

TRATAMIENTO DE AGUA CON UNA DESCARGA CORONA PULSADA WATER TREATMENT WITH A PULSED CORONA DISCHARGE

M. Ferreyra^{*1}, B. Fina^{1,2}, N. Milardovich¹, J. C. Chamorro¹, B. Santamaría¹ y L. Prevosto^{1,2}

¹Grupo de Descargas Eléctricas, Departamento Ing. Electromecánica, Facultad Regional Venado Tuerto, Universidad Tecnológica Nacional. Laprida 651, Venado Tuerto 2600, Santa Fe, Argentina.

²Miembro del CONICET.

Recibido: 30/09/21; Aceptado: 09/12/21

Una de las aplicaciones tecnológicas de mayor crecimiento en los últimos años en el área de los plasmas no-térmicos es el tratamiento de agua con descargas en (y en contacto con) líquidos. Las especies químicas reactivas se generan en el plasma en fase gaseosa e ingresan en el líquido por difusión, o se generan en la interfase gas-líquido; cambiando en consecuencia sus propiedades fisicoquímicas, sin el agregado de compuestos químicos externos. En función de la forma de aplicación del plasma, pueden lograrse efectos bien diferenciados: por un lado, la potabilización del agua a través de la degradación de contaminantes orgánicos, y por el otro, su activación, a través de especies reactivas de vida media larga, para su utilización posterior en el tratamiento de semillas y alimentos. En este trabajo se reportan los primeros resultados obtenidos en el agua tratada con una descarga corona pulsada bajo diferentes tiempos de exposición. En particular, se muestran los resultados de las mediciones de la degradación del índigo carmín; conductividad eléctrica; pH; y concentraciones en fase acuosa de las especies reactivas: nitrato, nitrito, peróxido de hidrógeno y ozono. Los resultados son discutidos y comparados con datos publicados.

Palabras Clave: descarga corona pulsada, agua activada, potabilización de agua.

One of the fastest growing technological applications in recent years in the area of non-thermal plasmas is the treatment of water with discharges in (and in contact with) liquids. Reactive chemical species are generated in the plasma in the gas phase and enter the liquid by diffusion, or are generated at the gas-liquid interface, thus changing its physicochemical properties, without the addition of external chemical compounds. Depending on the form of application of the plasma, well differentiated effects can be achieved: on the one hand, the purification of water through the degradation of organic pollutants, and on the other, its activation, through long-lived reactive species, for later use in seeds and food treatments. In this work, the first results obtained in the water treated with a pulsed corona discharge under different exposure times are reported. In particular, measurement results of indigo carmine degradation; electric conductivity; pH; aqueous concentrations of reactive species, such as nitrate, nitrite, hydrogen peroxide and ozone, are reported. The results are discussed and compared with published data.

Keywords: pulsed corona discharge, activated water, water purification.

<https://doi.org/10.31527/analesafa.2022.fluidos.11>

 ISSN 1850-1168 (online)

I. INTRODUCCIÓN

La generación de descargas en (y en contacto con) líquidos se ha vuelto un tema muy activo en las últimas décadas dentro del área de los plasmas no-térmicos. En particular, las interacciones plasma-líquido tomaron enorme importancia en el contexto de aplicaciones de desinfección, remediación ambiental y, recientemente, aplicaciones médicas y agrícolas [1].

La aplicación de plasmas no-térmicos en la agricultura es amplia, y va desde mejoras en la germinación de semillas y crecimiento de las plantas, hasta descontaminación e inactivación de microorganismos. Un tratamiento indirecto de fácil aplicabilidad para semillas y plantas es el procesamiento de estos con líquidos que han sido previamente ‘activados’ por su exposición al plasma, como, por ejemplo, el agua tratada con descargas no-térmicas [1].

El plasma es una fuente de campos eléctricos intensos, partículas energéticas cargadas, radiación UV, que producen

en la fase gaseosa grandes cantidades de especies reactivas de oxígeno y nitrógeno (RONS), además de radicales OH[•] y ozono; que ingresan al líquido por difusión. El plasma también interactúa con la interfaz gas-líquido, generando especies reactivas en fase acuosa [2].

En general, la aplicación de un voltaje apropiado a través del gap interelectródico resulta en la ruptura dieléctrica del gas a través de una avalancha, que puede eventualmente degenerar en un streamer; y si las condiciones externas lo permiten su transición final a una chispa. Esta transición es consecuencia de una inestabilidad térmica. Una de las maneras de evitar la transición a la chispa es la aplicación de pulsos de voltaje de corta duración (~ 100 ns) y tiempo de crecimiento rápido [2]. En este sentido, un tipo de descarga no-térmica en contacto con líquidos ampliamente utilizada es la corona pulsada. La descarga tipo corona ocurre en la vecindad de electrodos de pequeño radio de curvatura donde los campos eléctricos son suficientemente intensos. Si bien las potencias de estas descargas en régimen cuasi-estacionario son típicamente muy pequeñas, pueden

* matiasg.ferreyra@hotmail.com

crecer fuertemente si se las excita con fuentes pulsadas [3].

En el presente trabajo se reportan resultados de determinaciones fisicoquímicas sobre agua destilada tratada con diferentes tiempos de exposición con una descarga corona pulsada en aire ambiente. Por un lado, en relación a la degradación de contaminantes orgánicos, se muestran resultados de la degradación del índigo carmín. Por otro lado, en relación a la activación del agua, se reportan resultados de: conductividad eléctrica, pH, y concentraciones en fase acuosa de las especies reactivas NO_3^- , NO_2^- , H_2O_2 , y O_3 .

II. MÉTODOS

Reactor de plasma

Se usó una descarga corona pulsada con geometría alambre-plano con el cátodo sumergido en agua. Ambos electrodos fueron construidos en acero inoxidable AISI 304. El ánodo consistió en un arreglo de 10 alambres de 0.27 mm de diámetro y 10 cm de longitud dispuestos paralelamente a una bandeja plana (cátodo) con una superficie de 196 cm^2 que contuvo el agua a tratar. Las pruebas se realizaron empleando agua destilada, y se utilizó una distancia entre electrodos de 8 mm (Fig. 1). La descarga fue alimentada con una fuente pulsada capacitiva, capaz de proveer pulsos de voltaje de ~ 15 kV y una duración de ~ 100 ns; con una frecuencia de repetición de ~ 40 Hz. La energía entregada en cada pulso fue ~ 10 mJ.

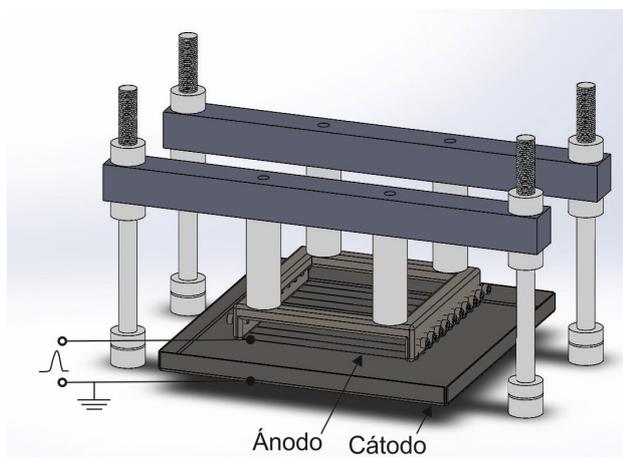


FIG. 1: Arreglo experimental

Tratamientos

Se estudiaron 100 ml de agua destilada sometida a diferentes tiempos de exposición al plasma: 0 (control), 10, 20 y 30 minutos. Cada uno de estos experimentos se realizó por duplicado. Las determinaciones sobre el agua tratada se realizaron inmediatamente luego de completar el tiempo de exposición al plasma.

Determinaciones fisicoquímicas

Degradación del índigo carmín (IC): el espectro de absorción del colorante tiene dos bandas importantes en 285 y 610 nm, que corresponden al enlace cromogénico e insaturado en IC, respectivamente [4]. Se trataron con plasma 100 ml de una solución de 20 mg/l de colorante y se midió la absorbancia a 285 y 610 nm al finalizar el tratamiento y a las 24 h. Además, a las 24 h se realizó un espectro de

absorción del IC entre 200 y 700 nm.

Conductividad eléctrica y pH: se determinaron utilizando un conductímetro CYBERSCAN COND 610 (Eutech Instruments) y un pH-metro HI 8314 (Hanna).

Medición de nitrato: Se utilizó el método UV [5]. Brevemente, se agregó ácido clorhídrico en una proporción agua:HCl = 100:2 y se midió la absorbancia a 220 nm (A220) y 275 nm (A275). Con dichos valores se obtuvo la absorbancia corregida ($A = A220 - 2 A275$).

Medición de nitrito: se realizó utilizando los reactivos de Griess (I y II) [5]. Esta técnica consiste en detectar un cambio de color de la solución a un rosado cuando los nitritos reaccionan secuencialmente con el ácido sulfanílico y α -naftilamina. Luego del agregado de los reactivos la muestra se deja reaccionar por 20 minutos y se mide la absorbancia a 520 nm.

Medición de peróxido de hidrógeno: Se utilizó el método de la peroxidasa [5]. El método se basa en la reacción del H_2O_2 con una mezcla de 4-aminofenazona y fenol para dar como producto una quinoneimina roja (4-(p-benzoquinonamonoimino)-fenazona) que presenta un máximo de absorción a 505 nm.

Medición de ozono: Se utilizó el método del N, Ndiethyl-p-fenilenediamina (DPD) [6]. El O_3 reacciona con yoduro de potasio para formar yodo, que luego reacciona con DPD para producir un compuesto color rosa, que tiene un pico de absorción a 510 nm. Debido a que cualquier otra especie oxidante en la muestra reacciona con el DPD, la concentración de ozono reportada con este método se expresa como mg/l de ozono residual o de oxidantes residuales totales [6].

Paralelamente, para las determinaciones de las especies reactivas se procesaron curvas de calibración y sus respectivos controles de calidad. Utilizando dichas curvas se calcularon las concentraciones en mg/l. Los controles de calidad se prepararon con drogas de calidad analítica, con concentraciones conocidas y dentro del rango de las concentraciones medidas. Para el caso del ozono, la curva de calibración se generó con distintos testigos de concentración conocida de yodo.

Análisis estadístico

Los análisis estadísticos se realizaron con el software R 4.1.1 [7]. Los datos se muestran como media con su error cuadrático medio.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Degradación del IC: la degradación del colorante aumentó significativamente con el tiempo de exposición al plasma, tanto para 285 nm (Fig. 2) como para 610 nm (Fig. 3). Esto podría asociarse, por un lado, a la difusión de O_3 y OH^\cdot desde la fase gaseosa al líquido, y por otro lado, a la generación de ONOOH en solución. Ambas especies reaccionan y contribuyen significativamente a la degradación del IC [4]. A su vez, se observó que el porcentaje de degradación del IC continuó aumentando a las 24 h luego de finalizado el tratamiento; efecto que estaría relacionado con las especies de vida media larga, capaces de permanecer con la molécula de IC por más tiempo [4].

Se determinó el rendimiento energético G_{50} como el cociente entre la cantidad del IC convertido y la energía re-

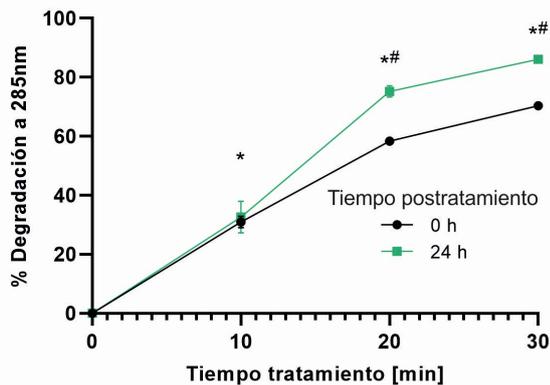


FIG. 2: Porcentaje de degradación del IC a 285 nm. *diferencia significativa respecto al control (0 min), #diferencia significativa entre 0 y 24 h posttratamiento de cada grupo. ANOVA a 2 criterios, pos test LSD, $p < 0.05$.

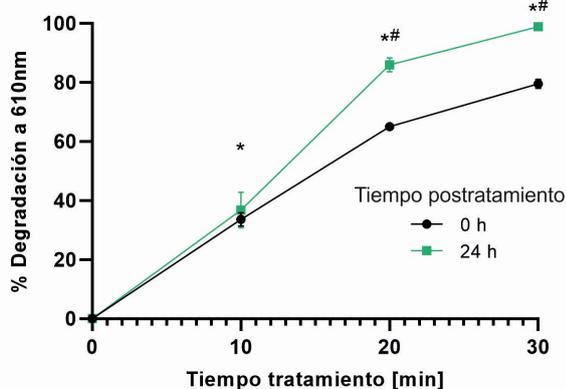


FIG. 3: Porcentaje de degradación del IC a 610 nm. *diferencia significativa respecto al control (0 min), #diferencia significativa entre 0 y 24 h posttratamiento de cada grupo. ANOVA a 2 criterios, pos test LSD, $p < 0.05$.

querida para la conversión del 50% del IC: $G_{50} = 1.8 \times 10^6 C_0 V_0 M_0 / (P t_{50})$ [g/kWh], donde C_0 es la concentración molar del IC del control, M_0 es el peso molecular del IC, V_0 es el volumen tratado en litros, P es la potencia media del reactor de plasma en vatios, y t_{50} es el tiempo en segundos requerido para el 50% de conversión [8]. Para el tiempo de posttratamiento 0 h a 285 nm se obtuvo un valor de $G_{50} = 8.4$ g/kWh, mientras que para 610 nm $G_{50} = 9.5$ g/kWh. Valores de G_{50} para diferentes configuraciones de descarga corona pulsada en aire en contacto con agua son: 0.149 g/kWh para una descarga con electrodos coaxiales donde el agua circula entre estos, 294 g/kWh para una descarga sobre una película de agua, y 622 g/kWh para un caso en que el agua es inyectada en forma de spray en la descarga [8].

En la Fig. 4 se muestran los espectros UV-vis de las soluciones de IC a las 24 h del tratamiento. Se identifica una disminución en la absorbancia en las bandas de 285 y 610 nm y un aumento por debajo de 250 nm a medida que el tiempo de exposición al plasma aumenta. Este aumento por debajo de 250 nm probablemente esté relacionado a la formación de compuestos que absorben a esa longitud de onda debido a la degradación del IC, como el ácido isatin-5- sulfónico que absorbe a 240 nm [4].

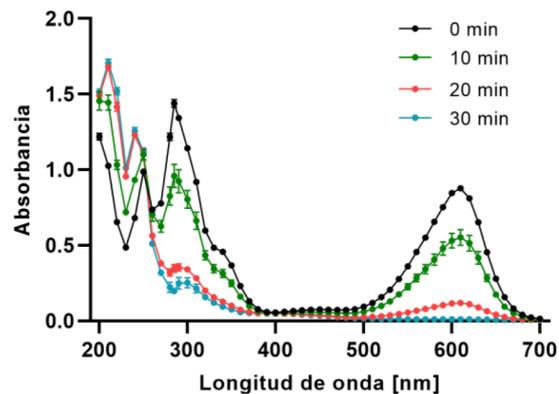


FIG. 4: Espectros UV-vis del IC para los distintos tiempos de tratamiento.

Conductividad eléctrica y pH: La conductividad eléctrica aumentó de manera significativa para 20 y 30 min de exposición al plasma, respecto del tratamiento control (Fig. 5). Este incremento en la conductividad eléctrica del agua es debido a la generación de iones en el volumen del líquido, producto de la difusión en la fase líquida de las especies reactivas generadas por el plasma en la fase gaseosa y en la interfase [9].

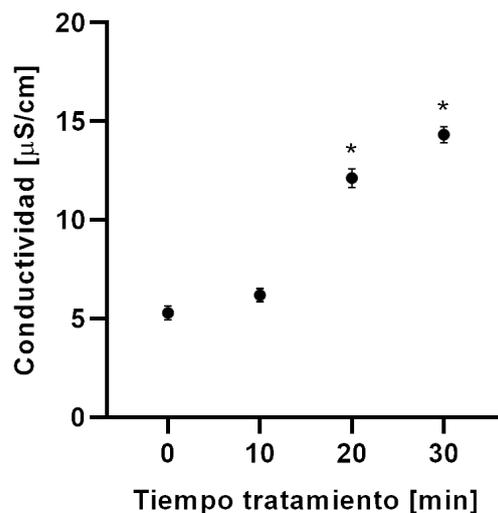


FIG. 5: Conductividad eléctrica. *diferencia significativa respecto al control (0 min). ANOVA a 1 criterio, pos test LSD, $p < 0.05$.

En la Fig. 6 se observa que el pH disminuyó de ≈ 4.8 a 4.2 al aumentar el tiempo de tratamiento. Esta disminución podría deberse a la generación de iones hidronios y especies del nitrógeno, las cuales podrían formar sus respectivos ácidos [4, 9].

Medición de nitrato y nitrito: La Fig. 7 y la Fig. 8 muestran un aumento significativo en la concentración de ambos iones a partir de 10 min de tratamiento.

La mayor relación $NO_2^-:NO_3^-$ fue de 1:8 para 20 min de tratamiento. Los resultados concuerdan con otros reportados por distintos autores [4, 9]. La concentración de NO_2^- es baja debido a que es inestable en medio ácido, por lo que es transformado a NO_3^- o $ONOOH$ [9].

Medición de peróxido de hidrógeno: El H_2O_2 aumentó significativamente luego de 20 min de tratamiento con plas-

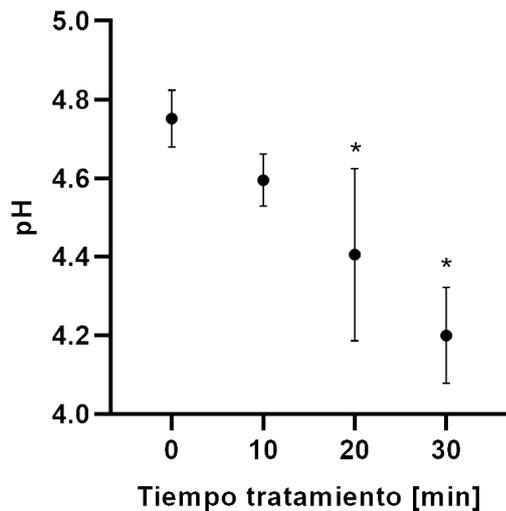


FIG. 6: pH. *diferencia significativa respecto al control (0 min). ANOVA a 1 criterio, pos test LSD, $p < 0.05$.

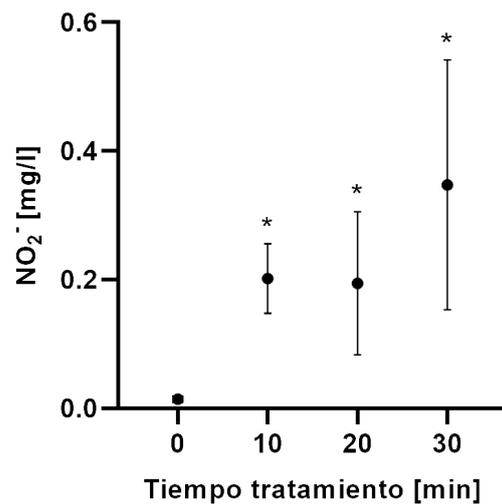


FIG. 8: Concentración de nitrito. *diferencia significativa respecto al control (0 min). ANOVA a 1 criterio, pos test LSD, $p < 0.05$.

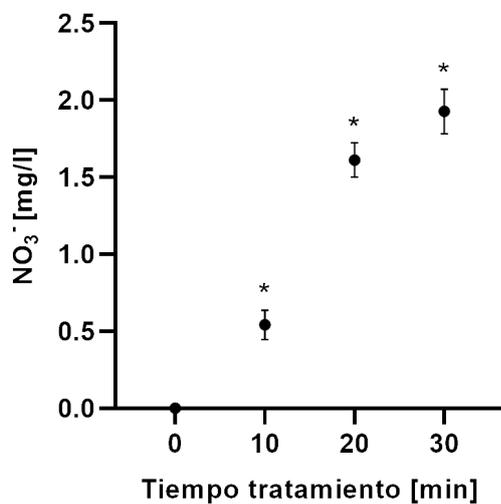


FIG. 7: Concentración de nitrato en función del tratamiento. *diferencia significativa respecto al control (0 min). ANOVA a 1 criterio, pos test LSD, $p < 0.05$.

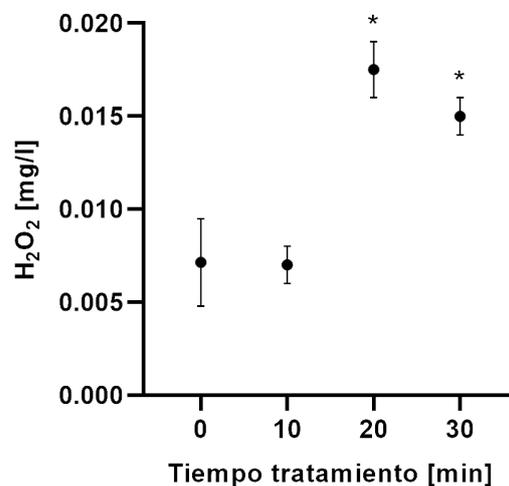


FIG. 9: Concentración de peróxido de hidrógeno en función del tratamiento. *diferencia significativa respecto al control (0 min). ANOVA a 1 criterio, pos test LSD, $p < 0.05$.

ma (Fig. 9). Se observa un pico a los 20 min de tratamiento, resultado reportado también en la literatura. La disminución luego de 20 min podría deberse a la reacción del H₂O₂ con O₃ para formar radicales OH⁴.

Medición de ozono: La concentración de O₃ aumentó significativamente hasta 1 mg/l a los 30 min de tratamiento (Fig. 10). Esta concentración podría disminuir rápidamente dentro de la primera hora de posttratamiento debido a que es muy inestable y se transforma en otras especies de larga vida media en agua [9].

Es importante destacar los resultados significativos obtenidos (degradación de IC, concentraciones de RONS, entre otros) con una fuente de potencia media relativamente baja (~ 0.4 W) con respecto a las empleadas por otros autores (10 W) [9].

IV. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se reportaron resultados fisicoquímicos sobre el agua tratada con una descarga corona pulsada. En particular, se obtuvo que:

1. Inmediatamente finalizados los tratamientos (0 h posttratamiento), la degradación del IC aumentó significativamente con el tiempo de exposición al plasma en ambas bandas donde se midió la absorbancia (285 y 610 nm). Además, se observó que a las 24 h de finalizados los tratamientos de 20 y 30 min el efecto de los mismos es aún mayor que a 0 h, lo que estaría asociado con las especies reactivas de vida media larga en el agua.
2. Con esta configuración experimental el rendimiento energético G₅₀ fue de ~ 10 g/kWh, similar a valores reportados por otros autores [8].
3. La conductividad eléctrica aumenta y el pH disminuye para los tratamientos de 20 y 30 min de exposición al plasma.
4. Las concentraciones de nitrato y nitrito aumentaron significativamente para todos los tratamientos respecto del control. A su vez, al ser el nitrito inestable en un medio ácido, su concentración es mucho menor que la

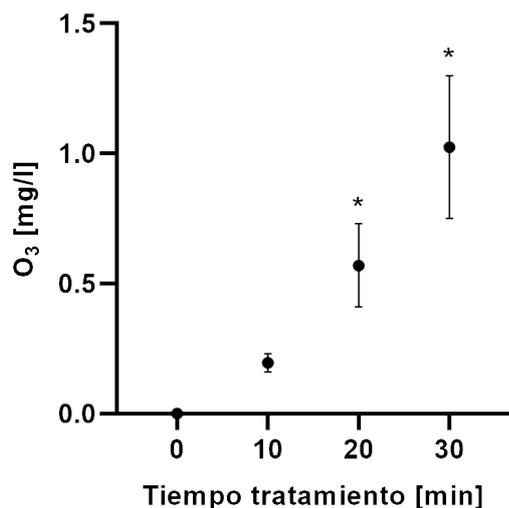


FIG. 10: Concentración de ozono en función del tratamiento. *diferencia significativa respecto al control (0 min). ANOVA a 1 criterio, pos test LSD, $p < 0.05$.

de nitrato.

- La concentración de H_2O_2 creció de manera importante para los tratamientos de 20 y 30 min, con un pico de 1 mg/l para 20 min.
- La concentración de O_3 aumentó con el tiempo de exposición al plasma, alcanzando su valor máximo para 30 min de exposición.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue parcialmente subsidiado con fondos UTN (PID 5418 y 5447) y de Agencia (PICT 2018-00702). M. F. agradece a CONICET por su beca doctoral. J. C. C. agradece a CONICET por su beca posdoctoral.

REFERENCIAS

- I. A. et al. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. *Journal of Physics D: Applied Physics* **50**, 323001 (2017).
- J. E. Foster. Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future. *Physics of Plasmas* **24**, 055501 (2017).
- N. Nissim, J. Ashkenazy, Y. Yankelevich, R. Baksht y A. Pokryvailo. Analysis of the development of a nanosecond pulsed corona on a two-wire transmission line using the method of q-v curves. *Journal of Applied Physics* **100**, 104306 (2006).
- A. P. S. Crema, L. D. P. Borges, G. A. Micke y N. A. Debacher. 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 (2020).
- R. E. W., B. A. C. y E. A. D. *Standard methods for the examination of water and wastewater* 23.^a ed. (American Water Works Association, American Public Works Association, Water Environment Federation, Washington DC, 2017).
- K. A. Buchan, D. J. Martin-Robichaud y T. J. Benfey. Measurement of dissolved ozone in sea water: A comparison of methods. *Aquacultural Engineering* **33**, 225-231 (2005).

- R. C. Team. *R: A language and environment for statistical computing* <https://www.r-project.org/>. Vienna, Austria, 2021.
- M. A. Malik. Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient? *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **30**, 21-31 (2010).
- Z. Machala, B. Tarabová, D. Sersenová, M. Janda y K. Hensel. 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**, 034002 (2019).