



Estudo cinético na pós-descarga das espécies reativas nitrogenadas produzidas na água ativada por plasma durante a pós-descarga

Kinetic study in the post-discharge of nitrogenous reactive species produced in plasma activated water during post-discharge

Matheus Silva de Assis*, Péricles Inácio Khalaf[†],

RESUMO

Água ativada por plasma é um meio bastante versátil para aplicações biomédicas e agrícolas. A ativação por plasma promove a ionização e dissociação de moléculas do ar atmosférico, onde precursores nitrogenados e oxigenados são formados na fase líquida do sistema. Neste trabalho, a cinética das espécies reativas nitrogenadas (HNO_2 e HNO_3) produzidas em água ativada por plasma de ar atmosférico, foi seguida durante a pós-descarga. O estudo da pós-descarga consistiu em analisar o comportamento das reações químicas ocorridas no meio reacional após a ativação por plasma. A temperatura da água ativada por plasma foi mantida constante durante a ativação por plasma e pós-descarga. Água ultrapura foi ativada pela descarga de plasma frio durante 3 h, e o efeito da pós-descarga no meio reacional foi estudado nos intervalos de tempo de 1, 2 e 3 h após a ativação. Parâmetros como a concentração das espécies reativas nitrogenadas, pH e condutividade foram analisados durante a pós-descarga, onde as concentrações das espécies foram seguidas por espectrofotometria UV-VIS. O aumento da condutividade em relação ao tempo, em conjunto com a diminuição da concentração de HNO_2 e o aumento da concentração de HNO_3 , mostrou que reações químicas continuaram ocorrendo em meio aquoso durante a pós-descarga, onde o HNO_2 se oxidou em HNO_3 . A ordem de reação da oxidação de HNO_2 em HNO_3 foi determinada através do estudo cinético, sendo esta de pseudo-primeira ordem.

Palavras-chave: Espécies reativas nitrogenadas, cinética, água ativada por plasma, plasma frio, pós-descarga.

ABSTRACT

Plasma activated water is a very versatile medium for biomedical and agricultural applications. Activation by plasma promotes the ionization and dissociation of atmospheric air molecules, where nitrogen and oxygen precursors are formed in the liquid phase of the system. In this work, the kinetics of nitrogenous reactive species (HNO_2 and HNO_3) produced in water activated by atmospheric air plasma was followed during post-discharge. The post-discharge study consisted of analyzing the behavior of chemical reactions occurring in the reaction medium after activation by plasma. The plasma activated water temperature was kept constant during plasma activation and post-discharge. Ultrapure water was activated by cold plasma discharge for 3 h, and the post-discharge effect on the reaction medium was studied at time intervals of 1, 2 and 3 h after activation. Parameters such as the concentration of nitrogenous reactive species, pH and conductivity were analyzed during post-discharge, where species concentrations were followed by UV-VIS spectrophotometry. The increase in conductivity over time, together with the decrease in the concentration of HNO_2 and the increase in the concentration of HNO_3 , showed that chemical reactions continued to occur in an aqueous medium during the post-discharge, where the HNO_2 oxidized into HNO_3 . The order of reaction of the oxidation of HNO_2 to HNO_3 was determined through the kinetic study, being this pseudo-first order.

Keywords: Nitrogen reactive species, kinetics, plasma activated water, cold plasma, post-discharge.



1 INTRODUÇÃO

Plasma frio é uma tecnologia emergente, que pode ser aplicada de forma eficiente a uma grande variedade de processos ambientais e industriais. E por ser considerada uma tecnologia verde, ou seja, menos prejudicial a ecossistemas, é uma forma alternativa de substituir tecnologias convencionais (LOCKE et al., 2005).

O plasma frio pode ser produzido em laboratório, utilizando dois eletrodos metálicos inseridos dentro de um frasco (podendo ser de vidro, metálico ou mesmo de quartzo) chamado reator de plasma, os dois eletrodos são conectados a uma fonte de alta tensão. Quando esta fonte de alta tensão é ligada, um campo elétrico intenso é criado, fazendo com que a barreira dielétrica dos eletrodos é rompida, fazendo com que o gás presente no reator de plasma seja ionizado (esse gás pode ser o ar atmosférico). A energia cinética dos elétrons aumenta neste processo, promovendo a colisão com as partículas pesadas constituintes do gás, aumentando a temperatura das mesmas e causando uma série de reações que levam a formação de várias espécies, como radicais, átomos livres, íons positivos e negativos e espécies eletronicamente e vibracionalmente excitadas. Estas reações incluem a clivagem homolítica de ligações químicas dos gases, formando radicais, e ionização de moléculas de gás, formando cátions e elétrons secundários, que passam a ser acelerados pelo campo elétrico (FRIDMAN, 2008).

A água submetida à descarga de plasma dentro do reator é denominada água ativada por plasma, e é um meio bastante versátil em aplicações biomédicas e agrícolas. Atualmente a pesquisa é concentrada no estudo de nutrição plantas, desinfecção de superfícies, esterilização de equipamentos cirúrgicos, tratamento de feridas e também em tratamento de câncer (THIRUMDAS et al, 2018). A produção de fertilizantes nitrogenados por meio da água ativada por plasma também é uma alternativa para o setor industrial, que oferece sustentabilidade ao processo (OHSE; KHALAF, 2019).

A ativação da água por plasma de ar atmosférico promove a ionização e a dissociação de moléculas de N_2 e O_2 do ar, que durante a descarga, precursores atômicos e moleculares são formados na fase líquida do sistema. Esses precursores envolvidos são as espécies reativas nitrogenadas (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5) e também espécies reativas oxidantes (O_3 , O_2 , O , OH , HO_2 , H_2O_2). As soluções de água ativada por plasma também compreendem HNO_2 e HNO_3 solubilizados (HOEBEN et al., 2019).

O objetivo deste trabalho é estudar a cinética das reações químicas que ocorrem na água ativada por plasma após o período de ativação, durante a pós-descarga.

2 PARTE EXPERIMENTAL

A cinética das espécies reativas nitrogenadas produzidas em água ativada por plasma frio, foi estudada e seguida durante a pós-descarga, ou seja, após o tempo de ativação pela descarga de plasma.

O aparato para este experimento foi composto de um reator, constituído de um cilindro de vidro de boro-silicato encamisado lateralmente e vedado em suas extremidades por discos de teflon. Os discos, suspendem dois eletrodos de tungstênio (98% W e 2% Th) (Ernegyac, $\varnothing = 2,4$ mm), sendo o eletrodo de descarga (na fase gasosa do sistema), e o eletrodo de contato (imerso na fase líquida do sistema). O tungstênio foi escolhido por apresentar o maior ponto de fusão e o menor coeficiente de dilatação térmica dentre todos os metais. O espaçamento da lacuna de descarga da fase gasosa foi definido como a região entre o eletrodo de descarga e a superfície da água, e sua altura foi fixada em 5 mm através do ajuste do volume da água ultrapura usada no reator. Os eletrodos foram conectados a um transformador de alta tensão por meio dois fios de silicone para alta tensão (15 kV pico a pico). Neste experimento foi comparado o efeito de dois transformadores, de 8 kV (Neon Ena 8 kV, CA 30 mA, 60 Hz) e de 17 kV (Neon Ena 17 kV, CA 30 mA, 60 Hz), no estudo da cinética



de pós-descarga. O reator, conectado por mangueiras de silicone a um banho termostático (Microquímica, MQBMP-01), foi posicionado sob um agitador magnético. O plasma foi produzido através de ar ambiente a pressão atmosférica, entre o eletrodo de descarga e a superfície aquosa.

Com o sistema totalmente instalado, 100 mL de água ultrapura foram transferidos para dentro do reator e logo após a descarga de plasma foi iniciada. Foram realizados experimentos com e sem a utilização de agitação magnética afim de se testar hipóteses para o efeito. A ativação da água ultrapura por plasma se estendeu por 3 h de ativação. Para avaliar o comportamento de HNO_2 e HNO_3 na fase aquosa induzida por plasma, foi realizado um estudo cinético durante a pós-descarga na água ativada por plasma. Para estudar o efeito da pós-descarga, foram estudadas em 3 condições: a primeira foi realizada com 1 h de ativação, a segunda com 2 h e por fim a de 3 h de ativação por plasma.

Para as 3 condições, alíquotas de 1mL foram coletadas da água ativada no reator, por meio de uma pipeta *Pasteur*. Imediatamente após a amostragem, o espectro de varredura da amostra foi obtido entre 200 a 800 nm em um espectrofotômetro UV-VIS (ThermoScientific, Genesys 10S UV-VIS). O pH e a condutividade da amostra foram medidos por um medidor de bancada de condutividade e pH (Ohaus, Starter 3100M) previamente calibrado.

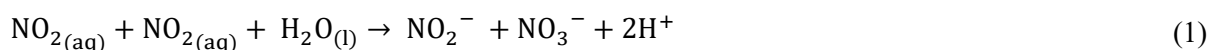
Após a medição do pH e condutividade, as amostras foram armazenadas dentro de um microtubo Eppendorf (Axygen), que foi conservado dentro do banho termostático para manter suas temperaturas constantes. O controle de temperatura foi realizado para o estudo cinético. Foram realizados experimentos variando a temperatura do banho termostático em 4 temperaturas diferentes: 5, 15, 25 e 35 °C.

Os espectros de varredura das amostras foram obtidos em exatamente 5, 10, 15, 20 e 30 minutos após a coleta da água ativada no reator. O pH e a condutividade foram medidos em exatamente 7, 12, 17, 22 e 32 minutos após a coleta.

A quantificação das concentrações de HNO_2 e HNO_3 durante a pós-descarga foram obtidas através de curvas de calibração.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A avaliação do pH durante a pós-descarga mostrou que não houve variações muito significativas. O que nos trouxe a hipótese de que, durante a pós-descarga, houve a formação de um sistema tampão na água ativada por plasma, pelo fato do HNO_2 ser um ácido fraco e possuir a capacidade de formar esse tipo de solução. Nitritos e nitratos são formados na água ativada por plasma através da interação do plasma com ar atmosférico ambiente. Ao longo da formação de NO_2^- e NO_3^- na solução, a dissolução de NO_x na água produz íons H^+ em água (reações 1 e 2), que aumentam durante o tempo de pós descarga fazendo com que o pH do sistema diminua (SEINFELD; PANDIS, 2016).

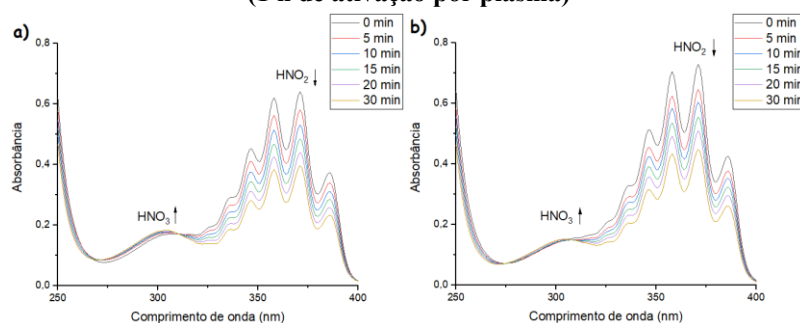


Durante a pós-descarga a condutividade aumentou com o tempo para todas as condições experimentais. Esse aumento da condutividade mostra que o meio permaneceu reativo, aonde reações químicas continuaram a ocorrer durante a pós-descarga. Agitação magnética favorece a efetividade das colisões entre as moléculas do meio reacional, fazendo com que a concentração inicial das espécies produzidas durante a descarga de plasma aumentassem durante a descarga de plasma (ativação). Com o aumento das concentrações iniciais de

HNO₂ e HNO₃ produzidos, o pH da solução diminuiu, a condutividade e as constantes de velocidade aumentaram. Aumentando a tensão de alimentação aplicada (17 kV), também foi possível observar os mesmos resultados durante a ativação.

A cinética da decomposição do HNO₂ foi estudada com base no acompanhamento da sua banda de absorbância máxima, em 371 nm. Enquanto a cinética de formação do HNO₃ foi estudada no acompanhamento da banda em 303 nm (Figura 1).

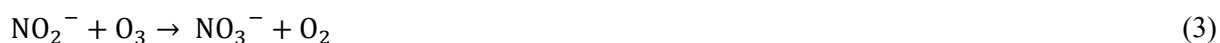
Figura 1 – Espectrofotometria de varredura na água ativada durante a pós-descarga de plasma (1 h de ativação por plasma)



Fonte: Autoria própria (2021)

a) 17 kV, 15°C e com agitação magnética. b) 8 kV, 15°C e com agitação magnética.

Foi possível observar que a absorbância do HNO₂ diminuiu de acordo com os tempos de pós-descarga, enquanto a banda de absorbância do HNO₃ aumentou (figura 1). Esse efeito, em conjunto com o aumento da condutividade, pode ser justificado pela reação química da transformação de HNO₂ em HNO₃ que ocorreu na água ativada na presença de espécies oxidantes como O₃ e H₂O₂, que também foram produzidas durante a descarga de plasma (reação 3). A presença de ozônio na água ativada por plasma foi previamente comprovada por Fabris et al. (2015), a concentração de H₂O₂ ficou abaixo do limite de detecção.



O O₃ é decomposto por íons nitrito dado pela reação 3, que prossegue durante a pós-descarga por uma ampla faixa de valores de pH, proporcionalmente às concentrações de NO₂⁻ e O₃ (LUKES et al., 2014).

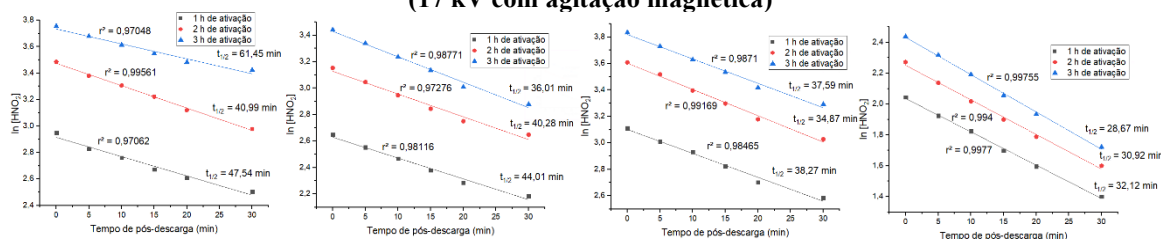
Os nitritos não são estáveis sob condições ácidas (pH < 3,5). Ácido nitroso HNO₂, que está em equilíbrio ácido-base (pK_a = 3,3) com nitritos (equação 2), decompõe-se sob condições ácidas em óxido nítrico NO· e dióxido de nitrogênio NO₂· (equação 5) ou forma um íon nitrosônio via protonação de HNO₂ (reação 6) (LUKES et al., 2014).



Através das curvas de calibração, os valores de absorbância obtidos durante a pós-descarga foram convertidos para valores de concentração molar de HNO₂. E com base nas equações da cinética e na figura 2, pode-se determinar que a reação de consumo do HNO₂ mostrou excelente correlação linear com a cinética de

de pseudo-primeira ordem na água ativada por plasma. E com isso, os gráficos de $\ln[\text{HNO}_2]$ x tempo de pós-descarga foram plotados (figura 2).

Figura 2 – Cinética de oxidação do HNO_2 durante a pós-descarga (17 kV com agitação magnética)



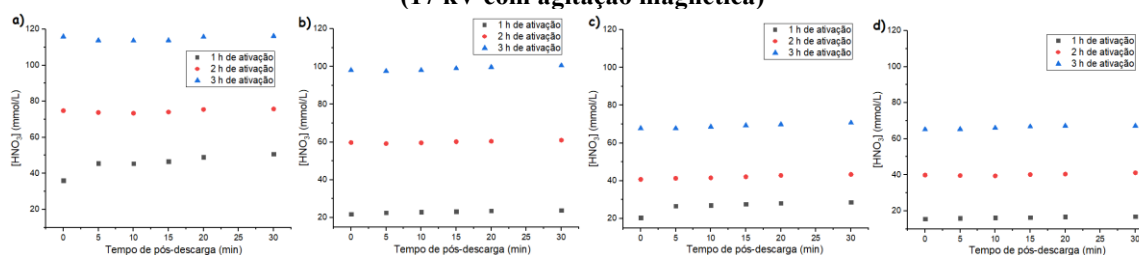
Fonte: Autoria própria (2021)

a) 5 °C. b) 15 °C. c) 25°C. d) 35°C

O estudo durante a descarga mostrou que a constante de velocidade observada (k_{obs}) obtida experimentalmente, é diretamente proporcional com a concentração inicial de HNO_2 . A concentração inicial de HNO_2 aumenta com o tempo de ativação por plasma, desse modo a constante de velocidade para a amostragem de 3 h será maior do que a de 2 h, e que também será maior do que a de 1 h de ativação. Sendo assim, os tempos de meia vida diminuíram de acordo com os tempos de ativação em todos os experimentos, exceto em 5 °C. Mais experimentos serão realizados, para a melhor compreensão do efeito da temperatura no consumo de HNO_2 durante a pós-descarga e seu efeito sobre k_{obs} e o tempo de meia-vida.

Por se tratar de uma espécie estável, a concentração de HNO_3 aumentou não linearmente devido a transformação de HNO_2 em HNO_3 , acumulando mais HNO_3 no meio reacional durante a pós-descarga.

Figura 3 – Acompanhamento da formação de HNO_3 durante a pós-descarga (17 kV com agitação magnética)



Fonte: Autoria própria (2021)

a) 5 °C. b) 15 °C. c) 25 °C. d) 35 °C

4 CONCLUSÃO

As pequenas oscilações do pH, avaliadas durante a pós-descarga, indicam que houve a formação de um sistema tampão no meio reacional, hipótese que será mais estudada futuramente.

O aumento da condutividade durante os tempos de pós-descarga, mostrou que as amostras de água ativada por plasma permaneceram reativas, com a ocorrência de reações químicas. Com base nesse aumento da condutividade, em conjunto com a diminuição dos valores da banda de absorvância do HNO_2 e o aumento dos valores da banda de absorvância do HNO_3 , foi possível provar que HNO_2 é oxidado para HNO_3 pela presença de espécies oxidantes.



A agitação magnética durante a ativação por plasma, possibilitou a efetividade das colisões entre as moléculas reativas no sistema, fazendo a concentração inicial e a condutividade das espécies aumentarem durante o tempo de ativação por plasma. Com o aumento da concentração, as reações de ionização dos ácidos formados diminuíram o pH inicial do meio durante a pós-descarga, sendo menor em comparação à condição sem agitação magnética. O efeito da tensão de alimentação de 17 kV, mostrou os mesmos resultados.

A cinética da reação de oxidação de HNO_2 em HNO_3 foi de pseudo-primeira ordem, mostrando uma excelente correlação linear adequando-se à essa ordem de reação. Como resultado desta transformação, a condutividade da água ativada por plasma e a concentração de HNO_3 aumentaram com o tempo de pós-descarga.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a Fundação Araucária, à UTFPR Campus Pato Branco pelas estruturas e reagentes fornecidos possibilitando a execução do trabalho, ao professor orientador e a todos os companheiros que colaboraram para a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- FABRIS, Camilo. **ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DO PARAQUAT EM MEIO AQUOSO ATRAVÉS DE UM SISTEMA DE PLASMA FRIO**. Orientador: Dr. Péricles Inácio Khalaf. 2015. 65 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química Industrial) - UTFPR, Pato Branco - PR, 2015.
- FRIDMAN, A. Plasma chemistry. Cambridge University Press, New York, 2008.
- HOEBEN, W. F. L. M. et al. **On the Possibilities of Straightforward Characterization of Plasma Activated Water**. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Netherlands, p. 597-626, 2 abr. 2019.
- LOCKE, B. R. et al. **Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment**. Industrial & Engineering Chemistry Research, [s. l.], p. 882-905, 31 dez. 2005.
- LUKES, P et al. **Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H_2O_2 and HNO_2** . Plasma Sources Science and Technology, Prague, v. 23, 4 fev. 2014.
- MOREAU, M. et al. **Lethal effect of the gliding arc discharges on *Erwinia* spp.** Journal of Applied Microbiology, v. 98, n. 5, p. 1039–1046, 2005.
- SEINFELD, John H.; PANDIS, Spyros N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3. ed. rev. [S. l.]: Wiley, 2016. 1152 p. ISBN 978-1-118-94740-1.
- OHSE, Samantha Torres ; KHALAF, Péricles Inácio . **PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE NITROGENADO EM FASE AQUOSA POR PLASMA FRIO DE AR ATMOSFÉRICO**. In: Jorge González Aguilera; Alan Mario Zuffo. (Org.). Ensaio nas ciências agrárias e ambientais 6. 1ed. Ponta Grossa: Antonella Carvalho de Oliveira, 2019, v. VI, p. 70-82.
- THIRUMDAS, Rohit et al. Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture. **Trends in Food Science & technology**, [s. l.], p. 21-23, 1 jul. 2018.