

Universitatea “Babeş-Bolyai” Cluj-Napoca

Facultatea de Fizică

**PLASMA NON-TERMICĂ LA PRESIUNE
ATMOSFERICĂ ÎN CONTACT CU
MEDII LICHIDE PENTRU
APLICAȚII PRACTICE**

Rezumatul tezei de doctorat

Iulia-Elena Vlad

Îndrumător științific

Prof. Dr. Sorin Dan Anghel

2017

CUPRINS

1.	Introducere	4
1.1.	Motivație și obiective	4
1.2.	Structura tezei.....	4
2.	Aspecte teoretice	6
2.1.	Plasma la presiune atmosferică	6
2.1.1.	Aspecte fundamentale	6
2.1.2.	Plasma non-termică	6
2.1.3.	Dispozitive experimentale pentru generarea plasmei non-termice	6
2.2.	Plasma în contact cu medii lichide	6
2.2.1.	Dispozitive experimentale pentru generarea plasmei în contact cu medii lichide	6
2.2.2.	Procese elementare la interfața plasmă-lichid	7
2.2.3.	Apa activată cu plasmă.....	7
2.3.	Aplicații ale plasmelor în contact cu medii lichide	7
2.3.1.	Aplicații în protecția mediului.....	7
2.3.2.	Aplicații biomedicale	8
2.3.3.	Sinteza și procesarea materialelor	8
3.	Detalii experimentale	9
3.1.	Sistemele de generare a plasmei.....	9
3.1.1.	μ -jetul în gaz nobil	9
3.1.2.	μ -arcul în aer	9
3.1.3.	Plasma în argon în lichid.....	9
3.1.4.	Micro-jetul în curent continuu.....	9
3.2.	Caracterizarea plasmei	10
3.3.	Caracterizarea materialelor	10
3.3.1.	Spectroscopia UV-vis.....	10
3.3.2.	Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR).....	10
3.3.3.	Spectroscopia XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)	10
3.3.4.	Microscopia de transmisie electronică (TEM)	10
3.3.5.	Determinarea proprietăților fizico-chimice ale lichidelor	10
3.4.	Alte metode analitice.....	10
3.4.1.	Determinarea peroxidului de hidrogen	10
3.4.2.	Estimarea nitratului	10
3.5.	Materiale.....	10
3.6.	Proceduri experimentale.....	11
3.6.1.	Activarea apei.....	11
3.6.2.	Degradarea coloranților	11
3.6.3.	Modificarea proteinelor	11
3.6.4.	Decontaminarea bacteriilor	11
3.6.5.	Sinteza de nanoparticule	11
4.	Rezultate și discuții – plasma în contact cu apa.....	12
4.1.	Diagnosticarea plasmei	12

4.1.1.	μ -jetul în gaz nobil	12
4.1.2.	μ -arcul în aer	12
4.1.3.	Plasma în lichid	12
4.1.4.	Discuții	12
4.1.5.	Concluzii	12
4.2.	Activarea apei.....	12
4.2.1.	Dependența de timpul de tratament.....	12
4.2.2.	Dependența de volum.....	13
4.2.3.	Evoluția în timp.....	13
4.2.4.	Activarea apei prin tratarea cu plasma în lichid.....	13
4.2.5.	Discuții	13
4.2.6.	Concluzii	14
5.	Rezultate și discuții – aplicații ale plasmelor în contact cu lichide	15
5.1.	Degradarea coloranților.....	15
5.1.1.	Degradarea cu apă activată cu plasmă.....	15
5.1.2.	Degradarea prin expunerea directă la plasmă	16
5.1.3.	Discuții	16
5.1.4.	Concluzii	17
5.2.	Modificarea proteinelor.....	17
5.2.1.	Colagen.....	17
5.2.2.	Albumina.....	17
5.2.3.	Discuții	18
5.2.4.	Concluzii	19
5.3.	Decontaminarea bacteriilor	19
5.3.1.	Dependența de raportul volumic	19
5.3.2.	Dependența de timpul de tratament.....	19
5.3.3.	Influența tipului descărcării.....	19
5.3.4.	Potențialul de stocare	20
5.3.5.	Discuții	20
5.3.6.	Concluzii	21
5.4.	Sinteza de nanoparticule de aur.....	21
5.4.1.	Nanoparticule goale.....	21
5.4.2.	Nanoparticule învelite în colagen.....	22
5.4.3.	Discuții	23
5.4.4.	Concluzii	23
6.	Concluzii finale și perspective	24
	Referințe.....	25
	Appendix 1 – Lista simbolurilor și abrevierilor	
	Appendix 2 – Tabelul resurselor software	
	Appendix 3 – Lista figurilor	
	Appendix 4 – Lista tabelurilor	
	Appendix 5 – Diseminarea rezultatelor.....	26

1. INTRODUCERE

1.1. Motivație și obiective

Plasma reprezintă o materie fascinantă, care deține proprietăți speciale. Componentele sale foarte energetice o recomandă pentru aplicații în domenii diverse. Plasma în contact cu lichide reprezintă un domeniu de cercetare recent care necesită cercetări atât pentru a descrie procesele fundamentale, cât și pentru îmbogățirea domeniului aplicațiilor. La interfața dintre plasmă și lichid sunt generate o multitudine de specii active. Apa, speciile reactive de oxigen și azot pot reacționa și forma o serie de alte molecule și pot difuza în soluția tratată producând modificarea acesteia.

Teza de față urmărește lărgirea domeniului de cunoaștere cu privire la interacțiunea plasmelor cu lichide pe bază de apă și mărirea gradului de aplicare ale acestora. În consecință, principalele obiective ale tezei sunt:

- Identificarea principalelor specii formate în faza lichidă și în cea gazoasă în timpul expunerii apei la plasmă.
- Caracterizarea apei activate cu plasmă.
- Degradarea coloranților organici prin tratament cu plasmă și prin expunere la apă activată cu plasmă.
- Evaluarea efectului apei activate cu plasmă și a descărcării directe asupra unor molecule de origine biologică.
- Decontaminarea bacteriilor prin expunerea microorganismelor la apă activată cu plasmă.
- Sinteza de nanoparticule la interacțiunea plasmă-lichid.

1.2. Structura tezei

Această teză prezintă rezultatele experimentale obținute ca efect al interacțiunii plasmă-lichid. Incluzând această secțiune introductivă, lucrarea e structurată în șase capitole care descriu baza teoretică, condițiile experimentale și rezultatele experimentale împreună cu discuțiile și concluziile corespunzătoare. Primele trei capitole introduc aspectele teoretice referitoare la domeniul de cercetare și detaliile experimentale, iar ultimele capitole detaliază rezultatele experimentale, discuțiile și concluziile.

Capitolul 2 prezintă o scurtă introducere a plasmelor, incluzând procesele principale care au loc în plasmă, o descriere a plasmelor non-termice și a principalelor metode de generare a acestora. În plus, acest capitol prezintă interacțiunile specifice care au loc la interfața plasmă-lichid și metodele de generare a plasmelor în contact cu lichide. În încheiere, capitolul descrie principalele aplicații ale plasmelor în contact cu lichide, inclusiv aplicațiile de mediu, aplicații în domeniul materialelor sau cel biomedical.

Capitolul 3 este dedicat condițiilor experimentale. Acesta descrie sursele de plasmă, metodele de investigare a fazelor gazoase și lichide, dar și materialele și procedurile de lucru.

Capitolul 4 include rezultatele referitoare la diagnosticarea fazei lichide și a celei gazoase. Principalele specii formate în cele două faze sunt identificate, iar efectele tratamentului cu plasmă asupra apei distilate sunt evaluate.

Capitolul 5 este destinat aplicațiilor plasmei în contact cu lichide. Mai întâi este evaluat efectul apei activate cu plasmă și a tratamentului direct asupra a 5 coloranți organici. În continuare este verificată influența plasmei asupra a două proteine prezente în corpul uman. De asemenea, efectul apei activate cu plasmă asupra bacteriilor este testat. În final, tratamentul cu plasmă este utilizat pentru sinteza de nanoparticule de aur.

Capitolul 6 este rezervat concluziilor finale și perspectivelor de viitor ce corespund acestei lucrări.

Ultima parte conține o serie de anexe care includ o listă a abrevierilor, o listă a resurselor software, lista figurilor și tabelelor, precum și o listă a rezultatelor științifice ale autoarei.

Cuvinte cheie: plasma non-termică, specii reactive, apă activată cu plasmă, degradarea coloranților, inhibarea bacteriilor, sinteza nanoparticulelor.

2. ASPECTE TEORETICE

2.1. Plasma la presiune atmosferică

2.1.1. Aspecte fundamentale

Plasma este considerată cea de-a patra stare energetică a materiei. Din punct de vedere macroscopic, aceasta este neutră, însă în compoziția ei intră particule neutre, ioni, electroni și fotoni. Mai mult, aceasta este caracterizată și prin permanenta prezență a câmpurilor electrice și magnetice. Energia transferată de către sursa externă plasmei este distribuită neuniform între procesele ce au loc în plasmă. Părți ale acesteia sunt utilizate în mișcările de translație, rotație, pentru ionizare sau disocieri. Știind că temperatura este o măsură a energiei, în plasmă pot fi definite mai multe tipuri de temperaturi, iar în funcție de relația dintre ele plasmăle pot fi clasificate în trei categorii: plasmă în echilibru termodinamic complet, plasmă în echilibru termodinamic local și plasmă de ne-echilibru.

2.1.2. Plasma non-termică

Plasma de ne-echilibru mai este numită și plasmă non-termică sau plasmă rece, este caracterizată de o relație de inegalitate între temperaturile sale și are proprietăți specifice.

Presiunea gazului în care are loc descărcarea este foarte importantă, deoarece influențează tensiunea de generare a descărcării. La presiune atmosferică, frecvența ciocnirilor dintre particule este mai mare decât la presiune scăzută, redistribuind energia acestor particule.

2.1.3. Dispozitive experimentale pentru generarea plasmei non-termice

O multitudine de sisteme au fost dezvoltate pentru generarea plasmelor non-termice. Dintre acestea, cele mai folosite pentru aplicații în contact cu lichide sunt descărcările corona, descărcările cu barieră dielectrică, jeturile la presiune atmosferică și microplasmăle.

2.2. Plasma în contact cu medii lichide

2.2.1. Dispozitive experimentale pentru generarea plasmei în contact cu medii lichide

Mai multe tipuri de aparate sunt folosite pentru a genera plasmă în contact cu medii lichide. Cele mai utilizate sunt reprezentate în Figura 2.1.

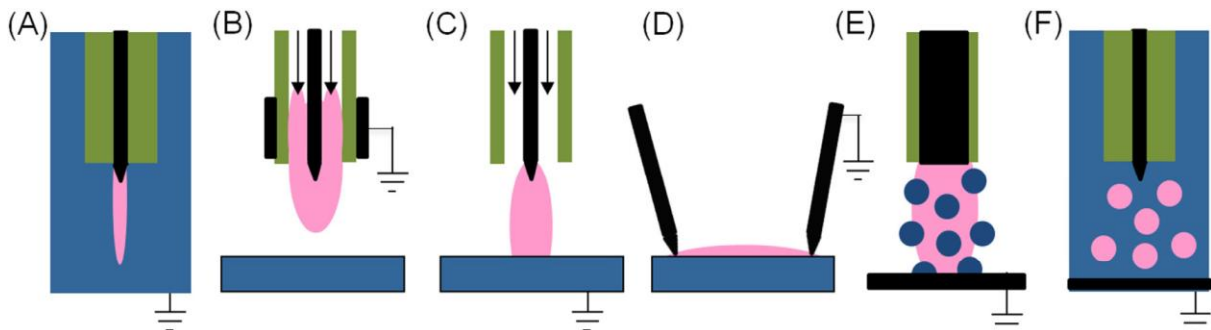


Figura 2.1. Reprezentare schematică a abordărilor folosite pentru generarea plasmei în contact cu lichide [1].

Se folosesc trei abordări principale: (a) generarea descărcării în lichid, (b) generarea descărcării într-o fază gazoasă la suprafața unui lichid și (c) generarea descărcării în sisteme de tip

multi-fază. Mai mulți parametri sunt variați, între care putând fi incluși: timpul de generare, tipul de gaz, temperatura plasmă și lichidul tratat.

2.2.2. Procesele elementare la interfața plasmă-lichid

Procesele ce au loc la interacțiunea dintre plasmă și lichide sunt foarte complexe și sunt reprezentate în Figura 2.2. Multe specii trec din faza lichidă în cea gazoasă și invers, contribuind la efectele plasmă asupra materialelor cu care iau contact.

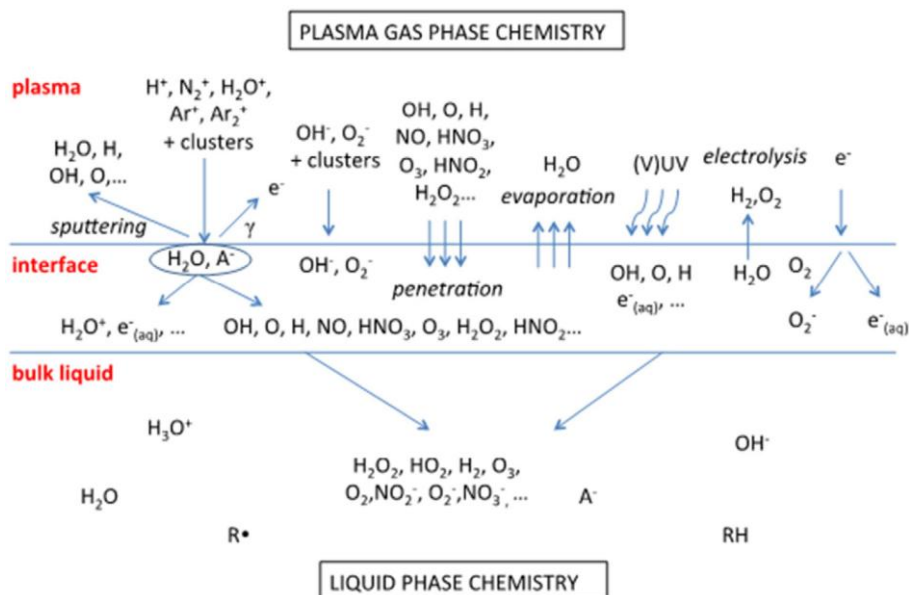


Figura 2.2. Reprezentare schematică a proceselor ce au loc la interacțiunea plasmă-lichid [1].

2.2.3. Apa activată cu plasmă

Lichidele supuse tratamentului cu plasmă sunt denumite lichide activate cu plasmă. Un caz particular în constituie cel în care lichidul este apa, în care se folosește denumirea de apă activată cu plasmă (PAW). Toate soluțiile de PAW au proprietăți specifice și sunt considerate un „cocktail” sau o „supă” de specii active deoarece conțin mai multe tipuri de compuși chimici. În PAW se formează specii cu timp de viață limitat, precum radicalul superoxid, radicalul hidroxil, nitritul sau peroxinitritul, dar și specii cu timp de viață mai lung precum ionul hidrogen, apa oxigenată și nitratul. Toate aceste specii depind de parametrii folosiți pentru generarea descărcărilor.

2.3. Aplicații ale plasmelor în contact cu medii lichide

În ultimii 20 de ani, au fost identificate multiple aplicații ale plasmelor în contact cu lichidele. Pot fi incluse remedierea mediului [2], chimia analitică [3], [4], dezinfectarea [5], sterilizarea [6], tratamentul medical [7], sinteza și procesarea materialelor [8],[9], [10].

2.3.1. Aplicații în protecția mediului

Aceste tipuri de aplicații implică în special eliminarea unor produși nocivi din lichidele expuse la plasmă.

2.3.2. *Aplicații biomedicale*

Aplicațiile biomedicale ale plasmelor în contact cu lichidele includ coagularea sângelui, inactivarea bacteriilor și tratarea celulelor umane. Tratamentele directe sunt foarte eficiente pentru distrugerea bacteriilor, iar de curând s-a început și testarea efectului PAW asupra microorganismelor.

2.3.3. *Sinteza și procesarea materialelor*

Aceste aplicații se referă la sinteza și modificarea proprietăților nanomaterialelor care pot fi obținute atât din precursori lichizi cât și solizi.

3. DETALII EXPERIMENTALE

3.1. Sistemele de generare a plasmei

3.1.1. μ -jetul în gaz nobil

Aparatul experimental folosit pentru generarea micro-jetului în heliu sau argon este reprezentat schematic în Figura 3.1 și are la bază un generator de semnal prezentat în detaliu în [11].

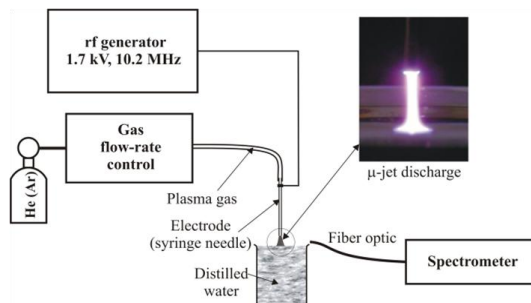


Figura 3.1. Reprezentare schematică a aparatului folosit pentru generarea micro-jetului în He și Ar.

3.1.2. μ -arcul în aer

Aparatul folosit pentru generarea micro-arcului în aer este similar cu cel din cazul micro-jeturilor și este prezentat în Figura 3.2.

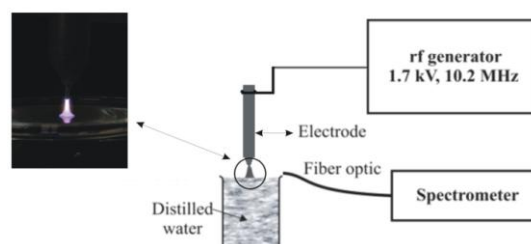


Figura 3.2. Reprezentare schematică a aparatului folosit pentru generarea micro-arcului în aer.

3.1.3. Plasma în argon în lichid

Generatorul de plasmă în lichid diferă de celelalte generatoare prin electrod și prin modalitatea de generare a plasmei în interiorul lichidului, în bule de argon (Figura 3.3).

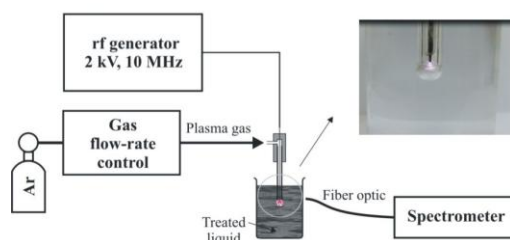


Figura 3.3. Reprezentare schematică a aparatului folosit pentru generarea plasmei în lichid.

3.1.4. Micro-jetul în curent continuu

Aparatul folosit pentru generarea plasmei în curent continuu (DC-SE PRO Setup) este ilustrat în Figura 3.4. Acesta a fost folosit pentru sinteza nanoparticulelor de aur.

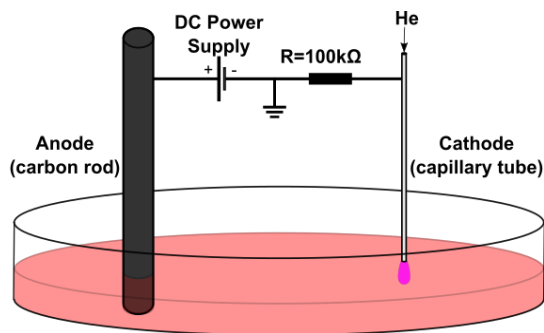


Figura 3.4 Reprezentare schematică a aparatului DC-SE Pro.

3.2. Caracterizarea plasmei

Caracterizarea plasmei a fost realizată prin intermediul spectroscopiei optice de emisie, utilizând două spectrometre Ocean Optics High-Resolution Fiber Optic.

3.3. Caracterizarea materialelor

3.3.1. Spectroscopia UV-vis

Măsurătorile de absorbție au fost realizate folosind spectrometrele Perkin Elmer Lambda 650S și Jasco V-630.

3.3.2. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Spectrele Infraroșu au fost colectate cu ajutorul unui spectrometru Jasco 4000 FTIR, folosit pe modul attenuated total reflectance (ATR).

3.3.3. Spectroscopia XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

Măsurătorile XPS au fost realizate folosind un aparat SPECS PHOIBOS 150 MCD.

3.3.4. Microscopia de transmisie electronică (TEM)

Măsurătorile TEM au fost realizate utilizând microscopul de înaltă rezoluție JEOL JEM-2100F și Tecnai F20.

3.3.5. Determinarea proprietăților fizico-chimice ale lichidelor

Toate mărimile caracteristice lichidelor au fost măsurate folosind instrumente specifice.

3.4. Alte metode analitice

3.4.1. Determinarea peroxidului de hidrogen

Peroxidul de hidrogen format în PAW a fost determinat folosind o metodă colorimetrică detaliată în [12]–[14].

3.4.2. Estimarea nitratului

Soluțiile au fost investigate prin măsurători UV-vis, urmărind peak-ul de la 301 nm.

3.5. Materiale

Mai multe tipuri de substanțe chimice au fost folosite pentru experimente. Acestea au calitate superioară și au fost achiziționate de la comercianți recunoscuți.

3.6. Proceduri experimentale

3.6.1. Activarea apei

Apa a fost activată prin tratament cu plasmă pentru intervale de timp între 2 și 50 de minute.

3.6.2. Degradarea coloranților

Cinci coloranți organici diferiți au fost folosiți: methylene blue, rose bengal, congo red, malachite green and crystal violet. Aceștia au fost degradați prin tratament direct și prin expunere la PAW.

3.6.3. Modificarea proteinelor

Soluții de collagen și albumină serică de la bovine (BSA) au fost expuse la tratament direct sau la PAW.

3.6.4. Decontaminarea bacteriilor

Efectul de inhibare al PAW asupra microorganismelor a fost estimat expunând *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) la apă activată cu plasmă.

3.6.5. Sinteza de nanoparticules

Nanoparticule de aur goale și acoperite cu collagen au fost obținute prin tratarea cu plasmă a unui precursor de aur – gold (III) chloride trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) – pentru intervale de timp între 5 și 30 minute.

4. REZULTATE ȘI DISCUȚII – PLASMA ÎN CONTACT CU APA

4.1. Diagnosticarea plasmei

4.1.1. μ -jetul în gaz nobil

Pot fi observate linii și benzi de emisie corespunzătoare azotului, heliului, argonului, oxigenului, hidrogenului și radicalului OH.

4.1.2. μ -arcul în aer

Emisia optică este dominată de benzile azotului molecular ce depășesc cu mult emisia radicalului OH. Linii ale hidrogenului și oxigenului sunt și ele vizibile.

4.1.3. Plasma în lichid

Spectrul de emisie al descărcării generate în apă conține linii ale atomilor de O, H, Ar și benzi ale OH.

4.1.4. Discuții

Profilul spectral este rezultatul a trei tipuri de procese ce au loc în plasmă: (a) ionizarea și excitarea gazului descărcării, (b) disocierea și ionizarea moleculelor ce intră în descărcare din aerul ambiant și (c) disocierea și ionizarea moleculelor de apă. Astfel, spectrele identifică prezența azotului a oxigenului, a hidrogenului și a radicalului OH, dar și a atomilor specifici gazului în care are loc descărcarea. Aceste specii sunt foarte importante pentru procesele ce urmează.

4.1.5. Concluzii

Descărcările au fost diagnosticate prin emisie optică. Mai multe tipuri de benzi și linii de emisie au fost atribuite diferitor specii. Ar și He sunt atomi ce intră în descărcare deoarece sunt specifici gazului în care are loc descărcarea. OH și H apar ca urmare a pătrunderii și disocierii apei în descărcare, iar O și azotul pătrund în plasmă din aerul ambiant. Proprietățile caracteristice plasmei au fost și ele determinate. Relația de inegalitate între temperaturile din plasmă corespunde caracterului non-termic al acesteia. Caracteristicile plasmelor sunt similare altor descărcări din literatură. Proprietățile descărcărilor sunt foarte dependente de configurația folosită și de gazul descărcării. În timp ce argonul stimulează emisia de OH, celelalte gaze favorizează emisia azotului. Indiferent dacă plasmelor produc mai multe specii de azot sau de oxigen, acestea au dovedit capacitatea lor de generare a speciilor active și potențialul de a influența alte medii cu care intră în contact, solid sau lichid.

4.2. Activarea apei

4.2.1. Dependența de timpul de tratament

Evaporarea apei

Expunerea prelungită a apei la plasmă rezultă în evaporarea unei cantități semnificative de lichid. Pe măsură ce timpul de tratament crește, și cantitatea evaporată este mai mare. Diferențe

importante apar între efectele celor trei descărcări folosite, descărcarea în aer evaporând cea mai mare cantitate de apă.

Conductivitatea electrică și valoarea pH-ului

Conductivitatea electrică depinde în mod asemănător de toate cele trei descărcări: pe măsură ce crește timpul de tratament, crește și mărimea investigată. Totuși, rata de creștere diferă semnificativ, putându-se observa că după 40 de minute după tratament conductivitatea apei tratate cu micro-arcul în aer este mult mai mare decât valorile înregistrate pentru celelalte două descărcări.

Măsurătorile de pH arată că în primele minute de tratament are loc o scădere apreciabilă a acestuia. De la 5,9 unități de pH acesta poate scădea până la valori sub 2. Efectul descărcării în aer este cel mai intens, comparativ cu celelalte descărcări

Formarea RNS

Rezultatele arată că concentrația de nitrat crește foarte rapid cu timpul de tratament, după 40 de minute depășind limita ce poate fi detectată. Totuși, nitritul nu are un comportament similar, neputând fi detectat nici pentru cele mai mari intervale de tratament. Descărcarea în aer are efect mai pronunțat decât celelalte descărcări.

Formarea H₂O₂

S-a observat că concentrația de H₂O₂ crește cu timpul de tratament. Spre deosebire de celelalte mărimi măsurate, în acest caz, cel mai important efect de generare de peroxid îl are descărcarea în argon.

4.2.2. Dependența de volum

S-a putut observa că în cazul volumelor mai mici, concentrația de specii active formate este mai mare decât în cazul volumelor mai mari. S-a putut deduce că modificările lichidului se datorează strict zonei de interfață plasmă-lichid și că speciile formate aici sunt apoi transferate în lichid.

4.2.3. Evoluția în timp

S-a observat că toate mărimile măsurate sunt stabile în timp pentru intervale de cel puțin 21 de zile. Mici variații sunt vizibile în primele 2 zile după tratament. Stabilitatea în timp nu e afectată de concentrațiile speciilor formate în PAW.

4.2.4. Activarea apei prin tratarea cu plasma în lichid

Probele de apă tratate cu plasma în lichid s-au modificat similar cu cele tratate cu plasma la suprafața lichidului. După 30 de minute de tratament, conductivitatea atinge valoarea 240 μS/cm, pH-ul 3.02, concentrația peroxidului este mai mare de 100 mg/l.

4.2.5. Discuții

Rezultatele obținute prin diagnosticarea celor două faze distincte se completează reciproc. Emisia ridicată a radicalului OH în faza gazoasă și cea limitată a azotului molecular observate în

plasma în argon are ca rezultat formarea a mari concentrații de H_2O_2 în faza lichidă. În același timp, emisia ridicată de azot și cea scăzută a radicalului OH în plasma în aer este legată de concentrații ridicate ale speciilor de azot din PAW. Descărcarea în heliu are un efect intermediar. Se poate deduce că nivele ridicate OH în faza gazoasă a plasmei rezultă în formarea unor nivele ridicate H_2O_2 în faza lichidă, iar prezența predominantă a azotului în faza gazoasă duce la formarea nitraților în faza lichidă. Conductivitatea electrică și valoarea pH-ului sunt în special dependente de concentrația acidului nitric din soluție, care la pH scăzut atinge un echilibru cu speciile H^+ și NO_3^- .

4.2.6. Concluzii

PAW a fost generată folosind trei micro-descărcări în He, Ar și aer. Spectroscopia optică de emisie a fost folosită pentru a evidenția diferențe importante între aceste descărcări referitoare la formarea de specii de oxigen și azot în starea gazoasă. Emisia radicalului OH a fost asociată cu formarea de peroxid de hidrogen în PAW, iar emisia dominantă a azotului cu formarea de nitrați. S-a dovedit și că modificarea conductivității electrice și a pH-ului sunt dependente de formarea de specii de azot. Speciile active se formează la interfața plasmă-lichid și nu depind de volumul tratat. Soluțiile de apă activate cu plasmă au proprietăți stabile în timp pentru mai mult de 21 de zile, interval mai lung decât cele din literatura de specialitate comparabilă. Această stabilitate sugerează că PAW cu o durată de viață lungă poate fi obținută alegând cu grijă condițiile de tratament.

5. REZULTATE ȘI DISCUȚII – APLICAȚII ALE PLASMEI ÎN CONTACT CU LICHIDE

5.1. Degradarea coloranților

Au fost folosiți cinci coloranți diferiți: **methylene blue (MB)**, **crystal violet (CV)**, **malachite green (MG)**, **rose bengal (RB)** și **congo red (CR)**.

5.1.1. Degradarea cu apă activată cu plasmă

Au fost formate soluții de PAW și colorant și au fost investigate prin spectroscopie de absorbție pentru mai multe zile. S-a observat că decolorarea acestora începe imediat după ce iau contact cu PAW, iar după câteva zile își pot pierde complet culoarea (Figura 5.1).



Figura 5.1. Aspectul probei de control și a unei soluții PAW-MB la 2 zile după preparare.

În Figure 5.2 și Figure 5.3 se pot observa curbele de degradare a unor soluții PAW-colorant și acid azotic-colorant. CR și RB sunt degradate exclusiv datorită pH-ului scăzut al soluției, însă pentru MB, CV și MG, pH-ul scăzut nu este explicația degradării. A fost determinat și potențialul de stocare al PAW înaintea aplicării acestuia pentru degradarea coloranților și s-a observat că pentru cel puțin 2 zile, acesta nu se schimbă.

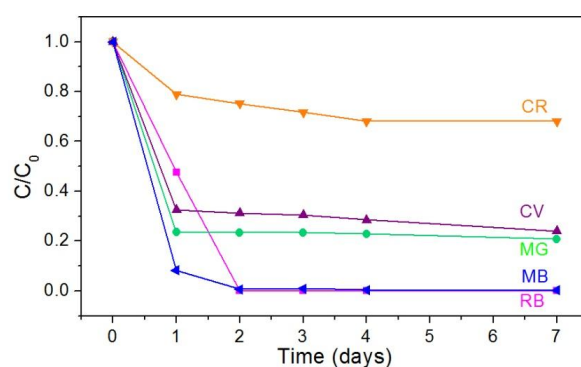


Figure 5.2. Colorant degradation by PAW treated for 50 minutes.

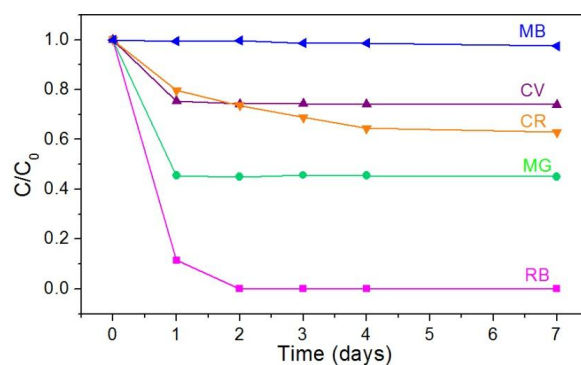


Figure 5.3. Colorant degradation by nitric acid solutions with a pH value of 1.79.

5.1.2. Degradarea prin expunerea directă la plasmă

Soluții ale celor cinci coloranți au fost expuse tratamentului direct cu plasmă. S-a observat că aceștia pot fi degradați complet în mai puțin de 30 de minute.

5.1.3. Discuții

În cazul degradării coloranților prin expunere la plasmă există două tipuri de agenți ce trebuie să fie considerați: speciile cu timp lung de viață și speciile cu timp redus de viață. În prima categorie sunt incluse ionul de hidrogen, peroxidul de hidrogen, ozonul și nitratul. În cea de-a doua categorie sunt incluse ionul superoxid, radicalul OH, peroxinitritul și nitritul. Trebuie considerați și electronii energetici care pot interacționa cu moleculele rupând legături moleculare sau modificând mediul în care se află coloranții.

Se poate observa că PAW afectează toți coloranții și că cu cât e mai lung timpul de tratament, cu atât e mai intens efectul asupra colorantului. Mai mult, în primele ore, degradarea este mai rapidă, decât în orele care urmează. În acest caz, colorantul poate fi afectat doar de speciile cu timp de viață mai ridicat. În cazul CR și RB decolorarea poate fi atribuită direct valorii scăzute a pH-ului. În cazul CV și MG, pH are doar o influență parțială, iar în cazul MB, acesta nu este afectat de pH.

Speciile acumulate în PAW sunt în cantitate limitată. Ele pot fi consumate pe parcursul interacțiunii PAW-colorant. Astfel poate fi explicat faptul că pentru PAW tratată 10 minute, se obține doar o degradare parțială a coloranților. Deasemenea, poate fi explicată varierea ratei de degradare a coloranților, care are o valoare mai ridicată la început și apoi scade treptat. Decolorarea mai poate fi afectată și de timpul de viață a agentului. Astfel dacă agentul degradant are un timp de viață limitat, și degradarea este limitată temporal.

În cazul tratamentului direct, plasma constituie o sursă nelimitată de RONS, H^+ și de electroni care pot interacționa în mod continuu cu moleculele de colorant. Degradarea coloranților este completă într-un timp foarte scurt. Astfel se poate deduce că speciile cu timp de viață scurt influențează remarcabil procesul de degradare.

5.1.4. Concluzii

Efectul tratamentului cu plasmă asupra a cinci coloranți organici a fost evaluat. Coloranții au fost expuși atât la PAW cât și la tratament direct. Rezultatele arată că timpul de tratament este foarte important pentru procesul de decolorare deoarece acesta dictează cantitatea de specii active ce iau contact cu moleculele de colorant. Speciile cu timp de viață mai lung și-au dovedit importanța în experimentele cu PAW, iar cele cu timp de viață scurt în experimentele cu tratamentul direct. Fiecare abordare are propriile sale avantaje și dezavantaje. Tratamentul direct este foarte rapid, însă tratamentul cu PAW nu necesită prezența generatorului de plasmă și poate fi folosit pentru mai multe zile după activarea apei.

5.2. Modificarea proteinelor

5.2.1. Colagen

Tratamentul cu plasmă modifică proprietățile apei inclusiv valoarea pH-ului, facilitând dizolvarea proteinei. Structura terțiară a acestora este afectată. Spectrele FTIR arată că benzile specifice amidelor sunt prezente în spectre, însă poziția peak-urilor este modificată datorită interacțiunii cu plasmă și PAW.

Probele de colagen au fost analizate și prin spectroscopie XPS. Spectrele au arătat că compoziția elementală a acestora se modifică datorită expunerii la plasmă. Tabel 5.1 prezintă rapoartele elementale ale contribuțiilor atomice calculate din spectrele XPS. Se poate observa că concentrația azotului și oxigenului crește în comparație cu carbonul. Este evidențiată și formarea de noi legături C-O.

Tabel 5.1. Rapoartele elementale obținute din spectrele XPS.

Proba	C1s (%)	N1s (%)	O1s (%)	N1s/C1s	O1s/C1s	O1s/N1s
Collagen control	78.2	3.1	18.7	0.04	0.24	6.03
Col-PAW-20	75	3.5	21.5	0.05	0.29	6.14
Col-D-20	72.1	4.5	23.4	0.06	0.32	5.20

5.2.2. Albumina

Albumina este caracterizată de prezența benzilor Amida I la 1652 cm^{-1} , Amida II la 1542 cm^{-1} și Amida III la 1237 cm^{-1} . Alte peak-uri sunt vizibile la 1396 cm^{-1} , 1454 cm^{-1} . Se poate observa că atât PAW cât și tratamentul direct generează modificări la nivel spectral. Benzile specifice sunt încă prezente în spectre însă poziția peak-urilor este modificată și aspectul general al spectrelor este schimbat.

Măsurătorile XPS ale probei de control, probei tratate direct și a probei expuse la PAW arată că principalele elemente care formează această proteină sunt carbon, oxigen, azot și sulf. Datele din spectrele XPS (Tabel 5.2) arată că se produc modificări de concentrație a elementelor. Cele mai

semnificative se referă la oxigen. Concentrația acestuia crește foarte mult datorită formării de noi legături ce conțin O.

Tabel 5.2. Rapoartele elementale obținute din spectrele XPS.

Proba	C1s (%)	N1s (%)	O1s (%)	S2p (%)	N1s/C1s	O1s/C1s	O1s/N1s	S2p/C1s
BSA control	67.9	14.5	16.9	0.7	0.214	0.25	1.17	0.010
BSA-PAW-20	63.8	13.9	21.6	0.7	0.218	0.34	1.55	0.011
BSA-D-20	60.8	13.5	24.8	0.9	0.222	0.41	1.84	0.015

5.2.3. Discuții

Cele două proteine studiate sunt foarte diferite. Colagenul este o moleculă rezistentă cu o formă fibrilară iar BSA este o proteină globulară care este foarte susceptibilă la mediul său înconjurător. Aceste diferențe au rezultat în comportamentul diferit al celor două molecule la expunerea la PAW și tratament direct cu plasmă.

În cazul primului set de experimente, când proteinele au fost introduse în PAW, colagemul pare să nu fie afectat. Spectrele sale FTIR arată doar modificări minore ale pozițiilor benzilor. BSA-ul este mai puternic afectat. Se produc schimbări majore ale pozițiilor maximelor, dar mai mult se formează și noi benzi de absorbție. Datele XPS au arătat că se formează noi legături C-O în urma expunerii ambelor proteine la PAW.

Tratamentul direct s-a dovedit a fi mai agresiv decât PAW. În cazul BSA poate fi observată formarea unei noi benzi foarte intensă și largă în spectrele FTIR. Aceasta poate fi atribuită formării unei noi legături moleculare. Datele XPS confirmă formarea unor noi funcționalități C-O și COOH și arată că concentrația oxigenului în moleculă crește. Datele XPS arată că se produc modificări și la nivelul moleculei de colagen. Noi legături C-O se formează chiar dacă nu sunt vizibile în spectrul FTIR. Toate modificările produse de tratamentul direct sunt mai remarcabile decât cele generate de PAW.

Proteinele sunt molecule complexe, motiv pentru care mecanismele exacte prin care interacționează cu plasma sunt greu de identificat. Totuși, pot fi identificați doi factori ai denaturării. Primul este pH-ul scăzut, care se știe că afectează proteine ca BSA [16]. Cel de-al doilea factor este reprezentat de speciile reactive de oxigen. Efectul ROS cu timp de viață ridicat poate fi observat datorită modificărilor generate de PAW, când cel mai probabil sursa acestora este H₂O₂. Efectul speciilor cu timp de viață mai scurt este mai ridicat, fapt ce rezultă din intensitatea mai ridicată a efectelor tratamentului direct comparativ cu cele ale PAW. În spectrele de emisie ale plasmăi s-au putut observa linii și benzi ale O și radicalului OH. Aceste specii sunt generate în mod continuu în

timpul tratamentului și chiar dacă timpul lor de viață este scurt, pot induce formarea a noi funcționalități la suprafața proteinelor.

5.2.4. Concluzii

Două proteine, collagen și BSA au fost expuse la tratament direct cu plasmă și la tratament cu PAW. Efectele tratamentului diferă de la moleculă la moleculă. În cazul collagenului nu se observă modificări ale structurii secundare în spectrele FTIR cu toate că măsurătorile XPS demonstrează că concentrația oxigenului la suprafața proteinei crește datorită formării de noi legături C-O. În cazul albuminei efectele plasmei sunt mai evidente decât în cazul collagenului. Măsurătorile FTIR arată modificarea benziilor Amide și formarea unui nou peak. Măsurătorile XPS confirmă crearea de noi legături C-O și COOH. O tendință comună în cazul celor două proteine privește efectul mai intens al tratamentului direct cu plasmă în comparație cu expunerea la PAW a moleculelor. Modificări importante sunt induse la nivelul fiecărei proteine însă structura lor nu este afectată în mod fundamental.

Într-un context în care aplicațiile biomedicale ale plasmelor se dezvoltă continuu, efectul tratamentului cu plasmă asupra componentelor sale principale trebuie studiat în detaliu.

5.3. Decontaminarea bacteriilor

Lucrarea de față investighează potențialul utilizării PAW pentru inhibarea *Staphylococcus aureus*.

5.3.1. Dependența de raportul volumic

La folosirea unor cantități foarte mici de PAW se pare că aceasta poate ajuta dezvoltarea microorganismelor. În cazul în care agentul inhibitor depășește mediul de cultură ca volum, efectul tratamentului cu plasmă își pierde relevanța deoarece bacteriile sunt inhibitate de modificarea concentrației de nutrienți și a proprietăților osmotice ale lichidului [17]. Raportul volumic pentru care efectul activării cu plasmă a apei este cel mai bine evidențiat este 1:1.

5.3.2. Dependența de timpul de tratament

Se poate observa că pentru timp scurt de tratament PAW pare să fie benefică microorganismelor și să le stimuleze dezvoltarea. Prin creșterea timpului de tratament la mai mult de 30 de minute apa activată devine dăunătoare, iar dezvoltarea bacteriilor este inhibată.

5.3.3. Influența tipului descărcării

Trei tipuri de descărcări au fost folosite pentru activarea PAW. Rezultatele sunt diferite pentru fiecare dintre aceste trei plasmă. Se poate observa că descărcarea în aer oferă cea mai mică rată de inhibare, iar descărcarea în argon are cel mai intens efect.

5.3.4. Potențialul de stocare

Potențialul de stocare al PAW a fost investigat. Înaintea adăugării apei activate asupra bacteriilor, probele au fost stocate la temperatura camerei, în întuneric, în containere de plastic. Figura 5.4, prezintă rezultatele. Se observă că, chiar dacă raportul de inhibare variază puțin, efectul PAW este considerabil.

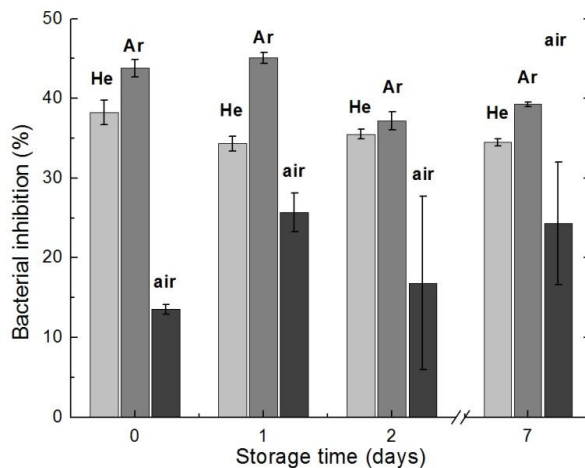


Figura 5.4. Efectul de inhibare al PAW asupra bacteriilor – dependența de timpul de stocare.

5.3.5. Discuții

Rezultatele arată că o cantitate mică de specii active ale PAW adăugate mediului de creștere al bacteriilor nu le afectează dezvoltarea sau, contrar așteptărilor, le ajută procesul de dezvoltare. Această tendință poate fi observată atât în cazul folosirii unor rapoarte volumice mici, cât și în cazul timpilor de tratament reduși. Cu toate acestea, o cantitate ridicată de specii active rezultă în inhibarea considerabilă a *S.aureus*. Cel mai evident este în cazul în care timpul de tratament folosit este de 50 de minute.

S-a dovedit că peroxidul de hidrogen este principala specie activă căreia i se datorează inhibarea microorganismului. Literatura de specialitate prezintă opinii diferite cu privire la principalii factori de inhibare a bacteriilor. Poate fi considerat că există mai multe mecanisme ce pot contribui la procesul de inhibare. Valoarea pH-ului, speciile reactive de oxigen și speciile reactive de azot pot fi toate responsabile pentru efectul antibacterian. Depinzând de speciile generate de plasmă și de proprietățile PAW, unul din acești agenți poate deveni dominant, caz similar cu cel din această lucrare în care H_2O_2 este agentul principal de inhibare.

S-a dovedit că potențialul de stocare al PAW este de cel puțin 7 zile. Acest fapt contrastează cu rezultatele din [18] și [19], unde efectul de inhibare al PAW este redus în primele 30 de minute după expunerea la plasmă. Shen et al. [20] au investigat posibilitatea stocării PAW la temperaturi diferite și au concluzionat că păstrarea la temperatura camerei duce la pierderea eficienței antimicrobiene în câteva zile. Iar stocarea la -80 deg. C crește potențialul de stocare. Traylor et al.

[21] au arătat că dacă PAW interacționează cu culturile de bacterii pentru intervale scurte de timp, efectul de inhibare scade cu timpul de stocare. Însă dacă PAW interacționează cu microorganismele pentru 3 ore, potențialul de stocare poate atinge 7 zile. Considerând proprietățile foarte stabile ale apei activate cu plasmă [22], că principalul agent de inhibare este H_2O_2 , și că timpul de interacțiune dintre PAW și microorganismele este de 24 de ore, potențialul de stocare arătat de PAW poate fi explicat.

5.3.6. Concluzii

Apa distilată activată prin expunere la plasmă non-termică a demonstrat un efect important de inhibare asupra *S. aureus*. Timpul de tratament a eșantioanelor lichide asociat cu concentrații diferite de specii active modifică efectul PAW asupra culturilor de bacterii. În timp ce un timp de tratament scurt corespunde unui efect aproape inexistent, un timp de tratament de 50 de minute are ca rezultat un efect de inhibare a microorganismelor considerabil. Descărcarea în argon a arătat cel mai semnificativ efect antibacterian, iar ca principal agent de inhibare a fost identificat peroxidul de hidrogen. Potențialul antimicrobian al soluțiilor de PAW s-a dovedit a fi foarte stabil, chiar dacă probele au fost stocate la temperatura camerei. Lichidele activate cu plasmă reprezintă un mediu foarte complex deoarece conțin mulți agenți chimici. Când iau contact cu celulele bacteriene, mai multe mecanisme antimicrobiene pot fi stimulate, iar dezvoltarea acestora este inhibată. Procesele nu sunt complet înțelese, însă fiecare lucrare reprezintă un pas înainte.

5.4. Sinteza de nanoparticule de aur

Ruta chimică folosită pentru sinteza de nanoparticule din metal nobil presupune schimbul de electroni dintre o sare metalică și un agent reducător în prezența unui agent de stabilizare. În cazul aurului, $HAuCl_4$ este transformat în $AuCl_4^-$ în soluții apoase și apoi redus la Au^0 . Atomii de aur nuclează și cresc, fiind mai apoi stabiliți de prezența unui agent specific.

5.4.1. Nanoparticule goale

Nanoparticulele de aur stabilizate electrostatic au fost sintetizate pentru prima dată folosind o metodă asistată de plasmă de către Patel et al. [23]. Aurul este redus și stabilizat fără adăugarea unor substanțe chimice, doar prin interacțiunea dintre $HAuCl_4$ și plasmă.

Dependența de pH și de concentrația precursorului au fost investigate. Poziția maximului de absorbție variază de la 537 la 588 nm dovedind formarea unor nanoparticule cu un interval larg de dimensiuni și forme.

Imaginile TEM înregistrate pentru determinarea formei și a dimensiunii nanoparticulelor la pH extrem de mic, extrem de mare și nemodificat dezvăluie proprietățile nanoparticulelor rezumate în Tabel 5.3. Pot fi observate diferențe semnificative în ceea ce privește formele și mărimile nanoparticulelor.

Tabel 5.3. Dimensiunile și formele nanoparticulelor obținute pentru condiții variate de pH și de concentrație a precursorilor. Simbolurile din coloana Formă se referă la reprezentarea bidimensională a nanoparticulelor în imaginile TEM: Δ = triunghi, \diamond = romb, \circ = cerc, r = bastonaș, 5 = pentagon, 6 = hexagon, i = neregulat.

Concentrație H _{AuCl} ₄ mM	pH	Interval dimensiuni nm	Dimensiune medie nm	Formă
0.0025	2	1.5-7.5	4	\circ
	N	1.2-19	9.7	$\Delta\circ$
	12	1.1-10.8	3.3	\circ
0.05	2	1-29.8	4	\circ
	N	1.1-47.4	14.2	$\Delta\circ56ri$
	12	1-12.8	4.9	\circ
0.1	2	1.6-57.3	14.7	$\circ\Delta$
	N	2.6-268	42	$\Delta\circ56ri$
	12	1.1-7.5	2.8	\circ
1	2	1.1-8.9	3.7	\circ
	N	1.6-300	73.4	$\diamond\circ\Delta65$
	12	1-16.7	6.3	\circ

5.4.2. Nanoparticule învelite în collagen

Nanoparticule de aur învelite în collagen au fost sintetizate prin expunerea precursorilor la plasma în lichid. Precursorul inițial este compus din H_{AuCl}₄, collagen și NaOH, care are rolul de a controla pH-ul soluției. În doar 10 minute de tratament soluția își schimbă culoarea, devenind roșu intens și indicând formarea nanoparticulelor. Coloidul prezintă un peak de absorbție cu un maxim la 532 nm. Modificarea timpului de tratament duce și la modificarea poziției maximului de absorbție.

Figura 5.5 prezintă imaginile TEM obținute pentru 10, 20 și 30 de minute de expunere la plasmă. Timpul mai lung de tratament pare să rezulte în formarea unor nanoparticule mai mici și mai rotunjite. Nanoparticule purificate au fost supuse măsurătorilor XPS și FTIR, dovedind că mijlocul de aur este într-adevăr acoperit de un strat de proteină. S-a observat și că nanoparticulele obținute pentru 10, 20 și 30 de minute au o stabilitate foarte ridicată.

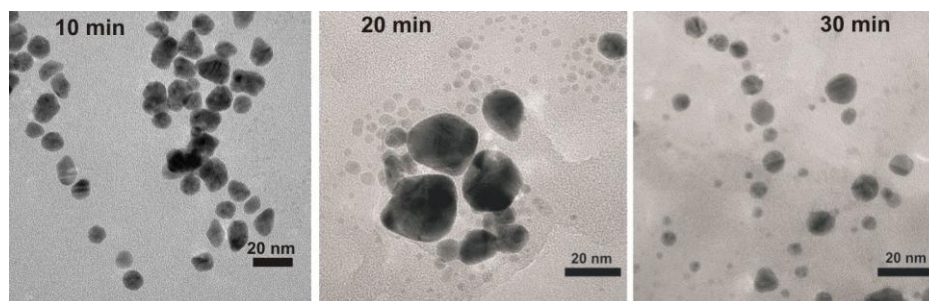


Figura 5.5. Imagini TEM ale nanoparticulelor învelite în collagen, obținute pentru intervale diferite ale timpului de tratament.

5.4.3. *Discuții*

Nanoparticulele de aur pot fi generate printr-o metodă foarte simplă la interacțiunea dintre plasmă și un precursor lichid. Atât nanoparticulele goale, cât și cele stabilizate cu proteină, au fost obținute după doar 10 minute de expunere la plasmă. O distribuție largă de particule a fost obținută. Nanoparticulele pot avea dimensiuni începând cu 1 nm și ajungând la câteva sute de nm. Formele particulelor sunt și ele variate astfel că proiecțiile TEM bidirecționale ale acestora sunt circulare, triunghiulare, pentagonale sau hexagonale. Deasemenea, nanoparticule de tipul bastonaș au fost formate prin metoda fără stabilizator.

Valoarea pH-ului soluției este un factor foarte important pentru proprietățile finale ale nanoparticulelor. În primul rând, aceasta influențează gradul în care este redus aurul, aparent împiedicând acest proces la valori de pH foarte mici. Deasemenea, acesta influențează și dimensiunea și forma nanoparticulelor. Condițiile extreme contribuie la formarea unor nanoparticule cu dimensiuni limitate și cu forme rotunjite. Stabilitatea soluțiilor coloidale este și ea afectată de caracteristicile inițiale ale precursorului. Concentrații mari de HAuCl_4 rezultă în aglomerarea nanoparticulelor imediat după preparare. Același tip de comportament se poate observa și pentru valori mici ale pH-ului. În contrast, folosirea unor parametri optimi facilitează formarea unor soluții coloidale care sunt stabile pentru mai multe zile.

5.4.4. *Concluzii*

Două tipuri de nanoparticule de aur au fost sintetizate dintr-un precursor lichid folosind tratamentul cu plasmă. Descărcarea s-a dovedit a fi un agent de reducere al aurului foarte eficient, atât în configurația AC cât și în cea DC. Sinteza asistată de plasmă este una care se efectuează într-un singur pas, implică un număr minim de substanțe chimice și este foarte rapidă. În ambele cazuri, nanoparticulele au fost generate în doar 10 minute de expunere la plasmă. Proprietățile nanoparticulelor pot fi modificate, ele depinzând de parametri precum concentrația precursorului, pH-ul soluției și timpul de tratament. Valoarea pH-ului precursorului și concentrația de peroxid de hidrogen în soluția tratată sunt interconectate și influențează proprietățile finale ale nanoparticulelor. Au fost obținute forme variate incluzând sfere, poligoane și bastonașe și nanoparticule cu dimensiuni de la câțiva nm la dimensiuni de mai mult de 100 nm.

Tratamentul cu plasmă pentru generarea de nanoparticule reprezintă o metodă de sinteză foarte promițătoare. Dezvoltarea unor nanoparticule goale și cu proprietăți complet controlabile ar permite utilizarea nanoparticulelor într-o arie de aplicații mult mai largă. În plus, sinteza nanoparticulelor învelite în collagen reprezintă primul pas către obținerea unor proceduri care să genereze nanoparticule personalizate pentru un scop specific.

6. CONCLUZII FINALE ȘI PERSPECTIVE

Plasmele non-termice la presiune atmosferică în contact cu lichide s-au dovedit a fi instrumente versatile pentru mai multe aplicații practice precum activarea apei, degradarea coloranților, modificarea proteinelor, inhibarea bacteriilor și sinteza de nanomateriale.

Faza gazoasă a plasmelor în contact cu lichide este caracterizată prin prezența a multiple specii reactive de oxigen și azot, care depind de parametrii descărcării. Aceste specii interacționează între ele sau cu alte molecule și apoi difuzează în lichidul tratat schimbându-i proprietățile și reactivitatea. Apa activată cu plasmă este caracterizată de valori ale pH-ului acidice, de conductivități electrice mari și de concentrații mari de peroxid de hidrogen, nitriți și nitrați, care se formează la interfața plasmă-lichid. O caracteristică importantă a noilor proprietăți ale apei este aceea că acestea sunt constante pentru intervale lungi de timp, chiar și la temperatura camerei.

Reactivitatea apei activate cu plasmă o recomandă pentru aplicații de degradare a unor coloranți organici. Cinci coloranți diferiți au fost degradați prin tratament direct cu plasmă și prin interacțiune cu PAW. Efectul apei nu este la fel de rapid ca cel al tratamentului direct, însă PAW are avantajul că nu necesită interacțiunea directă dintre colorant și descărcare și că își păstrează proprietățile de degradare pentru mai multe zile după activare.

Tratamentul cu plasmă a dovedit că poate afecta materialele de proveniență biologică cu care intră în contact. BSA și colagenul au fost ambele afectate de interacțiunea cu descărcarea și interacțiunea cu PAW. Chiar dacă structura fundamentală a proteinei nu este afectată, modificări importante ale acesteia sunt înregistrate deoarece se formează noi legături C-O și COOH la suprafața proteinelor.

PAW a dovedit și că este foarte eficientă pentru decontaminarea bacteriilor. *Staphylococcus aureus* a fost inhibat de prezența unor volume suficient de mari de PAW în timp ce volume mai mici au ajutat bacteria să se dezvolte. Proprietățile de inhibare ale PAW sunt semnificative pentru cel puțin 7 zile după activare. Cea mai importantă specie pentru procesul antibacterian formată în PAW este peroxidul de hidrogen.

Speciile active generate de către plasmă s-au dovedit importante și pentru sinteza de nanoparticule. Nanoparticule goale și nanoparticule învelite în colagen au fost obținute la interacțiunea plasmă-lichid. Proprietățile finale ale acestora depind de precursor și de condițiile de expunere la plasmă. Nanoparticulele sunt caracterizate de forme și dimensiuni variate, însă, controlând timpul de tratament, pH-ul și concentrația de H₂O₂, gradul de dispersie al acestora poate fi îngustat. Mai mult, nanoparticulele au arătat o stabilitate temporală remarcabilă; nanoparticulele goale rezistă pentru câteva zile, iar cele învelite în colagen rezistă câteva luni, fără a agrega.

Proprietățile plasmelor în contact cu lichide le recomandă pentru numeroase aplicații. Totuși, câteva dintre mecanismele de acțiune necesită investigații viitoare. Acesta este un domeniu de cercetare care se află la începutul existenței sale, ceea ce înseamnă că perspectivele de viitor sunt nelimitate. În domeniul aplicațiilor de mediu, tratamentul cu plasmă își poate găsi utilitatea în purificarea apelor uzate. Cu toate acestea, trebuie acordată o mare atenție produșilor secundari care pot rezulta în urma degradării poluațiilor. Investigații ale structurii, toxicității și efectelor acestora trebuie să fie făcute. În domeniul aplicațiilor biomedicale pot fi investigate efectele PAW pentru sterilizarea unei game mai largi de microorganisme. Deasemenea, tratamente ale unor biofilme și ale unor substrat solide trebuie să fie considerate deoarece se cunoaște că organizarea microorganismelor le schimbă comportamentul. Domeniul aplicațiilor biomedicale ale plasmei este unul care necesită investigații viitoare. Mecanismele de bază ale interacțiunii dintre plasmă și biomolecule trebuie evaluate în condiții asemănătoare cu cele întâlnite în corpul uman. Mai mult, trebuie să se facă o discriminare a efectului plasmei asupra unor țesuturi sănătoase sau bolnave, astfel încât efectele benefice și efectele dăunătoare ale tratamentului cu plasmă să fie identificate. În final, domeniul sintezei și modificării materialelor poate fi îmbunătățit prin dezvoltarea unor noi materiale și prin aducerea celor deja existente la noi niveluri. Nanoparticulele de aur ar putea să fie mai bine particularizate în ceea ce privește forma și dimensiunile lor și ar putea beneficia de o lărgire a spectrului de agenți de stabilizare folosiți.

REFERINȚE

- [1] P. J. Bruggeman *et al.*, “Plasma–liquid interactions: a review and roadmap,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, no. 5, p. 053002, Sep. 2016.
- [2] J. Foster, B. S. Sommers, S. N. Gucker, I. M. Blankson, and G. Adamovsky, “Perspectives on the Interaction of Plasmas With Liquid Water for Water Purification,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 40, no. 5, pp. 1311–1323, May 2012.
- [3] M. R. Webb and G. M. Hieftje, “Spectrochemical Analysis by Using Discharge Devices with Solution Electrodes,” *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 3, pp. 862–867, Feb. 2009.
- [4] M. Smoluch, P. Mielczarek, and J. Silberring, “Plasma-based ambient ionization mass spectrometry in bioanalytical sciences,” *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 35, no. 1, pp. 22–34, Jan. 2016.
- [5] R. Laurita, D. Barbieri, M. Gherardi, V. Colombo, and P. Lukes, “Chemical analysis of reactive species and antimicrobial activity of water treated by nanosecond pulsed DBD air plasma,” *Clin. Plasma Med.*, vol. 3, no. 2, pp. 53–61, Dec. 2015.
- [6] M. Sato, T. Ohgiyama, and J. S. Clements, “Formation of chemical species and their effects on microorganisms using a pulsed high-voltage discharge in water,” *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 32, no. 1, pp. 106–112, Jan. 1996.
- [7] G. Fridman, G. Friedman, A. Gutsol, A. B. Shekhter, V. N. Vasilets, and A. Fridman, “Applied Plasma Medicine,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 5, no. 6, pp. 503–533, Aug. 2008.

- [8] D. Mariotti, J. Patel, V. Švrček, and P. Maguire, “Plasma–Liquid Interactions at Atmospheric Pressure for Nanomaterials Synthesis and Surface Engineering,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, no. 11–12, pp. 1074–1085, Dec. 2012.
- [9] J. F. Friedrich, R. Mix, R.-D. Schulze, A. Meyer-Plath, R. Joshi, and S. Wettmarshausen, “New Plasma Techniques for Polymer Surface Modification with Monotype Functional Groups,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 5, no. 5, pp. 407–423, Jul. 2008.
- [10] T. Ishijima, K. Nosaka, Y. Tanaka, Y. Uesugi, Y. Goto, and H. Horibe, “A high-speed photoresist removal process using multibubble microwave plasma under a mixture of multiphase plasma environment,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 14, p. 142101, Sep. 2013.
- [11] S. D. Anghel, “Generation of a low-power capacitively coupled plasma at atmospheric pressure,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 30, no. 2, pp. 660–664, Apr. 2002.
- [12] P. Lukeš, Ústav fyziky plazmatu (Akademie věd ČR), Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, and Ústav technologie vody a prostředí, *Water treatment by pulsed streamer corona discharge: Ph. D. thesis*. Prague: Institute of Plasma Physics, AS CR, 2001.
- [13] J. Patel, “Atmospheric pressure microplasma synthesis of nanoscale-engineered structures,” Ph. D. Thesis, Ulster University, Belfast, 2014.
- [14] G. Eisenberg, “Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide,” *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 15, no. 5, pp. 327–328, May 1943.
- [15] J. Cheriaa, M. Khairredine, M. Rouabhia, and A. Bakhrouf, “Removal of Triphenylmethane Dyes by Bacterial Consortium,” *The Scientific World Journal*, 2012. [Online]. Available: <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2012/512454/>. [Accessed: 30-Aug-2017].
- [16] M. Yamasaki, H. Yano, and K. Aoki, “Differential scanning calorimetric studies on bovine serum albumin: I. Effects of pH and ionic strength,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 12, no. 4, pp. 263–268, Aug. 1990.
- [17] Y.-H. Ryu *et al.*, “Effects of Background Fluid on the Efficiency of Inactivating Yeast with Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma,” *PLoS ONE*, vol. 8, no. 6, p. e66231, Jun. 2013.
- [18] R. Laurita, D. Barbieri, M. Gherardi, V. Colombo, and P. Lukes, “Chemical analysis of reactive species and antimicrobial activity of water treated by nanosecond pulsed DBD air plasma,” *Clin. Plasma Med.*, vol. 3, no. 2, pp. 53–61, Dec. 2015.
- [19] K. Oehmigen *et al.*, “Estimation of Possible Mechanisms of Escherichia coli Inactivation by Plasma Treated Sodium Chloride Solution,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 8, no. 10, pp. 904–913, Oct. 2011.
- [20] J. Shen *et al.*, “Bactericidal Effects against S. aureus and Physicochemical Properties of Plasma Activated Water stored at different temperatures,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 28505, Jun. 2016.
- [21] M. J. Traylor *et al.*, “Long-term antibacterial efficacy of air plasma-activated water,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 47, p. 472001, Nov. 2011.
- [22] I.-E. Vlad and S. D. Anghel, “Time stability of water activated by different on-liquid atmospheric pressure plasmas,” *J. Electrostat.*, vol. 87, pp. 284–292, Jun. 2017.
- [23] J. Patel, L. Němcová, P. Maguire, W. G. Graham, and D. Mariotti, “Synthesis of surfactant-free electrostatically stabilized gold nanoparticles by plasma-induced liquid chemistry,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 24, p. 245604, Jun. 2013.

APPENDIX 5 – DISEMINAREA REZULTATELOR

Articole referitoare la teză

- **Iulia-Elena Vlad**, Sorin Dan Anghel, *Time stability of water activated by different on-liquid atmospheric pressure plasmas*, Journal of Electrostatics 87, 284-292 (2017).
- S.D. Anghel, D. Zaharie Butucel, **I.E. Vlad**, *Single electrode Ar bubbled plasma source for methylene blue degradation and concurrent synthesis of carbon based nanoparticles*, Journal of Electrostatics, 75, 63-71 (2015).

- **I E. Vlad**, O T. Marisca, A Vulpoi, S Simon, N Leopold and S D. Anghel, *Simple approach for gold nanoparticle synthesis using an Ar bubbled plasma setup*, Journal of Nanoparticle Research, 16:2633, (2014).
- **I.E. Vlad**, C. Martin, A.R. Toth, J. Papp, S.D. Anghel, *Staphylococcus aureus interaction with plasma activated water*, 2017, Journal of Electrostatics, submitted.

Alte articole ISI

- S.D. Anghel, **I.E. Vlad**, *Characterization of a Dielectric Barrier Discharge Generated in Open Space with Flowing Working Gas*, Romanian Journal of Physics, Vol. 61, Nos. 5–6, P. 999–1008 (2016).
- **E. Vlad**, C. D Tudoran and S. D. Anghel, *Adhesivity improving of pet by treatment in low pressure plasmas generated at 40 KHz and 1 MHz. Comparative study*, Romanian Reports in Physics, Vol. 68, No. 1, P. 305–315 (2016).

Contribuții la conferințe

- **Iulia-Elena Vlad**, *Non-thermal plasmas in contact with liquids – applications of plasma activated water (plasma nontermică în contact cu medii lichide – aplicații ale apei activate cu plasmă)*, The 2nd edition of the Interdisciplinary Conference of the Babeș-Bolyai University Doctoral Students (Conferința Interdisciplinară a Doctoranzilor Universității Babeș-Bolyai, ediția II), June 23-25 2017, Baru, Romania. [Oral Talk]
- **I.E. Vlad**, S.D. Anghel, *Plasma Activated Water – Degradation Agent for Organic Colorants*, COST TD1208 International Conference on Electrical Discharges with Liquids, 14-17 March 2016, Kocaeli, Turkey. [Oral Talk]
- **Iulia-Elena Vlad**, *Water activation by non-thermal plasma treatment (Activarea apei prin tratament cu plasmă non-termică)*, Quality and Excellence in Doctoral Research, 16-20 December 2015, Băile Felix, Romania. [Oral Talk]
- **I.E.Vlad**, C. Martin, A.R. Toth, J. Papp, S.D. Anghel, *Plasma activated water – stability and antimicrobial effect*, XXXIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), July 9-14, 2017, Estoril/Lisbon, Portugal.
- C. Martin, I.E. Vlad, A.R. Toth, J. Papp, S.D. Anghel, *Biomedical application of non-thermal plasma in contact with liquids*, Young Researchers in Sciences International Conference, August 14-19 2017, Cluj-Napoca, Romania.
- E. Muntean, I.E. Vlad, S.D. Anghel, *The degradation effect of a plasma micro-jet discharge at the interaction with organic dyes*, 2nd Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS-2), September 8-14, 2016, Cluj-Napoca, Romania.
- **I.E.Vlad**, V.A. Olariu, S.D. Anghel, *Protein Modification at Plasma – Liquid Interaction*, 6th International Conference on Plasma Medicine (ICPM-6), September 4-9, 2016, Bratislava, Slovakia.
- **I.E. Vlad**, E. Muntean, S.D. Anghel, *Interaction of an atmospheric pressure plasma micro jet with water based liquids*, XXXII International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Iași, România, 26-31 July 2015.
- **E. Vlad**, O. T. Marisca, A. Vulpoi, S. Simon, N. Leopold, S. D. Anghel, *In-liquid plasma application for gold nanoparticle synthesis*, Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, Cluj-Napoca, Romania, 7-10 September 2014.
- S. D. Anghel, I. E. Vlad and D. Zaharie-Butucel, *Atmospheric pressure plasma in contact with liquids for nanoparticle synthesis*, Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, Cluj-Napoca, Romania, 7-10 September 2014.
- **Iulia-Elena Vlad**, Oana Teodora Marișca, Nicolae Leopold, Sorin Dan Anghel, *Collagen Coated Gold Nanoparticle Synthesis Using an Innovative Plasma Assisted Approach*, Young Researchers in BioSciences International Symposium, Cluj-Napoca, Romania, July 2014.