na elementima električnog kola. Određivana u dve tačke sistema – pre plazma mlaza i u uzemljenoj grani. U slučaju helijuma poređeni su rezultati korišćenja dve standardne merode ($I-V$ i $Q-V$). Pokazano je da obe metode daju istu zavisnost $\langle P_G \rangle$ od V_{rms} , ali i da izbor kapacitivnosti i vrste kondenzatora značajno utiče na apsolutne vrednosti. Pri korišćenju kondenzatora od 0,8 nF i 10,3 nF dobijena je razlika od oko 23%, dok su film kondenzatori davali nefizičke rezultate na frekvencijama reda stotina kHz. Zbog toga je utvrđeno da kapacitivnost mernog kondenzatora treba biti barem jedan red veličine veća od kapacitivnosti izvora plazme. U slučaju $I-V$ metode, izbor otpornika treba da bude takav da ograniči rast struje pražnjenja i time promenu režima pražnjenja, naročito kod provodnih meta male otpornosti. Upoređivanjem gasova uočena je jasna razlika u energetske efikasnosti: u helijumu je u pražnjenju oslobođeno manje od 30% ukupne snage prenete plazma mlazu ($\langle P_G \rangle$ do 1,7 W), dok je u argonu taj procenat bio 76%, sa znatno većim izmenjenim vrednostima ($\langle P_G \rangle$ do 12 W).

Na kraju, ispitivan je uticaj električne provodnosti tečne mete na pražnjenje i poređeni su rezultati za destilovanu vodu (2 $\mu\text{S}/\text{cm}$) i vodu sa dodatkom malationa (500 ppm, 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Pokazano je da i pored mogućeg ponašanja organskog jedinjenja kao surfaktanta, čime lokalno utiče naelektričnu provodljivost tečnosti, koncentracija od 500 ppm ne menja režim pražnjenja u odnosu na čistu destilovanu vodu.

Optičke osobine pražnjenja

Za karakterizaciju gasne faze pražnjenja korišćena je OES metoda (He i Ar) sa slikanjem vremenski integrisane prostorne raspodele strimerskog pražnjenja (Ar) u kontaktu sa destilovanom vodom i CCD kamerom. Dodatno je snimljeno kretanje, širenje i grananje strimerskog pražnjenja u argonu u kontaktu sa metama različite električne provodljivosti.

Snimanjem emisionog spektra u argonu, usled veće struje pražnjenja i koncentracije elektrona, dolazi do intenzivnije emisije primarnih (N, N₂, O i O₂) i sekundarnih vrsta (OH i NO), nego u slučaju pražnjenja u helijumu. Širi strimer i veća kontaktna površina sa vodom pospešuju emisiju OH. Dodavanje sintetičkog vazduha (3%) u protok argona, povećava emisiju azotnih i kiseoničnih vrsta za oko 30%, bez pobuđivanja novih vrsta.

Imajući u vidu rezultate OES metode i električne karakterizacije pražnjenja, pokazalo se da su prenos energije u pražnjenje i efikasnost u pobuđivanju reaktivnih vrsta daleko efikasniji u argonu nego u helijumu. Iz tog razloga je u daljoj dijagnostici korišćen samo argon kao radni gas.

iCCD snimci pokazali su da se strimersko pražnjenje prostire duž celog međuelektrodnog rastojanja, pri čemu intenzitet zračenja opada radijalno od centra kanala, a raste od elektrode ka površini vode. Sa povećanjem snage oslobođene u pražnjenju dolazi do širenja provodnog kanala, čiji je izmereni dijametar bio u opsegu 0,5–0,8 mm, a procenjena gustina struje iznosila je $j = (0,5 - 1,5) \cdot 10^5 \text{ A}/\text{m}^2$. Spektralno razlaganje pomoću optičkih filtera pokazalo je da najintenzivnije zračenje potiče od OH molekula ($\lambda = 310 \text{ nm}$), dok je intenzitet drugih vrsta (N₂, O, Ar) manji. Intenziteti zračenja svih vrsta rasli sa povećanjem snage pražnjenja, što je u skladu sa rezultatima analize spektra zračenja.

Snimanjem brzom kamerom praćena je dinamika i raćvanje strimerskog kanala na površini vodenih uzoraka različite provodljivosti (2–530 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Pokazano je da sa porastom σ opadaju dužina i broj filamenata, intenzitet emisije i kontaktna površina (procenjena na 10 – 50 mm^2). Kod dielektrične mete (DV, niska σ) filamenti su najbrojniji i najduži i šire se radijalno po površini usled nagomilavanja prostornog naelektrisanja.

Nasuprot tome, kod provodljivijih tečnosti (FR i VČ) prisustvo jona u tečnosti ubrzava neutralizaciju na površini, pa se strimer lokalizuje, a energija pražnjenja oslobađa na manjoj oblasti. Ovi rezultati naglašavaju značaj provodljivosti i kontaktne površine u efikasnosti tretmana tečnosti plazmom, posebno pri uklanjanju površinskih zagađivača.

PRIMENE PLAZMA MLAZA

Proizvodnja PAV i primena u biotehnologiji

Prva oblast primene plazma mlaza obuhvatila je tretmane biljnog materijala PAV-om i ispitivanje potencijalnog toksičnog uticaja PAV-a na živi svet u vodi. U prvom eksperimentu je biljni materijal, kalusi dve sorte šargarepe (narandžaste i crne), tretiran PAV-om kako bi se ispitala mogućnost podsticanja oksidativnog stresa i proizvodnje sekundarnih metabolita. Dobijeni rezultati pokazali su da tretman PAV-om izaziva značajne fiziološke i metaboličke promene, pri čemu je uočena zavisnost od sorte i sastava PAV-a: PAV sa manjim sadržajem NO_3^- i H_2O_2 je stimulisao rast sveže mase kod narandžaste sorte, dok je kod crne sorte imao inhibitorsko dejstvo, koje je prevaziđeno primenom PAV bogatijeg ovim vrstama. Tretman je takođe doveo do povećane aktivnosti antioksidativnih enzima (CAT, SOD, POX) i promena u profilu specijalizovanih metabolita (fenola i flavonoida), čime je potvrđeno da se kontrolom karakteristika PAV-a može ciljno uticati na dinamiku rasta i metabolizam biljnih ćelija.

Prečišćavanje vode primenom plazme

Druga oblast istraživanja odnosila se na primenu hladne plazme u tehnologijama prečišćavanja zagađene vode, sa ciljem da se ispita efikasnost plazme kao naprednog oksidacionog procesa za uklanjanje postojanih organskih zagađivača. Cilj je bio da se proceni da li se plazmom tretirana voda može ponovo koristiti, kao i da se razjasne mehanizmi razgradnje i mogućnost formiranja produkata raspada.

Prvi eksperiment obuhvatio je ispitivanje degradacije pesticida (malation, acetamiprid) rastvorene u DV, uz tretmane trajanja 5, 10 i 20 min, u uslovima pražnjenja u helijumu i argonu. Uočeno je da:

- količina vode koja ispari tokom tretmana zavisi od radnog gasa (20–30% veće isparavanje u argonu), ali ne i od prisustva pesticida u vodi; plazma ne utiče na isparavanje pesticida usled termalnog zagrevanja;
- efikasnost degradacije raste sa vremenom tretmana, pri čemu je uklanjanje matičnih molekula iznosilo 50% nakon 5 min, 85% nakon 10 min i >99% nakon 20 min;
- u toku razgradnje dolazi do formiranja produkata raspada, stoga je njihova koncentracija praćena tokom tretmana;
- testovi klijanja semena pokazali su da voda nakon dekontaminacije ne pokazuje toksične efekte, već može poboljšati klijavost, u poređenju sa zagađenom vodom.

Drugi eksperiment se odnosio na uklanjanje per- i polifluoroalkilnih supstanci (PFAS) u različitim vodenim matricama (destilovana voda, česmovača i sekundarni efluent), gde se pokazalo da:

- u destilovanoj vodi tretmani dovode do snažne promene pH (pad sa 7 na <3) i naglog porasta električne provodljivosti (do 325 $\mu\text{S}/\text{cm}$), dok kod realnih matrica ovi efekti nisu izraženi, što ukazuje na presudan uticaj sastava početne matrice;
- temperatura tokom tretmana nije prelazila 50°C, čime je isključeno termalna razgradnja;
- visoka efikasnost uklanjanja PFAS jedinjenja (>90%) može da se postigne za dugolančane PFAS u destilovanoj vodi, dok se u složenijim matricama dobijaju niže vrednosti (8–50%), zavisno od konkretnog rastvorenog jedinjenja i matrice;
- efikasnost degradacije zavisi od hemijske strukture jedinjenja, ali i od sastava matrice u kojoj se nalaze.

Oba eksperimenta pokazuju da hladna plazma predstavlja efikasan i ekološki prihvatljiv metod za uklanjanje različitih organskih zagađivača iz vode, sa visokim potencijalom za ponovnu upotrebu tretirane vode. Takođe je pokazano da sastav matrice i tip zagađivača određuju efikasnost procesa i dinamiku promene fizičko-hemijskih parametara tokom tretmana.

NAUČNI DOPRINOS

Naučni doprinos ove disertacije ostvaruje se u oblasti fizike jonizovanih gasova kroz detaljnu analizu strimerskog pražnjenja na atmosferskom pritisku i režima pražnjenja u kontaktu sa tečnostima. Poseban doprinos odnosi se na precizno merenje snage kod strimerskog pražnjenja u oblasti kHz frekvencija, gde su primenjene dve nezavisne metode koje omogućavaju pouzdano određivanje električnih parametara sistema. Na taj način je obezbeđen veliki skup eksperimentalnih podataka koji mogu poslužiti kao osnova za dalja teorijska i numerička modelovanja ovakvih sistema, uključujući mogućnost prikazivanja pražnjenja ekvivalentnim kolom. Takođe, sistematskim eksperimentalnim ispitivanjem pokazano je da lokalne promene električne provodljivosti tečne mete, (na primer u prisustvu surfaktanata), mogu značajno da utiču na inicijaciju i stabilnost pražnjenja, iako se to ne može direktno predvideti na osnovu ukupne provodljivosti rastvora. Dobijeni rezultati predstavljaju značajan doprinos razumevanju mehanizama električnog proboja na atmosferskom pritisku i interakcije plazme sa tečnostima, čime se unapređuje fundamentalno znanje u oblasti niskotemperaturne plazme i njene primene.

Doprinos se ogleda i u razumevanju procesa stvaranja reaktivnih vrsta u sistemima neravnotežne plazme na atmosferskom pritisku i njihovog prenosa u tretiranu tečnost. Pokazano je da izbor radnog gasa, snage i režima pražnjenja direktno određuje hemijske procese u plazmi a time definiše i kreiranje dugoživećih reaktivnih vrsta i pH tj. tako se utiče i na kinetiku reakcija u tečnoj fazi. Interakcija plazme sa tečnim metama detaljno je proučena u slučaju razlaganja modelnih jedinjenja zagađivača (malation, PFAS) i stvaranjem PAV u tretmenima čiste vode. Dobijeni rezultati doprinose dubljem razumevanju mehanizama interakcije gasne i tečne faze i uslova pod kojima se procesi mogu optimizovati u cilju degradacije zagađujućih materija i sinteze reaktivnih jedinjenja od interesa za biološke i tehnološke primene.

OGRANIČENJA ISTRAŽIVANJA I BUDUĆI RAD

Ograničenja sa aspekta osnovnih istraživanja proizilaze iz nedovoljne prostorne i vremenske rezolucije dostupnih dijagnostičkih metoda. Korišćene optičke metode su dale vremenski integrisane podatke za strimersko pražnjenje. Dalja istraživanja bi trebalo da obuhvate praćenje kinetike i morfologije pražnjenja i nastajanja reaktivnih vrsta u okviru perioda primenjenog napona, tj. u μs domenu čime bi se rezultati električne i optičke dijagnostike preciznije povezali. Druga ograničenja korišćenih optičkih tehnika uključuju: detekcioni opseg talasnih dužina u kome je moguće merenje, rezultati proističu samo od detektovanih ekscitovanih vrsta i izostanak podataka o neutralnim vrstama. Dodatno, složenost sistema u kome se reakcije odvijaju u više faza (električno pražnjenje, gas, tečnost) ograničavaju izdvajanje doprinosa pojedinačnih tipova reakcija (na primer jonizacije, disocijacije, rekombinacije). U analizi tečne faze, za uzorke sa konkretnim zagađivačima potrebno je izvršiti detekciju različitih kretkoživećih hemijskih vrsta kako bi se u potpunosti i direktnim merenjem opisali procesi degradacije.

Sa aspekta primena, ovo istraživanje bilo je ograničeno na tretmane manjih zapremina tečnosti kako bi se proučili procesi indukovani tretmanom plazmom. Za praktičnu upotrebu neophodno je razviti sisteme većeg kapaciteta i ispitati njihovu efikasnost što je potpuno novo polje istraživanja koje nameće drugačiji pristup. U eksperimentima koji uključuju tretmane biljaka, potrebna su detaljnija istraživanja dugoročnih promena u biološkim sistemima izazvanih dejstvom plazmom aktivirane vode, dok je kod prečišćavanja neophodno razmotriti mogućnost nastanka toksičnih nusproizvoda nakon razgradnje primarnog zagađivača.

Na kraju, modelovanje sistema čvrsta elektroda-gas-tečnost i dalje je ograničeno složenošću interakcija i nedostatkom eksperimentalnih podataka za validaciju, što ukazuje na potrebu za daljim kombinovanjem naprednih dijagnostičkih tehnika sa numeričkim simulacijama.

LITERATURA

- Aceto, D., Rotondo, P. R., Porfido, C., Bottiglione, B., Paciolla, C., Terzano, R., Minafra, A., Ambrico, M., Dilecce, G., Leoni, B., De Miccolis Angelini, R. M., & Ambrico, P. F. (2024). Assessing plasma activated water irrigation effects on tomato seedlings. *Frontiers in Physics*, *12*. <https://doi.org/10.3389/fphy.2024.1399910>
- Adhikari, B., Adhikari, M., Ghimire, B., Park, G., & Choi, E. H. (2019). Cold Atmospheric Plasma-Activated Water Irrigation Induces Defense Hormone and Gene expression in Tomato seedlings. *Scientific Reports*, *9*(1), 16080. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52646-z>
- Adhikari, B., Pangomm, K., Veerana, M., Mitra, S., & Park, G. (2020). Plant Disease Control by Non-Thermal Atmospheric-Pressure Plasma. *Frontiers in Plant Science*, *11*. <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00077>
- Aebi, H. (1984). [13] Catalase in vitro. In *Methods in enzymology* (Vol. 105, pp. 121-126). Academic press. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(84\)05016-3](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(84)05016-3)
- Ahmed, A. M., & Kareem, S. L. (2025). Evaluation of the effectiveness of phytoremediation technologies utilizing Lemna minor in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *15*(7), 10513-10525. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05887-6>
- Ahrens, L., & Bundschuh, M. (2014). Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *33*(9), 1921–1929. <https://doi.org/10.1002/etc.2663>
- Akishev, Y., Balakirev, A., Karalnik, V., Petryakov, A., & Trushkin, N. (2019). Numerical simulation of streamer spreading over the water surface. *Journal of Physics: Conference Series*, *1328*(1), 012061. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1328/1/012061>
- Anghel, S. D., & Simon, A. (2007). Measurement of electrical characteristics of atmospheric pressure non-thermal He plasma. *Measurement Science and Technology*, *18*(8), 2642–2648. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/18/8/040>
- Appenroth, K.-J., Sree, K. S., Fakhoorian, T., & Lam, E. (2015). Resurgence of duckweed research and applications: report from the 3rd International Duckweed Conference. *Plant Molecular Biology*, *89*(6), 647–654. <https://doi.org/10.1007/s11103-015-0396-9>
- Arslan, M., Ullah, I., Müller, J. A., Shahid, N., & Afzal, M. (2017). Organic Micropollutants in the Environment: Ecotoxicity Potential and Methods for Remediation. In *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants* (pp. 65–99). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-55426-6_5
- Ashpis, D. E., Laun, M. C., & Griebeler, E. L. (2017). Progress toward accurate measurement of dielectric barrier discharge plasma actuator power. *AIAA Journal*, *55*(7), 2254–2268. <https://doi.org/10.2514/1.J055816>
- Asimakoulas, L., Graham, W. G., Krcma, F., Dostal, L., Stalder, K. R., & Field, T. A. (2020). Fast framing imaging and modelling of vapour formation and discharge initiation in electrolyte solutions. *Plasma Sources Science and Technology*, *29*(3), 035013. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab2cab>

- Bafoil, M., Jemmat, A., Martinez, Y., Merbahi, N., Eichwald, O., Dunand, C., & Yousfi, M. (2018). Effects of low temperature plasmas and plasma activated waters on *Arabidopsis thaliana* germination and growth. *PLOS ONE*, *13*(4), e0195512. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0195512>
- Barjasteh, A., Dehghani, Z., Lamichhane, P., Kaushik, N., Choi, E. H., & Kaushik, N. K. (2021). Recent Progress in Applications of Non-Thermal Plasma for Water Purification, Bio-Sterilization, and Decontamination. *Applied Sciences*, *11*(8), 3372. <https://doi.org/10.3390/app11083372>
- Barzen-Hanson, K. A., Roberts, S. C., Choyke, S., Oetjen, K., McAlees, A., Riddell, N., McCrindle, R., Ferguson, P. L., Higgins, C. P., & Field, J. A. (2017). Discovery of 40 Classes of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Historical Aqueous Film-Forming Foams (AFFFs) and AFFF-Impacted Groundwater. *Environmental Science & Technology*, *51*(4), 2047–2057. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05843>
- Bastin, O., Thulliez, M., Serra, T., Nyssen, L., Fontaine, T., Devière, J., Delchambre, A., Reniers, F., & Nonclercq, A. (2023). Electrical equivalent model of a long dielectric barrier discharge plasma jet for endoscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *56*(12), 125201. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/acb603>
- Becker, K. H., Kogelschatz, U., Schoenbach, K. H., & Barker, R. J. (Eds.). (2004). Non-Equilibrium Air Plasmas at Atmospheric Pressure. In *Introduction to Plasma Technology* (pp. 103–121). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781482269123>
- Begum, A., Ishijima, T., Pervez, M. R., & Billah, M. (2023). Helium plasma jet interaction with different target materials and the plasma characteristics on the irradiation area. *The European Physical Journal Applied Physics*, *98*, 35. <https://doi.org/10.1051/epjap/2023220247>
- Beseda, M., Paláček, S., Gadéa, F. X., Leininger, T., Kalus, R., Benhenni, M., & Yousfi, M. (2022). Ab initio approaches for N²⁺ and N²⁺/He ions towards modeling of the N²⁺ ion in cold helium plasma. *Computational and Theoretical Chemistry*, *1215*, 113809. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113809>
- Beyer, W. F., & Fridovich, I. (1987). Assaying for superoxide dismutase activity: Some large consequences of minor changes in conditions. *Analytical Biochemistry*, *161*(2), 559–566. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(87\)90489-1](https://doi.org/10.1016/0003-2697(87)90489-1)
- Biganzoli, I., Barni, R., Gurioli, A., Pertile, R., & Riccardi, C. (2014). Experimental investigation of Lissajous figure shapes in planar and surface dielectric barrier discharges. *Journal of Physics: Conference Series*, *550*(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/550/1/012039>
- Billen, P., Maes, B., Larrain, M., & Braet, J. (2020). Replacing SF₆ in Electrical Gas-Insulated Switchgear: Technological Alternatives and Potential Life Cycle Greenhouse Gas Savings in an EU-28 Perspective. *Energies*, *13*(7), 1807. <https://doi.org/10.3390/en13071807>
- Biondo, O., Tomei, G., Saleem, M., Sretenović, G. B., Magarotto, M., Marotta, E., & Paradisi, C. (2023). Products, reactive species and mechanisms of PFOA degradation in a self-pulsing discharge (SPD) plasma reactor. *Chemosphere*, *341*, 139972. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139972>
- Bogaerts, A., De Bie, C., Eckert, M., Georgieva, V., Martens, T., Neyts, E., & Tinck, S. (2010). Modeling of the plasma chemistry and plasma–surface interactions in reactive plasmas. *Pure and Applied Chemistry*, *82*(6), 1283–1299. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-09-20>

- Bokhari, S. H., Ahmad, I., Mahmood-Ul-Hassan, M., & Mohammad, A. (2016). Phytoremediation potential of *Lemna minor* L. for heavy metals. *International Journal of Phytoremediation*, *18*(1), 25–32. <https://doi.org/10.1080/15226514.2015.1058331>
- Bradu, C., Kutasi, K., Magureanu, M., Puač, N., & Živković, S. (2020). Reactive nitrogen species in plasma-activated water: generation, chemistry and application in agriculture. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *53*(22), 223001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab795a>
- Briels, T. M. P., Kos, J., Winands, G. J. J., van Veldhuizen, E. M., & Ebert, U. (2008). Positive and negative streamers in ambient air: measuring diameter, velocity and dissipated energy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *41*(23), 234004. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/23/234004>
- Brisset, J.-L., & Pawlat, J. (2016). Chemical Effects of Air Plasma Species on Aqueous Solutes in Direct and Delayed Exposure Modes: Discharge, Post-discharge and Plasma Activated Water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, *36*(2), 355–381. <https://doi.org/10.1007/s11090-015-9653-6>
- Bruggeman, P. J., Iza, F., & Brandenburg, R. (2017). Foundations of atmospheric pressure non-equilibrium plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, *26*(12). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa97af>
- Bruggeman, P. J., Kushner, M. J., Locke, B. R., Gardeniers, J. G. E., Graham, W. G., Graves, D. B., Hofman-Caris, R. C. H. M., Maric, D., Reid, J. P., Ceriani, E., Fernandez Rivas, D., Foster, J. E., Garrick, S. C., Gorbanev, Y., Hamaguchi, S., Iza, F., Jablonowski, H., Klimova, E., Kolb, J., ... Zvereva, G. (2016). Plasma–liquid interactions: a review and roadmap. *Plasma Sources Science and Technology*, *25*(5), 053002. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>
- Bruggeman, P. J., Sadeghi, N., Schram, D. C., & Linss, V. (2014). Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review. *Plasma Sources Science and Technology*, *23*(2), 023001. DOI 10.1088/0963-0252/23/2/023001 <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/2/023001>
- Bruggeman, P., & Brandenburg, R. (2013). Atmospheric pressure discharge filaments and microplasmas: Physics, chemistry and diagnostics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *46*(46). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/46/464001>
- Bruggeman, P., & Leys, C. (2009). Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *42*(5), 053001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/053001>
- Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., de Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., & van Leeuwen, S. P. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, *7*(4), 513–541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>
- Budavari, S., Sharp Merck, & Dohme Merck. (1996). *The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals* (Susan Budavar, Ed.; 12th ed.). Whitehouse Station, N.J.: Merck & Co., Merck Research Laboratories Division.
- Caesar, J., Tamm, A., Ruckteschler, N., Leifke, A. L., & Weber, B. (2018). Revisiting chlorophyll extraction methods in biological soil crusts – methodology for determination of chlorophyll *a* and chlorophyll *a + b* as compared to previous methods. *Biogeosciences*, *15*(5), 1415–1424. <https://doi.org/10.5194/bg-15-1415-2018>
- 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 Science and Technology*, *20*(10), 103001. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aacff4>

- Chachereau, A., & Franck, C. (2017). Characterization of HFO1234ze mixtures with N₂ and CO₂ for use as gaseous electrical insulation media. *20th International Symposium on High Voltage Engineering (ISH 2017)*, 257.
- Chang, Z., Zhao, N., Li, G., & Zhang, G. (2018). Plasma bullet with hollow structure: Formation and evolution. *Scientific Reports*, 8(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25962-z>
- Chen, S., Zeng, R., & Zhuang, C. (2013). The diameters of long positive streamers in atmospheric air under lightning impulse voltage. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(37), 375203. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/37/375203>
- Chen, X., O'Halloran, J., & Jansen, M. A. (2018). Time matters: the toxicity of zinc oxide nanoparticles to *Lemna minor* L. increases with exposure time. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(3), 99. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3759-4>
- Chiappim, W., Sampaio, A. da G., Miranda, F., Fraga, M., Petraconi, G., da Silva Sobrinho, A., Kostov, K., Koga-Ito, C., & Pessoa, R. (2021). Antimicrobial Effect of Plasma-Activated Tap Water on *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, and *Candida albicans*. *Water*, 13(11), 1480. <https://doi.org/10.3390/w13111480>
- Chow, S. J., Croll, H. C., Ojeda, N., Klamerus, J., Capelle, R., Oppenheimer, J., Jacangelo, J. G., Schwab, K. J., & Prasse, C. (2022). Comparative investigation of PFAS adsorption onto activated carbon and anion exchange resins during long-term operation of a pilot treatment plant. *Water Research*, 226, 119198. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119198>
- Cong, L., Huang, M., Zhang, J., & Yan, W. (2021). Effect of dielectric barrier discharge plasma on the degradation of malathion and chlorpyrifos on lettuce. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 101(2), 424–432. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10651>
- Cosimi, J., Merbahi, N., Marchal, F., Eichwald, O., & Yousfi, M. (2022). Active species evolution in the presence of different targets impacted by a helium plasma jet at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 55(14), 145201. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac4294>
- Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., & Fernández-González, C. (2019). Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. *Water*, 12(1), 102. <https://doi.org/10.3390/w12010102>
- Čech, J., Brablec, A., Černák, M., Puač, N., Selaković, N., & Petrović, Z. Lj. (2017). Mass spectrometry of diffuse coplanar surface barrier discharge: influence of discharge frequency and oxygen content in N₂/O₂ mixture*. *The European Physical Journal D*, 71(2), 27. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2016-70607-5>
- Darigh, F., Iranbakhsh, A., Oraghi Ardebili, Z., & Ebadi, M. (2023). Non-thermal plasma improved callogenesis performance and elicited the production of cannabinoids by modifying DNA methylome, expression of WRKY1 and ERF1B transcription factors, and expression of genes that contributed to the biosynthesis of cannabinoids. *Protoplasma*, 260(1), 159–170. <https://doi.org/10.1007/s00709-022-01769-8>
- Darny, T., Pouvesle, J. M., Puech, V., Douat, C., Dozias, S., & Robert, E. (2017). Analysis of conductive target influence in plasma jet experiments through helium metastable and electric field measurements. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(4). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa5b15>
- Ding, T., Cullen, P. J., & Yan, W. (Eds.). (2022). *Applications of Cold Plasma in Food Safety*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-16-1827-7>

- Du, Y., Meng, Y., Wu, K., Yang, X., & Wang, Y. (2019). Influence of Gas Flow on Partial Discharge Behaviors in Air and Nitrogen. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 47(1), 136–144. <https://doi.org/10.1109/TPS.2018.2879218>
- Duinslaeger, N., & Radjenovic, J. (2022). Electrochemical degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) using low-cost graphene sponge electrodes. *Water Research*, 213, 118148. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118148>
- Dünnbier, M., Schmidt-Bleker, A., Winter, J., Wolfram, M., Hippler, R., Weltmann, K.-D., & Reuter, S. (2013). Ambient air particle transport into the effluent of a cold atmospheric-pressure argon plasma jet investigated by molecular beam mass spectrometry. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(43), 435203. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/43/435203>
- Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- Egan, J. M. Jr., & Schiff, J. A. (1974). A reexamination of the action spectrum for chlorophyll synthesis in *Euglena gracilis*. *Plant Science Letters*, 3(2), 101–105.
- Eisenberg, G. (1943). Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15(5), 327–328. <https://doi.org/10.1021/i560117a011>
- Ekperusi, A. O., Sikoki, F. D., & Nwachukwu, E. O. (2019). Application of common duckweed (*Lemna minor*) in phytoremediation of chemicals in the environment: State and future perspective. *Chemosphere*, 223, 285–309. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.025>
- European Union. (1998). *Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities*, L330, 32–54. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31998L0083>
- European Union. (2000). *Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Communities*, L327, 1–73. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32000L0060>
- European Union. (2006). Directive 2006/7/EC of the European Parliament and of the Council concerning the management of bathing water quality. *Official Journal of the European Union*, L64, 37–51. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32006L0007>
- European Union. (2007). Directive 2007/60/EC of the European Parliament and of the Council on the assessment and management of flood risks. *Official Journal of the European Union*, L288, 27–34. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32007L0060>
- Evropska komisija. (2019). *Evropski zeleni plan [The European Green Deal]* (COM(2019) 640 final). Publications Office of the European Union. Preuzeto 4. oktobra 2025. sa <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52019DC0640>
- Fathali Tehrani, Mojan Haji, Mohtaram Mahmoudieh, Meisam Zargar, Mohammad Hossein Mirjalili, Mahsa Banneshin, and Mohammad Reza Naghavi. "Plasma-activated water modulates taxanes production and phenylalanineammonia-lyase activity in *Taxus baccata* cell culture." *PLoS One* 20, no. 7 (2025): e0325518.
- Foster, J. E. (2017). Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future. *Physics of Plasmas*, 24(5). <https://doi.org/10.1063/1.4977921>
- Galenika-Fitofarmacija a.d.. (2011). *Uputstvo za upotrebu ETIOL TEČNI, Insekticid u obliku koncentrata za emulziju -ES.* .

- Garrido-Cardenas, J. A., Esteban-García, B., Agüera, A., Sánchez-Pérez, J. A., & Manzano-Agugliaro, F. (2019). Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *17*(1), 170. <https://doi.org/10.3390/ijerph17010170>
- Gavahian, M., Sarangapani, C., & Misra, N. N. (2021). Cold plasma for mitigating agrochemical and pesticide residue in food and water: Similarities with ozone and ultraviolet technologies. *Food Research International*, *141*, 110138. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110138>
- Gazeli, K., Lombardi, G., Aubert, X., Duluard, C. Y., Prasanna, S., & Hassouni, K. (2021). Progresses on the Use of Two-Photon Absorption Laser Induced Fluorescence (TALIF) Diagnostics for Measuring Absolute Atomic Densities in Plasmas and Flames. *Plasma*, *4*(1), 145–171. <https://doi.org/10.3390/plasma4010009>
- Gerling, T., Brandenburg, R., Wilke, C., & Weltmann, K. Di. (2017). Power measurement for an atmospheric pressure plasma jet at different frequencies: Distribution in the core plasma and the effluent *. *EPJ Applied Physics*, *78*(1), 1–6. <https://doi.org/10.1051/epjap/2017160489>
- Gerling, T., Wild, R., Nastuta, A. V., Wilke, C., Weltmann, K. D., & Stollenwerk, L. (2015). Correlation of phase resolved current, emission and surface charge measurements in an atmospheric pressure helium jet. *EPJ Applied Physics*, *71*(2). <https://doi.org/10.1051/epjap/2015150056>
- Gole, V. L., Fishgold, A., Sierra-Alvarez, R., Deymier, P., & Keswani, M. (2018). Treatment of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) using a large-scale sonochemical reactor. *Separation and Purification Technology*, *194*, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.009>
- Gorbanev, Y., O'Connell, D., & Chechik, V. (2016). Non-Thermal Plasma in Contact with Water: The Origin of Species. *Chemistry – A European Journal*, *22*(10), 3496–3505. <https://doi.org/10.1002/chem.201503771>
- Graves, D. B., Bakken, L. B., Jensen, M. B., & Ingels, R. (2019). Plasma Activated Organic Fertilizer. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, *39*(1), 1–19. <https://doi.org/10.1007/s11090-018-9944-9>
- Gromov, M. (2022). *Plasma-assisted nitrogen fixation in the presence of water*. Ghent University, Université de Mons.
- Grosse, K., Falke, M., & Von Keudell, A. (2021). Ignition and propagation of nanosecond pulsed plasmas in distilled water - Negative vs positive polarity applied to a pin electrode. *Journal of Applied Physics*, *129*(21). <https://doi.org/10.1063/5.0045697>
- Guaitella, O., & Sobota, A. (2015). The impingement of a kHz helium atmospheric pressure plasma jet on a dielectric surface. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *48*(25). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/25/255202>
- Hayman, N. T., Rosen, G., Colvin, M. A., Conder, J., & Arblaster, J. A. (2021). Aquatic toxicity evaluations of PFOS and PFOA for five standard marine endpoints. *Chemosphere*, *273*, 129699. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129699>
- Henry, W. (1803). III. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, *93*, 29–274. <https://doi.org/10.1098/rstl.1803.0004>

- Herrmann, A., Davignon, A., Margot, J., & Hamdan, A. (2025). 3D fluid simulation of the propagation of a nanosecond discharge in air above a liquid surface: investigation of the pattern formation under various conditions and comparison with experiments. *Plasma Sources Science and Technology*, 34(1), 015004. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/adaa9c>
- Herrmann, A., Margot, J., & Hamdan, A. (2023). Discharge in air in contact with water: influence of electrical conductivity on the characteristics and the propagation dynamics of the discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 32(3), 035008. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/acc130>
- Hijosa-Valsero, M., Molina, R., Montràs, A., Müller, M., & Bayona, J. M. (2014). Decontamination of waterborne chemical pollutants by using atmospheric pressure nonthermal plasma: a review. *Environmental Technology Reviews*, 3(1), 71–91. <https://doi.org/10.1080/21622515.2014.990935>
- Hofmann, S., van Gils, K., van der Linden, S., Iseni, S., & Bruggeman, P. (2014). Time and spatial resolved optical and electrical characteristics of continuous and time modulated RF plasmas in contact with conductive and dielectric substrates. *The European Physical Journal D*, 68(3), 56. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-40430-3>
- Hołub, M. (2012). On the measurement of plasma power in atmospheric pressure DBD plasma reactors. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 39(1–4), 81–87. <https://doi.org/10.3233/JAE-2012-1446>
- Hulburt, E. O. (1931). Atmospheric Ionization by Cosmic Radiation. *Physical Review*, 37(1), 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.1>
- Iseni, S., Reuter, S., Weltmann, K.-D., & Iseni, S. (2014). NO₂ dynamics of an Ar/Air plasma jet investigated by in situ quantum cascade laser spectroscopy at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(7), 7. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/7/075203i>
- Ishikawa, K. (2016). Plasma Diagnostics. In *Cold Plasma in Food and Agriculture* (pp. 117–141). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801365-6.00005-6>
- Isowamwen, O., Li, R., Holsen, T., & Thagard, S. M. (2023). Plasma-assisted degradation of a short-chain perfluoroalkyl substance (PFAS): Perfluorobutane sulfonate (PFBS). *Journal of Hazardous Materials*, 456, 131691. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131691>
- Janda, M., Hassan, M. E., Martišovits, V., Hensel, K., Kwiatkowski, M., Terebun, P., Pawłat, J., & Machala, Z. (2021). In situ monitoring of electrosprayed water microdroplets using laser and LED light attenuation technique: Comparison with ultra-high-speed camera imaging. *Journal of Applied Physics*, 129(18). <https://doi.org/10.1063/5.0046593>
- Jakovljević, D. (2023, 20. maj). *Kultura biljnih ćelija i tkiva I*. Prvi Prvi na Skali. Preuzeto sa <https://prviprvinaskali.com/clanci/kg-vodic/botanicka-basta/kultura-biljnih-celija-i-tkiva-i.html>
- Jevremović, S., Milutinović, M., Veličković, K., Gašić, U., Škoro, N., Puač, N., & Živković, S. (2025). Cold Plasma Treatment Alters the Morphology, Oxidative Stress Response and Specialized Metabolite Content in Yellow Iris (*I. reichenbachii*) Callus. *Horticulturae*, 11(7), 781.
- Jiang, H., Shao, T., Zhang, C., Li, W., Yan, P., Che, X., & Schamiloğlu, E. (2013). Experimental study of Q-V Lissajous figures in nanosecond-pulse surface discharges. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 20(4), 1101–1111. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2013.6571423>

- Jiang, J., Luo, Y., Moldgy, A., Aranda Gonzalvo, Y., & Bruggeman, P. J. (2020). Absolute spatially and time-resolved O, O₃, and air densities in the effluent of a modulated RF-driven atmospheric pressure plasma jet obtained by molecular beam mass spectrometry. *Plasma Processes and Polymers*, 17(6). <https://doi.org/10.1002/ppap.201900163>
- Jimenez-Atienzer, M., Pedreño, M.A., Caballero, N., Cabanes, J., Garcia-Carmona, F. (2007). Characterization of polyphenol oxidase and peroxidase from peach mesocarp (*Prunus persica* L. Cv. Babygold) *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87: 1682-1690.
- Jovanović, O. (2018). *Tretman vode zagađene pesticidima plazma mlazom na atmosferskom pritisku za primenu u poljoprivredi*. [Master rad, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet].
- Judée, F., & Dufour, T. (2019). Plasma gun for medical applications: Engineering an equivalent electrical target of the human body and deciphering relevant electrical parameters. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(16). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab03b8>
- Judée, F., Simon, S., Bailly, C., & Dufour, T. (2018). Plasma-activation of tap water using DBD for agronomy applications: Identification and quantification of long lifetime chemical species and production/consumption mechanisms. *Water Research*, 133, 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.035>
- Kamiński, J., Stachelska-Wierzchowska, A., Michalczyk, D. J., Klimkiewicz-Pawlas, A., Olkowska, E., Wolska, L., & Piotrowicz-Cieślak, A. I. (2024). Changes in metabolism and content of Chlorophyll in Common Duckweed (*Lemna minor* L.) caused by Environmental Contamination with fluorides. *Molecules*, 29(10), 2336. <https://doi.org/10.3390/molecules29102336>
- Kanazawa, S., Kawano, H., Watanabe, S., Furuki, T., Akamine, S., Ichiki, R., Ohkubo, T., Kocik, M., & Mizeraczyk, J. (2011). Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(3), 034010. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/20/3/034010>
- Kanmae, T., Stenbaek-Nielsen, H. C., McHarg, M. G., & Haaland, R. K. (2012). Diameter-speed relation of sprite streamers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(27), 275203. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/27/275203>
- Kaur, M., Srikanth, S., Kumar, M., Sachdeva, S., & Puri, S. K. (2019). An integrated approach for efficient conversion of *Lemna minor* to biogas. *Energy Conversion and Management*, 180, 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.106>
- Khan, M. A., Marwat, K. B., Gul, B., Wahid, F., Khan, H., & Hashim, S. (2014). *Pistia stratiotes* L. (Araceae): Phytochemistry, use in medicines, phytoremediation, biogas and management options. *Pakistan Journal of Botany*, 46(3), 851–860.
- Khan, M. J., Jovicic, V., Zbogar-Rasic, A., Poser, A., Freichels, K., & Delgado, A. (2022). Effectiveness of Non-Thermal Plasma Induced Degradation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances from Water. *Water*, 14(9), 1408. <https://doi.org/10.3390/w14091408>
- Khan, M. S. I., Lee, N. R., Ahn, J., Kim, J. Y., Kim, J. H., Kwon, K. H., & Kim, Y. J. (2021). Degradation of different pesticides in water by microplasma: the roles of individual radicals and degradation pathways. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(7), 8296-8309.
- Kovačević, V. V., Sretenović, G. B., Slikboer, E., Guaitella, O., Sobota, A., & Kuraica, M. M. (2018). The effect of liquid target on a nonthermal plasma jet - Imaging, electric fields, visualization of gas flow and optical emission spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(6). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa288>

- Kozakova, Z., Krcma, F., Drimalkova, L., & Hlochova, L. (2017). Utilisation of the High Speed Camera for the Pin-hole Discharge Diagnostics. *PLASMA PHYSICS AND TECHNOLOGY*, 4(1), 20–23. <https://doi.org/10.14311/ppt.2017.1.20>
- Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., & NIST, A. T. (2016, January 31). *NIST Atomic Spectra Database*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Kučerová, K., Henselová, M., Slováková, L., Bačovčinová, M., & Hensel, K. (2021). Effect of Plasma Activated Water, Hydrogen Peroxide, and Nitrates on Lettuce Growth and Its Physiological Parameters. *Applied Sciences*, 11(5), 1985. <https://doi.org/10.3390/app11051985>
- Kumar, A., Škoro, N., Gernjak, W., Povrenović, D., & Puač, N. (2022). Direct and Indirect Treatment of Organic Dye (Acid Blue 25) Solutions by Using Cold Atmospheric Plasma Jet. *Frontiers in Physics*, 10. <https://doi.org/10.3389/fphy.2022.835635>
- Kunhardt, E. E. (2000). Generation of large-volume, atmospheric-pressure, nonequilibrium plasmas. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 28(1), 189–200. <https://doi.org/10.1109/27.842901>
- Labay, C., Roldán, M., Tampieri, F., Stancampiano, A., Bocanegra, P. E., Ginebra, M.-P., & Canal, C. (2020). Enhanced Generation of Reactive Species by Cold Plasma in Gelatin Solutions for Selective Cancer Cell Death. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(42), 47256–47269. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12930>
- Lafi, W. K., & Al-Qodah, Z. (2006). Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 489–497. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.027>
- Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D. J., & Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050–1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>
- Li, J., Lei, B., Wang, J., Xu, B., Ran, S., Wang, Y., Zhang, T., Tang, J., Zhao, W., & Duan, Y. (2021). Atmospheric diffuse plasma jet formation from positive-pseudo-streamer and negative pulseless glow discharges. *Communications Physics*, 4(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s42005-021-00566-8>
- Li, S., Ma, X., Jiang, Y., & Cao, X. (2014). Acetamiprid removal in wastewater by the low-temperature plasma using dielectric barrier discharge. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.04.034>
- Li, X., Fatowe, M., Cui, D., & Quinete, N. (2022). Assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in Biscayne Bay surface waters and tap waters from South Florida. *Science of The Total Environment*, 806, 150393. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150393>
- Li, Z., Li, S., Tang, Y., Li, X., Wang, J., & Li, L. (2020). Highly efficient degradation of perfluorooctanoic acid: An integrated photo-electrocatalytic ozonation and mechanism study. *Chemical Engineering Journal*, 391, 123533. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123533>
- Lim, J. S., Kim, R. H., Hong, Y. J., Lamichhane, P., Adhikari, B. C., Choi, J., & Choi, E. H. (2020). Interactions between atmospheric pressure plasma jet and deionized water surface. *Results in Physics*, 19. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103569>
- Limkoeay, S., Yuenyong, J., Bennett, C., Boonyawan, D., Sookwong, P., & Mahatheeranont, S. (2025). Reduction of Pesticide Clothianidin, Thiamethoxam, and Propoxur Residues via Plasma-Activated Water Generated by a Pin-Hole Air Plasma Jet. *Agriculture*, 15(23), 2521. <https://doi.org/10.3390/agriculture15232521>

- Lin, P., Zhang, J., Nguyen, T., Donnelly, V. M., & Economou, D. J. (2021). Numerical simulation of an atmospheric pressure plasma jet with coaxial shielding gas. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(7), 075205. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abc2f1>
- Llorca, M., Farré, M., Picó, Y., Müller, J., Knepper, T. P., & Barceló, D. (2012). Analysis of perfluoroalkyl substances in waters from Germany and Spain. *Science of The Total Environment*, 431, 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.011>
- Locke, B. R. (2012). Environmental applications of electrical discharge plasma with liquid water - A mini review. *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, 6(3), 194–203.
- Loeb, L. B. (1954). *Basic Processes of Gaseous Electronics*. University of California Press.
- López-Loveira, E., Ariganello, F., Medina, M. S., Centrón, D., Candal, R., & Curutchet, G. (2017). Degradation alternatives for a commercial fungicide in water: biological, photo-Fenton, and coupled biological photo-Fenton processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(33), 25634–25644. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7602-4>
- Lowke, J. J. (1992). Theory of electrical breakdown in air-the role of metastable oxygen molecules. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 25(2), 202–210. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/25/2/012>
- Lu, P., Boehm, D., Cullen, P., & Bourke, P. (2017). Controlled cytotoxicity of plasma treated water formulated by open-air hybrid mode discharge. *Applied Physics Letters*, 110(26), 264102. <https://doi.org/10.1063/1.4990525>
- Lu, X., Laroussi, M., & Puech, V. (2012). On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(3), 034005. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/3/034005>
- Lu, X., Reuter, S., Laroussi, M., & Liu, D. (2019). *Nonequilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jets: Fundamentals, Diagnostics, and Medical Applications* (1st ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9780429053665>
- Lukes, P., & Locke, B. R. (2005). Plasmachemical oxidation processes in a hybrid gas–liquid electrical discharge reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(22), 4074–4081. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/22/010>
- Lukes, P., Dolezalova, E., Sisrova, I., & Clupek, M. (2014). Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(1), 015019. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/1/015019>
- Lukes, P., Locke, B. R., & Brisset, J. (2012). Aqueous-Phase Chemistry of Electrical Discharge Plasma in Water and in Gas–Liquid Environments. In V. I. Parvulescu, M. Magureanu, & P. Lukes (Eds.), *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids* (pp. 243–308). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527649525.ch7>
- Machala, Z., Jedlovský, I., Chládková, L., Pongráč, B., Giertl, D., Janda, M., Šikurová, L., & Polčic, P. (2009). DC discharges in atmospheric air for bio-decontamination – spectroscopic methods for mechanism identification. *The European Physical Journal D*, 54(2), 195–204. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2009-00035-7>

- Machala, Z., Tarabova, B., Hensel, K., Spetlikova, E., Sikurova, L., & Lukes, P. (2013). Formation of ROS and RNS in Water Electro-Sprayed through Transient Spark Discharge in Air and their Bactericidal Effects. *Plasma Processes and Polymers*, 10(7), 649–659. <https://doi.org/10.1002/ppap.201200113>
- Machala, Z., Tarabová, B., Sersenová, D., Janda, M., & Hensel, K. (2019). Chemical and antibacterial effects of plasma activated water: Correlation with gaseous and aqueous reactive oxygen and nitrogen species, plasma sources and air flow conditions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(3). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aae807>
- Machala, Z., Tarabová, B., Sersenová, D., Janda, M., & Hensel, K. (2019). Chemical and antibacterial effects of plasma activated water: Correlation with gaseous and aqueous reactive oxygen and nitrogen species, plasma sources and air flow conditions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(3). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aae807>
- Maffei, M. E., Arimura, G.-I., & Mithöfer, A. (2012). Natural elicitors, effectors and modulators of plant responses. *Natural Product Reports*, 29(11), 1288. <https://doi.org/10.1039/c2np20053h>
- Magureanu, M., Bilea, F., Bradu, C., & Hong, D. (2021). A review on non-thermal plasma treatment of water contaminated with antibiotics. *Journal of Hazardous Materials*, 417(December 2020), 125481. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125481>
- Magureanu, M., Mandache, N. B., & Parvulescu, V. I. (2015). Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research*, 81, 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.037>
- Maletić, D., Puač, N., Lazović, S., Malović, G., Gans, T., Schulz-von der Gathen, V., & Petrović, Z. L. (2012). Detection of atomic oxygen and nitrogen created in a radio-frequency-driven micro-scale atmospheric pressure plasma jet using mass spectrometry. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 54(12), 124046. <https://doi.org/10.1088/0741-3335/54/12/124046>
- Maletić, D., Puač, N., Malović, G., Đorđević, A., & Petrović, Z. L. (2017). The influence of electrode configuration on light emission profiles and electrical characteristics of an atmospheric-pressure plasma jet. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(14), 145202. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5d91>
- Maletić, D., Puač, N., Selaković, N., Lazović, S., Malović, G., Dordević, A., & Petrović, Z. L. (2015). Time-resolved optical emission imaging of an atmospheric plasma jet for different electrode positions with a constant electrode gap. *Plasma Sources Science and Technology*, 24(2). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/2/025006>
- Malik, M. A. (2010). Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient? *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30(1), 21–31. <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9202-2>
- Marinova, P., Benova, E., Topalova, Y., Todorova, Y., Bogdanov, T., Zhekova, M., Yotinov, I., & Krcma, F. (2023). Effects of Surface-Wave-Sustained Argon Plasma Torch Interaction with Liquids. *Processes*, 11(12), 3313. <https://doi.org/10.3390/pr11123313>
- Marotta, E., Schiorlin, M., Ren, X., Rea, M., & Paradisi, C. (2011). Advanced Oxidation Process for Degradation of Aqueous Phenol in a Dielectric Barrier Discharge Reactor. *Plasma Processes and Polymers*, 8(9), 867–875. <https://doi.org/10.1002/ppap.201100036>
- Meek, J. M., & Craggs, C. J. D. (1978). *Electrical Breakdown of Gases*. Wiley.
- Miles, R. B., Lempert, W. R., & Forkey, J. N. (2001). Laser Rayleigh scattering. *Measurement Science and Technology*, 12(5), R33–R51. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/5/201>

- Minocha, R., Martinez, G., Lyons, B., & Long, S. (2009). Development of a standardized methodology for quantifying total chlorophyll and carotenoids from foliage of hardwood and conifer tree species. *Canadian Journal of Forest Research*, 39(4), 849–861. <https://doi.org/10.1139/X09-015>
- Mousavi, S. M., Imani, S., Dorrnian, D., Larijani, K., & Shojaee, M. (2016). Original Article. Effect of cold plasma on degradation of organophosphorus pesticides used on some agricultural products. *Journal of Plant Protection Research*, 57(1), 25–35. <https://doi.org/10.1515/jppr-2017-0004>
- Murakami, T., Niemi, K., Gans, T., O’Connell, D., & Graham, W. G. (2013). Chemical kinetics and reactive species in atmospheric pressure helium-oxygen plasmas with humid-air impurities. *Plasma Sources Science and Technology*, 22(1). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/22/1/015003>
- Murashige, T., & Skoog, F. (1962). A Revised Medium for Rapid Growth and Bio Assays with Tobacco Tissue Cultures. *Physiologia Plantarum*, 15(3), 473–497. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.1962.tb08052.x>
- Nau-Hix, C., Holsen, T. M., & Thagard, S. M. (2021). Influence of solution electrical conductivity and ionic composition on the performance of a gas-liquid pulsed spark discharge reactor for water treatment. *Journal of Applied Physics*, 130(12). <https://doi.org/10.1063/5.0054327>
- Ndiffo Yemeli, G. B., Švubová, R., Kostolani, D., Kyzek, S., & Machala, Z. (2021). The effect of water activated by nonthermal air plasma on the growth of farm plants: Case of maize and barley. *Plasma Processes and Polymers*, 18(1). <https://doi.org/10.1002/ppap.202000205>
- Ng, S. W., Slikboer, E., Dickenson, A., Walsh, J. L., Lu, P., Boehm, D., & Bourke, P. (2021). Characterization of an atmospheric pressure air plasma device under different modes of operation and their impact on the liquid chemistry. *Journal of Applied Physics*, 129(12). <https://doi.org/10.1063/5.0039171>
- Ni, J.-B., Jia, X.-F., Zhang, J.-Y., Ding, C.-J., Tian, W.-L., Peng, W.-J., Zielinska, S., Xiao, H.-W., & Fang, X.-M. (2024). Efficient degradation of imidacloprid by surface discharge cold plasma: Mechanism of interaction between ROS and molecular structure and evaluation of residual toxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 465, 133066. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133066>
- Nijdam, S., Teunissen, J., & Ebert, U. (2020). The physics of streamer discharge phenomena. *Plasma Sources Science and Technology*, 29(10). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/abaa05>
- Nikiforov, A. Y., Sarani, A., & Leys, C. (2011). The influence of water vapor content on electrical and spectral properties of an atmospheric pressure plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(1), 015014. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/20/1/015014>
- Niklas, K. J., & Kutschera, U. (2014). Amphimixis and the individual in evolving populations: does Weismann’s Doctrine apply to all, most or a few organisms? *Naturwissenschaften*, 101(5), 357–372. <https://doi.org/10.1007/s00114-014-1164-4>
- Noradoun, C. E., Mekmaysy, C. S., Hutcheson, R. M., & Cheng, I. F. (2005). Detoxification of malathion a chemical warfare agent analog using oxygen activation at room temperature and pressure. *Green Chemistry*, 7(6), 426. <https://doi.org/10.1039/b502860d>
- Norberg, S. A., Tian, W., Johnsen, E., & Kushner, M. J. (2014). Atmospheric pressure plasma jets interacting with liquid covered tissue: touching and not-touching the liquid. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(47), 475203. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/47/475203>

- Nwankire, C. E., Law, V. J., Nindrayog, A., Twomey, B., Niemi, K., Milosavljević, V., Graham, W. G., & Dowling, D. P. (2010). Electrical, thermal and optical diagnostics of an atmospheric plasma jet system. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30(5), 537–552. <https://doi.org/10.1007/s11090-010-9236-5>
- Odović, J., Aleksić, M., & Trbojević-Stanković, J. (2008). The chromatography methods: High performance liquid chromatography and thin layer chromatography. *Hemijski Pregled*, 49(4), 84–87.
- Oehmigen, K., Hähnel, M., Brandenburg, R., Wilke, Ch., Weltmann, K. -D., & von Woedtke, Th. (2010). The Role of Acidification for Antimicrobial Activity of Atmospheric Pressure Plasma in Liquids. *Plasma Processes and Polymers*, 7(3–4), 250–257. <https://doi.org/10.1002/ppap.200900077>
- Oh, J. S., Szili, E. J., Gaur, N., Hong, S. H., Furuta, H., Kurita, H., Mizuno, A., Hatta, A., & Short, R. D. (2016). How to assess the plasma delivery of RONS into tissue fluid and tissue. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(30). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/30/304005>
- Ono, R. (2016). Optical diagnostics of reactive species in atmospheric-pressure nonthermal plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(8), 083001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/8/083001>
- Onyshchenko, I., Nikiforov, A. Yu., De Geyter, N., & Morent, R. (2016). The plasma footprint of an atmospheric pressure plasma jet on a flat polymer substrate and its relation to surface treatment. *The European Physical Journal Applied Physics*, 75(2), 24712. <https://doi.org/10.1051/epjap/2016150564>
- Papadakis, A. P. (2013). Streamer propagation in non-uniform gaps at ambient atmospheric air pressures. *Journal of Plasma Physics*, 79(1), 87–96. <https://doi.org/10.1017/S0022377812000748>
- Paschen, F. (1889). Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz. *Annalen Der Physik*, 273(5), 69–96. <https://doi.org/10.1002/andp.18892730505>
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews*, 119(6), 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
- Pearse, R. W. B., & Gaydon, A. G. (1963). *The identification of molecular spectra* (Third). The Whitefriars.
- Peeters, F., & Butterworth, T. (2019). Atmospheric Pressure Plasma - from Diagnostics to Applications. In A. Nikiforov & Z. Chen (Eds.), *Atmospheric Pressure Plasma - from Diagnostics to Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75279>
- Petrović, Z. L., Sivoš, J., Savić, M., Škoro, N., Radenović, M. R., Malović, G., Gocić, S., & Marić, D. (2014). New phenomenology of gas breakdown in DC and RF fields. *Journal of Physics: Conference Series*, 514, 012043. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/514/1/012043>
- Pinchuk, M., Nikiforov, A., Snetov, V., Chen, Z., Leys, C., & Stepanova, O. (2021). Role of charge accumulation in guided streamer evolution in helium DBD plasma jets. *Scientific Reports*, 11(1), 17286. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96468-4>

- Pipa, A. V., Bindemann, T., Foest, R., Kindel, E., Röpcke, J., & Weltmann, K. D. (2008). Absolute production rate measurements of nitric oxide by an atmospheric pressure plasma jet (APPJ). *Journal of Physics D: Applied Physics*, *41*(19). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/19/194011>
- Pipa, A. V., Hoder, T., Koskulics, J., Schmidt, M., & Brandenburg, R. (2012). Experimental determination of dielectric barrier discharge capacitance. *Review of Scientific Instruments*, *83*(7). <https://doi.org/10.1063/1.4737623>
- Pongrác, B., Šimek, M., Člupek, M., Babický, V., & Lukeš, P. (2018). Spectroscopic characteristics of H α /OI atomic lines generated by nanosecond pulsed corona-like discharge in deionized water. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *51*(12). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaabb1>
- Popović, M. (2003). *Senzori tečnosti i gasova*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva.
- Puač, N., Gherardi, M., & Shiratani, M. (2018). Plasma agriculture: A rapidly emerging field. *Plasma Processes and Polymers*, *15*(2), 1–5. <https://doi.org/10.1002/ppap.201700174>
- Puač, N., Maletić, D., Lazović, S., Malović, G., Dordević, A., & Petrović, Z. L. J. (2012). Time resolved optical emission images of an atmospheric pressure plasma jet with transparent electrodes. *Applied Physics Letters*, *101*(2), 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.4735156>
- Puač, N., Živković, S., Selaković, N., Milutinović, M., Boljević, J., Malović, G., & Petrović, Z. Lj. (2014). Long and short term effects of plasma treatment on meristematic plant cells. *Applied Physics Letters*, *104*(21). <https://doi.org/10.1063/1.4880360>
- Quiroz, M. A., Bandala, E. R., & Martínez-Huitle, C. A. (2011). Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media. In M. Stoytcheva (Ed.), *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*. InTech. <https://doi.org/10.5772/13597>
- Rahnama, H., Dastneshan, S., Abolgasimi, S., & Shams, M. R. (2025). Cold plasma as an efficient tool for enhancing callus induction, plant regeneration, and genetic transformation in safflower plant (*Carthamus tinctorius*). *Plant Cell, Tissue and Organ Culture (PCTOC)*, *163*(1), 20. <https://doi.org/10.1007/s11240-025-03225-w>
- Raizer, Y. P. (1991a). *Gas Discharge Physics*. Springer.
- Rathore, V., & Nema, S. K. (2024). *A Nitrogen Alternative: Use of Plasma Activated Water as Nitrogen Source in Hydroponic Solution for Radish Growth*.
- Raether, H. (1964). *Electron Avalanches and Breakdown in Gases*. Butterworths.
- Reuter, S., Von Woedtke, T., & Weltmann, K. D. (2018). The kINPen - A review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *51*(23). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aab3ad>
- Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, *75*, 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
- Riès, D., Dilecce, G., Robert, E., Ambrico, P. F., Dozias, S., & Pouvesle, J.-M. (2014). LIF and fast imaging plasma jet characterization relevant for NTP biomedical applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *47*(27), 275401. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/27/275401>

- Robert, E., Sarron, V., Riès, D., Dozias, S., Vandamme, M., & Pouvesle, J.-M. (2012). Characterization of pulsed atmospheric-pressure plasma streams (PAPS) generated by a plasma gun. *Plasma Sources Science and Technology*, *21*(3), 034017. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/3/034017>
- Robinson, C., & Stapelmann, K. (2024). Plasma treating water for nitrate based nitrogen fertilizer - A review of recent device designs. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, *50*, 100978. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2024.100978>
- Saleem, M., Biondo, O., Sretenović, G., Tomei, G., Magarotto, M., Pavarin, D., Marotta, E., & Paradisi, C. (2020). Comparative performance assessment of plasma reactors for the treatment of PFOA; reactor design, kinetics, mineralization and energy yield. *Chemical Engineering Journal*, *382*, 123031. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123031>
- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*(8), 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>
- Sarangapani, C., Misra, N. N., Milosavljevic, V., Bourke, P., O'Regan, F., & Cullen, P. J. (2016). Pesticide degradation in water using atmospheric air cold plasma. *Journal of Water Process Engineering*, *9*, 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.003>
- Sarangapani, C., O'Toole, G., Cullen, P. J., & Bourke, P. (2017). Atmospheric cold plasma dissipation efficiency of agrochemicals on blueberries. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *44*, 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.02.012>
- Sasmaz, M., Arslan Topal, E. I., Obek, E., & Sasmaz, A. (2015). The potential of Lemna gibba L. and Lemna minor L. to remove Cu, Pb, Zn, and As in gallery water in a mining area in Keban, Turkey. *Journal of Environmental Management*, *163*, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.029>
- Schmidt, M., Hahn, V., Altrock, B., Gerling, T., Gerber, I. C., Weltmann, K. D., & von Woedtke, T. (2019). Plasma-activation of larger liquid volumes by an inductively-limited discharge for antimicrobial purposes. *Applied Sciences (Switzerland)*, *9*(10). <https://doi.org/10.3390/app9102150>
- Sharma, K. D. (2017). Antibacterial Activity of Biogenic Platinum Nanoparticles: An In vitro Study. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, *6*(2), 801–808. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.602.089>
- Sigma Aldrich. (2017). Conversion tables [Izvor: Thieme Römpp]. <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/110/045/conversion-parameters.pdf>
- Simon, S., Salgado, B., Hasan, M. I., Sivertsvik, M., Fernández, E. N., & Walsh, J. L. (2022). Influence of Potable Water Origin on the Physicochemical and Antimicrobial Properties of Plasma Activated Water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, *42*(2), 377–393. <https://doi.org/10.1007/s11090-021-10221-3>
- Singh, D. (2012). Potential of Duckweed (Lemna minor) for Removal of Lead from Wastewater by Phytoremediation. *Journal of Pharmacy Research*, *5*(3), 1578–1582. <http://jpr solutions.info>
- Singh, R. K., Brown, E., Mededovic Thagard, S., & Holsen, T. M. (2021). Treatment of PFAS-containing landfill leachate using an enhanced contact plasma reactor. *Journal of Hazardous Materials*, *408*, 124452. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124452>

- Singh, R. K., Fernando, S., Baygi, S. F., Multari, N., Thagard, S. M., & Holsen, T. M. (2019). Breakdown Products from Perfluorinated Alkyl Substances (PFAS) Degradation in a Plasma-Based Water Treatment Process. *Environmental Science & Technology*, 53(5), 2731–2738. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07031>
- Singh, R. K., Multari, N., Nau-Hix, C., Anderson, R. H., Richardson, S. D., Holsen, T. M., & Mededovic Thagard, S. (2019). Rapid Removal of Poly- and Perfluorinated Compounds from Investigation-Derived Waste (IDW) in a Pilot-Scale Plasma Reactor. *Environmental Science & Technology*, 53(19), 11375–11382. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02964>
- Slikboer, E., & Walsh, J. (2021). Impact of electrical grounding conditions on plasma–liquid interactions using Thomson scattering on a pulsed argon jet. *Scientific Reports*, 11(1), 17749. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97185-8>
- Sobota, A., Guaitella, O., & Rousseau, A. (2014). The influence of the geometry and electrical characteristics on the formation of the atmospheric pressure plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(2). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/2/025016>
- Sobota, A., Guaitella, O., Sretenović, G. B., Kovačević, V. V., Slikboer, E., Krstić, I. B., Obradović, B. M., & Kuraica, M. M. (2019). Plasma-surface interaction: dielectric and metallic targets and their influence on the electric field profile in a kHz AC-driven He plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*, 28(4), 045003. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab0c6a>
- Sońta, M., Rekiel, A., & Batorska, M. (2019). Use of duckweed (*Lemna L.*) in sustainable livestock production and aquaculture - a review. *Annals of Animal Science*, 19(2), 257–271. <https://doi.org/10.2478/aoas-2018-0048>
- Sosa, D., Alves, F. M., Prieto, M. A., Pedrosa, M. C., Heleno, S. A., Barros, L., Feliciano, M., & Caroch, M. (2024). Lemna minor: Unlocking the Value of This Duckweed for the Food and Feed Industry. *Foods*, 13(10), 1435. <https://doi.org/10.3390/foods13101435>
- Srikanth, P. S. N. S. R., Allabakshi, S. M., Gomosta, S., Maliyekkal, S. M., & Gangwar, R. K. (2024). Development of efficient nonthermal atmospheric-pressure Ar-plasma jet through simultaneous spectroscopic characterization and radical quantification. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 57(39), 395204. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad5c76>
- Stancampiano, A., Selaković, N., Gherardi, M., Puač, N., Petrović, Z. L., & Colombo, V. (2018). Characterisation of a multijet plasma device by means of mass spectrometric detection and iCCD imaging. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(48), 484004. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aae2f2>
- Syafrudin, M., Kristanti, R. A., Yuniarto, A., Hadibarata, T., Rhee, J., Al-onazi, W. A., Algarni, T. S., Almarri, A. H., & Al-Mohaimed, A. M. (2021). Pesticides in Drinking Water—A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(2), 468. <https://doi.org/10.3390/ijerph18020468>
- Škoro, N., Puač, N., Živković, S., Krstić-Milošević, D., Cvelbar, U., Malović, G., & Petrović, Z. Lj. (2018). Destruction of chemical warfare surrogates using a portable atmospheric pressure plasma jet. *The European Physical Journal D*, 72(1), 2. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80329-9>
- Šiler, B.; Živković S.; Banjanac, T.; Cvetković, J.; Nestorović Živković, J.; Ćirić, A.; Soković, M.; Mišić, D. Centauries as underestimated food additives: Antioxidant and antimicrobial potential. *Food Chem.* 2014, 147, 367–376. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.007>

- Tarabová, B., Lukeš, P., Janda, M., Hensel, K., Šikurová, L., & Machala, Z. (2018). Specificity of detection methods of nitrites and ozone in aqueous solutions activated by air plasma. *Plasma Processes and Polymers*, *15*(6). <https://doi.org/10.1002/ppap.201800030>
- Tardast, Z., Iranbakhsh, A., Ebadi, M., & Oraghi Ardebili, Z. (2023). Corona discharge plasma stimulated production of atropine in callus of *Datura innoxia* by DNA hypomethylation and gene regulation: a novel technology for plant cell and tissue culture. *Protoplasma*, *260*(6), 1515–1525. <https://doi.org/10.1007/s00709-023-01863-5>
- Tarrahi, R., Khataee, A., Movafeghi, A., & Rezanejad, F. (2018). Toxicity of ZnSe nanoparticles to *Lemna minor*: evaluation of biological responses. *Journal of environmental management*, *226*, 298-307 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.036>
- 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 in Food Science & Technology*, *77*, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.007>
- Thorne, A. P. (1988). *Spectrophysics* (1st ed.). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1193-2>
- Todorović, S.; Perić, M.; Nikolić, B.; Mandić, B.; Cvetković, S.; Bogdanović, M.; Živković, S. Chemical Characterization, Antioxidant Activity, and Cytotoxicity of Wild-Growing and In Vitro Cultivated *Rindera umbellata* (Waldst. and Kit.) Bunge. *Horticulturae* 2023, *9*, 381. <https://doi.org/10.3390/horticulturae9030381>
- Topolovec, B., Jovanovic, O., Puac, N., Skoro, N., Lumbaue, E. C., & Petrovic, M. (2024). Plasma water treatment for PFAS: Study of degradation of perfluorinated substances and their byproducts by using cold atmospheric pressure plasma jet. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *12*(3), 112979. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112979>
- Topolovec, B., Škoro, N., Puač, N., & Petrovic, M. (2022). Pathways of organic micropollutants degradation in atmospheric pressure plasma processing – A review. *Chemosphere*, *294*, 133606. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133606>
- Tornin, J., Labay, C., Tampieri, F., Ginebra, M.-P., & Canal, C. (2021). Evaluation of the effects of cold atmospheric plasma and plasma-treated liquids in cancer cell cultures. *Nature Protocols*, *16*(6), 2826–2850. <https://doi.org/10.1038/s41596-021-00521-5>
- Tsoukou, E., Bourke, P., & Boehm, D. (2020). Temperature Stability and Effectiveness of Plasma-Activated Liquids over an 18 Months Period. *Water*, *12*(11), 3021. <https://doi.org/10.3390/w12113021>
- Turner, M. (2016). Physics of Cold Plasma. In N.N. Misra, Oliver Schlüter, P.J. Cullen (Ed.), *Cold Plasma in Food and Agriculture* (pp. 17–51). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801365-6.00002-0>
- T&C Power Conversion, Inc. (2020). AG 0201HV-OS RF power source (User manual) [PDF]. https://www.tcpowerconversion.com/_files/ugd/0e7f35_8924fa33132649e09401de6426558f77.pdf?utm_source=chatgpt.com
- Van Rompaey, S., Morais, E., Stefanidis, G. D., Morent, R., Bogaerts, A., Nikiforov, A., & Gromov, M. (2025). Characterisation of CH₄ nanosecond pulsed plasma across a wide pressure range (0.5–2.0 bar). *Plasma Sources Science and Technology*, *34*(7), 075009. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/adeebc>

- Vasilev, M., Stephens, R., Muller, M., & Mededovic Thagard, S. (2024). Plasma Bubble Column Reactor: A High Throughput Reactor Design for Water Treatment. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. <https://doi.org/10.1007/s11090-024-10470-y>
- Vyas, M., Bhandari, K., & Sharma, J. G. (2025). Harnessing green synthesis for bioethanol production: insights from duckweed (*Lemna minor*). *Biofuels*, 1-18. <https://doi.org/10.1080/17597269.2025.2545034>
- Viegas, P., Slikboer, E., Bonaventura, Z., Guaitella, O., Sobota, A., & Bourdon, A. (2022). Physics of plasma jets and interaction with surfaces: review on modelling and experiments. *Plasma Sources Science and Technology*, 31(5), 053001. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac61a9>
- Voráč, J., Synek, P., Potočňáková, L., Hnilica, J., & Kudrle, V. (2017). Batch processing of overlapping molecular spectra as a tool for spatio-temporal diagnostics of power modulated microwave plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(2), 025010. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa51f0>
- Vuleta, A. J. (2013). *Evoluciona ekofiziologija stresa: uloga enzimskih i neenzimskih antioksidanata u prirodnim populacijama Iris pumila L. (Iridaceae)* [Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Biološki fakultet]. <https://nardus.mppn.gov.rs/handle/123456789/2093>
- Walsh, J. L., Iza, F., Janson, N. B., Law, V. J., & Kong, M. G. (2010). Three distinct modes in a cold atmospheric pressure plasma jet. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(7). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/7/075201>
- Wandell, R. J., Wang, H., Bulusu, R. K. M., Gallan, R. O., & Locke, B. R. (2019). Formation of Nitrogen Oxides by Nanosecond Pulsed Plasma Discharges in Gas–Liquid Reactors. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 39(3), 643–666. <https://doi.org/10.1007/s11090-019-09981-w>
- Wang, C., & Srivastava, N. (2010). OH number densities and plasma jet behavior in atmospheric microwave plasma jets operating with different plasma gases (Ar, Ar/N₂, and Ar/O₂). *The European Physical Journal D*, 60(3), 465-477.
- Wang, H., Wandell, R. J., Tachibana, K., Voráč, J., & Locke, B. R. (2019). The influence of liquid conductivity on electrical breakdown and hydrogen peroxide production in a nanosecond pulsed plasma discharge generated in a water-film plasma reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(7), 075201. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaf132>
- Wang, R., Yang, Y., Chen, S., Jiang, H., & Martin, P. (2021). Power calculation of pulse power-driven DBD plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 49(7), 2210-2216. <https://doi.org/10.1109/tps.2021.3084601>
- Wang, Z., Cousins, I. T., Scheringer, M., & Hungerbühler, K. (2013). Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSA) and their potential precursors. *Environment International*, 60, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.08.021>
- Wartel, M., Faubert, F., Dirlau, I. D., Rudz, S., Pellerin, N., Astanei, D., Burlica, R., Hnatiuc, B., & Pellerin, S. (2021). Analysis of plasma activated water by gliding arc at atmospheric pressure: Effect of the chemical composition of water on the activation. *Journal of Applied Physics*, 129(23). <https://doi.org/10.1063/5.0040035>
- Wellburn, A. R. (1994). The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution. *Journal of plant physiology*, 144(3), 307-313. [https://doi.org/10.1016/S0176-1617\(11\)81192-2](https://doi.org/10.1016/S0176-1617(11)81192-2)

- Weltmann, K. D., Kinde, E., Von Woedtke, T., Hähnel, M., Stieber, M., & Brandenburg, R. (2010). Atmospheric-pressure plasma sources: Prospective tools for plasma medicine. *Pure and Applied Chemistry*, 82(6), 1223–1237. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-10-35>
- Winter, J., Brandenburg, R., & Weltmann, K. D. (2015). Atmospheric pressure plasma jets: An overview of devices and new directions. *Plasma Sources Science and Technology*, 24(6). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/6/064001>
- Xiao, F. (2017). Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature. *Water Research*, 124, 482–495. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.024>
- Xiao, P., & Staack, D. (2014). Microbubble generation by microplasma in water. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(35), 355203. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/35/355203>
- Xiong, Q. (2019). Advanced Optical Diagnostics of Atmospheric Pressure Plasma. In *Atmospheric Pressure Plasma - from Diagnostics to Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.85419>
- Xiong, Q., Lu, X. P., Ostrikov, K., Xian, Y., Zou, C., Xiong, Z., & Pan, Y. (2010). Pulsed dc- and sine-wave-excited cold atmospheric plasma plumes: A comparative analysis. *Physics of Plasmas*, 17(4). <https://doi.org/10.1063/1.3381132>
- Xu, Y., Bai, Y., Dai, C., Lv, H., Zhou, X., & Xu, Q. (2022). Effects of non-thermal atmospheric plasma on protein. *Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition*, 71(3), 22–17. <https://doi.org/10.3164/jcbtn.22-17>
- Xue, Y., Wang, J. Q., Huang, J., Li, F. Y., & Wang, M. (2018). The response of duckweed (*Lemna minor* L.) roots to Cd and its chemical forms. *Journal of Chemistry*, 2018(1), 7274020. <https://doi.org/10.1155/2018/7274020>
- Yue, Y., Pei, X., & Lu, X. (2016). OH density optimization in atmospheric-pressure plasma jet by using multiple ring electrodes. *Journal of Applied Physics*, 119(3). <https://doi.org/10.1063/1.4940206>
- Yue, Y., Pei, X., Gidon, D., Wu, F., Wu, S., & Lu, X. (2018). Investigation of plasma dynamics and spatially varying O and OH concentrations in atmospheric pressure plasma jets impinging on glass, water and metal substrates. *Plasma Sources Science and Technology*, 27(6), 064001. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aac618>
- Zaplotnik, R., Biščan, M., Kregar, Z., Cvelbar, U., Mozetič, M., & Milošević, S. (2015). Influence of a sample surface on single electrode atmospheric plasma jet parameters. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 103–104, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.12.004>
- Zaplotnik, R., Primc, G., & Vesel, A. (2021). Optical emission spectroscopy as a diagnostic tool for characterization of atmospheric plasma jets. *Applied Sciences*, 11(5), 2275. <https://doi.org/10.3390/app11052275>
- Zhang, S., Rousseau, A., & Dufour, T. (2017). Promoting lentil germination and stem growth by plasma activated tap water, demineralized water and liquid fertilizer. *RSC Advances*, 7(50), 31244–31251. <https://doi.org/10.1039/C7RA04663D>
- Zhang, Q., Zhang, L., Yang, D., Schulze, J., Wang, Y., & Bogaerts, A. (2021). Positive and negative streamer propagation in volume dielectric barrier discharges with planar and porous electrodes. *Plasma Processes and Polymers*, 18(4). <https://doi.org/10.1002/ppap.202000234>

- Zhao, P., Xia, X., Dong, J., Xia, N., Jiang, X., Li, Y., & Zhu, Y. (2016). Short- and long-chain perfluoroalkyl substances in the water, suspended particulate matter, and surface sediment of a turbid river. *Science of The Total Environment*, 568, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.221>
- Zhou, J., Wu, Z., Yu, D., & Yang, L. (2020). Toxicity of the herbicide flurochloridone to the aquatic plants *Ceratophyllum demersum* and *Lemna minor*. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(4), 3923–3932. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06477-0>
- Zhu, X.-M., Chen, W.-C., & Pu, Y.-K. (2008). Gas temperature, electron density and electron temperature measurement in a microwave excited microplasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(10), 105212. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/10/105212>
- Zhu, W.-C., Wang, B.-R., Xi, H.-L., & Pu, Y.-K. (2010). Decontamination of VX Surrogate Malathion by Atmospheric Pressure Radio-frequency Plasma Jet. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30(3), 381–389. <https://doi.org/10.1007/s11090-010-9221-z>

Fotografije:

- Wooldridge, G. (n.d.). [Green trees near lake during daytime] [Fotografija]. Unsplash. <https://unsplash.com/photos/e3ANdLQmOLO>
- Zilles, M. (n.d.). [White, blue, and orange medication pill] [Fotografija]. Unsplash. <https://unsplash.com/photos/KltoLK6Mk-g>
- Kanesaki, K. (n.d.). [Smoke billows from a factory near water] [Fotografija]. Unsplash. <https://unsplash.com/photos/nLXCL8WNDS4>
- Wicaksono, I. (n.d.). [Person in red shirt holding red box on grass field] [Fotografija]. Unsplash. <https://unsplash.com/photos/eW5mFV6Hmps>

PRILOZI

PRILOG 1

OPIS METODA KORIŠĆENIH ZA ANALIZU KALUSA ŠARGAREPE

Izolacija ukupnih proteina

Uzorci biljnog tkiva (0,02 – 0,15 g) su homogenizovani do finog praha u tečnom azotu, nakon čega im je dodat ledeni ekstrakcioni pufer u odnosu 3:1 (v/w). Za ekstrakciju ukupnih solubilnih proteina korišćen je 100 mM fosfatni pufer (pH 6,5) koji je sadržao 2 mM EDTA (pH 8), 5 mM askorbat, 2 % (w/v) nerastvorni polivinilpolipirolidon (PVPP) i 1 mM fenilmetilsulfonil fluorid (PMSF). Nakon ekstrakcije uzorci su centrifugirani 30 minuta na 12000 g, na temperaturi od 4°C. Dobijeni supernatant je čuvan na -80°C i korišćen za determinaciju ukupnih proteina i ispitivanje aktivnosti enzima. Koncentracija ukupnih proteina je određena pomoću *Qubit* fluorimetra (*Qubit 3.0 Fluorimeter, Life Technologies Corporation, NY, USA*) korišćenjem *Qubit* kompleta za analizu proteina (*Fisher Scientific*).

Spektrofotometrijska analiza aktivnosti enzima

Ukupna aktivnost CAT određena je praćenjem kinetike razgradnje H₂O₂ na 240 nm, po modifikovanoj metodi koju je opisao Aebi (1984). Reakciona smeša se sastojala od 340 µl reagensa 1 (0,2 % H₂O₂ u 50 mM fosfatnom puferu, pH 7,0), 650 µl reagensa 2 (50 mM fosfatni pufer, pH 7,0) i 10 µl testiranog uzorka. Aktivnost CAT se izračunava prema jednačini:

$$A_{\text{CAT}} = [(\Delta A - \Delta A_0) * V_k * 1000] / [0,0436 * V_e]$$

ΔA - promena apsorbance (min⁻¹cm⁻¹)

ΔA_0 - promena apsorbance blank rastvora (min⁻¹cm⁻¹)

V_k - zapremina reakcione smeše u kivetu (ml)

V_e - zapremina uzorka u kivetu (ml)

0,0436 - ekstinkcioni koeficijent H₂O₂ na 240 nm (mM⁻¹cm⁻¹).

Aktivnost enzima je izražena u odnosu na koncentraciju ukupnih proteina (U mg⁻¹)

Aktivnost POX detektovana je po modifikovanoj metodi koju su opisali Jiménez-Atiánzar i saradnici (2007). Reakciona smeša je sadržala 20 µl uzorka, 12,5 µl 0,5 mM rastvora H₂O₂ i 10 µl 10 mM pirogalola u 958 µl 50 mM fosfatnog pufera (pH 6,5). Oksidacijom pirogalola nastaje smeđe obojeni purpurogalin sa maksimumom apsorpcije na 430 nm. Aktivnost enzima se računa prema jednačini:

$$A_{\text{POX}} = [(\Delta A - \Delta A_0) * V_k * 1000] / [2,47 * V_e]$$

ΔA - promena apsorbance (min⁻¹cm⁻¹)

ΔA_0 - promena apsorbance blank rastvora (min⁻¹cm⁻¹)

V_k - zapremina reakcione smeše u kivetu (ml)

V_e - zapremina uzorka u kivetu (ml)

2,47 - ekstinkcioni koeficijent pirogalola na 430 nm (mM⁻¹cm⁻¹).

Aktivnost enzima je izražena u odnosu na koncentraciju ukupnih proteina (U mg⁻¹)

Ukupna aktivnost superoksid dismutaza (SOD) je određena prema modifikovanoj metodi (Beyer & Fridovich, 1987). Reakciona smeša se sastojala od 0–25 μ l proteinskog ekstrakta, 0.1 mM EDTA, 3 mM L-metionina, 5 mM NBT, 2 mM riboflavina i 100 mM fosfatnog pufera (pH 7,8). Nakon osvetljavanja reakcione smeše praćena je promena apsorbance na 540 nm (ELISA Microplate reader, LKB Vertriebs GmbH, Austria). Aktivnost ukupnih SOD je izražena kao U mg^{-1} u odnosu na koncentraciju ukupnih proteina, pri čemu jedna SOD jedinica (U) odgovara količini enzima koja je neophodna za inhibiciju 50% NBT.

Sadržaj fenola i flavonoida

Sadržaj ukupnih fenola (TPC) i flavonoida (TFC) u biljnom ekstraktu određivan je prema protokolu koji su dali Todorović et al. (2023). Za merenje TPC metanolni ekstrakti biljaka su pomešani sa 5% NaCO_3 i inkubirani 5 min, a zatim oksidovani pomoću 50% Folin—Ciocalteu reagensa (Fermentas International Inc., Burlington, ON, Canada) tokom narednih 30 min na sobnoj temperaturi, u mraku. Apsorbanca dobijene smeše merena je na 724 nm pomoću HP Agilent 8453 spektrofotometra (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA). Za kvantifikaciju je korišćena standardna kriva dobijena na osnovu poznatih koncentracija galne kiseline. Rezultati su izraženi kao miligram ekvivalenta galne kiseline po gramu suve mase ekstrakta (mg GAE g^{-1} DW).

Za određivanje TFC korišćena je kolorimetrijska metoda bazirana na formiranju kompleksa aluminijum hlorida kao što su opisali Šiler et al. (2015). Ekstrakti biljaka su pomešani sa 5% KNO_2 i inkubirani na sobnoj temperaturi. Nakon dodavanja 10% AlCl_3 formira se žuto obojeni kompleks koji u baznoj sredini, nakon dodavanja 1 M NaOH, menja boju u crveno. Apsorbanca formirane kompleksne smeše merena je na 510 nm, a rezultati su dobijeni preračunavanjem na osnovu standardne krive za rutin. TFC je izražen kao miligram ekvivalenta rutina po gramu suve mase ekstrakta (mg RE g^{-1} DW).

PRILOG 2

DETEKTOVANJE I PRAĆENJE PRODUKATA RASPADA MALATIONA METODOM TEČNE HROMATOGRAFIJE I MASENE SPEKTROMETRIJE

Analiza uzoraka tretirane zagađene vode (sa pesticidom malationom) urađena je metodom tečne hromatografije uz korišćenje masene spektroskopije kao detekcionog sistema. U te svrhe korišćen je *Dionex UltiMate® 3000 LC* sistem (*Thermo Fisher Scientific, Valtham, SAD*) opremljen sa linearnim jonskim trapom *LTQ XL* (*Thermo Fisher Scientific*). Hromatografsko razdvajanje malationa i njegovih produkata raspada je postignuto u inverznoj fazi *Zorbax Eclipse®XDB-C18* kolone, $5\text{ mm} \times 4,6\text{ mm i.d.}$ i $3,5\text{ }\mu\text{m}$ veličina čestice (*Agilent Technologies, Santa Klara, SAD*). Ispred separacione kolone, postavljena je pretkolona ($12,5\text{ mm} \times 4,6\text{ mm i.d.}$ and $5\text{ }\mu\text{m}$ particle size, *Agilent Technologies*). Uzorci su bili isfiltrirani kroz $0,45\text{ }\mu\text{m}$ celulozne filtere (*LLG Labware, Mekenhajn, Nemačka*) pre analize. Mobilna faza se sastojala od vode (A), metanola (B) i 10% sirćetne kiseline (C). Gradijent se menja na sledeći način: 0 – 5 min: A 28%, B 70%, C 2% (pri protoku gasa od $0,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$); 5 – 15 min: B 100% (pri protoku gasa od $1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Početni uslovi su ponovo uspostavljeni i zadržani 10 min. Alikvot od $10\text{ }\mu\text{L}$ uzorka je ubrizgan u LC sistem. Stabilni maseni spektri su dobijeni korišćenjem elektrosprej jonizacije (ESI) u pozitivnom režimu. Optimalni ESI parametri bili su napon izvora od 5 kV i temperatura kapilara od $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Korišćena aparatura prikazana je na slici **D.1**.

U razvoju MS metode, ukupni maseni spektri uzoraka su snimljeni u opsegu m/z 50–1000. Dobijeni joni su podvrgnuti daljoj MS/MS analizi u cilju odabira najosetljivijih prelaza koji se koriste za određivanje malationa i njegovih proizvoda razgradnje u režimu praćenja odabranih reakcija (SRM).

Metanol korišćen za eksperimente je imao HPLC kvalitet (*VWR Chemicals, Fontenai-sous-Bois, Francuska*), dok je sirćetna kiselina (LC-MS grade) isporučena od *Fisher Scientific-a (Valtham, SAD)*. Dejonizovana voda je dobijena propuštanjem destilovane vode kroz sistem ultra čiste vode *GenPure (TKA, Niderelbert, Nemačka)*.



Slika D.1: LC-ESI-MS/M

Biografija

Olivera Jovanović je rođena 12.08.1994. godine u Beogradu gde je završila osnovnu i srednju školu. Osnovne akademske studije na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu – smer Primenjena i kompjuterska fizika upisala je školske 2013. godine i završila 2017. godine sa prosečnom ocenom 9,18. Master akademske studije na istom smeru završila je 2018. godine sa prosečnom ocenom 10,00 i odbranila je rad „Tretman vode zagađene pesticidima plazma mlazom na atmosferskom pritisku za primenu u poljoprivredi“ pod mentorstvom dr Nikole Škora. Bila je stipendista Ministarstva obrazovanja, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u periodu od 2014.-2018. godine.

Od 2018. godine je student doktorskih studija na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu – smer Fizika jonizovanog gasa i plazme. Od 2018. godine je zaposlena u Institutu za fiziku u Beogradu u Laboratoriji za neravnotežne procese i primenu plazme, Centra za neravnotežne procese, prvo kao istraživač pripravnik (2018.), a zatim kao istraživač saradnik (2022.).

Učestvovala je na projektima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije - III41011 (2018. – 2020.), Fonda za nauku Republike Srbije - APPerTAin- BIOM – 7739780 (2022.-2025.) i Dokaz koncepta PoWeRCAP-EGARDEN 14916 (od 2024. – 2025.). Bila je učesnica projekta bilateralne saradnje sa Slovačkom u periodu od 2024. – 2025. i član radnih grupa u okviru evropskih COST akcija CA19110 i CA20114 u periodu od 2020. – 2025. U okviru kratkoročnih naučnih razmena, boravila je u junu 2022. godine u Gentu, u Belgiji, u Istraživačkoj grupi za primenu plazme Univerziteta u Gentu i u maju 2023. godine u Brnu, u Češkoj Republici, u Institutu za fizičku i primenjenu hemiju Tehničkog univerziteta u Brnu.

Do sada je objavila 5 radova u međunarodnim časopisima čiji je impakt faktor veći od 1 (po jedan u kategorijama M21a+, M21a i M21 i dva u kategoriji M22). Rezultate svog istraživanja predstavila je na nekoliko međunarodnih konferencija i koautor je na 53 rada u zbornicima međunarodnih konferencija.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Оливера Јовановић _____

Број индекса _____ 8015/2018 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Плазма млаз са шиљастом електродом – карактеризација и примене у третманима течних

узорака

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

Потпис аутора

У Београду, _____

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског
рада**

Име и презиме аутора _____ Оливера Јовановић _____
Број индекса _____ 8015/2018 _____
Студијски програм _____ Физика јонизованог гаса и плазме _____
Наслов рада _____ Плазма млаз са шиљастом електродом – карактеризација и примене _____
_____ у третманима течних узорака _____
Ментор _____ др Никола Шкоро _____

Изјављујем да је штампана верзија моје докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Плазма млаз са шиљастом електродом – карактеризација и примене у третманима течних узорака

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

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