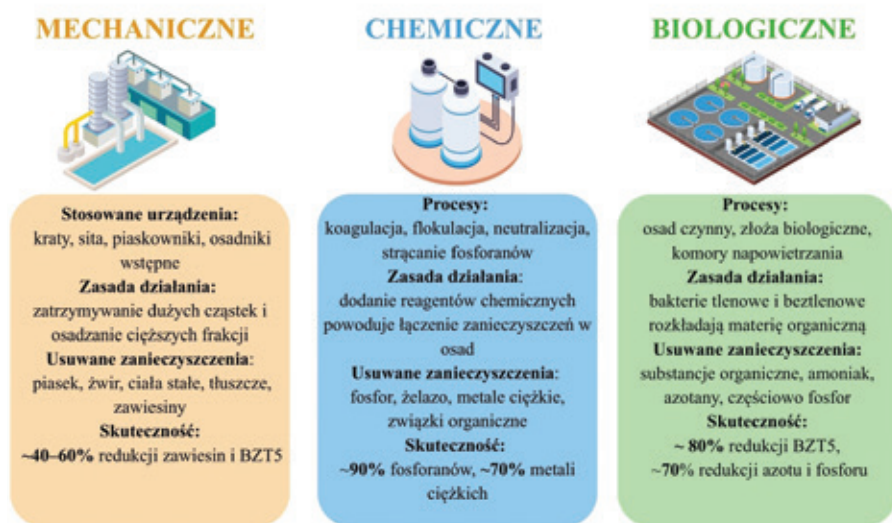




Czy zimna plazma atmosferyczna może skutecznie usunąć zanieczyszczenia organiczne z roztworów wodnych?

KONWENCJONALNE METODY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW



Rys. 1. Metody stosowane do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków z uwzględnieniem zasady działania, rodzaju eliminowanej pozostałości oraz skuteczności danego podejścia. Skróty BZT₅ oznacza biochemiczne zapotrzebowanie na tlen po 5 dobach

Ekosystemy naturalne coraz częściej ulegają zanieczyszczeniu poprzez różne związki organiczne, syntetyzowane i produkowane na masową skalę przez człowieka. Należy tutaj podkreślić przede wszystkim udział antybiotyków, niesteroidowych leków przeciwzapalnych czy związków endokrynnie czynnych, charakteryzujących się wpływem na bioróżnorodność, zdrowie fauny i/lub pierwotne cechy danego biotu, a tak powszechnie stosowanych przez każdego z nas w życiu codziennym. Skąd więc przedostają się one do środowiska naturalnego? Ogólnie związki te są nie tylko ubocznym efektem łańcuchów produkcyjnych, ale docierają do ekosystemów również w wyniku rutynowego stosowania leków i ich niewłaściwej utylizacji przy leczeniu ludzi i zwierząt. Poza substancjami organicznymi, stosowanymi przy terapiach medycznych czy weterynaryjnych, do ekosystemów wodnych bądź gleby mogą przenikać także związki kontrastowe, a zwłaszcza te należące do

grupy związków organicznych, często używanych do diagnostyki z zastosowaniem tomografii komputerowej czy rezonansu magnetycznego. Niestety obecność ww. zanieczyszczeń w środowisku naturalnym może mieć negatywne skutki na wielu płaszczyznach. Zaczynając od powszechnie stosowanych antybiotyków, ich obecność w środowisku naturalnym może prowadzić do występowania zjawiska wielolekooporności wśród mikroorganizmów, w tym u tak popularnych gatunków bytujących w środowiskach szpitalnych jak gronkowiec złocisty czy pałeczka ropy błękitnej, co pozostawia lekarzom jedynie możliwość stosowania leków tzw. ostatniej szansy. Według *European Centre for Disease Prevention and Control* każdego roku w Unii Europejskiej (UE) oraz Europejskim Obszarze Gospodarczym (EOG) ponad 35 000 osób umiera w bezpośrednim następstwie zakażeń powodowanych przez mikroorganizmy odporne na powszechnie stosowane leki przeciwdrobnoustro-

jowe. Z kolei obecność w środowisku niesteroidowych leków przeciwzapalnych, tj. np. diklofenaku, może prowadzić do ich bioakumulacji w ciałach organizmów żyjących w wodach, a kolejno w całym łańcuchu pokarmowym, przyczyniając się do problemów zdrowotnych oraz zaburzenia równowagi biologicznej. Równie negatywny wpływ na środowisko naturalne wykazują zanieczyszczenia związkami endokrynnie czynnymi, które mogą prowadzić do feminizacji samców, zaburzeń w rozwoju gonad czy obniżenia płodności. Prowadzone są też prace badawcze nad oszacowaniem efektu długoterminowego działania tych zanieczyszczeń na zaburzenie homeostazy w organizmie człowieka. Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju informuje, że leki (w tym antybiotyki) są powszechnie wykrywane w wodach i mogą powodować np. zmiany w zachowaniu u ryb. W przypadku związków kontrastowych ich obecność w środowisku naturalnym może prowadzić do zaburzeń enzymatycznych u organizmów wodnych oraz wystąpienia oksydacyjnego stresu komórkowego. Stąd też istotne wydaje się opracowywanie nowych, efektywnych i wydajnych metod stosowanych do usuwania związków organicznych ze środowiska, również wodnego.

Niewidzialne zagrożenie dla ludzkiego zdrowia i środowiska – skala problemu wciąż narasta

Każdego dnia z gospodarstw domowych, infrastruktury rolno-przemysłowej czy też medycznej do rur kanalizacyjnych trafiają ogromne ilości zanieczyszczeń, przede wszystkim o charakterze organicznym. Rutynowo ścieki są poddawane procesowi oczyszczania przed ich uwolnieniem do środowiska naturalnego. Niestety konwencjonalne metody usuwania zwią-

ków organicznych ze ścieków okazują się nie być w pełni skuteczne. W konsekwencji pozostałości tych zanieczyszczeń trafiają do ekosystemów (rys. 1.).

Nowa, innowacyjna metoda usuwania związków organicznych z roztworów wodnych

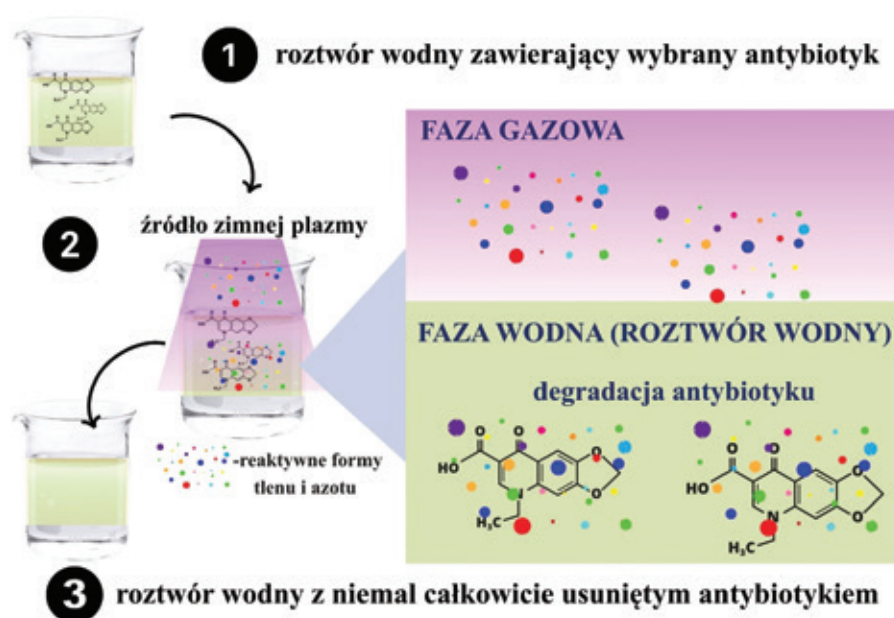
Mając na uwadze istniejące problemy z efektywną eliminacją związków organicznych ze ścieków z zastosowaniem podejść konwencjonalnych, konieczne jest opracowanie nowatorskich technik dedykowanych do wydajniejszego usunięcia tych pozostałości. W naszym zespole w latach 2018–2019 po raz pierwszy opracowaliśmy wynalazek, w którym przedstawiliśmy sposób uniczywniania antybiotyków w roztworach wodnych z zastosowaniem technologii zimnej plazmy atmosferycznej, na który uzyskaliśmy ochronę własności intelektualnej w postaci polskiego patentu (Pat. 242412).

Zasada działania metody

W ramach tego rozwiązania roztwór wodny z wybranym antybiotykiem jest dostarczany do przepływowego systemu plazmowego, a następnie w efekcie generowania zimnej plazmy atmosferycznej dochodzi do efektywnego usuwania zawartości antybiotyku z roztworu wodnego (rys. 2.).

Czym jest właściwie zimna plazma atmosferyczna?

Szacuje się, że ponad 99% materii we Wszechświecie, jak np. korona słoneczna czy też wiatr słoneczny, występuje w postaci plazmy. Plazma jest określana czwartym stanem skupienia materii. Jest to obojętny elektrycznie, zjonizowany gaz, będący mieszaniną jonów, rodników, elektronów oraz cząsteczek obojętnych, a także promieniowania elektromagnetycznego. Zimna plazma atmosferyczna różni się od plazmy gorącej tym, że jest to plazma nietermiczna. Zimna plazma atmosferyczna jest generowana w dedykowanych systemach plazmowych, w atmosferze gazów plazmotwórczych, tj. argonu, helu czy azotu. Zimną plazmę atmosferyczną możemy także wygenerować w atmosferze otaczającego powietrza,



Rys. 2. Schemat usuwania antybiotyku z roztworu wodnego z wykorzystaniem technologii zimnej plazmy

co redukuje koszty przeprowadzenia całego procesu. Możliwość zastosowania plazmy do usuwania wybranych związków organicznych ze ścieków czy też roztworów wodnych jest związana z generowaniem reaktywnych form tlenu i azotu przez tę plazmę (rys. 2.). Możliwość wytwarzania wspomnianych reaktywnych form tlenu i azotu prowadzi do uzyskania przez zimne plazmy atmosferyczne unikatowych właściwości, tj. np. właściwości sterylizujących, prowadzących do eradykacji drobnoustrojów, czy też właściwości utleniających, co umożliwia ich zastosowanie do usuwania związków organicznych ze środowiska.

Zimna plazma atmosferyczna a usuwanie zanieczyszczeń organicznych

Mając na uwadze obiecujące możliwości zastosowania efektów rozpoczętych w 2018 roku prac badawczych, obecnie prowadzimy analizy zorientowane na wprowadzanie zmian konstrukcyjnych w systemach plazmowych, zwiększających opłacalność i efektywność technologii, a także celujemy w jej przeskalowywanie, by odpowiedzieć na ciągle rosnące potrzeby przemysłu. Istotnym elementem skutecznego usuwania związków organicznych z zastosowaniem zimnych plazm atmosferycznych jest optymalizacja warunków gene-

rowania plazmy. Ale w jaki sposób to zrobić? Warunki, w których jest generowana zimna plazma atmosferyczna, mogą być dostosowywane celem jak najefektywniejszego usuwania związków organicznych z badanych prób i obejmują m.in.: rodzaj stosowanego gazu, szybkość wprowadzania przeznaczanego do oczyszczania roztworu wodnego do systemu, a także wartości parametrów prądowo-napięciowych. Możemy także modyfikować samo źródło zimnej plazmy atmosferycznej, stosując już nie tylko stałoprądowe wyładowanie jarzeniowe, ale także modulowane za pomocą częstotliwości radiowej wyładowanie jarzeniowe. Co więcej, zimną plazmę atmosferyczną możemy nie tylko generować w formie jednego stożka plazmy, ale również kilku stożków, przechodząc płynnie od konstrukcji o charakterze piór plazmowych do systemów określanych szczotkami plazmowymi. W przypadku systemów w formie szczotek plazmowych stopień usunięcia wybranych antybiotyków z jednoskładnikowych roztworów wodnych jest bliski 100%. Te autorskie konstrukcje o unikalnych funkcjonalnościach również zastrzeżliśmy polskim i międzynarodowym zgłoszeniem patentowym, tj. odpowiednio P.440185 i PCT/PL2022/050027. Opracowane w naszym zespole systemy plazmowe mogą być stosowane do usuwania nie tylko antybiotyków (np. doksycykliny,



Perspektywy rozwoju technologii zimnej plazmy atmosferycznej w oczyszczaniu roztworów wodnych



Rys. 3. Perspektywy rozwoju technologii zimnej plazmy atmosferycznej do oczyszczania roztworów wodnych z zanieczyszczeń

ampicyliny, enrofloksacyny, ofloksacyny itp.), ale także niesteroidowych leków przeciwzapalnych (np. diklofenaku czy ibuprofenu) oraz związków endokrynnie czynnych (np. bisfenolu A, bisfenolu S).

Przedstawione w artykule podejścia do usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków pozwalają nie tylko na zmniejszenie stężenia szkodliwych substancji organicznych w środowisku, ale również na ograniczenie ich bioakumulacji w organizmach wodnych, zmniejszenie negatywnego wpływu na funkcjonowanie całych ekosystemów oraz wsparcie ochrony zdrowia i dobrostanu człowieka. Niewątpliwą zaletą plazmowych metod usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków jest możliwość pracy tych konstrukcji w systemie przepływowym oraz brak konieczności stosowania dodatkowych odczynników chemicznych, przykładowo o charakterze utleniaczy. Omawiana technologia może mieć szczególne znaczenie przy degradacji zanieczyszczeń w ściekach pochodzenia laboratoryjnego, medycznego, z hodowli zwierząt czy też z przemysłu włókienniczego. Cały czas pracujemy nad zdefiniowaniem potencjalnego zakresu zastosowań dla technologii bazującej na zimnej plazmie atmosferycznej (rys. 3.).

Obecnie pracujemy nad zdefiniowaniem potencjalnego zakresu za-

stosowań dla technologii bazującej na zimnej plazmie atmosferycznej (rys. 3.). Prace badawczo-rozwojowe planujemy prowadzić nie tylko w murach jednostek naukowych, ale również w ramach aktywnej wymiany myśli w konsorcjach naukowo-przemysłowych. Współpraca z podmiotami gospodarczymi i późniejsza komercjalizacja projektów jest procedowana przez Wrocławskie Centrum Transferu Technologii PWr (WCTT-PWr), we współpracy z Centrum Transferu Technologii Uniwersytetu Gdańskiego. Jednostka odpowiedzialna za komercjalizację ze strony Uczelni opracowuje model (współpracy, komercjalizacji) dopasowany do danego przypadku. Modelowo komercjalizacja następuje w drodze udzielenia podmiotom gospodarczym licencji. Licencji zwykle towarzyszy autorski nadzór nad wdrożeniem, co zapewnia stałą współpracę zespołu naukowego oraz firmy.

Czy technologia oparta o zimną plazmę atmosferyczną okaże się być przełomowa i zrewolucjonizuje sposób usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków, wypierając podejścia konwencjonalne?

Przeprowadzone przez nas badania wskazują na wysoki potencjał tej me-

tody, zarówno do usuwania związków organicznych z jedno- oraz wieloskładnikowych roztworów wodnych, jak i ze ścieków syntetycznych. Niemniej jednak dalsze prace, szczególnie uwzględniające konieczność przeskalowania systemów plazmowych do traktowania większych objętości zanieczyszczeń, jak również ich komercjalizacja są konieczne do przemysłowego wdrożenia opracowanej technologii. Warto jednakże podkreślić wymierne korzyści płynące z możliwości zastosowania tego podejścia, takie jak uniwersalność, niskie koszty eksploatacji czy charakter prośrodowiskowy, które czynią metody oparte o zimne plazmy atmosferyczne jednymi z najbardziej obiecujących technologii do zastosowania przy oczyszczaniu ścieków.

Karina Lenard^{1#}

Angelika Nowak^{1#}

Angelika Banaszak^{1#}

Magda Caban²

Dominik Terefinko¹

Weronika Babińska-Wensierska^{3,4}

Paweł Pohl¹

Wojciech Śledź^{3,5}

Tymoteusz Kliś¹

Piotr Cyganowski⁶

Piotr Jamróz¹

Tomasz Marciniś⁷

Agata Motyka-Pomagruk^{3,5#}

Anna Dzimitrowicz^{1#*}

¹ Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny,

Katedra Chemii Analitycznej

i Metalurgii Chemicznej

² Uniwersytet Gdański Wydział Chemii,

Katedra Analizy Środowiska

³ Uniwersytet Gdański

Międzyuczelniany Wydział Biotechnologii

Uniwersytetu Gdańskiego

i Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego,

Laboratorium Badawczo-Wdrożeniowe

⁴ Uniwersytet Gdański

Międzyuczelniany Wydział Biotechnologii

Uniwersytetu Gdańskiego

i Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego,

Pracownia Biochemii Fizycznej

⁵ Uniwersytet Gdański

Międzyuczelniany Wydział Biotechnologii

Uniwersytetu Gdańskiego

i Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego,

Zakład Ochrony Roślin i Biotechnologii

⁶ Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Katedra Inżynierii Procesowej

oraz Technologii Polimerów

i Materiałów Węglowych

⁷ Politechnika Wrocławska

Wrocławskie Centrum Transferu Technologii

#, \$ – równoważny udział Autorów

* autor do korespondencji:

anna.dzimitrowicz@pwr.edu.pl