



Efeito da força iônica na cinética de produção de espécies nitrogenadas produzidas na água ativada por plasma

The effect of ionic strength on the kinetics of nitrogenous species production in plasma-activated water

Talita Rasador Valesan¹, Péricles Inácio Khalaf²

RESUMO

O cenário atual demanda soluções para maximizar a produção de alimentos, sendo os fertilizantes nitrogenados fundamentais para a otimização de processos agrícolas. O nitrogênio, produzido industrialmente pelo método de fixação de Haber-Bosch, é vital, embora seu processo de produção não seja sustentável ambientalmente. Como alternativa, surgem métodos baseados em plasma que utilizam recursos renováveis. Este estudo avaliou o impacto da força iônica na produção de espécies como nitrato e nitrito, geradas pela ativação da água pelo plasma frio, observando parâmetros cinéticos como a constante de velocidade, além do pH e da condutividade. Utilizando um sistema de plasma com a temperatura a 15°C e diferentes concentrações salinas, constatou-se que a força iônica restringe a presença de espécies nitrogenadas devido as interações intermoleculares e ao efeito salting-out. A atividade do íon hidrônio e da condutividade aumentou de forma linear em função do tempo, mas se manteve estável com o aumento da concentração salina.

PALAVRAS-CHAVE: cinética; espécies nitrogenadas; força iônica; plasma.

ABSTRACT

The current scenario calls for solutions to maximize food production, with nitrogenous fertilizers being essential for the optimization of agricultural processes. Nitrogen, industrially produced by the Haber-Bosch fixation method, is crucial, though its production process is not environmentally sustainable. As an alternative, plasma-based methods emerge, utilizing renewable resources. This study assessed the impact of ionic strength on the production of species such as nitrate and nitrite, generated by the activation of water by cold plasma, examining kinetic parameters like rate constant besides pH, and conductivity. Using a plasma system with temperature at 15°C and different saline concentrations, it was found that the ionic strength limits the presence of nitrogen species due to intermolecular interactions and the salting-out effect. The activity of the hydronium ion and conductivity increase in a linear way over time but remained stable with increased saline concentration.

KEYWORDS: kinetics; nitrogenous species; ionic strength; plasma.

INTRODUÇÃO

O nitrogênio (N) é um dos elementos essenciais para a vida de todos os organismos vivos, é constituinte de proteínas, DNA e clorofila, sendo um nutriente indispensável (VIEIRA, 2017). Mas embora muito abundante, está concentrado na sua forma inerte molecular N₂, não podendo ser utilizado pela maioria dos seres vivos, desta maneira é necessário que seja transformado em suas formas reativas, como amônia NH₃, nitrato NO₃⁻ e nitrito NO₂⁻ (BERNHARD, 2010).

Em nosso ecossistema, a transformação do nitrogênio, é chamado ciclo do nitrogênio, neste ocorrem processos como, fixação, nitrificação, desnitrificação, oxidação da amônia e amonificação (BERNHARD, 2010). Sendo o processo de fixação responsável

¹ Bolsista do(a) Fundação araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: talitavalesan@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 8504729794589849.

² Docente no Departamento Acadêmico de Química (DAQUI). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: pericles@utfpr.edu.br. ID Lattes: 74898919623691592.



pelo rompimento da ligação tripla do nitrogênio, fazendo sua ligação com elementos como, oxigênio ou hidrogênio (LI et al., 2018).

O processo de fixação é uma enorme fonte de espécies nitrogenadas, porém ocorre de forma muito lenta se comparado a alta demanda de fertilização para abastecer uma crescente população atualmente (LI et al., 2018).

Desta forma, a alternativa mais usada é o processo de Haber-Bosch (H-B), no qual é sintetizado a amônia por meio de reações entre o hidrogênio e nitrogênio, sob alta temperatura e pressão, método que vem suprindo a demanda mundial pela produção de fertilizantes e processos industriais de fixação de nitrogênio (LI et al., 2018).

Porém, se vê necessário empregar novos métodos que não sejam tão prejudiciais ao meio ambiente, dentre estes, os processos pelo plasma têm grande vantagem em relação a outros métodos, pois se utiliza de recursos abundantes e energia que pode ser gerada por recursos renováveis, além disso, não gera mais emissões de gás carbônico e desperdício em sua produção (LI et al., 2018).

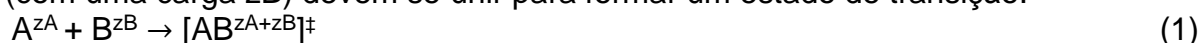
Assim, com o plasma frio (não térmico) é possível produzir espécies de alta energia para a ativação de moléculas de nitrogênio, com uma reação que se mantém em temperatura e pressão ambiente (CHERKASOV; IBHADON; FITZPATRICK, 2015).

Neste estudo, analisou-se o efeito da força iônica na cinética de produção de espécies nitrogenadas em água ativada por um reator de plasma frio. Avaliaram-se os parâmetros de pH, condutividade e absorvância das amostras em variados tempos de ativação e com a variação de forças iônicas entre 0,00163 M e a 0,21330 M.

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema de plasma utilizado nos experimentos era constituído de um reator de vidro borossilicato, encamisado e vedado com uma tampa de politetrafluoretileno (PTFE). A tampa possuía orifícios para fixação de dois eletrodos de tungstênio (98% W e 2% La) (Ernegyarc, $\varnothing = 2,4$ mm). O eletrodo de alta tensão (HV) foi posicionado no centro da tampa, com um gap de 3 mm em relação à superfície aquosa. Por sua vez, o eletrodo terra estava imerso na fase líquida a ser tratada, alinhado paralelamente ao eletrodo HV. Os eletrodos foram conectados por meio de um cabo para alta voltagem (15 kV_{RMS}) de cobre recoberto com silicone ($\varnothing = 7$ mm) a um transformador de alta tensão (TECNOLINSA, 15 kV_{RMS} BHD). O reator de vidro foi conectado a um banho termostático (Microquímica, MQBMP-01) por meio de mangueiras de silicone, que circulava água nas paredes do reator, controlando a temperatura da solução contida no reator ($\pm 0,01$ °C). Também se utilizou uma Gaiola de Faraday, manufaturada com perfil de alumínio e recoberta com papel alumínio, para evitar interferências eletromagnéticas.

Considerando um processo no qual duas espécies iônicas A^{zA} (com uma carga zA) e B^{zB} (com uma carga zB) devem se unir para formar um estado de transição:



Como a reação envolve reagentes carregados (eletrólitos), ela ocorre sob condições não ideais, o que é previsto pela teoria de Debye-Huckel. A constante de velocidade observada mostra uma dependência da força iônica. Esta relação é mostrada na equação (2) para valores mais altos de força iônica:

$$\log k_{\text{não ideal}} = \log k_{\text{ideal}} + 1,02 Z_A Z_B \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (2)$$



onde I é a força iônica e k_{ideal} é a constante de velocidade extrapolada para $I = 0$. A força iônica é definida pela equação 3:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2) \quad (3)$$

onde c_i é a concentração da espécie iônica e z_i é a carga do íon.

A equação 2 descreve o efeito salino primário, no qual reações com reagentes carregados vão ocorrer sob condições não ideais e irão depender da força iônica (WRIGHT, 2004).

O efeito da força iônica foi estudado no intervalo de 0,00163 a 0,21330 M, adicionando volumes apropriados de uma solução estoque de $MgCl_2$ (1 M) (FABRIS, 2015). Cada ponto de dado experimental foi repetido 2 vezes, a fim de avaliar a incerteza da análise.

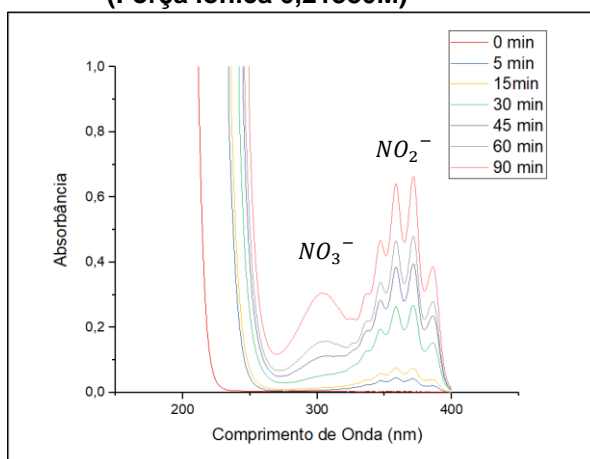
Para realizar os experimentos em duplicatas, utilizou-se de 100 ml da solução salina no reator de plasma, mantendo-se a temperatura constante em 15 °C. Os tempos de amostragem foram de 0, 5, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos. Em cada amostragem, 1 ml de solução foi coletada com uma pipeta Pasteur através da tampa do reator e transferido para uma cubeta de quartzo para posterior obtenção do espectro de varredura. Então, a amostra foi levada a um microtubo (Axygen) para medidas de pH e condutividade.

O espectro de varredura, entre 200 a 400 nm, foram obtidos em um espectrofotômetro (ThermoScientific, Evolution 60S UV-Vis). Foi utilizado um medidor de pH e condutividade (OHAUS, Starter 3100 M), conectado a um micro eletrodo para pH (Sigma-Aldrich, L55 mm) e um micro probe para a condutividade (Mettler Toledo, InLab, 4 mm).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

De forma já demonstrada em trabalhos anteriores, nota-se a formação de espécies nitrogenadas em solução, como o NO_2^- com máximos de absorbância em 337nm, 347nm, 359 nm, 371 nm e 386 nm e o NO_3^- com absorção máxima em 302 nm (OHSE; KHALAF, 2019), como pode ser observado na figura 1.

Figura 1 – Espectro UV-Vis de varredura em função do tempo de ativação por plasma frio (Força iônica 0,21330M)



Fonte: Autoria própria.

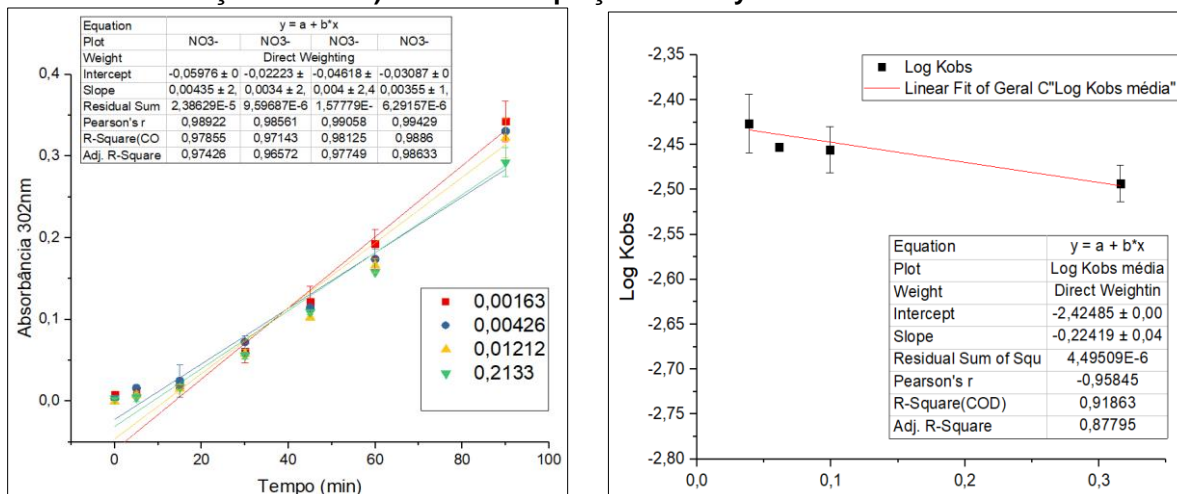
É possível observar uma relação linear entre concentração de nitrato em função do tempo, caracterizando uma reação de ordem 0 para sua formação (OHSE; KHALAF, 2019), de acordo com a equação 4:

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k_{obs} \quad (4)$$

Como pode ser observado na figura 2a, neste caso, relacionando-se a absorbância em 302nm em função do tempo para cada força iônica, obteve-se valores para os coeficientes de determinação (R^2) próximos a 1, indicando uma linearidade de acordo com a equação 4. Além disso, notou-se um decréscimo da absorbância com o aumento da concentração salina, ou seja, uma redução na formação da espécie NO_3^- .

Na figura 2b), do efeito da força iônica primária, no qual obteve-se o k_{obs} pelo slope da absorbância em 302nm em função do tempo (equação 4), observa-se a influência da força iônica na taxa de produção de nitrato por plasma frio. Pode-se notar uma leve queda no valor de k_{obs} com o aumento da força iônica, devido à inclinação negativa do gráfico ($Z_A Z_B = -0,2197$). O coeficiente de correlação deste gráfico foi relativamente baixo ($R^2 = 0,877$), o que pode indicar que a reação não é restrita apenas para a fase aquosa, o que contraria a suposição da equação 2. Pode-se explicar esses resultados com o princípio de "salting-out", que relaciona um aumento na concentração de sal com a redução da solubilidade do gás (CRAIG, 2014).

Figura 2 – a) Absorbância em 302nm em função do tempo de ativação por plasma frio para cada força iônica e b) Gráfico da equação de Debye-Huckel estendida



Fonte: Autoria própria.

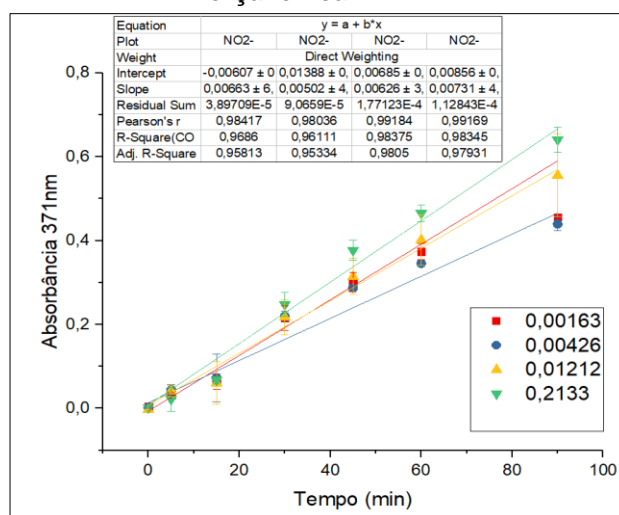
Fonte: Autoria própria.

Em uma análise mais detalhada, a introdução de íons solúveis em uma solução de não eletrólito provoca uma competição pela ligação com as moléculas de água. Devido às suas propriedades iônicas, esses solutos são capazes de atrair moléculas de H_2O polares através de interações eletrostáticas de Coulomb. Essa vantagem permite que os íons solúveis superem os não eletrólitos em sua interação com as moléculas de H_2O . Como resultado, as moléculas de H_2O se alinham predominantemente com os íons solúveis, levando à criação de um alinhamento sistemático de moléculas de água que envolvem os íons (WANG et al., 2021).



Para a formação do nitrito, não foi obtido uma reação de ordem 0 graficamente, a absorvância em função do tempo para as diferentes forças iônicas não é linear, como pode-se observar nos valores R^2 , na figura 3.

Figura 3 – absorvância em 371nm em função do tempo de ativação por plasma frio para cada força iônica



Fonte: Autoria própria.

Ocorreu uma redução do pH durante o tempo de ativação por plasma, e conseqüente aumento da atividade do íon H_3O^+ , devido a formação de espécies ácidas no meio (HNO_2 e HNO_3). Há uma dependência linear da atividade do H_3O^+ em função do tempo de ativação por plasma para as respectivas forças iônicas. O aumento da força iônica teve pouca influência na variação de pH, ocorrendo uma leve redução.

Notou-se um aumento linear da condutividade em função do tempo de ativação por plasma para todas as condições de forças iônicas, e uma redução na condutividade conforme se aumentava o efeito da força iônica. Por fim, não é possível notar uma grande influência da força iônica na condutividade das espécies.

CONCLUSÕES

A utilização do plasma frio na fixação de espécies nitrogenadas oferece múltiplos benefícios. Esta técnica permite a produção de espécies químicas ativas em condições ambientes e apresenta vantagens significativas do ponto de vista ecológico e financeiro, dado que capitaliza sobre recursos renováveis e evita a emissão de resíduos poluentes.

Quando a água é ativada pelo plasma, há uma formação viável das espécies nitrato e nitrito. No entanto, a análise da influência da força iônica nesta ativação revelou que a presença de íons do sal interfere diretamente na formação destas espécies. Esta interferência se deve à interação dos íons salinos com as moléculas de água. Além disso, o efeito salting-out, amplamente reconhecido por reduzir a solubilidade de espécies gasosas com a elevação da concentração salina, foi também observado.

Em relação à constante de velocidade de produção de nitrato, nem a atividade do íon hidrônio nem a condutividade demonstraram alterações significativas com o aumento da concentração salina, sugerindo uma limitada influência destes fatores nesse contexto.



Em suma, a força iônica tem um papel determinante na produção de espécies nitrogenadas pelo plasma frio, principalmente limitando sua solubilidade e presença em solução aquosa.

Agradecimentos

A autora agradece à Fundação Araucária pela bolsa de iniciação científica, a UTFPR pela infraestrutura e todos os materiais necessários para realização deste trabalho, e ao professor orientador por toda a orientação e paciência.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BERNHARD, A. **The nitrogen cycle: processes, players, and human impact.** Nature Education Knowledge. p. 1-8. 2010.

CHERKASOV, N.; IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. **A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation.** Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, United Kingdom, v. 90, p. 24-33, 2015.

CRAIG, V. S. **Gas solubility of electrolytes.** In: Kreysa, G. Ota; Ki. Savinell. R.F. Encyclopedia of Applied Electrochemistry. Springer. New York: NY: Springer, 2014. v. 3, p. 927-931.

FABRIS, Camilo. **Estudo cinético da degradação do paraquat em meio aquoso através de um sistema de plasma frio.** 2015. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco.

LI, S. et al. **Recent progress of plasma-assisted nitrogen fixation research: a review.** Processes, Basel, v. 6, n. 12, p. 1-4. 2018.

OHSE, S. T.; KHALAF, P. I. **Produção de fertilizante nitrogenado em fase aquosa por plasma frio de ar atmosférico.** In: AGUILERA, J. G; ZUFFO, A. M. (ORG.). Ensaio nas Ciências Agrárias e Ambientais 6. 1. ed. Ponta Grossa: Paraná, 2019. v. 4, p. 70-82.

VIEIRA, R. F. **Ciclo do nitrogênio em sistemas agrícolas.** Embrapa. 1. ed. Brasília: DF, 2017. p. 8.

WANG, M. et al. **Salting-out effect promoting highly efficient ambient ammonia synthesis.** Nature Communications, v. 12, n.1, p. 2. 2021.

WRIGHT, M. R. **An introduction to chemical kinetics.** United Kingdom, John Wiley & Sons Ltd, 2004. p. 269-276.