

# Tratamiento innovador de semillas de tomate y pimiento a través de agua 'activada' con descargas no-térmicas para el mejoramiento de la germinación y desarrollo de las plantas

Innovative treatment of tomato and bell pepper seeds using 'activated' water with non-thermal discharges for the improvement of germination and plant development

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctorando:

**Matías G. Ferreyra**

Grupo de Descargas Eléctricas, Depto. Ingeniería Electromecánica, Facultad Regional Venado Tuerto, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina  
matiasg.ferreyra@hotmail.com

Director:

**Leandro Prevosto**

Codirectora:

**Karina Balestrasse**

## Resumen

La aplicación de plasmas en la agricultura (a través del uso de descargas no-térmicas) constituye un campo de aplicación emergente y en rápido crecimiento. En los últimos años, la aplicación de agua activada con plasma brindó resultados prometedores en lo referente a incremento del porcentaje de germinación, descontaminación de semillas y alimentos y estimulación de la velocidad de crecimiento de las plantas. En este trabajo se muestran resultados fisicoquímicos de agua activada por plasma, con vistas a su utilización como fertilizante y como desinfectante de cultivos. En particular, se empleó una descarga no-térmica tipo glow a presión atmosférica con cátodo de agua. El volumen de agua tratado fue de 1 litro, mientras que el tiempo máximo de exposición al plasma alcanzó 1 h. En particular, se reportan valores de pH, conductividad eléctrica, y concentraciones en fase acuosa de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Palabras clave: Descargas no-térmicas, agua activada por plasma, especies reactivas en agua

## Abstract

The application of plasmas in agriculture (through the use of non-thermal discharges) is an emerging and rapidly growing field of application. In the last years, the application of plasma-activated water has shown promising results in terms of increased germination percentage, seed and food decontamination, and stimulation of plant growth rate. In this work, the physicochemical results of plasma-activated water are shown, with a view to its use as a fertilizer and as a crop disinfectant. In particular, a non-thermal glow discharge at atmospheric pressure with a water cathode was used. The volume of water treated was 1 liter, while the maximum exposure time to the plasma reached 1 h. In particular, pH, electrical conductivity, and aqueous phase concentrations of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  are reported.

Keywords: Non-thermal discharges, plasma activated water, reactive species in water

## Introducción

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 debe balancearse mutuamente. El modo más usual de generación a escala de laboratorio es a través de la utilización de descargas eléctricas en un gas (Raizer, 1991), y se dividen tradicionalmente en dos grandes categorías: (i) descargas térmicas –las energías de las partículas pesadas son del orden de la energía de los electrones ( $\sim 1 \text{ eV} = 11600 \text{ K}$ )– y (ii) descargas no-térmicas –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).

La aplicación de plasmas en la agricultura (a través del uso de descargas no-térmicas) constituye un reciente campo de aplicación en rápido crecimiento (Adamovich et al., 2017). Semillas y alimentos son directamente expuestos a las partículas reactivas del plasma en fase gaseosa junto a radiación UV y/o campos eléctricos intensos; o tratados en forma indirecta con líquidos que han sido previamente activados con especies reactivas tras una exposición al plasma durante un dado período de tiempo (que varía entre algunos minutos y una hora).

Se ha documentado que durante el tratamiento directo con plasmas, para el caso de la soja, la superficie de la semilla sufre cambios químicos inducidos por las especies reactivas del plasma, y al mismo tiempo su estructura física es modificada ('plasma etching') y descontaminada. Se presume que las principales especies del plasma responsables de tales cambios son partículas reactivas de oxígeno y nitrógeno (RONS). Más recientemente, la aplicación de agua activada con plasma brindó similares resultados que el tratamiento directo en lo referente a incremento del porcentaje de germinación, descontaminación de semillas y alimentos y estimulación de la velocidad de crecimiento de las plantas (Ito et al., 2017); pero proveyendo además de una serie de ventajas, tales como la posibilidad de tratamiento de grandes volúmenes de productos de la agricultura con estructuras superficiales complejas, la generación fuera del lugar de aplicación y su posterior almacenaje con potencial de utilización durante un período del orden de varios días de duración (Vlad y Dan Anghel, 2017). El agua activada contiene grandes concentraciones de especies químicamente activas producidas por el plasma en fase gaseosa que ingresan al líquido por difusión y son generadas además en la interfase gas-líquido. Algunas de las especies más importantes que aparecen en fase líquida son  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  (Ito et al., 2017).

Una descarga no-térmica en contacto con líquidos ampliamente utilizada es la descarga tipo glow. La energía entregada a la descarga es esencialmente destinada a la generación de especies reactivas en el gas. En aire (o mezclas similares) a presión atmosférica, los electrones altamente energéticos excitan y disocian las moléculas de gas, y como resultado se obtienen grandes cantidades de RONS (Fridman et al., 2005).

En este trabajo se muestran los resultados fisicoquímicos de agua activada por plasma, con vistas a su utilización como fertilizante y como desinfectante de cultivos. En particular, se empleó una descarga no-térmica tipo glow a presión atmosférica con cátodo de agua. El volumen de agua tratado fue de 1 litro, mientras que el tiempo máximo de exposición al plasma alcanzó 1 h. Se emplearon dos variantes (tratamientos) para la misma configuración experimental: (i) con la recámara gaseosa donde se establece la descarga glow confinada, es decir, sin partículas frescas de aire (con tapa), y (ii) con la recámara abierta (sin tapa). En particular, se reportan valores de pH, conductividad eléctrica, y concentraciones en fase acuosa de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## Desarrollo

La descarga tipo glow se estableció con un arreglo de electrodos del tipo punta-plano (Figura 1), siendo el ánodo el electrodo en punta (varilla de tungsteno), y el agua a tratar el cátodo, que fue contenida en un recipiente de acero AISI 304 conectado a un potencial de referencia (tierra). El transformador de alimentación de alto voltaje (capaz de proveer una tensión  $\sim 10 \text{ kV}$ ,  $f = 100 \text{ Hz}$ ) fue conectado al reactor a través de un puente rectificador para mantener la polaridad de los electrodos. La corriente de la descarga (valor RMS) se mantuvo constante en 100 mA. Con la finalidad de aumentar la superficie de intercambio gas-líquido y mejorar el mezclado de las especies que ingresan al volumen del líquido se generó un vórtice con un agitador magnético. Esto también permitió que los procesos de evaporación en el spot catódico sean despreciables. En este mismo sentido, para evitar que el agua se caliente, a través de un sistema de refrigeración se mantuvo constante la temperatura del agua ( $\approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) durante todo el proceso de activación.

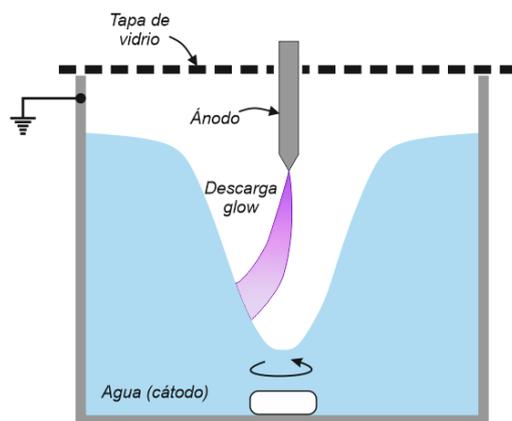


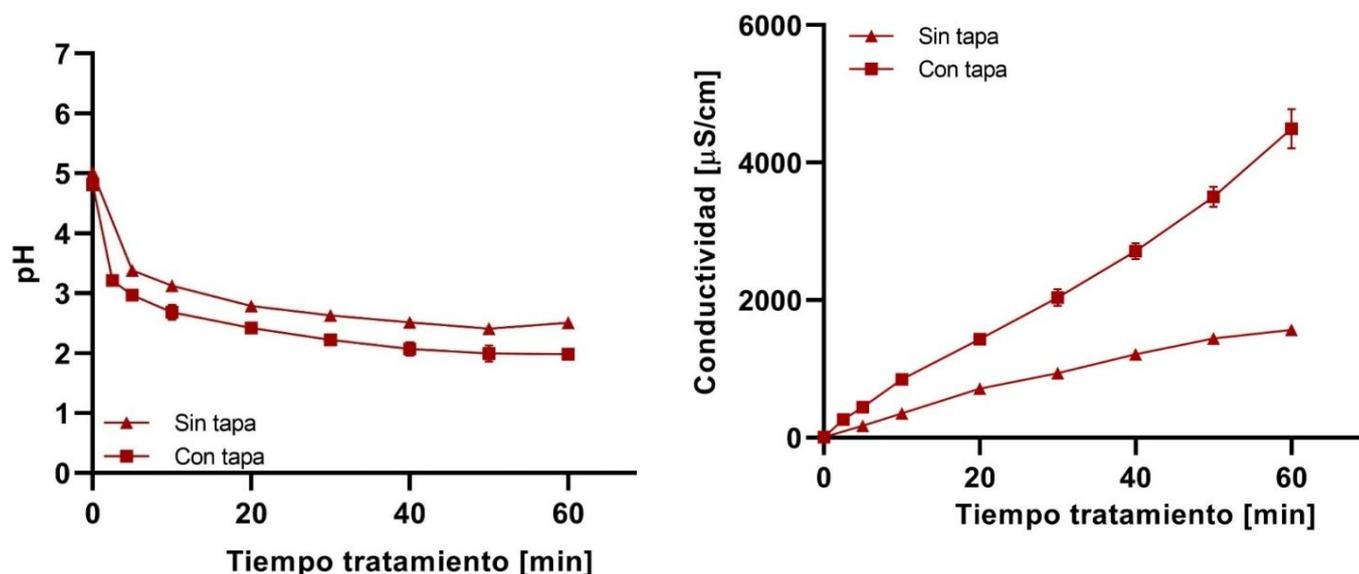
Figura 1: Reactor de la descarga glow

Se emplearon dos variantes para esta configuración experimental (tratamientos): (i) tapando el recipiente con una placa de vidrio (Figura 1) (con tapa), y (ii) sin tapar el recipiente durante el proceso de activación (sin tapa). La diferencia sustancial entre ambos tratamientos radica en la disponibilidad de aire fresco: al colocar la placa de vidrio sobre el recipiente se forma una recámara cerrada de gas donde se establece la descarga, y el aire se agota dando lugar a la formación de distintas RONS; en cambio, sin la placa de vidrio la descarga cuenta con disponibilidad de aire en todo momento.

En cuanto a las mediciones realizadas al agua activada, se emplearon un pH-metro y un conductímetro para determinar pH y conductividad eléctrica, respectivamente; mientras que para estimar las concentraciones en fase acuosa de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  se siguieron los protocolos establecidos en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Baird et al., 2017). Se realizaron 3 réplicas por cada tiempo en el cual se realizaron las determinaciones (2.5, 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min). Los datos se muestran como media  $\pm$  SD.

## Resultados

Se observa que el pH disminuyó con el tiempo de tratamiento (Figura 2 (a)), alcanzando valores de 2 y 2.5, con y sin tapa, respectivamente. Puede apreciarse también que el mayor ritmo de decaimiento del pH ocurre durante los primeros 5 min de activación. En cuanto a la conductividad eléctrica, se aprecia que aumentó de forma aproximadamente lineal con el tiempo para ambas configuraciones estudiadas (Figura 2 (b)), aunque existe una gran diferencia entre tratamientos: al cabo de 1 h, con tapa se alcanza un valor de  $\approx 4200 \mu\text{S}/\text{cm}$ , mientras que sin tapa de  $\approx 1500 \mu\text{S}/\text{cm}$ . La disminución del pH y el aumento de la conductividad se encuentran relacionados con la formación de ácidos ( $\text{HNO}_2$  y  $\text{HNO}_3$ ) y de iones (principalmente  $\text{H}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ ) en el volumen del líquido, y son característicos en agua en contacto con descargas no-térmicas establecidas en aire.



(a)

(b)

Figura 2: (a) pH y (b) conductividad eléctrica en función del tiempo de activación

En la Figura 3 se muestra la concentración en fase acuosa de  $\text{NO}_3^-$ , y se evidencia que para ambos tratamientos crece aproximadamente de forma lineal con el tiempo. Los valores máximos se alcanzaron a los 60 min:  $\approx 600$  mg/l para el tratamiento con tapa, y  $\approx 200$  mg/l sin tapa. Estos elevados valores obtenidos de  $\text{NO}_3^-$  evidencian el potencial del agua activada para su utilización como fertilizante (Takahashi et al., 2021).

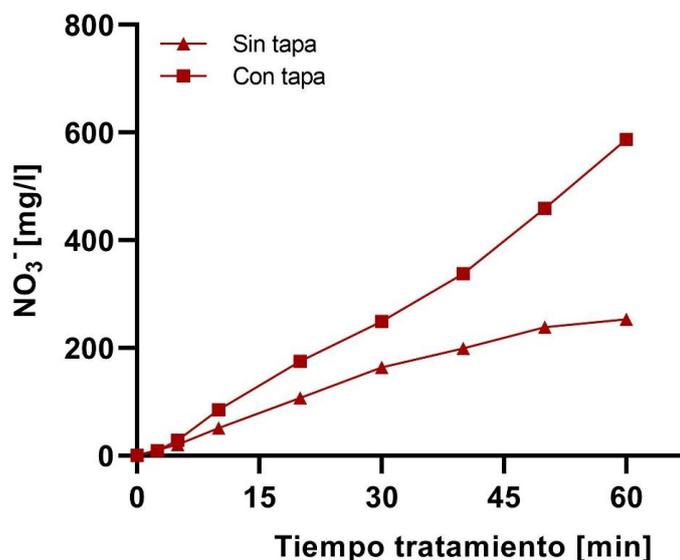
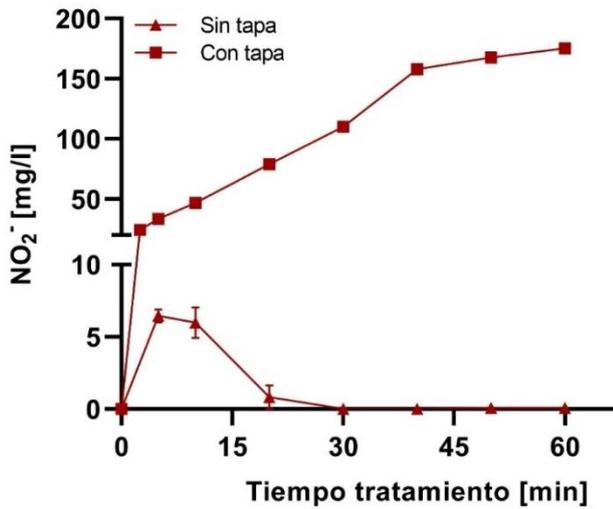


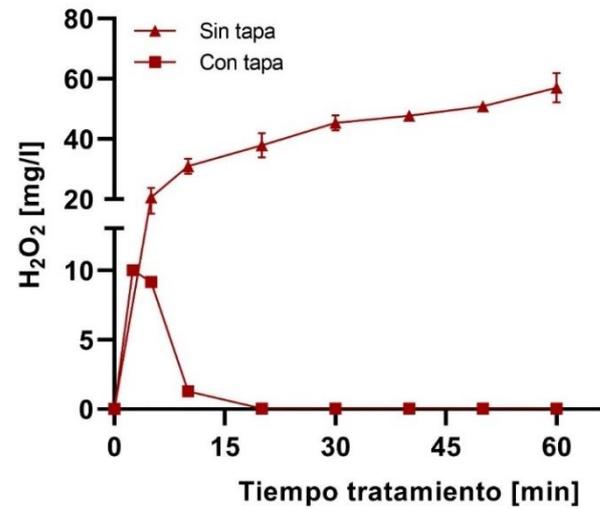
Figura 3: Concentración de nitrato en función del tiempo de activación

Al establecerse la descarga las moléculas de  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  del aire son disociadas y como resultado se obtienen oxígeno y nitrógeno atómicos. Estos, a su vez, se combinan para formar  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , que luego por difusión ingresan desde la fase gaseosa al líquido y reaccionan con las moléculas de agua para formar  $\text{NO}_3^-$  (y también  $\text{NO}_2^-$ ) en volumen del líquido.

En la Figura 4 pueden verse las concentraciones en fase acuosa de  $\text{NO}_2^-$  (a) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (b). Es interesante analizar la evolución de ambas especies de manera conjunta, ya que pueden establecerse relaciones importantes. En el caso del  $\text{NO}_2^-$ , se observan comportamientos muy distintos entre ambos tratamientos: durante el tratamiento con tapa la concentración crece con el tiempo de activación (alcanzando  $\approx 170$  mg/l a los 60 min); mientras que en el tratamiento sin tapa llega a un valor máximo ( $\approx 7$  mg/l) a los 5 min, y luego decae hasta extinguirse para tiempos  $\geq 20$  min. Al analizar la evolución temporal en la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se aprecia un comportamiento similar al del nitrito, pero inverso con respecto a los tratamientos: sin tapa la concentración crece con el tiempo de activación ( $\approx 60$  mg/l a los 60 min), mientras que en el tratamiento con tapa se alcanza un máximo ( $\approx 10$  mg/l) a los 2.5 min, y luego decae hasta extinguirse para tiempos  $\geq 20$  min.



(a)



(b)

Figura 4: (a) Nitrito y (b) peróxido de hidrógeno en función del tiempo de activación

Ambas especies ( $\text{NO}_2^-$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) reaccionan entre sí para formar ácido peroxinitroso ( $\text{ONOOH}$ ). Esta reacción es fuertemente dependiente del pH, dándose a ritmos mucho mayores cuanto menor es el pH. La molécula de  $\text{ONOOH}$  es inestable, y se degrada tanto más rápido cuanto más bajo es el pH. Posee dos vías de destrucción, y una de ellas da como subproducto un radical  $\text{OH}^\cdot$ . Esta especie es de particular importancia en procesos de desinfección y descontaminación por ser altamente reactiva (Ferreyra et al., 2022). Para tener disponibilidad de radicales  $\text{OH}^\cdot$  en el líquido es necesario contar tanto con  $\text{NO}_2^-$  como con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Y si bien ninguno de los tratamientos (con o sin tapa) contiene ambas especies en cantidades apreciables, es interesante resaltar que una posibilidad muy atractiva es generar una mezcla de aguas a partir de estos dos tratamientos: mezclar agua activada con el tratamiento con tapa y agua activada con el tratamiento sin tapa. Esta opción tendría un alto potencial de descontaminación/desinfección en el procesamiento de alimentos y cultivos, debido a la disponibilidad de una especie fuertemente oxidante como el radical  $\text{OH}^\cdot$ .

## Conclusiones

En el presente trabajo se muestran los resultados fisicoquímicos de agua activada por plasma con una descarga no-térmica tipo glow a presión atmosférica con cátodo de agua. El volumen de agua tratado fue de 1 litro, mientras que el tiempo máximo de exposición al plasma alcanzó 1 h. Se emplearon dos variantes (tratamientos) para la misma configuración experimental: (i) con la recámara gaseosa donde se establece la descarga glow confinada (con tapa), y (ii) con la recámara abierta (sin tapa). En particular, se obtuvo que:

- ambos tratamientos generan niveles elevados de  $\text{NO}_3^-$  en el agua activada, por lo que se espera que tenga un alto potencial como fertilizante. Por otro lado, la combinación de las aguas activadas obtenidas de los distintos tratamientos genera grandes expectativas en su utilización como agente desinfectante/descontaminante por la disponibilidad de radicales  $\text{OH}^\cdot$  en el volumen del líquido,
- la concentración de  $\text{NO}_3^-$  en fase acuosa crece a medida que lo hace el tiempo de activación, alcanzando concentraciones máximas de  $\approx 600$  mg/l para el tratamiento con tapa y de  $\approx 200$  mg/l para el tratamiento sin tapa,
- la concentración de  $\text{NO}_2^-$  para el tratamiento con tapa crece con el tiempo de tratamiento ( $\approx 170$  mg/l a los 60 min), mientras que el tratamiento sin tapa presenta un máximo a  $\approx 5$  min y luego cae hasta extinguirse,
- la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sin tapa aumenta con el tiempo de activación ( $\approx 60$  mg/l a los 60 min), mientras que el tratamiento con tapa presenta un máximo a 2.5 min ( $\approx 10$  mg/l) para luego extinguirse en tiempos mayores,
- el pH desciende y la conductividad eléctrica aumenta con el tiempo para ambos tratamientos. Los valores mínimos de pH fueron de  $\approx 2$  y  $\approx 2,5$ , con y sin tapa, respectivamente; mientras que los valores máximos de conductividad fueron de  $4200$   $\mu\text{S}/\text{cm}$  (con tapa) y  $1500$   $\mu\text{S}/\text{cm}$  (sin tapa).

## Referencias

- Adamovich, I., Baalrud, S. D., Bogaerts, A., Bruggeman, P. J., Cappelli, M., Colombo, V., Czarnetzki, U., Ebert, U., Eden, J. G., Favia, P., Graves, D. B., Hamaguchi, S., Hieftje, G., Hori, M., Kaganovich, I. D., Kortshagen, U., Kushner, M. J., Mason, N. J., Mazouffre, S., ... Vardelle, A. (2017). The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(32). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa76f5>
- 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>
- Ferreira, M. G., Fina, B. L., Milardovich, N. J., Chamorro, J. C., Santamaría, B., Balestrasse, K., & Prevosto, L. (2022). Indigo Carmine Degradation in Water Induced by a Pulsed Positive Corona Discharge in Air: Discharge and Postdischarge Effects. *Plasma*, 5(2), 265–279. <https://doi.org/10.3390/plasma5020021>
- 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>
- Ito, M, Oh, J-S, Ohta, T, Shiratani, M, Hori, M. (2017). Current status and future prospects of agricultural applications using atmospheric-pressure plasma technologies. *Plasma Process Polym.*; 15:e1700073, <https://doi.org/10.1002/ppap.201700073>
- Raizer, Y. P. (1991). *Gas Discharge Physics* (John E. Allen (Ed.); 1st ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Takahashi, K., Takaki, K., & Satta, N. (2021). A Novel Wastewater Treatment Method Using Electrical Pulsed Discharge Plasma over a Water Surface. In (Ed.), *Sewage - Recent Advances, New Perspectives and Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.101494>
- Vlad, I.E.; Anghel, S.D. (2017). Time stability of water activated by different on-liquid atmospheric pressure plasmas. *J. Electrostat.*, 87, 284–292