

Determinaciones fisicoquímicas en agua 'activada' con una descarga no-térmica tipo-glow con cátodo de agua

Physicochemical determinations in 'activated' water with a non-thermal glow-type discharge with water cathode

Matías G. Ferreyra

Grupo de Descargas Eléctricas, Departamento Ing. Electromecánica, Facultad Regional Venado Tuerto (UTN), Venado Tuerto 2600, Santa Fe, Argentina.

matiasg.ferreyra@hotmail.com

Ayelén Grillo

Grupo de Descargas Eléctricas, Departamento Ing. Electromecánica, Facultad Regional Venado Tuerto (UTN), Venado Tuerto 2600, Santa Fe, Argentina.

ayelengrillo01@gmail.com

Brenda Santamaría

Grupo de Descargas Eléctricas, Departamento Ing. Electromecánica, Facultad Regional Venado Tuerto (UTN), Venado Tuerto 2600, Santa Fe, Argentina.

brendasantamaria1989@gmail.com

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 este trabajo se muestran resultados fisicoquímicos de agua activada por plasma. 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 nitrato, nitrito y peróxido de hidrógeno.

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 particular, a non-thermal glow-type 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 nitrate, nitrite and hydrogen peroxide 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).

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 especies reactivas de oxígeno y nitrógeno (RONS) (Fridman et al., 2005), que ingresan al líquido por difusión, interactuando además con la interfase gas-líquido, y dando lugar a la formación de especies reactivas en el volumen del líquido como nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radical hidroxilo (OH^\cdot), etc.

En este trabajo se muestran los resultados fisicoquímicos de agua activada por 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, y (ii) con la recámara abierta. En particular, se reportan valores de pH, conductividad eléctrica, y concentraciones en fase acuosa de NO_3^- , NO_2^- y H_2O_2 .

Metodología

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 ~ 10 kV, $f = 100$ 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.

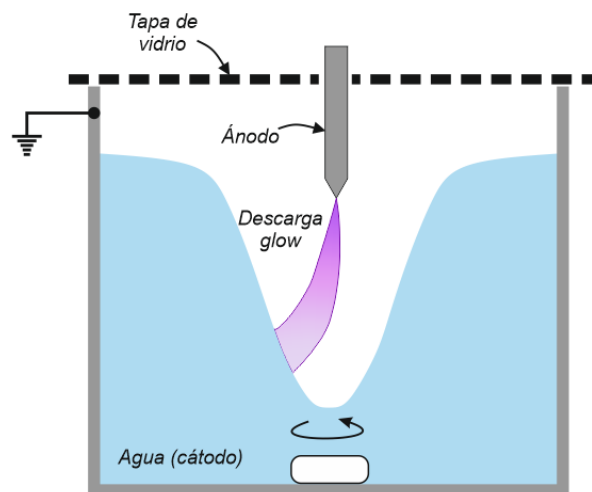


Figura 1: reactor de la descarga glow.

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.

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 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 NO_3^- , NO_2^- y H_2O_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 y discusión

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. 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 $\approx 4200\text{ }\mu\text{S/cm}$, mientras que sin tapa de $\approx 1500\text{ }\mu\text{S/cm}$. La disminución del pH y el aumento de la conductividad se encuentran relacionados con la formación de ácidos (HNO_2 y HNO_3) y de iones (principalmente H^+ y NO_3^-) en el volumen del líquido, y son característicos en agua en contacto con descargas no-térmicas establecidas en aire.

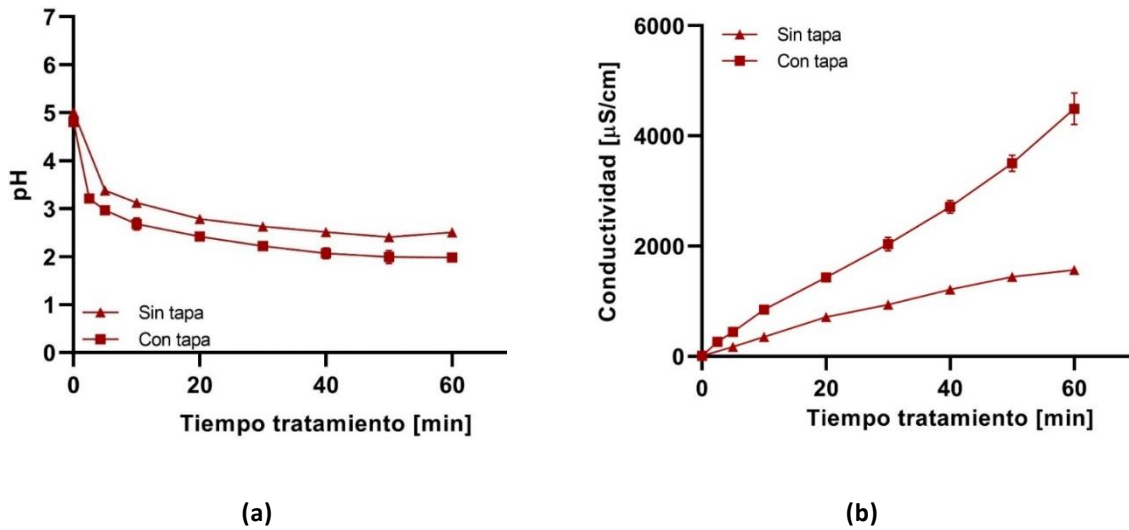


Figura 2 – (a) pH y (b) conductividad eléctrica en función del tiempo del tiempo de activación.

En la Figura 3 se muestra la concentración en fase acuosa de 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: ≈ 600 mg/l para el tratamiento con tapa, y ≈ 200 mg/l sin tapa. Estos elevados valores obtenidos de NO_3^- evidencian el potencial del agua activada para su utilización como fertilizante (Takahashi et al., 2021).

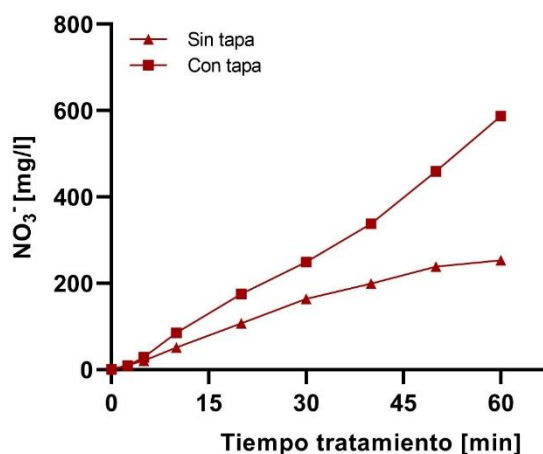


Figura 3 – Nitrato en función del tiempo de activación.

Al establecerse la descarga las moléculas de O_2 y N_2 del aire son disociadas y como resultado se obtienen átomos de O y N. Estos, a su vez, se combinan para formar NO y NO_2 , que luego por difusión ingresan desde la fase gaseosa al líquido y reaccionan con las moléculas de agua para formar NO_3^- (y también NO_2^-) en volumen del líquido.

En la Figura 4 pueden verse las concentraciones en fase acuosa de NO_2^- (a) y H_2O_2 (b). Es interesante analizar la evolución de ambas especies de manera conjunta, ya que pueden establecerse relaciones importantes. En el caso del NO_2^- , se observan comportamientos muy distintos entre ambos tratamientos: durante el tratamiento con tapa la concentración crece con el tiempo de activación (alcanzando ≈ 170 mg/l a los 60 min); mientras que en el tratamiento sin tapa llega a un valor máximo (≈ 7 mg/l) a los 5 min, y luego decae hasta extinguirse para tiempos ≥ 20 min. Al analizar la evolución temporal en la concentración de H_2O_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 (≈ 60 mg/l a los 60 min), mientras que en el tratamiento con tapa se alcanza un máximo (≈ 10 mg/l) a los 2.5 min, y luego decae hasta extinguirse para tiempos ≥ 20 min.

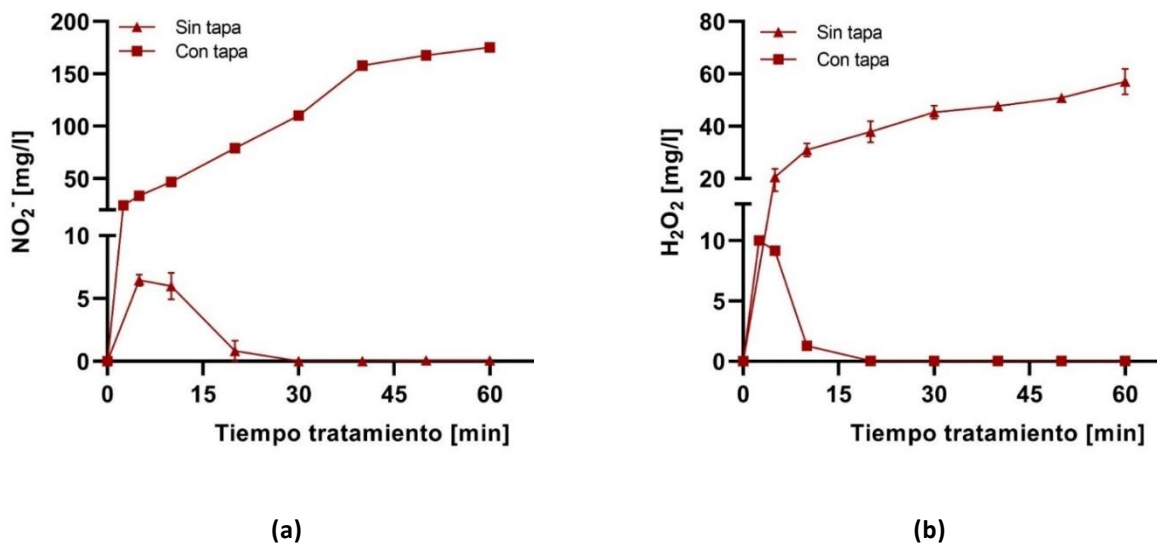


Figura 4 – (a) nitrito y (b) peróxido de hidrógeno en función del tiempo de activación.

Ambas especies (NO_2^- y H_2O_2) reaccionan entre sí para formar ácido peroxinitroso ($ONOOH$). Esta reacción es fuertemente dependiente del pH, dándose a ritmos mucho mayores cuanto menor es el pH. La molécula de $ONOOH$ 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 OH'. Esta especie es de particular importancia en procesos de desinfección y descontaminación por ser altamente reactiva (Ferreira et al., 2022).

Conclusiones

En el presente trabajo se muestran resultados fisicoquímicos de agua activada por plasma con una descarga no-térmica tipo-glow a presión atmosférica con cátodo de agua. En particular, se obtuvo que:

- la concentración de NO_3^- en fase acuosa crece a medida que lo hace el tiempo de activación, alcanzando concentraciones máximas de ≈ 600 mg/l (con tapa) y de ≈ 200 mg/l (sin tapa),
- la concentración de NO_2^- para el tratamiento con tapa crece con el tiempo de tratamiento (≈ 170 mg/l a los 60 min),
- la concentración de H_2O_2 sin tapa aumenta con el tiempo de activación (≈ 60 mg/l a los 60 min),
- el pH desciende y la conductividad eléctrica aumenta con el tiempo para ambos tratamientos.

Los valores mínimos de pH fueron de ≈ 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/plasma502021>
- 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>
- 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>

Agradecimientos

A los Dres. J. C. Chamorro, B. L. Fina y L. Prevosto por su contribución en el trabajo.