

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

TEZĂ DE DOCTORAT

-rezumat-

Doctorand:

Florin Bîlea

Conducător doctorat:

Prof. Dr. Andrei Valentin Medvedovici

2025

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

TEZĂ DE DOCTORAT

**Mecanisme de degradare cu plasmă a amestecurilor de
contaminanți organici din ape**

-rezumat-

Doctorand:

Florin Bîlea

Conducător doctorat:

Prof. Dr. Andrei Valentin Medvedovici

2025

Poluarea a fost recunoscută ca una dintre principalele probleme ale lumii moderne, fiind asociată cu dezvoltarea tehnică și tehnologică continuă a societății la nivelul industriei, agriculturii și medicinei [1–3]. Poluarea apelor a fost reglementată pentru prima dată la nivel european în 1983 [4], legislație urmată de o directivă de stabilire a cadrului legal în domeniul apelor adoptată în anul 2000 [2]. Aceasta din urmă a suferit completări cu scopul actualizării standardelor de calitate a apei [5] și compușilor de interes ce necesită monitorizare, care cuprind în principal medicamente, pesticide și produși industriali secundari [6–10].

Domeniul medical reprezintă una dintre sursele majore de poluanți organici din ape, sub forma substanțelor active din medicamentele utilizate pentru tratarea diferitelor afecțiuni medicale. Prezența compușilor farmaceutici în apele reziduale urbane și subterane este corelată atât cu consumul la nivelul spitalelor, cât și cu utilizarea domestică [11–13]. În general, concentrația acestor compuși în apele reziduale ale spitalelor variază de la câteva zeci și sute de ng/L până la sute de μg/L, și chiar mg/L în anumite cazuri. Aceste concentrații pot suferi variații semnificative atât în timp cât și în spațiu. Printre cei mai des întâlniți poluanți se numără analgezicele și antiinflamatoarele, și antibioticele [14–17]. În general, tratarea convențională este inefficientă în a elimina contaminanții farmaceutici din apele reziduale ceea ce duce la prezența acestora în apele naturale [14,15,18–20].

Persistența poluanților farmaceutici în urma tratării convenționale a făcut necesară dezvoltarea de noi metode de tratare care să facă posibilă eliminarea lor și asigurarea unor standarde adecvate a apelor tratate stabilite la nivelul Uniunii Europene prin Directiva 3019/2024 a Parlamentului European și a Consiliului [21]. Procesele de oxidare avansată (AOP) sunt astfel de tehnici avansate intens investigate în ultimele decenii. Acestea presupun în general utilizarea radicalilor hidroxil ca oxidanți foarte puternici pentru degradarea din ape a poluanților organici de origine variată. În funcție de modalitatea de generare a radicalilor hidroxil, se diferențiază diverse AOP precum: ozonizarea la pH alcalin și ozonizarea catalitică, procesele catalitice de tip Fenton și foto-Fenton, procesele bazate pe radiație UV precum cele foto-catalitice, procesul peroxon (reacția dintre ozon și peroxidul de hidrogen), și, nu în cele din urmă, plasma netermică [22] investigată în această lucrare.

În funcție de AOP utilizat, pe lângă radicalii hidroxil este posibilă apariția altor specii reactive care contribuie la degradarea poluanților. Astfel, plasma netermică generată la presiune

atmosferică în contact cu apa permite generarea radicalilor hidroxil de la molecule de apă, dar și a altor specii reactive de oxigen (ROS) (HO^\bullet , O , O_3 , H_2O_2 etc.) și azot (RNS) în funcție de gazul de descărcare utilizat. Avantajul principal al plasmelor netermice față de celelalte AOP este capacitatea sa de a genera *in situ* speciile oxidante ce degradează poluanții țintă, utilizând doar energie electrică [23,24]. Plasma poate fi generată în reactoare cu configurații variate, în general geometriile ce asigură o suprafață mare de contact între plasmă și soluția de tratat reușind să elimine mai eficient contaminanții.

Studiile publicate până acum privind degradarea cu plasmă a poluanților din amestecuri complexe descriu tendințe variate: în unele cazuri este raportată încetinirea degradării comparativ cu soluțiile mono-component, în timp ce în alte situații, dimpotrivă, eliminarea contaminanților este accelerată. Astfel de rezultate, aparent contradictorii, fac dificilă ajustarea parametrilor de operare a descărcării electrice pentru a răspunde efectului matricei de impurificare, fie prin creșterea intensității tratării, atunci când degradarea se reduce, fie prin limitarea consumului și costurilor atunci când în soluțiile multi-component se obține un efect pozitiv. Este nevoie așadar de o mai bună înțelegere a proceselor ce au loc în timpul degradării cu plasmă a poluanților în soluții cu matrici de impurificare complexe. Unul dintre punctele slabe ale studiilor de până acum este dificultatea de comparare a rezultatelor (degradare, randament, eficiență, ș. a.) obținute în soluții mono-component cu cele pentru amestecuri complexe de poluanți, în condițiile unei încărcări organice diferite. Un alt aspect insuficient abordat în literatură se referă la mecanismele de degradare, astfel încât studiile existente nu discern contribuția diferitelor specii reactive la degradarea anumitor poluanți în soluții cu matrici de impurificare complexe. Interacția produșilor de degradare unii cu alții și cu poluanții părinți a fost rareori investigată, atât în soluții mono-, cât și în soluții multi-component.

Astfel, scopul acestei lucrări a fost identificarea mecanismelor de degradare cu plasmă a poluanților organici în soluții mono- și multi-component, precum și evaluarea impactului matricei de impurificare. Specific, au fost urmărite următoarele obiective:

O1: Optimizarea parametrilor de operare a instalației experimentale pentru obținerea unei degradări cât mai rapide și eficiente a unor contaminanți organici cu structuri chimice diverse.

O2: Identificarea intermediarilor de degradare ai poluanților țintă în soluții mono-component.

O3: Identificarea mecanismelor posibile de formare a intermediarilor detectați, pornind de la speciile reactive prezente în condițiile experimentale utilizate.

O4: Evaluarea degradării poluanților țintă în soluții cu matrici de impurificare complexe.

O5: Evaluarea variației intermediarilor de degradare și a mecanismelor la schimbarea matricei de impurificare.

În această lucrare au fost utilizate un reactor cu descărcare corona deasupra apei și un reactor cu barieră de dielectric, ambele operate cu recircularea soluției de contaminant. Descărcarea corona a fost operată în două configurații experimentale, cu și fără reciclarea surplusului de ozon generat în descărcare. Reciclarea ozonului prin barbotarea gazului efluent din plasmă prin soluția de tratat favorizează solubilizarea acestuia prin creșterea suprafeței de contact, potențial ducând la îmbunătățirea degradării.

Prima parte experimentală a lucrării (**Capitolul 3**) s-a concentrat pe optimizarea configurației experimentale și a parametrilor de operare ai descărcării corona folosind ca poluant țintă amoxicilina (AMX) (**O1**). Celelalte obiective ale acestui studiu au fost identificarea produșilor de degradare (**O2**) și a mecanismelor implicate în formarea acestora (**O3**).

Criteriile luate în considerare pentru optimizare se referă atât la eliminarea cât mai ridicată și cât mai rapidă a poluantului selectat, la mineralizarea acestuia, cât și la un randament energetic cât mai înalt, asociat unei eficiențe superioare și, implicit, unor costuri mai reduse. Optimizarea parametrilor de operare a descărcării a presupus evaluarea degradării poluantului în funcție de parametrii electrici, gazul de descărcare și proprietățile soluției de tratat. În ceea ce privește caracteristicile descărcării, au fost efectuate experimente cu diverse lățimi ale pulsurilor de înaltă tensiune (FWHM – „Full Width at Half Maximum”) și frecvențe, implicit fiind variată puterea disipată în descărcare. Pentru a evalua impactul duratei pulsurilor de înaltă tensiune au fost investigate pulsuri de 106 ns și de 300 ns. Pulsurile mai lungi au dus la o degradare superioară a contaminantului, dar trebuie luată în considerare diferența substanțială dintre valorile puterii medii de descărcare (5,2 W față de 27 W). Pentru a atinge o putere medie disipată în plasmă de 27 W în cazul pulsurilor de 106 ns, a fost crescută frecvența de la 25 Hz la 115 Hz. La putere egală, pulsurile scurte produc o degradare mai rapidă a poluantului decât cele lungi. Cea mai eficientă degradare a fost înregistrată la utilizarea pulsurilor scurte la frecvență joasă. Randamentul energetic superior obținut în acest caz este acompaniat de o degradare mai

lentă. Astfel, pulsurile având FWHM 106 ns la o frecvență de 25 Hz au fost selectate drept optime și au fost utilizate în experimentele ulterioare.

Din perspectiva optimizării configurației experimentale, a fost evaluată degradarea AMX cu și fără reciclarea prin barbotarea gazului efluent din plasmă prin soluția de tratat. În soluție, ozonul poate reacționa direct cu AMX contribuind la degradarea acesteia sau se poate descompune, generând ROS, care la rândul lor pot fi implicate în degradarea poluantului. Cea mai notabilă astfel de contribuție indirectă ce are loc în sistemul cuplat plasmă-ozonizare este procesul peroxon, care reprezintă reacția dintre ozon și peroxidul de hidrogen din soluție, rezultat în urma combinării radicalilor hidroxil generați în plasmă. Procesul peroxon produce radicali hidroxil ce pot contribui direct la degradarea poluantului mai mult decât cele două specii active ce servesc ca precursori. Configurația cuplată plasmă-ozonizare astfel creată duce la o creștere a eficienței de 6-7 ori față de tratarea cu plasmă, de la 5-6 g/kWh, la 35,5 g/kWh pentru aceeași eliminare (54%).

Influența atmosferei gazoase asupra degradării poluantului a fost evaluată prin compararea rezultatelor obținute cu oxigen și aer ca gaze de descărcare. Instalația experimentală a fost operată folosind ambele configurații disponibile: plasmă și plasmă-ozonizare. În cazul tratării cu plasmă, degradarea AMX pare să nu depindă semnificativ de natura gazului de descărcare. În schimb, aceasta devine importantă în configurația plasmă-ozonizare, unde oxigenul conduce la eliminarea mult mai rapidă a antibioticului. Degradarea considerabil mai lentă a AMX la folosirea aerului ca gaz de descărcare comparativ cu oxigenul poate fi pusă pe seama generării unei cantități mai reduse de ROS ca urmare a presiunii parțiale mai mici a oxigenului. RNS formate în descărcarea în aer sunt mai puțin reactive față de compușii organici investigați, în plus, pot reacționa cu ROS, diminuând cantitatea disponibilă pentru degradarea poluantului țintă [25,26].

Pentru a evalua efectul proprietăților soluției asupra degradării au fost variate conductivitatea, pH-ul și natura sărurilor din soluție. Astfel, degradarea AMX a fost investigată în intervalul de conductivitate 200-500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A fost observată o degradare puțin mai lentă a antibioticului și o diminuare a eficienței pentru valori mai ridicate ale conductivității.

Impactul pH-ului asupra eficienței de eliminare a compusului țintă este adesea corelat cu structura moleculară a acestuia, deoarece formele cationice și anionice ale moleculelor pot avea reactivități diferite față de speciile reactive de oxigen și azot (RONS) generate în plasmă. Pentru

a evalua influența pH-ului a fost investigată degradarea AMX în soluții cu pH inițial 3,7; 6,7 sau 10. În condiții acide și în soluție cu pH inițial de 6,7 au fost obținute rezultate comparabile. Cea mai rapidă eliminare a poluantului a fost obținută în soluția alcalină expusă la plasmă. Având în vedere că soluțiile au fost preparate cu sulfat de sodiu, valorile inițiale de pH au suferit schimbări ca urmare a tratării. Astfel, după 60 min, pH final al soluțiilor de pH 3,7 și 6,7 ajunge în jurul valori de 4, în timp ce soluția de pH 10 ajunge la 6,3.

Influența sărurilor din soluție asupra degradării a fost testată comparând rezultatele obținute în prezența sulfatului de sodiu cu eliminarea AMX dintr-o soluție conținând atât sulfat cât și bicarbonat de sodiu. În prezența anionilor carbonat/bicarbonat, soluția este tamponată în timpul tratării, astfel încât pH-ul a rămas aproape de valoarea inițială (în intervalul 7,4-8,1), spre deosebire de soluția de Na₂SO₄, care a devenit rapid acidă (pH 3,8-4,4) ca urmare a expunerii la plasmă. Tamponarea soluției a avut un efect pozitiv asupra degradării obținut ca urmare a menținerii pH-ului alcalin. Eliminarea poluantului are loc în mod satisfăcător chiar și în apa de robinet, atingând un randament de 57 g/kWh la o degradare de 93%, obținută după doar 5 minute de tratare.

Prođuși intermediari de degradare ai AMX au fost identificați pe baza profilului izotopic, a masei exacte și a spectrelor MS² [27] înregistrate în modurile de ionizare pozitivă ((+)ESI) și negativă ((-)ESI). Pentru identificare, au jucat un rol important spectrele de masă ale AMX și profilurile de fragmentare asociate acestora. În (+)ESI, compusul pierde secvențial gruparea amino ca NH₃, gruparea carbonil din structura ciclului β-lactamic sub formă de CO și gruparea carboxil sub formă de CO₂. Pierderea grupărilor carboxil și amino sunt observate și în cazul modului (-)ESI. Un fragment importat în procesul de identificare a intermediarilor de degradare a fost ionul (+)m/z 160, asociat ciclului tiazolidină, împreună cu substituenții specifici. Prezența acestui fragment în spectrele produșilor arată conservarea structurii respective, ceea ce înseamnă că modificările chimice au loc în alte poziții din structură. Alte fragmente identificate pe parcursul analizei, cu rol capital în identificarea produșilor, au fost (-)m/z 79,96 și (-)m/z 80,97, ce sunt asociate în general anionilor SO₃⁻ și HSO₃⁻ specifici compușilor sulfonați.

În total, au fost identificați 26 de potențiali intermediari de degradare, ce au fost grupați în patru căi de degradare majore. Prima cale de degradare a presupus formarea sulfoxidului AMX prin oxidarea atomului de sulf din structura ciclului tiazolidinic ca urmare a reacției cu ozonul sau radicalii hidroxil. Această cale descrie în continuare formarea majorității intermediarilor

sulfonați ce servesc ca sursă de specii reactive de sulf (RSS). A doua cale pornește de la hidroxilarea nucleului benzenic al AMX prin adăugarea unui radical hidroxil la dubla legătură. Radicalul organic format participă la transferul unui atom de hidrogen la un al doilea radical hidroxil ceea ce duce la reformarea dublei legături. O observație notabilă este că acest intermediar servește ca precursor pentru formarea unor intermediari sulfonați prin reacția cu RSS obținute din calea de degradare anterioară. Sulfonarea are loc la nivelul nucleului benzenic printr-un mecanism similar celui de hidroxilare. A treia cale de degradare presupune ruperea ciclului β -lactamic cu formarea unui acid peniciloic, ce poate fi degradat la rândul său prin hidroxilare, decarboxilare sau ciclizare. Aceasta din urmă presupune pierderea unei molecule de apă și formarea produșilor dicetopiperazinici. A patra cale de degradare presupune oxidarea și pierderea grupării amino. Pe lângă mecanismul de hidroxilare, au fost propuse mecanisme pentru hidroliza acidă a ciclului β -lactamic cu formarea acidului peniciloic corespunzător, precum și mecanismul de decarboxilare radicalică ce duce la eliminarea unei grupări carboxil a acestui intermediar.

Majoritatea potențialilor intermediari de degradare identificați se formează și se degradează complet în primele 40 de minute de tratare în sistemul de plasmă-ozonizare. Doar șapte produși sunt încă prezenți în soluția expusă la plasmă pentru cel mai lung timp de tratare (60 min), dintre care doar trei au încă cicluri în structura lor.

A doua parte experimentală a lucrării (**Capitolul 4**) folosește sulfametoxazolul (SMX) ca poluant țintă și a avut ca obiective evaluarea degradării folosind parametrii de operare optimizați în secțiunea anterioară (**O1**), a produșilor de degradare (**O2**) și a mecanismelor chimice implicate (**O3**). A fost folosită descărcarea corona în configurația cuplată plasmă-ozonizare, operată în oxigen, folosind pulsuri de 110 ns la o frecvență de 25 Hz. Soluția de poluant a fost preparată folosind apă de robinet (pH 7,4-7,9, conductivitate 260-280 $\mu\text{S/cm}$), iar concentrațiile inițiale de SMX s-au situat în domeniul de 0,1-0,5 mM. S-a constatat că îndepărtarea poluantului prin tratarea cu plasmă netermică respectă o cinetică de pseudo-ordin I. Valoarea cea mai ridicată a constantei aparente de viteză ($k_{0,1} = 0,49 \text{ min}^{-1}$) s-a înregistrat în cazul soluției cu cea mai mică concentrație de SMX (0,1 mM), iar pentru soluțiile mai concentrate se observă o reducere a constantei de viteză. Randamentul energetic obținut variază în domeniul 20-42 g/kWh (la 90% degradare), procesul dovedindu-se mai eficient pentru concentrații mai ridicate ale

contaminantului. Aceste valori depășesc cu peste un ordin de mărime rezultatele din literatură, situate în jur de 1-1.5 g/kWh.

Au fost identificați 38 de potențiali intermediari de degradare, dintre care doar 12 au fost raportați anterior în literatură. La fel ca în cazul AMX, formula moleculară a fost identificată pe baza profilului izotopic și a masei exacte, în timp ce la baza structurilor propuse au stat spectrele MS² și profilul de fragmentare al SMX. Principala cale de fragmentare a acestui compus este descrisă de ruperea legăturii sulfonamidice (**Figura 1.(A-B)**), ce are ca rezultat formarea alternativă a ionilor (+)m/z 156 și (+)m/z 99, cu pierderile de masă corespunzătoare: 98 u și, respectiv, 155 u.

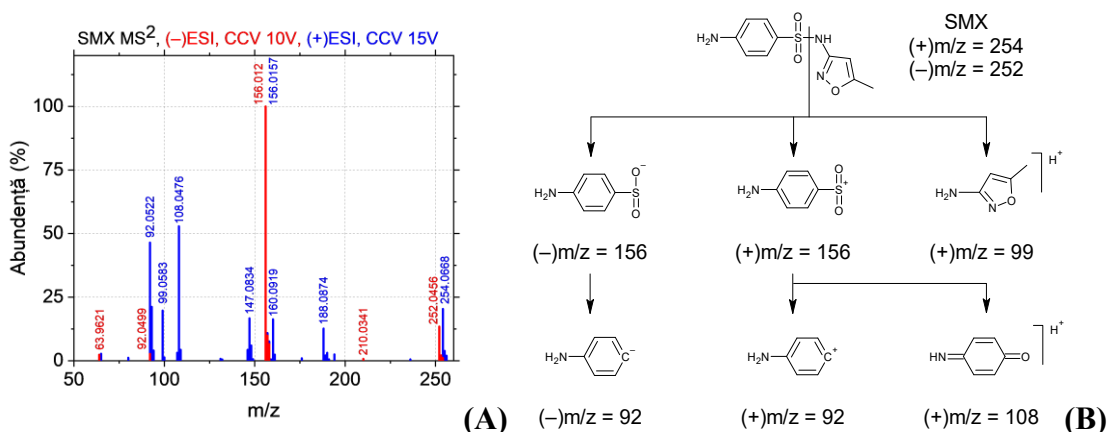


Figura 1. (A) Spectrele MS² ale SMX înregistrate în (+/-)ESI; **(B)** Profilul de fragmentare propus pentru SMX pe baza spectrelor înregistrate. (CCV – potențialul celulei de coliziune)

Fragmentarea ulterioară a ionului (+)m/z 156 duce la formarea (+)m/z 108 prin pierderea SO ($\Delta m = 48$ u) sau a (+)m/z 92 prin pierderea SO₂ ($\Delta m = 64$ u). A fost observată și eliminarea directă a SO₂ din ionul precursor ducând la formarea fragmentului (+)m/z 188. În cazul (-)ESI, ionul precursor a fost reprezentat de forma deprotonată a SMX, având (-)m/z = 252. Fragmentarea acestuia a dus la formarea ionului (-)m/z 156 și a unei pierderi neutre de 96 u. Fragmentarea ulterioară duce la formarea ionilor (-)m/z 92 și SO₂⁻((-)m/z 64). Aceste fragmente au servit ca punct de pornire în interpretarea spectrelor de masă ale intermediarilor de degradare ai SMX. Prezența unora dintre acestea susține conservarea structurii cărora îi sunt asociate, în timp ce absența indică modificări chimice la nivelul aceleiași structuri. Exemplul clar al unui astfel de comportament a fost observat pentru intermediarii mono-hidroxilați ai SMX (S269abc). În spectrele de masă ale S269a s-au observat ionii (+/-) m/z 156, (+/-) m/z 92, (+)

m/z 108 din spectrele SMX, dar nu și (+)m/z 99, acesta din urmă fiind înlocuit de (+)m/z 115. Diferența de masă de 16 u indică prezența unui atom de oxigen suplimentar, în concordanță cu hidroxilarea 3-amino-5-metiloxazolului. În cazul S269bc, s-a înregistrat situația opusă: prezența (+)m/z 99 și absența celorlalte fragmente care au fost înlocuite de (+/-)m/z 172 ((+/-)m/z 156 + 16 u), (+)m/z 124 ((+)m/z 108 + 16 u) și (+/-)m/z 108 ((+/-)m/z 92 + 16 u) ce corespund hidroxilării nucleului benzenic.

Alte fragmente importante pentru identificarea structurii intermediarilor de degradare au fost: (+/-)m/z 161, (-)m/z 97, (-)m/z 81 și (-)m/z 80. Dintre acestea, (-)m/z 97 este echivalentul în (-)ESI al ionului (+)m/z 99 din spectrul (+)ESI al SMX, iar (-)m/z 81 și (-)m/z 80 sunt asociate anionilor $\text{SO}_3^{\bullet-}$ și HSO_3^- , ca în cazul AMX descris mai sus. Fragmentul (+/-)m/z 161 a fost asociat ruperii legăturii C-S din structura SMX, ce nu este reprezentată în spectrele de masă ale acestuia, dar se regăsește în spectrele produșilor de degradare. Astfel, acest fragment arată conservarea 3-amino-5-metiloxazolului.

Intermediarii astfel identificați au fost grupați în cinci căi de degradare ce pornesc de la reacții diferite ale speciilor reactive cu SMX. Două dintre căi au presupus hidroxilarea fie a nucleului benzenic fie a ciclului izoxazolic. O altă cale pornește de la ruperea legăturii C-S, iar o a patra descrie oxidarea grupării metil a ciclului izoxazolic la carboxil. Ultima cale a presupus reacția SMX cu un radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ formând un organosulfat ce se degradează cu formarea intermediarului hidroxilat echivalent.

Pe parcursul degradării produșilor au loc reacții multiple și diverse ce includ: hidroxilarea, oxidarea, sulfonarea, decarboxilarea, dimerizarea, fragmentarea, ciclizarea și deschiderea ciclurilor, inclusiv a nucleului benzenic. Pentru o parte dintre aceste reacții au fost propuse mecanisme bazate pe literatura deja existentă. Astfel, mecanismul de hidroxilare radicalică în doi pași descris anterior și aplicat secvențial duce la formarea multiplilor intermediari de degradare hidroxilați. Acest mecanism este valabil și pentru reacțiile de sulfonare în doi pași, cu participarea $\text{SO}_3^{\bullet-}$. Mecanismul ce duce la ruperea nucleului benzenic este ceva mai complicat (**Figura 2.**). Acesta presupune adăugarea moleculei de ozon la o dublă legătură a nucleului benzenic ce rezultă în formarea unei ozonide instabile. Aceasta reacționează cu apa, formând un peroxid organic și deschizând ciclul. Intermediarul astfel rezultat pierde H_2O_2 și devine produsul stabil înregistrat.

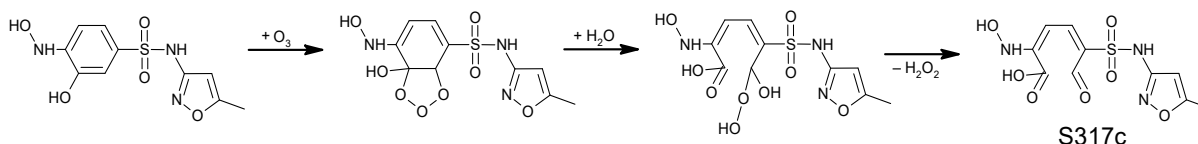


Figura 2. Mecanismul de deschidere a nucleului benzenic al intermediarilor N-hidroxiilați ai SMX prin reacția cu ozonul.

O reacție neașteptată ce a avut loc în timpul degradării SMX a fost cea de dimerizare. Mecanismul acestei reacții presupune degradarea poluantului cu formarea unui radical anilină, ce poate reacționa la rândul său cu o moleculă a compusului țintă formând un produs de degradare în structura căruia se regăsește un dimer de anilină (**Figura 3.**).

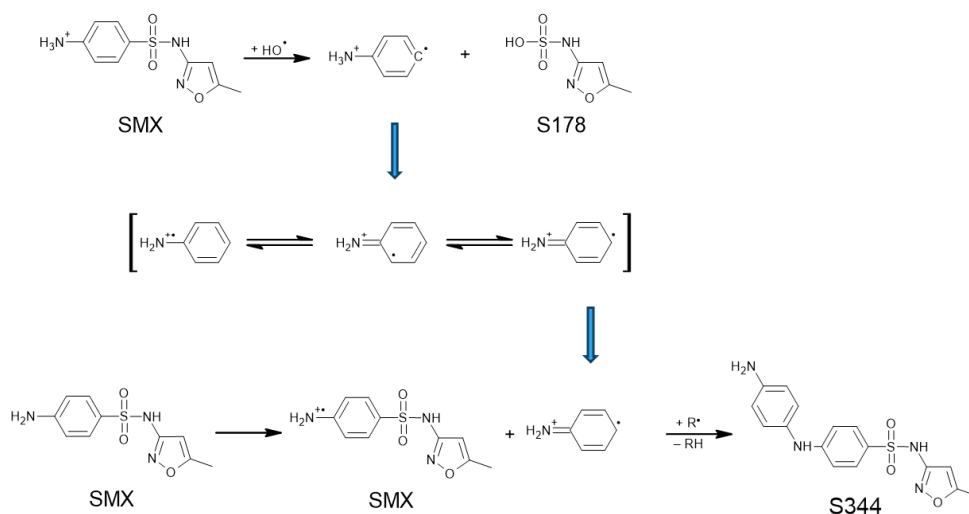


Figura 3. Mecanismul de dimerizare a anilinei și implicarea lui în formarea intermediarului S344.

Un alt mecanism neașteptat a fost cel de rupere a nucleului benzenic cu ciclizare (**Figura 4.**). Acesta este un mecanism specific aminelor aromatice și pornește de la adățiia ozonului la dubla legătură formând ozonida ce se descompune prin reacția cu apa. De această dată eliminarea moleculei de apă de face cu participarea grupării amino, ceea ce duce la formarea acidului piridin-2-carboxilic și a apei. Este important de reținut că unii intermediari se formează prin reacția dintre produși de degradare (cum ar fi speciile reactive de sulf, amoniac și anilină) fie cu SMX, fie cu alți intermediari.

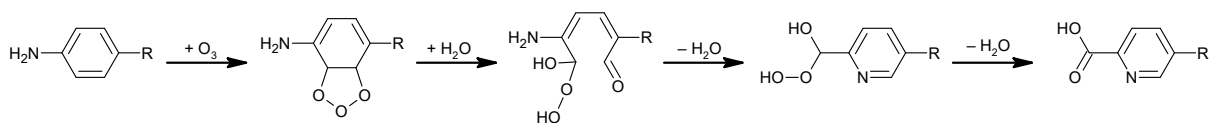


Figura 4. Mecanismul de deschidere a nucleului benzenic al anilinei în urma reacției cu ozonul concomitent cu ciclizare și formarea ciclului piridinic.

Majoritatea intermediarilor își ating maximul concentrației la începutul procesului de degradare (2-10 min), iar până la final (60 min) persistă doar 9 dintre ei. Aceștia din urmă ating maxime ale abundenței relative înainte de 60 min, arătând implicit că pot fi la rândul lor eliminați dacă tratarea este prelungită. Excepție a fost un singur produs al cărui maxim se înregistrează la 60 min.

A treia parte experimentală a lucrării (**Capitolul 5**) a urmărit degradarea AMX și SMX în soluții mono-component și în amestec (**O4**), folosind un reactor cu barieră de dielectric cu film de lichid sau descărcarea corona. Analiza soluțiilor tratate a permis identificarea intermediarilor de degradare (**O2**) și monitorizarea acestora (**O5**). În privința degradării poluanților în reactorul cu barieră de dielectric, a fost investigat efectul celor mai importanți parametri de descărcare (tensiunea aplicată și puterea disipată în plasmă) asupra eliminării antibioticelor și a randamentului energetic, precum și influența naturii gazului de descărcare (oxigen sau aer).

Pentru a evalua efectul tensiunii asupra degradării, au fost utilizate două valori ale amplitudinii: 13 și 15 kV, menținând în același timp o putere de descărcare aproape constantă prin reglarea frecvenței. Astfel, puterea medie a fost de 12,2 W pentru 13 kV și 1 kHz, respectiv 12,9 W pentru 15 kV și 0,6 kHz. Scăderea concentrației a fost bine descrisă de o funcție exponențială, ce corespunde unui proces cinetic de pseudo-ordinul I, ceea ce face posibilă calcularea constantei de viteză dependentă de energie (k_E). Degradarea AMX a fost ușor mai rapidă și mai eficientă la folosirea unei amplitudini mai ridicate a tensiunii. În cazul SMX, concentrația scade într-o manieră similară cu AMX, dar eliminarea nu pare să fie influențată de amplitudinea tensiunii în intervalul investigat.

Creșterea puterii duce la o degradare mai rapidă deoarece sunt generate în plasmă concentrații mai mari de specii active ce pot reacționa cu moleculele organice. Cu toate acestea, luând în considerare energia introdusă în plasmă, rezultatele degradării sunt comparabile indiferent de puterea de descărcare. O tendință similară este observată pentru SMX, dar cu

diferențe mai mici, de doar câteva procente, între diferitele condiții experimentale. Randamentul energetic pentru degradarea celor doi poluanți în proporție de 50% a fost în jur de 3,2-4 g/kWh pentru configurația de descărcare cu bariera de dielectric.

Pentru a evalua efectul gazului de descărcare în reactorul cu barieră de dielectric, plasma a fost generată folosind o tensiune de 13 kV și frecvență de 600 Hz. Degradarea ambelor antibiotice este semnificativ mai rapidă și mai eficientă în oxigen decât în aer. Timpul de înjumătățire a fost de aproximativ trei ori mai mic, iar k_E au suferit o creștere de aproximativ 2,6 ori utilizând plasma în oxigen față de descărcarea în aer.

Pentru degradarea AMX și SMX în amestec, concentrația inițială a fiecărui antibiotic a fost jumătate din concentrația utilizată în soluțiile mono-component. Experimentele au fost efectuate folosind ca gaz de descărcare atât aer, cât și oxigen, pentru o amplitudine a tensiunii de 13 kV și frecvența de 600 Hz. La prima vedere, ambele antibiotice par să fie degradate mai rapid în soluția bi-component în comparație cu soluțiile individuale, diferența fiind mai vizibilă pentru AMX decât pentru SMX și pentru descărcarea în aer decât pentru cea în O_2 . Descărcarea în oxigen produce rezultate comparabile ale eficienței de degradare, indiferent de compoziția soluției (numărul de poluanți). Degradarea SMX folosind aer ca gaz de descărcare a fost, de asemenea, similară pentru soluțiile mono și bi-component. Pe de altă parte, eliminarea AMX în aer a fost favorizată în amestec, având k_E ($0,25 \text{ kJ}^{-1}$) mai mare decât cea pentru soluția mono-component ($0,15 \text{ kJ}^{-1}$). Acest comportament ar putea fi pus pe baza contribuției la degradare a RNS. O posibilă cale de degradare a AMX poate consta într-o etapă de captură a hidrogenului prin atacul radicalilor hidroxil sau sulfat cu formarea unui radical fenoxil, urmată de reacția sa rapidă cu $\cdot NO_2$. O contribuție din partea speciilor rezultate din degradarea SMX este, de asemenea, posibilă.

În sistemul plasmă-ozonizare operat cu parametrii optimizați, degradarea AMX (100 mg/L) și SMX (80 mg/L) a fost evaluată în soluții mono-component și în soluții bi-component conținând aceleași concentrații de poluanți. Astfel, în amestec binar, pentru SMX k_E a scăzut de trei ori față de soluția mono-component, în timp ce AMX a înregistrat doar o reducere de 25%. Chiar dacă scăderea k_E era de așteptat datorită cantității mai mari de poluanți din soluție, variația diferită sugerează că AMX este degradată preferențial în amestec.

Pentru a aprofunda înțelegerea comportării celor două antibiotice în amestec, au fost monitorizați intermediarii identificați pe parcursul degradării fiecăruia dintre contaminanți în

soluții mono-component. Având în vedere că produșii de degradare ai SMX au fost identificați inițial folosind altă metodă cromatografică, aceștia au fost verificați și validați folosind metoda extinsă utilizată pentru identificarea produșilor celorlalți contaminanți țintă: AMX, ibuprofen (IBU) și diclofenac (DCF). Folosirea altei metode cromatografice a permis detectarea a patru intermediari de degradare ai SMX având un timp de retenție mai mare decât poluantul țintă, compuși ce nu au fost urmăriți în capitolul dedicat. Aceștia descriu astfel trei căi de degradare suplimentare ce presupun oxidarea grupării amino la nitro sau reacții de cuplare a SMX cu produșii săi de degradare.

Abundența relativă a intermediarilor de degradare ai AMX și SMX a fost evaluată atât pentru degradarea poluanților în soluții mono-component, cât și pentru amestecul binar. Pentru stabilirea abundenței relative a fost luată în considerare înălțimea picului din cromatogramele ionilor extrași pentru fiecare dintre intermediari. Pentru a permite compararea facilă a celor două seturi de date, valorile înregistrate au fost normalizate la maximul înregistrat, indiferent de set. Pentru ambii poluanți, majoritatea intermediarilor de degradare identificați și monitorizați înregistrează abundența maximă în soluție mono-component și doar câțiva se formează mai abundent atunci când degradarea are loc în amestec. Singura explicație pentru acest comportament este că poluanții țintă și intermediarii lor de degradare se influențează reciproc direct sau indirect. În soluția binară, în cazul AMX, sunt favorizate reacțiile de oxidare a sulfului din structură cu formarea compușilor sulfonați, hidroliza ciclului β -lactamic și decarboxilarea. Pentru SMX, în amestec se formează preferențial produșii de degradare hidroxilați la nivelul nucleului benzenic și unii dintre intermediarii generați ca urmare a deschiderii nucleului benzenic, sugerând că mecanismele prevalente sunt cele bazate pe radicali hidroxil și ozon. În cazul ambilor poluanți investigați s-a înregistrat o abundența mai mare în soluțiile binare decât cele mono-component a intermediarilor sulfonați obținuți prin reacțiile cu RSS formate cel mai probabil în timpul degradării.

La compararea cromatogramelor obținute pentru soluțiile mono- și bi-component (**Figura 5.**) s-a observat apariția unui pic specific degradării poluanților în amestec, ce nu poate fi asociat niciunui intermediar deja identificat. Acesta a fost atribuit unui produs de degradare produs prin asocierea celor doi poluanți notat AS427.

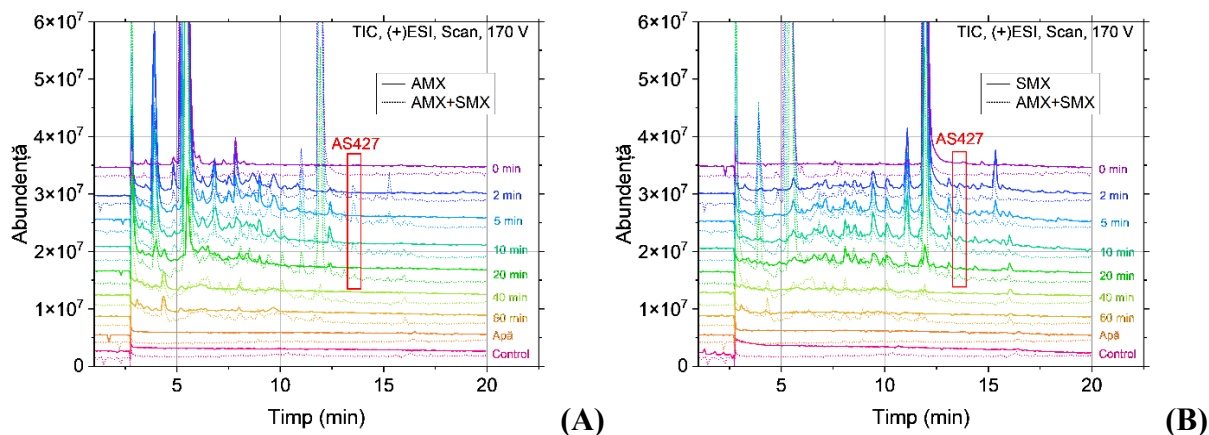


Figura 5. Cromatograme ale curentului ionic total (TIC) reprezentative pentru degradarea cu plasmă a AMX (A) și SMX (B) în soluții mono- și bi-component, pentru (+)ESI.

Pornind de la profilurile de fragmentare ale celor doi poluanți și spectrul înregistrat pentru AS427, a fost propusă structura acestui intermediar, ce conține elemente specifice atât structurii AMX, cât și SMX. Astfel, a fost propus un mecanism de reacție (**Figura 6.**) care să explice formarea acestui produs de la intermediarii de degradare prezenți în soluție în etapele inițiale ale procesului de tratare.

Astfel, drept precursori servesc SMX și acizii peniciloici formați la degradarea AMX. Primul pas care are loc în cadrul mecanismului propus este transferul atomilor de hidrogen [28,29], ce duce la formarea radicalilor organici corespunzători, care ulterior se recombina și formează o hidrazină ce e oxidată la o grupare azo. Acest proces este urmat de o decarboxilare radicalică ce se încheie prin formarea ciclului triazinan. Ultima etapă implică ruperea legăturii C–C ce leagă ciclul tiazolidinic de restul moleculei ca urmare a unui proces de scindare radicalică. Pe parcurs, radicalii organici rezultați sunt stabiliizați prin transferul de atomi de hidrogen de la alți compuși din soluție. Astfel, în cazul soluției bi-component au fost puse în evidență multiple reacții de combinare (sulfonarea și formarea AS427) ce sunt favorizate de matricea de impurificare a apei.

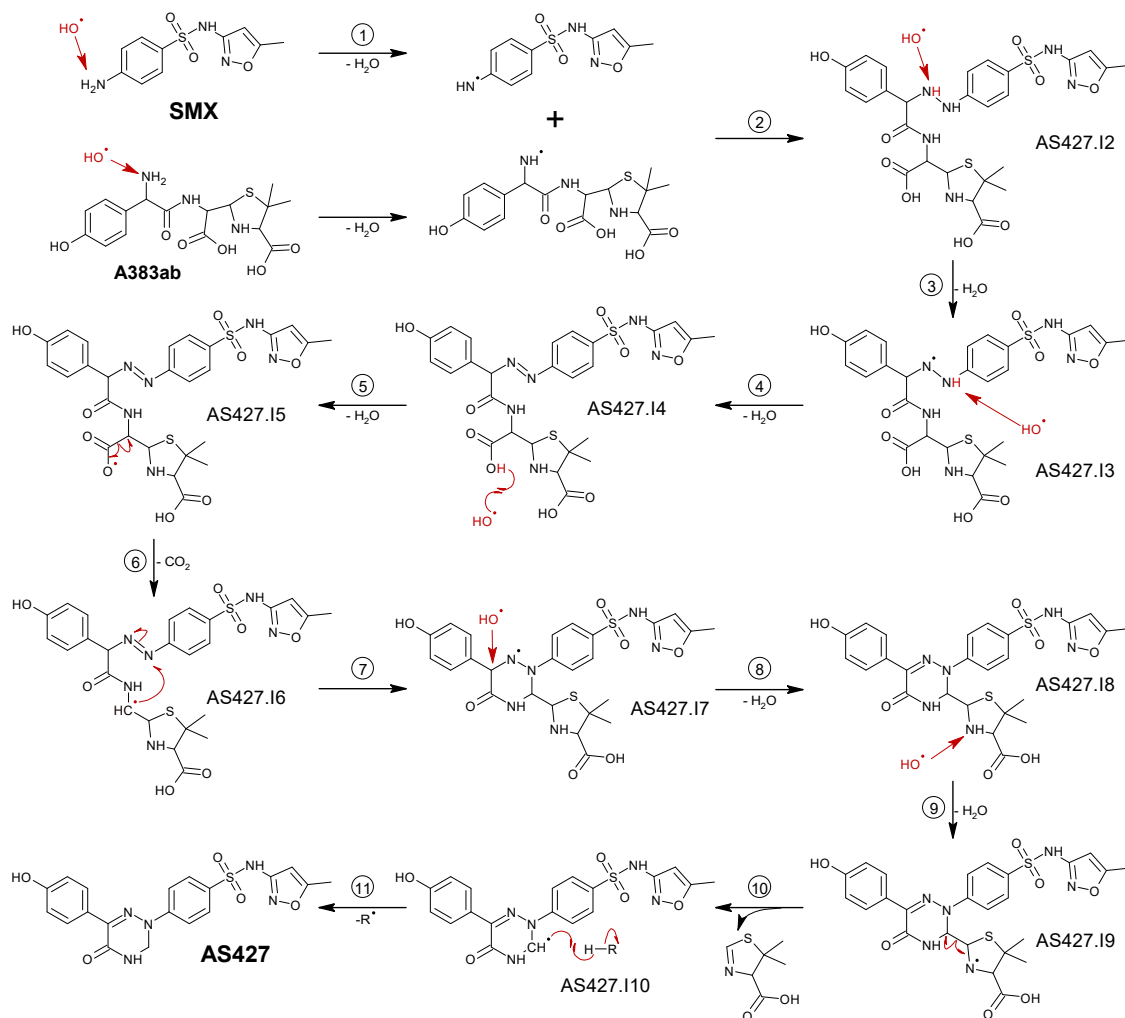


Figura 6. Mecanism de reacție propus pentru formarea AS427 cu participarea speciilor reactive generate în plasmă.

A patra parte experimentală a lucrării (**Capitolul 6**) s-a concentrat pe evaluarea efectului matricii de impurificare a apei asupra degradării poluanților (AMX, DCF și IBU) prin utilizarea de soluții mono-, bi- și multi-component echivalate pe baza necesarului teoretic de oxigen (ThOD) (**O4**). Suplimentar, au fost identificați intermediarii de degradare ai DCF și IBU (**O2**) și mecanismele de formare a acestora (**O3**) și a fost monitorizată evoluția lor la schimbarea matricii de impurificare a soluției.

Dificultatea de comparare a soluțiilor cu matrici de impurificare complexe a făcut necesară introducerea unei strategii de echivalare a soluțiilor cu concentrații diferite de poluanți. Având în vedere că degradarea cu plasmă a compușilor organici se realizează în principal prin

intermediul ROS, o abordare adecvata este utilizarea ThOD ca parametru de echivalare. Pentru studierea influenței matricii de impurificare, soluțiile au fost preparate astfel încât, indiferent de numărul și tipul poluanților, necesarul teoretic de oxigen să fie același. Această strategie a făcut posibilă compararea degradării în soluții cu complexitate diferită conținând AMX, IBU și/sau DCF ca poluanți țintă.

Pentru început a fost comparată degradarea AMX și IBU în soluții mono- și multi-component (împreună cu DCF) având același ThOD. Pentru ambii compuși degradarea este mai rapidă în amestec decât în soluțiile mono-component. O posibilă explicație pentru aceste rezultate neașteptate are la bază reacțiile dintre ionii prezenți în soluție și ROS ce conduc la formarea altor specii oxidante. Încă de la începutul experimentelor, în soluție sunt prezenți ioni sulfat. Pe parcursul tratării, pe măsură ce moleculele contaminanților se degradează, la aceștia se adaugă Cl^- , NH_4^+ și NO_3^- . Aceștia pot interacționa cu speciile generate în plasmă, ducând la formarea unor specii radicalice cu o specificitate de reacție mai pronunțată în raport cu poluanții organici.

Pentru a obține o perspectivă mai detaliată asupra efectului matricii de impurificare a apei asupra degradării, au fost variate numărul și cantitatea poluanților din soluție astfel încât acestea să aibă același ThOD. A fost comparată degradarea IBU și DCF în soluții mono-, bi- și multi-component. În acest caz soluțiile binare au fost preparate cu o concentrație a poluantului țintă de 0,1 mM și ajustând ThOD prin adăugarea de AMX. În general, dintre soluțiile având același ThOD degradarea cea mai rapidă a fost obținută în soluțiile multi-component, urmată de soluțiile bi-component și în final cele mono-component.

Degradarea poluanților în soluții multi-component a fost evaluată cu sau fără tamponarea soluției folosind bicarbonat de sodiu și respectiv sulfat de sodiu pentru ajustarea conductivității. Tamponarea soluției avut un efect pozitiv asupra degradării AMX, dar nu a influențat semnificativ degradarea IBU. S-a observat că eliminarea DCF are loc mai rapid în soluția cu sulfat de sodiu. Declorurarea DCF se realizează similar pentru cele două soluții multi-component (cu adaos de NaHCO_3 sau Na_2SO_4), ajungând la 99% după 60 min de tratare. Mineralizarea azotului din structura poluanților a atins 55,3% din cantitatea teoretică totală, principalele specii formate fiind NO_3^- și NH_4^+ . Mineralizarea sulfului (sub formă de ioni sulfat) a ajuns la un maxim de 60%.

Identificarea produșilor de degradare în soluțiile mono-component s-a realizat pentru IBU și DCF folosind aceeași metodă cromatografică utilizată pentru identificarea intermediarilor AMX. Pentru identificarea produșilor de degradare au fost utilizate spectrele MS² înregistrate atât în (+)ESI, cât și în (-)ESI. În cazul IBU în (-)ESI, principala tranziție de masă este (-)m/z 205 → (-)m/z 161 ($\Delta m = 44$ u) ce descrie pierderea grupării carboxil sub formă de CO₂ [27], celelalte reprezentând tranziții minore, slab reprezentate în spectrul de masă. În (+)ESI, ionul pseudomolecular [M+H]⁺ asociat IBU nu a fost identificat. În schimb, a fost înregistrat ionul [M-HCOO⁻]⁺ cu (+)m/z 161.

Pe baza spectrelor de masă înregistrate, au fost identificați 33 de intermediari de degradare dintre care trei au fost raportați și în alte studii de degradare cu plasmă a IBU [30–32]. Dintre produși, patru au fost identificați pe baza spectrelor de masă disponibile în baza de date Massbank [33]. Intermediarii identificați au fost grupați în patru căi principale de degradare. Prima dintre acestea presupune hidroxilarea carbonului terțiar al grupării izobutil, pentru care a fost propus mecanismul de reacție în doi pași ce presupune transferul atomului de hidrogen la un alt radical din soluție și combinarea radicalului organic cu un radical hidroxil. O altă cale de degradare presupune hidroxilarea nucleului benzenic prin mecanismul de adiție la dubla legătură. Celelalte două căi de degradare identificate au pornit de la oxidarea grupării metil la carbonil și decarboxilarea IBU. Pe parcursul degradării intermediarilor, principalele reacții ce au avut loc au fost cele de deschiderea a nucleului benzenic, de oxidare, decarboxilare și fragmentare. Mecanismul de rupere a nucleului benzenic ca urmare a reacției cu ozonul a fost cel prezentat mai sus (**Figura 2.**). În cazul decarboxilării au fost propuse trei mecanisme implicate în degradare (**Figura 7.**). Primele două presupun transferul unui atom de hidrogen la HO• cu formarea apei și a unui radical organic. Acesta din urmă elimină spontan CO₂, iar radicalul rezultat fie se combină cu un radical hidroxil formând un alcool, fie participă la transferul unui atom de hidrogen. Al treilea mecanism de decarboxilare presupune formarea unui radical organic cu un electron neîmperecheat la nivelul atomului de carbon adiacent grupării carboxil, care atacă o moleculă de oxigen formând un radical peroxid instabil. Acesta suferă transferul intramolecular al unui atom de hidrogen rezultând în eliminarea CO₂ și HO• și formarea unei cetone [34]. Majoritatea intermediarilor IBU ating maxime ale abundenței la timpi de tratare scurți (5-20 min), însă unii dintre aceștia persistă chiar și după 60 min.

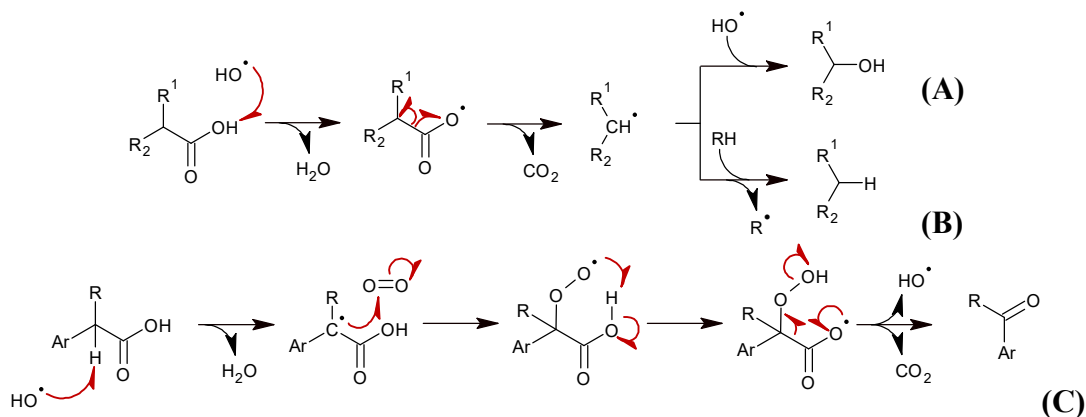


Figura 7. Mecanismele propus pentru decarboxilarea cu (A) și fără (B) hidroxilare, (C) formarea de cetone.

În cazul identificării produșilor de degradare ai DCF profilul izotopic a jucat un rol important, deoarece numărul atomilor de clor din structură conferă un profil izotopic specific. Astfel, ionii m/z , $m/z+2$ și $m/z+4$ din profilul izotopic al ionului pseudomolecular vor avea un raport al abundenței de 9:6:1 pentru toți compușii ce conțin doi atomi de clor, ca urmare a abundenței naturale a izotopilor clorului. În total au fost identificați 23 de intermediari de degradare ai DCF, dintre care 12 au fost deja raportați în alte studii de degradare cu plasmă a acestui poluant [35–39]. Un caz aparte la identificarea intermediarilor de degradare ai DCF este D588. De această dată s-a observat un profil izotopic specific ce se corelează cu prezența a patru atomi de clor în structura compusului. Ca urmare, ionul pseudomolecular monoizotopic sfârșește prin a nu avea abundența maximă în grupul de ioni ce descrie profilul izotopic. Împreună cu spectrele MS^2 înregistrate, D588 a fost identificat ca fiind un dimer al DCF.

Intermediarii de degradare au fost grupați în cinci căi de degradare distincte. Una dintre acestea este cea de dimerizare cu formarea D588, menționat anterior. Alte două căi descriu hidroxilarea DCF la nivelul unuia dintre cele două nuclee benzenice, cel mai probabil prin mecanismul de adiție la dubla legătură a radicalilor hidroxil. Ultimele două căi de degradare pornesc de la declorurarea poluantului. Această reacție poate avea loc prin două mecanisme (Figura 8.). Primul dintre acestea presupune adiția HO^\bullet la dubla legătură la nivelul unuia dintre atomii de carbon cloro-substituiți cu formarea unui radical organic ce eliberează HCl. Intermediarul instabil astfel rezultat participă la transferul unui atom de hidrogen [40]. Al doilea mecanism presupune reacția cu electronii hidratați generați în plasmă ce are ca rezultat

declorurarea și formarea unui radical organic care ciclizează. Toți intermediarii de degradare ai DCF înregistrează abundență maximă în primele 10 min de tratare și majoritatea devin nedetectabili la timpi de tratare mai lungi (40-60 min).

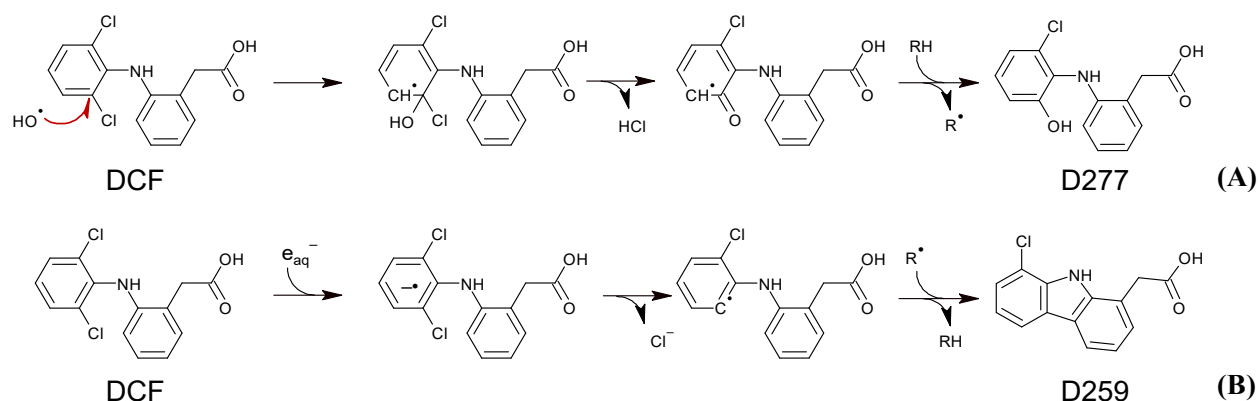


Figura 8. Mecanisme propuse pentru declorurarea DCF prin atacul (A) HO^\bullet sau (B) e_{aq}^- .

Analiza intermediarilor de degradare prin intermediul aceleiași metode cromatografice a permis compararea rezultatelor obținute pentru soluțiile mono- și multi-component. Toate picurile înregistrate în cromatogramele asociate soluției multi-component au fost corelate cu picuri ale diferiților produși de degradare înregistrați pentru unul dintre cei trei poluanți testați (AMX, DCF, IBU). Această corelare s-a realizat pe baza timpului de retenție, dar și a spectrelor de masă MS și MS^2 înregistrate. Astfel, spre deosebire de cazul soluției binare AMX-SMX, unde are loc combinarea SMX cu produși de degradare ai AMX, rezultând intermediarul AS427, matricea de impurificare a probelor multi-component conținând AMX, DCF și IBU nu favorizează reacțiile de combinare a intermediarilor proveniți de la poluanți diferiți cu formarea unor produși de degradare specifici. Acest lucru nu exclude totuși alte tipuri de reacții încrucișate ce pot avea loc, care ar explica degradarea superioară a poluanților țintă în soluții cu matrici de impurificare complexe. Astfel de reacții cuprind transferul de protoni prin reacția cu radicali organici (proveniți din degradarea poluanților) sau anorganici (de tipul radicalilor hidroxil) și reacțiile cu specii reactive ale clorului, azotului sau sulfurii de asemenea provenite din degradarea contaminanților țintă.

Cercetările descrise în cele patru capitole experimentale demonstrează îndeplinirea tuturor obiectivelor propuse în cadrul tezei. Am selectat cea mai adecvată configurație a sistemului de

tratare cu plasmă, precum și parametrii optimi de operare a acesteia astfel încât degradarea poluanților să se realizeze rapid și eficient. Am identificat intermediarii obținuți la degradarea cu plasmă a tuturor poluanților investigați, atât în soluții mono-component cât și în amestecuri. Am identificat și propus multiple mecanisme de degradare a poluanților testați în soluții cu matrice de impurificare complexă, inclusiv mecanisme de combinare ce duc la apariția unor intermediari de degradare specifici amestecurilor. Am evaluat cu succes variația abundenței intermediarilor de degradare, a structurii acestora și a mecanismelor de degradare ce au loc la schimbarea matricei de impurificare.

Astfel, principalul efect direct al matricii de impurificare a apei asupra degradării este dat de generarea de specii reactive provenite din degradarea poluanților, care ulterior pot să asiste la degradarea lor și a intermediarilor lor de degradare, fie că este vorba de specii de clor, azot, sulf sau chiar radicali organici. Dintre mecanismele identificate indiferent de complexitatea soluției, cele prevalente au fost mecanismul de hidroxilare în doi pași prin adăugarea la dubla legătură și mecanismul de deschidere a nucleului benzenic prin reacția cu ozonul.

Bibliografie selectivă:

- [1] K. Ritter, P. Solomon, L. Sibley, Sources, Pathways, And Relative Risks Of Contaminants In Surface Water And Groundwater: A Perspective Prepared For The Walkerton Inquiry, J. Toxicol. Environ. Health A 65 (2002) 1–142. <https://doi.org/10.1080/152873902753338572>.
- [2] The European Parliament and the Council of the European Union, Directive 2000/60/Ec Of The European Parliament And Of The Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, Official Journal of the European Communities 327 (2000) 35–38.
- [3] R.M.. Harrison, Understanding our Environment, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2007. <https://doi.org/10.1039/9781847552235>.
- [4] EC, Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources, Official Journal of the European Communities (1983). <https://doi.org/10.1163/221160082x00305>.
- [5] The European Parliament And The Council Of The European Union, Directive 2008/105/Ec Of The European Parliament And Of The Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 2008.
- [6] European Commission, Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council, Official Journal of the European Union L78/40 (2015) 20–30. https://doi.org/http://eur-lex.europa.eu/pri/en/oj/dat/2003/l_285/l_28520031101en00330037.pdf.
- [7] The European Commission, Commission Implementing Decision (EU) 2018/ 840 - of 5 June 2018 - establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/ 105/ EC of the European Parliament and of the Council and repealing Commission Implementing Decision (EU) 2015/ 495 - (notified under document C(2018) 3362), 2018.
- [8] The European Commission, Commission Implementing Decision (EU) 2020/1161 of 4 August 2020 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council, (2020).

- [9] The European Commission, Commission Implementing Decision (EU) 2022/1307 of 22 July 2022 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council, (2022).
- [10] The European Commission, Commission Implementing Decision (EU) 2025/439 of 28 February 2025 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council, (2025).
- [11] P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrovic, D. BarcelÓ, Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options, *J. Hydrol. (Amst)* 389 (2010) 416–428. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.005>.
- [12] L.M. Madikizela, S. Ncube, L. Chimuka, Analysis, occurrence and removal of pharmaceuticals in African water resources: A current status, *J. Environ. Manage.* 253 (2020) 109741. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109741>.
- [13] R. Silori, V. Shrivastava, A. Singh, P. Sharma, M. Aouad, J. Mahlknecht, M. Kumar, Global groundwater vulnerability for Pharmaceutical and Personal care products (PPCPs): The scenario of second decade of 21st century, *J. Environ. Manage.* 320 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115703>.
- [14] L. Bijlsma, E. Pitarch, E. Fonseca, M. Ibáñez, A.M. Botero, J. Claros, L. Pastor, F. Hernández, Investigation of pharmaceuticals in a conventional wastewater treatment plant: Removal efficiency, seasonal variation and impact of a nearby hospital, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105548>.
- [15] E.A. Serna-Galvis, A.M. Botero-Coy, M. Rosero-Moreano, J. Lee, F. Hernández, R.A. Torres-Palma, An Initial Approach to the Presence of Pharmaceuticals in Wastewater from Hospitals in Colombia and Their Environmental Risk, *Water (Basel)* 14 (2022) 950. <https://doi.org/10.3390/w14060950>.
- [16] Á. Moratalla, S. Cotillas, E. Lacasa, C.M. Fernández-Marchante, S. Ruiz, A. Valladolid, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, C. Sáez, Occurrence and toxicity impact of pharmaceuticals in hospital effluents: Simulation based on a case of study, *Process Saf. Environ. Prot.* 168 (2022) 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.09.066>.

- [17] O.S. Arvaniti, E.S. Arvaniti, S. Gyparakis, I. Sabathianakis, E. Karagiannis, E. Pettas, G. Gkotsis, M.C. Nika, N.S. Thomaidis, T. Manios, M.S. Fountoulakis, A.S. Stasinakis, Occurrence of pharmaceuticals in the wastewater of a Greek hospital: Combining consumption data collection and LC-QTOF-MS analysis, *Sci. Total Environ.* 858 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160153>.
- [18] P. Paíga, M. Correia, M.J. Fernandes, A. Silva, M. Carvalho, J. Vieira, S. Jorge, J.G. Silva, C. Freire, C. Delerue-Matos, Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation, *Sci. Total Environ.* 648 (2019) 582–600. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.129>.
- [19] C.I. Kosma, M.G. Kapsi, P.S.G. Konstas, E.P. Trantopoulos, V.I. Boti, I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, Assessment of multiclass pharmaceutical active compounds (PhACs) in hospital WWTP influent and effluent samples by UHPLC-Orbitrap MS: Temporal variation, removals and environmental risk assessment, *Environ. Res.* 191 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110152>.
- [20] T.S. Oliveira, M. Murphy, N. Mendola, V. Wong, D. Carlson, L. Waring, Characterization of Pharmaceuticals and Personal Care products in hospital effluent and waste water influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS, *Sci. Total Environ.* 518–519 (2015) 459–478. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.104>.
- [21] The European Parliament And The Council Of The European Union, Directive (Eu) 2024/3019 Of The European Parliament And Of The Council of 27 November 2024 concerning urban wastewater treatment (recast), 2024. <http://data.europa.eu/eli/C/2023/250/oj>.
- [22] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Res.* 139 (2018) 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.
- [23] P.J. Bruggeman, M.J. Kushner, B.R. Locke, J.G.E. Gardeniers, W.G. Graham, D.B. Graves, R.C.H.M. Hofman-Caris, D. Maric, J.P. Reid, E. Ceriani, D. Fernandez Rivas, J.E. Foster, S.C. Garrick, Y. Gorbaneyev, S. Hamaguchi, F. Iza, H. Jablonowski, E. Klimova, J. Kolb, F. Krcma, P. Lukes, Z. MacHala, I. Marinov, D. Mariotti, S. Mededovic Thagard, D. Minakata, E.C. Neyts, J. Pawlat, Z.L. Petrovic, R. Pflieger, S. Reuter, D.C. Schram, S. Schröter, M. Shiraiwa, B. Tarabová, P.A. Tsai, J.R.R. Verlet, T. Von Woedtke, K.R. Wilson, K. Yasui, G.

Zvereva, Plasma-liquid interactions: A review and roadmap, *Plasma Sources Sci. Technol.* 25 (2016). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>.

[24] B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M.R. Hoffmann, J.S. Chang, Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 882–905. <https://doi.org/10.1021/ie050981u>.

[25] P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, V. Janda, P. Sunka, Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor, *J. Phys. D Appl. Phys.* 38 (2005) 409–416. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/3/010>.

[26] P. Lukes, A.T. Appleton, B.R. Locke, Hydrogen Peroxide and Ozone Formation in Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactors, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 40 (2004) 60–67. <https://doi.org/10.1109/TIA.2003.821799>.

[27] M. Holčapek, R. Jirásko, M. Lísa, Basic rules for the interpretation of atmospheric pressure ionization mass spectra of small molecules, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 3908–3921. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.02.049>.

[28] C. Allais, E.C. Hansen, N.D. Ide, R.J. Perkins, E.C. Swift, Selected Free Radical Reactions, in: *Practical Synthetic Organic Chemistry*, Wiley, 2020: pp. 563–589. <https://doi.org/10.1002/9781119448914.ch11>.

[29] P. Renaud, M.P. Sibi, eds., *Radicals in Organic Synthesis*, 1st edition, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.

[30] A. Sohrabi, G. Haghghat, P.M. Shaibani, C.W. Van Neste, S. Naicker, M. Sadrzadeh, T. Thundat, Degradation of pharmaceutical contaminants in water by an advanced plasma treatment, *Desalination Water Treat.* 139 (2019) 202–221. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23297>.

[31] Z. Li, Y. Wang, H. Guo, S. Pan, C. Puyang, Y. Su, W. Qiao, J. Han, Insights into water film DBD plasma driven by pulse power for ibuprofen elimination in water: performance, mechanism and degradation route, *Sep. Purif. Technol.* 277 (2021) 119415. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119415>.

[32] M. Marković, M. Jović, D. Stanković, V. Kovačević, G. Roglić, G. Gojgić-Cvijović, D. Manojlović, Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen, *Sci. Total Environ.* 505 (2015) 1148–1155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.017>.

- [33] H. Horai, M. Arita, S. Kanaya, Y. Nihei, T. Ikeda, K. Suwa, Y. Ojima, K. Tanaka, S. Tanaka, K. Aoshima, Y. Oda, Y. Kakazu, M. Kusano, T. Tohge, F. Matsuda, Y. Sawada, M.Y. Hirai, H. Nakanishi, K. Ikeda, N. Akimoto, T. Maoka, H. Takahashi, T. Ara, N. Sakurai, H. Suzuki, D. Shibata, S. Neumann, T. Iida, K. Tanaka, K. Funatsu, F. Matsuura, T. Soga, R. Taguchi, K. Saito, T. Nishioka, MassBank: a public repository for sharing mass spectral data for life sciences, *J. Mass Spectrom.* 45 (2010) 703–714. <https://doi.org/10.1002/jms.1777>.
- [34] C. Gangadurai, G.T. Illa, D.S. Reddy, FeCl₃-catalyzed oxidative decarboxylation of aryl/heteroaryl acetic acids: Preparation of selected API impurities, *Org. Biomol. Chem.* 18 (2020) 8459–8466. <https://doi.org/10.1039/d0ob01790f>.
- [35] R. Banaschik, H. Jablonowski, P.J. Bednarski, J.F. Kolb, Degradation and intermediates of diclofenac as instructive example for decomposition of recalcitrant pharmaceuticals by hydroxyl radicals generated with pulsed corona plasma in water, *J. Hazard. Mater.* 342 (2018) 651–660. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.058>.
- [36] A. Kumar, N. Škoro, W. Gernjak, O. Jovanović, A. Petrović, S. Živković, E.C. Lumbaue, M.J. Farré, N. Puač, Degradation of diclofenac and 4-chlorobenzoic acid in aqueous solution by cold atmospheric plasma source, *Sci. Total Environ.* 864 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161194>.
- [37] N. Nippatlapalli, K. Ramakrishnan, L. Philip, Enhanced degradation of complex organic compounds in wastewater using different novel continuous flow non – Thermal pulsed corona plasma discharge reactors, *Environ. Res.* 203 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111807>.
- [38] R.K. Singh, L. Philip, S. Ramanujam, Rapid degradation, mineralization and detoxification of pharmaceutically active compounds in aqueous solution during pulsed corona discharge treatment, *Water Res.* 121 (2017) 20–36. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.006>.
- [39] Q. Liu, W. Ouyang, X. Yang, Y. He, Z. Wu, K. (Ken) Ostrikov, Plasma-microbubble treatment and sustainable agriculture application of diclofenac-contaminated wastewater, *Chemosphere* 334 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138998>.
- [40] Y. He, J. Wu, X. Fang, C. von Sonntag, Hydroxyl-Radical Induced Dechlorination Of Pentachlorophenol In Water, in: *Radiation Technology for Conservation of the Environment. Proceedings of a Symposium*, 1997: pp. 273–280.