

Degradación de contaminantes orgánicos en agua mediante descargas eléctricas no térmicas

Organic contaminants degradation in water by non-thermal electrical discharges

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctoranda:

Brenda Santamaría

Grupo de Descargas Eléctricas, Facultad Regional Venado Tuerto, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina
brendasantamaria1989@gmail.com

Director:

Leandro Prevosto

Codirector:

Gerardo Fischfeld

Resumen

Una de las aplicaciones más relevantes de plasmas no-térmicos en (y en contacto con) líquidos es la purificación de agua a través de la destrucción de compuestos orgánicos sin la necesidad del agregado de agentes químicos, y por lo tanto, amigable con el medio ambiente. Durante la descarga, se generan especies reactivas en la fase gaseosa que ingresan al líquido por difusión e inducen la formación de especies reactivas secundarias en el líquido. Se utilizó una descarga corona positiva pulsada en aire ambiente para estudiar la degradación del colorante índigo carmín en dos volúmenes diferentes de agua y diferentes tiempos de exposición al plasma, inmediatamente después de la descarga y en la posdescarga. Se muestran los resultados de las mediciones de la degradación del colorante, los valores de pH y conductividad obtenidos, así como la concentración de las especies reactivas en fase acuosa: nitrato, nitrito y peróxido de hidrógeno.

Palabras clave: Degradación de contaminantes orgánicos, descarga corona pulsada, purificación de agua.

Abstract

One of the most relevant applications of non-thermal plasmas in (and in contact with) liquids is the purification of water through organic compounds destruction without using chemical agents, and therefore environmental friendly. During the discharge, reactive species are generated in the gas phase that enter the liquid by diffusion and induce the formation of secondary reactive species in the liquid. A pulsed positive corona discharge in ambient air was used to study the degradation of indigo carmine in two different volumes of water and different times of exposure to plasma, immediately after discharge and in the post-discharge up to 24 h. The results of the measurements of the dye degradation, the pH and conductivity values obtained, as well as the concentration of the reactive species in the aqueous phase (nitrate, nitrite and hydrogen peroxide) are shown.

Keywords: Organic contaminants degradation, pulsed corona discharge, water purification.

Introducción

Argentina enfrenta desafíos de calidad de aguas superficiales y subterráneas que representan una amenaza creciente para el estado ecológico de los recursos hídricos y para mantener un patrón sostenible de suministro de agua (OECD, 2020). El sector de la agricultura es uno de los que más contaminación indirecta produce ya que Argentina es uno de los países de mayor consumo de agroquímicos del mundo (Banco Mundial, 2018). Los causantes de la contaminación son los fertilizantes y plaguicidas utilizados para fertilizar los suelos y para combatir las plagas

que disminuyen la producción. Estos productos contaminan las aguas superficiales y los acuíferos a través de las lluvias y de los riegos (Pochat, 2005). Estos contaminantes (compuestos orgánicos volátiles, agroquímicos y pesticidas), en muchos casos, no pueden ser removidos a través de técnicas convencionales (filtración a través de membranas de ósmosis inversa seguido por desinfección), surgiendo la necesidad de encontrar nuevas técnicas capaces de degradarlos de una forma amigable con el medio ambiente. En particular, dentro de los nuevos procesos de oxidación avanzada para la destrucción de compuestos orgánicos, la tecnología de purificación de agua basada en plasmas, se ha transformado en un método promisorio, debido a que resulta compatible con el medio ambiente y posee elevada eficiencia de remoción (Foster, 2017).

Un plasma es un gas parcial o totalmente ionizado consistente en una mezcla de electrones, iones y partículas neutras, donde la cantidad de carga positiva y negativa se balancea mutuamente (aproximadamente neutro en su conjunto). El modo más usual de generación de plasmas en el laboratorio es a través de la utilización de descargas eléctricas en un gas (Raizer, 1991). Estas suelen dividirse en dos grandes categorías: i) descargas térmicas, donde las energías de las partículas pesadas son del orden de la energía de los electrones ($\sim 1 \text{ eV} = 11600 \text{ K}$) (Boulos et al., 1994); y ii) descargas no-térmicas, donde la energía de los electrones es mucho mayor ($\sim 1\text{-}3 \text{ eV}$) que la energía de las partículas pesadas ($\sim 300 - 1000 \text{ K}$) (Fridman et al., 2005). En esta segunda categoría, la energía eléctrica que se aplica a la descarga es principalmente entregada a los electrones, los cuales generan grandes cantidades de especies reactivas de oxígeno y nitrógeno (RONS), y radiación UV, a través de procesos de excitación, ionización, disociación, etc. (Saravanan et al., 2021).

Las descargas eléctricas no-térmicas poseen un gran número de aplicaciones tecnológicas (Bruggeman et al., 2016). Una de las aplicaciones más relevantes es la purificación de agua a través de la destrucción de compuestos orgánicos sin la necesidad del agregado de agentes químicos, y por lo tanto amigable con el medio ambiente (Foster, 2017). El tratamiento con plasma ha demostrado ser una tecnología prometedora en la mitigación de residuos de la industria textil, productos farmacéuticos y agroquímicos en agua (Gavahian et al., 2021), todos ellos difíciles de remover con las técnicas convencionales. Uno de los compuestos modelo para estudiar la degradación de este tipo de contaminantes es el colorante textil índigo carmín.

En este trabajo se estudia la degradación del colorante índigo carmín, utilizando una descarga corona positiva pulsada en aire ambiente (mismo tratamiento que será utilizado para estudiar la degradación de agroquímicos en agua). Puntualmente, se utilizaron dos volúmenes de solución de índigo carmín (50 y 100 ml) tratados con diferentes tiempos de exposición (10, 20 y 30 minutos) manteniendo la distancia del gap gaseoso ($\approx 3 \text{ mm}$) entre la superficie del líquido y los alambres que conforman el ánodo. Para correlacionar la degradación del colorante con las especies reactivas generadas en el agua activada se midió la conductividad eléctrica, el pH, y las concentraciones en fase acuosa de las especies reactivas NO_3^- , NO_2^- y H_2O_2 inmediatamente luego de finalizado el tratamiento, y durante la posdescarga, hasta 24h.

Desarrollo

En la Figura 1 se muestra el arreglo experimental empleado en este trabajo. Se utilizó una corona positiva en aire ambiente, que fue alimentada con una fuente pulsada capacitiva, capaz de entregar pulsos de voltaje con un ancho temporal $\sim 100 \text{ ns}$, amplitudes de $\sim 10 \text{ kV}$, y una frecuencia de repetición de pulsos de $\sim 40 \text{ Hz}$. En cuanto al par de electrodos del reactor, se eligió un diseño del tipo alambre-plano, construido en AISI 304. El ánodo consistió en un arreglo de 10 alambres de 0.2 mm de diámetro y 100 mm de longitud, dispuestos paralelamente sobre un plano, con una separación entre alambres de 10 mm . A su vez, estos 10 alambres se ubicaron paralelos y a una distancia determinada (gap) del cátodo, el cual consistió en una bandeja cuadrada de 140 mm de lado, que contuvo en forma de lámina delgada el agua destilada o solución de índigo carmín a tratar.

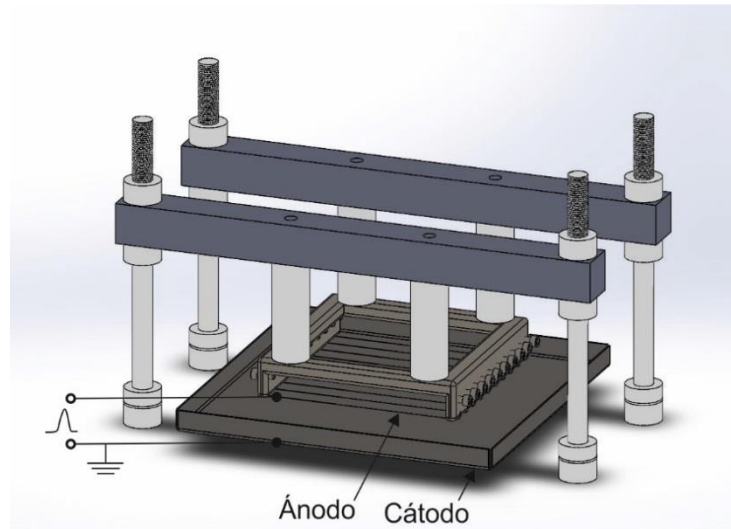


Figura 1: Reactor de la descarga corona pulsada

Para estudiar la degradación del índigo carmín, se trataron con plasma 50 y 100 ml de una solución de 20 mg/l de colorante y se midió la absorbancia a 610 nm (pico de absorción del enlace cromogénico del colorante) inmediatamente después del tratamiento y durante la posdescarga. La concentración de especies reactivas se midió en agua destilada utilizando los métodos sugeridos en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Baird et al., 2017). La conductividad eléctrica y el pH se determinaron mediante un conductímetro y un pHmetro respectivamente, previamente calibrados. Los experimentos se realizaron por triplicado y los datos se muestran como media con su error cuadrático medio. Los análisis estadísticos se realizaron con el software R 4.1.1 (R Core Team, 2021).

Resultados

El pH desciende al aumentar el tiempo de exposición al plasma para ambos volúmenes estudiados (Figura 2), siendo mayor esta disminución para el volumen de 50 ml.

En la Figura 2 también se puede observar que la conductividad eléctrica aumentó significativamente con el tiempo de tratamiento para ambos volúmenes con una dependencia aproximadamente lineal. Para 50 ml la conductividad alcanzó un valor cercano al doble en comparación con el volumen de 100 ml para todos los tiempos de exposición. Este aumento de la conductividad con el tiempo de exposición al plasma se asocia con el incremento de iones en solución, como nitrito y nitrato (Crema et al., 2020), y se relaciona íntimamente con la disminución del pH por el aumento de protones (H^+).

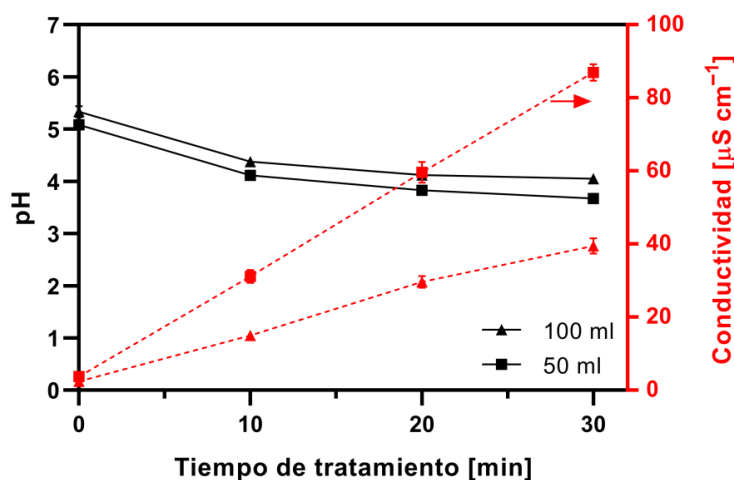


Figura 2: Conductividad eléctrica y pH en función del tiempo de tratamiento para dos volúmenes de muestra (50 y 100 ml). ANOVA a dos criterios, $p < 0.05$

En cuanto a las especies reactivas, éstas aumentaron significativamente con el tiempo de tratamiento para ambos volúmenes de agua (Figura 3), llegando a valores de ≈ 15 mg/l para el caso del NO_3^- y de ≈ 2 mg/l para NO_2^- a los 30 minutos de exposición al plasma. En relación con el H_2O_2 , también se incrementó con el tiempo de exposición alcanzando en 30 minutos una concentración de $\approx 7,2$ mg/l en 50 ml y $\approx 3,3$ mg/l en 100 ml. El H_2O_2 formado en la fase gaseosa tiene un elevado coeficiente de solubilidad según la ley de Henry ($\approx 9 \times 10^{-2} \text{ M}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$), por lo que casi todo el $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ se transfiere rápidamente a la masa líquida (Machala et al., 2019). El H_2O_2 tiene un potencial de oxidación relativamente alto, sin embargo, su efecto de oxidación directa en agua es bajo debido a que no reacciona significativamente con la mayoría de los compuestos orgánicos. No obstante, esta especie involucra procesos que afectan la química del agua, incluida la formación de radicales OH^\cdot al reaccionar con nitrito a través de la formación de ácido peroxinitroso (Lukes et al., 2012). En consecuencia, esta química de oxidación avanzada genera especies mucho más reactivas que el H_2O_2 ; por ello, las descargas no térmicas producen procesos muy eficientes de degradación de compuestos orgánicos y desinfección de aguas.

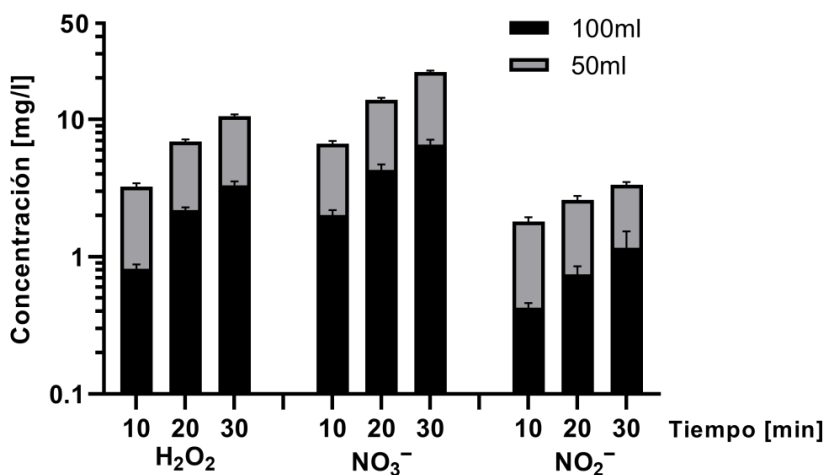


Figura 3: Concentraciones de especies reactivas en fase acuosa en función del tiempo de tratamiento para dos volúmenes de muestra (50 y 100 ml). ANOVA a dos criterios, $p < 0.05$

La degradación del índigo carmín aumentó significativamente con el tiempo de exposición al plasma y con la disminución del volumen (Figura 4), alcanzando el 93.4 % para 100 mL y 99.1 % para 50 mL con 30 minutos de tratamiento inmediatamente luego de la descarga. Esta degradación puede asociarse a la difusión de O_3 y OH^\cdot desde la fase gaseosa al líquido –especies reactivas principales–, siendo el O_3 la especie dominante en la descomposición del enlace cromogénico a 610 nm (Minamitani et al., 2008).

Luego de 24h de la descarga (fase de la posdescarga), se observa que la degradación del índigo carmín siguió aumentando, siendo significativamente mayor en los tiempos de exposición menores (10 y 20 minutos).

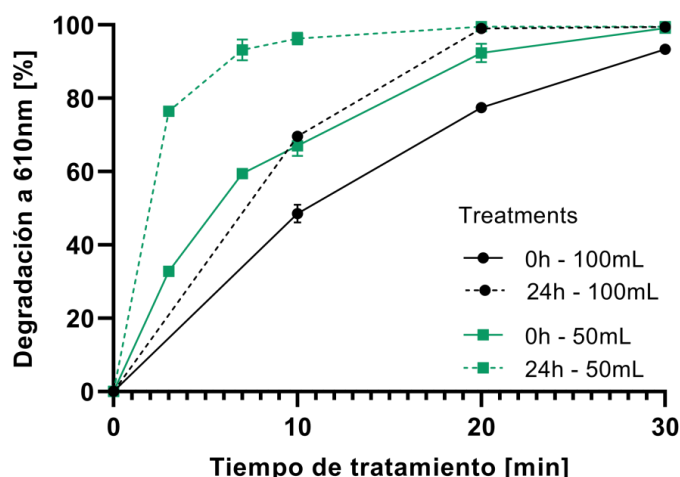


Figura 4: Degradación del índigo carmín a 610 nm inmediatamente luego de la descarga (0h) y después de 24 h de guardado (24h), en función del tiempo de tratamiento (0-30 min), para dos volúmenes de agua (50 y 100 ml)

En el caso de las especies reactivas (Figura 5), la concentración de NO_3^- permaneció estable luego de 24h, mientras que las concentraciones de NO_2^- y H_2O_2 disminuyeron en la posdescarga. Las especies NO_2^- y H_2O_2 reaccionan a pH ácidos dando lugar al ácido peroxinitroso, el cual es capaz de generar radicales OH^\cdot en el líquido (Lukes et al., 2012). El radical OH^\cdot tiene un elevado poder oxidante, reaccionando con la mayoría de los compuestos orgánicos, por lo que el aumento en la degradación del colorante en la posdescarga estaría asociado a la formación de radicales OH^\cdot por la reacción entre NO_2^- y H_2O_2 . A su vez, las concentraciones obtenidas de estas especies reactivas para el volumen de 50 ml fueron mayores en comparación con el volumen de 100 ml, existiendo de esta manera mayor disponibilidad de radicales OH^\cdot en el líquido, lo cual se relaciona con la mayor degradación del colorante en el volumen menor (50 ml) luego de 24 h.

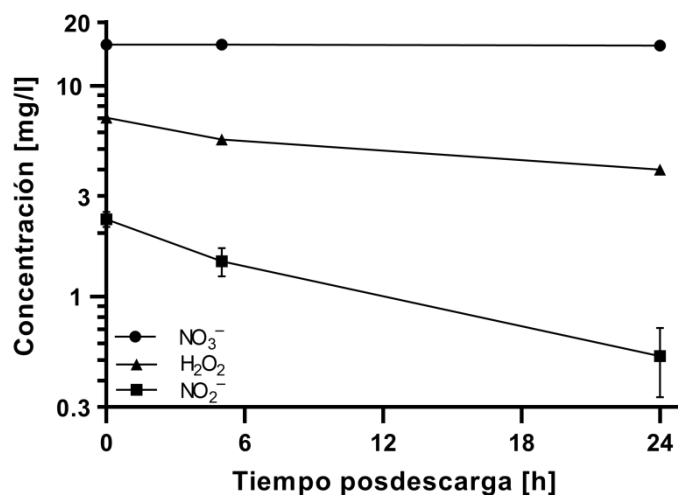


Figura 5: Variación de las concentraciones de NO_3^- , NO_2^- y H_2O_2 a las 5 y 24h luego del tratamiento con plasma para 50 ml y 30 minutos de exposición

Conclusiones

Se estudió la degradación del colorante índigo carmín y la generación de especies reactivas en agua mediante el tratamiento con plasma, utilizando dos volúmenes de solución de colorante o de agua (50 y 100 ml) y diferentes tiempos de exposición (10, 20 y 30 minutos), durante la fase de la descarga y de la posdescarga hasta 24h.

Los resultados obtenidos de las mediciones de pH y conductividad muestran que el pH disminuye y la conductividad aumenta con el tiempo de tratamiento para ambos volúmenes, siendo esta variación mayor para el caso del volumen menor (50 ml). En cuanto a las especies reactivas en fase acuosa, su concentración aumentó significativamente con el tiempo de tratamiento alcanzando valores máximos de 15 mg/l para NO_3^- , 2 mg/l para NO_2^- y 7,2 mg/l para H_2O_2 , todas ellas obtenidas con el volumen de 50 ml y 30 minutos de exposición. Los porcentajes de degradación del colorante índigo carmín inmediatamente después del tratamiento aumentaron con el tiempo de exposición al plasma, obteniéndose en 30 minutos un 93.4 % para 100 mL y 99.1 % para 50 mL. A su vez, la degradación del colorante continuó aumentando en la fase de la posdescarga, probablemente producto de la acción de los radicales OH^\cdot generados en el líquido como consecuencia de la descomposición del ácido peroxinitroso formado por el NO_2^- y H_2O_2 . Estos resultados sugieren la existencia de un efecto residual del tratamiento, permitiendo dilucidar el gran potencial que posee la tecnología de purificación de agua mediante descargas eléctricas no térmicas.

Referencias

Baird, R. B., Eaton, A. D. & Rice, E. W. (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. In R. B. Baird, A. D. Eaton & E. W. Rice (Eds.), American Public Health Association (23rd ed.). American Water Works Association/American Public Works Association/Water Environment Federation. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382165-2.00237-3>

Banco Mundial (2018). Consumo de fertilizantes (kilogramos por hectárea de tierras cultivables) <https://datos.bancomundial.org/indicador/AG.CON.FERT.ZS>.

- Boulos, M. I., Fauchais, P., & Pfender, E. (1994). *Thermal plasmas* (Vol. 1). Springer Science & Business Media. doi:10.1007/978-1-4899-1337-1.
- Bruggeman, P. J., Kushner, M. J., Locke, B. R., Gardeniers, J. G. E., Graham, W. G., Graves, D. B., Hofman-Caris, R. C. H. M., Maric, D., Reid, J. P., Ceriani, E., Fernandez Rivas, D., Foster, J. E., Garrick, S. C., Gorbanev, Y., Hamaguchi, S., Iza, F., Jablonowski, H., Klimova, E., Kolb, J., Zvereva, G. (2016). Plasma-liquid interactions: A review and roadmap. *Plasma Sources Science and Technology*, 25(5). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>
- Crema, A. P. S., Piazza Borges, L. D., Micke, G. A., & Debacher, N. A. (2020). Degradation of indigo carmine in water induced by non-thermal plasma, ozone and hydrogen peroxide: A comparative study and by-product identification. *Chemosphere*, 244, 125502. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125502>
- Foster, J. E. (2017). Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future. *Physics of Plasmas*, 24, 055501. <https://doi.org/10.1063/1.4977921>
- Fridman, A., Chirokov, A., & Gutsol, A. (2005). Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, R1–R24. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/2/R01>
- Gavahian, M., Sarangapani, C., & Misra, N. N. (2021). Cold plasma for mitigating agrochemical and pesticide residue in food and water: Similarities with ozone and ultraviolet technologies. *Food Research International*, 141, 110138.
- Lukes, P., Locke, B. R., & Brisset, J. L. (2012). Aqueous-Phase Chemistry of Electrical Discharge Plasma in Water and in Gas-Liquid Environments. In V. I. Parvulescu, M. Magureanu, & P. Lukes (Eds.), *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids* (1st ed., pp. 243–308). <https://doi.org/10.1002/9783527649525.ch7>
- Machala, Z., Tarabová, B., Sersenová, D., Janda, M., & Hensel, K. (2019). Chemical and antibacterial effects of plasma activated water: Correlation with gaseous and aqueous reactive oxygen and nitrogen species, plasma sources and air flow conditions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(3). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aae807>
- Minamitani, Y., Shoji, S., Ohba, Y., & Higashiyama, Y. (2008). Decomposition of dye in water solution by pulsed power discharge in a water droplet spray. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 36(5 PART 3), 2586–2591. <https://doi.org/10.1109/TPS.2008.2004234>
- Organization for Economic Cooperation and Development (2020). Riesgos urgentes y emergentes del agua en Argentina. In *Gobernanza del Agua en Argentina*. doi:10.1787/F8509BDA-ES.
- Pochat, V. (2005), Entidades de Gestión del Agua a Nivel de Cuencas: Experiencia de Argentina. Comisión Económica para América Latina y el Caribe. https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/6293/1/S05685_es.pdf.
- R Core Team (2021). *R: A language and environment for statistical computing*.
- Raizer, Y. P. (1991). *Gas Discharge Physics* (John E. Allen (Ed.); 1st ed.). Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- Saravanan, A., Kumar, P. S., Jeevanantham, S., Karishma, S., Tajsabreen, B., Yaashikaa, P. R., & Reshma, B. (2021). Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. *Chemosphere*, 280, 130595.