

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE DESCOLORAÇÃO  
DE CORANTES EM MEIO AQUOSO INDUZIDAS POR  
PLASMA FRIO**

ANNA PAULA SAFENRAIDER CREMA

Florianópolis, 20 de Fevereiro de 2015

Anna Paula Safenraider Crema

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE DESCOLORAÇÃO  
DE CORANTES EM MEIO AQUOSO INDUZIDAS POR  
PLASMA FRIO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Florianópolis, 20 de Fevereiro de 2015



Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Safenraider Crema, Anna Paula

Estudo das reações de descoloração de corantes em meio  
aquoso induzidas por plasma frio / Anna Paula Safenraider  
Crema ; orientador, Nito Angelo Debacher - Florianópolis,  
SC, 2015.

107 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.  
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Descoloração de corantes. 3. Descarga  
elétrica de alta tensão. 4. Plasma frio. I. Debacher, Nito  
Angelo . II. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Anna Paula Safenraider Crema

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE DESCOLORAÇÃO DE  
CORANTES EM MEIO AQUOSO INDUZIDAS POR PLASMA  
FRIO**

Está dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **Mestre em Química** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis - SC, 20 de fevereiro de 2015

---

Prof. Dr. Hugo Galhardo.  
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher  
(Orientador)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Vera Lúcia A. B. Frescura  
(UFSC)

---

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza  
(UFSC)

---

Prof. Dr. Eduardo Pinheiro  
(UDESC)

“O cientista é motivado principalmente pela  
curiosidade e pelo desejo da verdade”  
Irving Langmuir

“Não precisa ser fácil, só precisa ser possível”  
Autor desconhecido

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus!

A minha família, por todo amor.

Ao Carlo, meu companheiro por toda paciência e compreensão.

A todos os meus amigos, em especial: Luiza, Emily, Gilmara, Jaque, e, Rodrigo Luíz (*in memoriam*).

A todos os professores, em especial ao professor Dr. Nito A. Debacher, por ter me aceito como aluna de pesquisa desde a graduação.

Ao professor e amigo Dr. Luís Otávio B. Benetolli, pela ajuda e principalmente pelo entusiasmo contagiante como trata a química.

Aos amigos dos laboratórios 214 e 215 do departamento de Química: Felipe, Leila, Rafael, César, Moise, Patrícia, Rodrigo, Fábio, Bruno e Luciano. Em especial a Taís, Karen, Ale, Morgana, e Vanessinha, obrigada por toda ajuda, pelas risadas, amei ter conhecido cada uma de vocês. Obrigada a todos os integrantes por terem proporcionado um ambiente de trabalho motivador e alegre.

A Vanessa Zanon (LEMA) e a Elis Amaral Rosa (CEBIME), pelas intermináveis análises dos subprodutos, obrigada meninas pela incansável ajuda e paciência.

A banca examinadora por avaliar esta dissertação.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A UFSC pela infra estrutura e auxílio prestado.

A química, essa ciência maravilhosa.

## Sumário

<b>1.INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>13</b>
2.1 Corantes.....	13
2.2 Processos oxidativos avançados.....	15
2.2.1 Radical Hidroxila.....	16
2.2.2 Ozônio.....	17
2.2.3 Peróxido de hidrogênio.....	17
2.2.4 Radiação ultravioleta.....	19
2.2.5 Plasma.....	20
2.5.1 Plasma frio.....	22
2.3 Descarga elétrica de alta tensão.....	22
2.3.1 Descarga do tipo Spark (faísca).....	23
2.4 Cinética Química.....	26
2.4.1 Cinética química aplicada ao sistema de plasma.....	28
2.4.2 Parâmetros de ativação.....	29
<b>3.OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
3.1 Objetivo geral.....	33
3.2 Objetivos Específicos.....	33
<b>4.METODOLOGIA.....</b>	<b>34</b>
4.1 Materiais e reagentes.....	34
4.1.2 Equipamentos.....	34
4.1.3 Reator de plasma.....	35
4.2.1 Preparo de soluções.....	37
4.3 Amostragem.....	38

4.3.1 Reação de Descoloração.....	39
4.4.1 Descoloração com variação da concentração dos corantes.....	41
4.4.2 Descoloração em diferentes temperaturas da solução.....	41
4.4.2.1 Parâmetros de Ativação.....	41
4.4.3 Descoloração com variação pH das soluções dos corantes IC, VF e da mistura dos corantes.....	42
4.4.4 Estudo da eletrólise.....	42
4.4.5 Análise da influência do peróxido de hidrogênio na reação de descoloração dos corantes VF e IC.....	43
4.4.6 Identificação dos subprodutos formados na reação de descoloração dos corantes e da mistura e ambos.....	45
4.4.6.1 Cromatografia líquida acoplada à espectrometria massas (LC - MS).....	45
4.4.6.2 Análise do carbono orgânico total (COT).....	46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>47</b>
5.1 Curva de calibração.....	47
5.2 Reação de descoloração dos corantes IC, VF com variação da concentração inicial e a ordem da reação.....	48
5.3 Estudo da influência da variação da temperatura na reação de descoloração dos corantes e da mistura de ambos.....	51
5.3. Estudo da influência da variação do pH na constante de velocidade.....	61
5.3.1 Discussão dos dados obtidos.....	64
5.4 Efeito da eletrólise da água na reação de descoloração dos corantes IC, VF e da mistura dos corantes.....	65
5.4.1 Efeito da eletrólise da água para diferentes valores de potência elétrica aplicada.....	66

5.4.2 Análise da contribuição dos produtos da eletrólise da água na reação de descoloração dos corantes IC, VF e da mistura dos corantes.....	68
5.5 Influência do peróxido de hidrogênio na reação de descoloração dos corantes VF e IC.....	69
5.6 Estudo da reação de descoloração dos corantes e da mistura dos corantes sob ação do plasma frio.....	72
5.9 Identificação dos subprodutos formados durante a reação de descoloração sob ação do plasma frio.....	76
5.9. Análise de Espectrometria de massas LC – MS.....	76
5.9.2 Análise de carbono orgânico total.....	81
<b>6.CONCLUSÃO.....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>85</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>91</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Classificação dos diversos POA. (adaptada de RAUF et al, 2013). 12
- Figura 2.** Exemplos de plasma na natureza (a) Plasma frio - Aurora boreal (Alaska), (b) Plasma térmico - sol. Fonte: NASA. (acesso em 04/01/15). 20
- Figura 3.** Transformações físicas do estado da matéria. Fonte: elaborada pela própria autora. 21
- Figura 4.** Descarga elétrica de alta tensão do tipo Spark em superfície aquosa. Fonte: elaborada pela própria autora e Rodrigo Saatkamp. 23
- Figura 5.** Formação das espécies quimicamente ativas em um reator de plasma frio em meio aquoso (LUCKES, et al., 2005). 25
- Figura 6.** Coordenada de uma reação química (endotérmica). 30
- Figura 7.** Configuração do sistema utilizado no estudo da reação de descoloração dos corantes. Fonte: elaborada pela própria autora.
- Figura 8.** Configuração do sistema utilizado no estudo da reação de descoloração dos corantes. Fonte: elaborada pela própria autora. 38
- Espectros UV-Vis da reação de descoloração da mistura dos corantes.
- Figura 9.** Estrutura química dos corantes VF (a) e IC (b). 39
- Figura 10.** Fluxograma resumido do estudo realizado sobre a reação de descoloração dos corantes IC, VF e da mistura sob ação do plasma frio de alta tensão. Fonte: elaborada pela própria autora. 46
- Figura 11.** Curva de calibração para a solução do corante IC ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ) 47
- Figura 12.** Perfil da reação de descoloração em função das diferentes concentrações, em (a) para o corante IC e em (b) para corante VF. 48
- Figura 13.** Ajuste cinético para as reações de descoloração dos corantes (a) IC e (b) VF. 50
- Figura 14.** Perfil da reação de descoloração da solução do corante VF em função de diferentes valores de temperatura. 51
- Figura 15.** Plote de Eyring: (a) para a reação de descoloração do corante VF individual em (b) para a reação de descoloração do VF na mistura (MIX – VF). 54
- Figura 16.** Plote de Eyring: (a) para a reação de descoloração do corante IC individual em (b) para a reação de descoloração do IC na mistura (MIX – IC). 58
- Figura 17.** Comportamento da constante de velocidade observada da reação de descoloração do corante IC (a) e da mistura dos corantes IC e VF (b) em diferentes valores de pH. 61

<b>Figura 18.</b> Comportamento da constante de velocidade observada da reação de descoloração do corante VF (a) e da mistura dos corantes IC e VF (b) em diferentes valores de pH.	63
<b>Figura 19.</b> Formação dos produtos ( $H_2$ e $O_2$ ) durante a eletrólise da água. Em aproximadamente, (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 45 minutos de ação do plasma frio.	65
<b>Figura 20.</b> Análise da contribuição da eletrólise da água para a reação de descoloração dos corantes em: (a) IC, (b) VF e em (c) MIX em relação aos produtos da eletrólise da água.	68
<b>Figura 21.</b> Análise da influência do Peróxido de Hidrogênio na reação de descoloração dos corantes (a) IC e (b) VF, em relação ao sistema de plasma frio ligado, desligado e sem ação do plasma (solução artificial de $H_2O_2$ ).	70
<b>Figura 22.</b> Espectros UV-Vis da reação de descoloração corante VF.	72
<b>Figura 23.</b> Espectros UV-Vis da reação de descoloração do corante IC.	73
<b>Figura 24.</b> Espectros UV-Vis da reação de descoloração da mistura dos corantes.	73
<b>Figura 25.</b> Diferença na coloração das soluções dos corantes (a) VF, (b) IC e (c) MIX no início e término da reação.	74
<b>Figura 26.</b> Proposta de fragmentação da reação do corante IC sob ação do plasma frio de alta tensão. Fonte: elaborada pela própria autora.	77
<b>Figura 27.</b> Proposta de fragmentação da reação do corante VF sob ação do plasma frio de alta tensão. Fonte: elaborada pela própria autora.	79

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Reações da molécula de água frente ao sistema de plasma frio.	16
<b>Tabela 2.</b> Forma das equações de velocidade para reações de ordem zero, primeira e segunda ordem. Esboço de algumas ordens de reação.	27
<b>Tabela 3.</b> Constantes de dissociação ácido-base de algumas espécies formadas por descargas acima da superfície líquida (PARVULESCU et al., 2012).	28
<b>Tabela 4.</b> Condições padrões de análise.	40
<b>Tabela 5.</b> Dados da curva de calibração.	47
<b>Tabela 6.</b> Tratamento de dados para ajuste cinético para uma reação de pseudo primeira ordem.	49
<b>Tabela 7.</b> Tratamento de dados para ajuste cinético para uma reação de pseudo segunda ordem.	50
<b>Tabela 8.</b> Valores das constantes cinéticas para a reação de descoloração do corante IC em função das diferentes concentrações.	51
<b>Tabela 9.</b> Dados das constantes cinéticas, e do inverso da temperatura respectivas, para a reação de descoloração do corante VF e da mistura.	49
<b>Tabela 10.</b> Valores dos logaritmos naturais, das constantes cinéticas e dos inversos da temperatura para cada valor de trabalho, para a reação de descoloração do corante IC e da mistura.	57
<b>Tabela 11.</b> Resultados obtidos para os parâmetros de ativação do corante IC e dos corantes IC e VF na mistura dos corantes.	59
<b>Tabela 12.</b> Dados do plote da constante de velocidade observada do corante IC individual e da mistura dos corantes VF e IC em função do pH.	59
<b>Tabela 13.</b> Dados do plote da constante de velocidade observada do corante VF individual e da mistura dos corantes VF e IC em função do pH.	64
<b>Tabela 14.</b> Volume de gás formado no reator de plasma frio, diferentes tempos para diferente potência elétrica aplicadas.	67
<b>Tabela 15.</b> Análises Carbono Orgânico Total (COT) da reação de descoloração dos corantes VF, IC e MIX sob ação do plasma.	82

**LISTA DE ABREVIATURAS**

**VF** – Vermelho de Fenol;  
**IC** – Índigo Carmim  
**MIX** – mistura IC + VF  
**UV** – Ultravioleta;  
**UV-Vis** –Ultravioleta – visível;  
**T** – temperatura;  
**C** – concentração;  
**m/z** – razão massa carga;  
**ESI – MS** – espectrometria de massa com ionização por eletrospray (do inglês *Electrospray ionization mass spectrometry*)  
**M+** - modo positivo  
**(M-)** – modo negativo  
**F** – fluxo de gás;  
**P**- potência elétrica aplicada;  
**pH** – potencial hidrogênioônico;  
**gap**- distância da ponta do eletrodo à superfície da solução;  
**E°** - potencial padrão de redução;  
**POA** – processo oxidativo avançado;  
**TCA** – teoria do complexo ativado;  
**TC** – teoria das colisões.

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo da reação de descoloração dos corantes Vermelho de Fenol (VF) Índigo Carmim (IC), e de sua mistura por plasma frio. A reação de descoloração dos corantes e da mistura foi acompanhada por espectrometria UV-Vis. Os parâmetros estudados na reação de descoloração foram: pH, concentração, temperatura, influência do peróxido de hidrogênio e o efeito eletrólise da água foram avaliados. A reação de descoloração dos corantes IC e VF seguem a lei cinética de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem respectivamente. Os resultados dos parâmetros de ativação ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  e  $\Delta G^\ddagger$ ) para os corantes e para a mistura mostram que as reações de descoloração são endotérmicas não espontâneas e os valores negativos da entropia de ativação sugerem um mecanismo reacional do tipo associativo. A identificação dos produtos formados foi realizada utilizando a técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas. Finalmente, o teor de carbono orgânico remanescente em fase líquida após a reação de descoloração foi acompanhado através de análises de carbono orgânico total.

*Palavras - chaves: plasma frio, descoloração, Vermelho de Fenol, Índigo Carmim.*

## ABSTRACT

In this work was performed the study the reaction of discoloration of the dyes, phenol red, indigo carmine and its mixture by non thermal plasma. The discoloration process was followed by UV-Vis spectrometry and the parameters evaluated were pH, concentration, temperature, influence of hydrogen peroxide and also the water electrolysis contribution to the plasma process. The discoloration process followed the pseudo first order for the indigo carmine and pseudo second order for the phenol red and the activation parameters ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  and  $\Delta G^\ddagger$ ) also were determined suggesting an associative non spontaneous reaction. The identification of products formed was performed using liquid chromatography coupled with mass spectrometry. Finally, the remaining organic carbon in the liquid phase after discoloration of the reaction was monitored by total organic carbon analysis.

*Keywords – non thermal plasma, discoloration, Phenol Red, Indigo Carmine.*

## 1. INTRODUÇÃO

A escassez da água potável é uma realidade e a contaminação de corpos hídricos ainda é um agravante ambiental. Segundo a organização das nações unidas (ONU) estima-se que no ano de 2050 a população atingirá a faixa de 9 bilhões de habitantes, e será necessário um aumento de 40% no consumo de água atual para suprir as necessidades básicas desse novo número de habitantes.

A resolução CONAMA (357/2005 – Brasil) é atualmente aplicada para o controle de efluentes industriais. Esse controle é realizado mediante alguns padrões estabelecidos, como a cor do efluente que é um padrão de classificação das águas industriais.

O não cumprimento dos padrões estabelecidos pelo CONAMA implica em penalidades previstas em leis e até interdição das atividades industriais. Assim, com o aumento do rigor em leis e a melhora na eficácia da fiscalização dos órgãos responsáveis, a preocupação com o tratamento dos efluentes gerados é intensa nas indústrias. De acordo com as normas e regulamentos ambientais requeridos para o controle da qualidade desses efluentes industriais, mostra-se necessário tratar o efluente primeiro, ao invés do simples despejo na natureza.

O desenvolvimento de novas técnicas ou melhoramento das já existentes que visam maior sustentabilidade para o tratamento de efluentes industriais tem sido proposto em diversos estudos de âmbito acadêmico.

Entre essas novas técnicas utilizadas para o tratamento de efluentes destaca-se a tecnologia do plasma frio. O plasma frio tem despertado interesse no ambiente acadêmico e industrial, ganhando ênfase nos últimos anos, em decorrência da sua característica multi-composicional que garante as condições necessárias para a oxidação da maioria dos compostos orgânicos.

Como não é necessário o uso de aditivos químicos no meio reacional, o plasma frio pode ser considerado uma tecnologia “verde”, ou seja, não agride o meio ambiente.

Todavia, os estudos sobre o ambiente químico composto pelo plasma frio ainda é escasso, devido à sua complexidade composicional. Apesar de ainda escassa, a compreensão deste estudo reacional é essencial para o aprimoramento das técnicas de tratamento por plasma frio já existentes, e a combinação com outras técnicas no sentido de

melhorar a condição do tratamento de efluentes contendo compostos recalcitrantes como os corantes orgânicos, mostram-se cada vez mais importante.

Nesse sentido a reação de descoloração de corantes orgânicos foi avaliada neste trabalho, utilizando um reator de plasma frio. O acompanhamento da reação de descoloração das soluções contendo os corantes foi realizado com o auxílio da técnica de espectrofotometria na região do UV-Vis. Para a determinação dos subprodutos formados a partir da reação dos corantes mediante a ação do plasma frio, foram utilizadas as técnicas de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de Massas (LC-MS) e Carbono orgânico total (COT).

Com a realização deste trabalho almeja-se a contribuição científica e incentivadora no que se refere à busca de tecnologias alternativas, destacando o plasma frio de descarga elétrica de alta tensão gerado sobre a superfície da água. Portanto, torna-se indispensável à compreensão do processo reacional, dentro desse universo complexo e rico em espécies que compõe o plasma.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Corantes

Os corantes são moléculas orgânicas de origem sintética ou natural, cuja estrutura química apresenta anéis aromáticos, heterocíclicos, além de grupos cromóforos que são os responsáveis pela cor (OTHAMAN et al., 2012; KASSINOS et al., 2011). Um cromóforo é um grupo de átomos unidos por ligações conjugadas numa molécula que são capazes de sofrer transições eletrônicas e assim emitir cor em um determinado comprimento de onda. São exemplos de grupos cromóforos: grupo carbonila ( $-C=O$ ), nitro ( $-NO_2$ ), Azo ( $-N=N-$ ) etc; (PARVULSCU et al., 2012).

A classificação dos corantes é baseada de acordo com a sua estrutura química: azo, antraquinona, nitro, acridina, derivados de trifenilmetano e de imina etc; (RAUF et al., 2013). A utilização de corantes é muito comum em diversos setores, entre eles, têxteis, papel, plástico, impressão etc; esses setores caracterizam-se como indústrias emissoras de poluentes (RAUF et al., 2013; EROL, 2012).

Estima-se que são fabricados 1 milhão de toneladas de corantes anualmente, e cerca de 50.000 toneladas (aproximadamente 15%) são desperdiçadas durante a aplicação e processamento industrial, causando

poluição por acabarem inseridos no meio ambiente (JUNG, 2012; JIANG BO et al., 2014; RAUF et al., 2013).

Os corantes, quando despejados em corpos hídricos, devido ao seu elevado teor de coloração intervêm diretamente na biota aquática local, dificultando a solubilidade dos gases na água, a penetração da radiação solar, além de serem compostos biologicamente tóxicos, não biodegradáveis, cancerígenos, que causam mutações genéticas (OTHAMAN et al., 2012; EROL et al., 2012; MEIQIANG et al., 2011; BO JIANG et al., 2013; SHENG-PENG et al., 2009).

Os corantes designados para o estudo de descoloração foram o Vermelho de Fenol (VF), pertencente ao grupo dos corantes Trifenilmetano, e o Índigo Carmim (IC), integrante da classe dos corantes Indigóis. Ambos comportam-se como ácidos orgânicos fracos de  $pK_a$  igual a 8,0 para o VF (OTHAMAN et al., 2012) e  $pK_a$  12,6 para o IC (ALAHIANE et al., 2013) a uma temperatura de 20°C. O corante IC apresenta transição na coloração azul intenso em pH menor que 12, acima de 12 apresenta transição para o amarelo e para o corante VF possui uma transição gradual do amarelo ao vermelho na faixa de pH entre 6,6 e 8,0 respectivamente. Acima de pH 8,1 o VF apresenta uma coloração rosa brilhante (BERTHOIS et al., 1985; OTHAMAN et al., 2012).

Em decorrência da particularidade composicional, os corantes são compostos com significativa estabilidade estrutural, caracterizando-se como recalcitrantes, ou seja, de difícil degradação e descoloração. Em virtude do caráter recalcitrante, métodos convencionais para o tratamento de corantes como, os químicos, físico-químicos, tornam-se economicamente desvantajosos, possuem aplicações limitadas, e são ineficientes para a total degradação destes compostos (MEIQIANG et al., 2012).

Métodos físico-químicos tradicionais, como adsorção com carvão ativado e a membrana de filtração, podem apenas transferir o poluente da fase líquida para a sólida, não obtendo a degradação desejada. Já os métodos biológicos são limitados, pois a maioria dos corantes não é biodegradável (SUBRAHMAYAM et al., 2013; DHIRAJ et al., 2010). Uma alternativa recente para o tratamento de efluentes é o plasma frio de descarga elétrica de alta tensão, um exemplo de processo de oxidação avançado.

## 2.2 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) caracterizam-se pela introdução de energia (química, elétrica ou radiativa) no meio reacional, gerando espécies altamente reativas *in situ*, como o radical hidroxila, um agente oxidante muito eficiente, cujo elevado valor do potencial padrão oxidativo é cerca de 2,8V em meio ácido, (BO JIANG et al., 2014). Em termos de potencial oxidativo o radical hidroxila é inferior apenas ao flúor, cujo valor do potencial padrão oxidativo atinge 3,06V (SHENG-PENG et al., 2009).

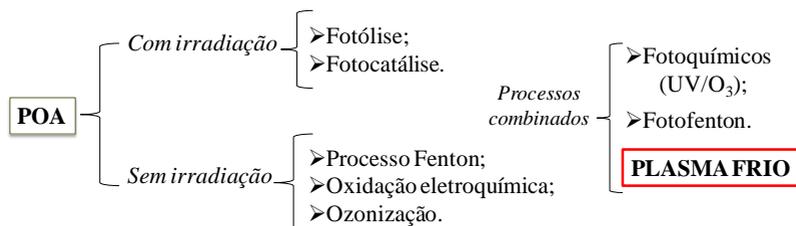
Como o próprio meio reacional proporciona as condições necessárias para a reação de oxidação dos poluentes orgânicos, os POA podem ser considerados uma tecnologia verde, pois não é necessário o uso de aditivos no meio reacional. (BENETOLI et al., 2011; PING et al., 2013).

Os processos de oxidação avançados são classificados em dois grandes grupos: os processos radiativos que subdivide-se em: fotólise e fotocatalíticos, e os processos não radiativos exemplificados em: oxidação ao ar úmido, ozonização, eletrólise, processo Fenton, sonólise e oxidação eletroquímica, etc.

Esses dois processos radiativos e não radiativos, podem combinar-se entre si, formando os processos combinados, como por exemplo, processos fotoquímicos, (UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), fotocatalíticos (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (MEIQIANG et al., 2011) e mais recentemente a tecnologia de plasma frio.

Os POA quando combinados resultam no aumento da quantidade de radicais hidroxilas no meio reacional convergindo para um ambiente ainda mais reativo (BENETOLI et al., 2011; 2012). A Figura 1 abaixo exemplifica os vários tipos de POA.

**Figura 1.** Classificação dos diversos POA. (adaptada de RAUF et al., 2013).



### 2.2.1 Radical Hidroxila

A energia envolvida nos processos de dissociação, ionização, energia de vibração e rotação das moléculas de água, converge na geração de radicais tais como  $\text{OH}^\bullet$  e  $\text{H}^\bullet$  (BO JIANG et al., 2014). A Tabela 1 exemplifica algumas das reações mais comuns da água em contato com uma descarga de plasma frio, rica em elétrons de alta energia.

**Tabela 1.** Reações da molécula de água frente ao sistema de plasma frio.

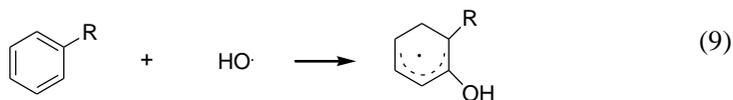
<b>Dissociação</b>	
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet + \text{e}^-$	(1)
<b>Ionização</b>	
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + 2\text{e}^-$	(2)
$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}_3\text{O}^+$	(3)
<b>Energia (vibracional, rotacional) (*)</b>	
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* + \text{e}^-$	(4)
$\text{H}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$	(5)
$\text{H}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	(6)
$\text{H}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^\bullet + \text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	(7)

Dentro as diversas espécies que atuam na oxidação dos compostos orgânicos por POA, os radicais hidroxila são os oxidantes que dominam essas reações, devido ao seu elevado potencial oxidativo. As reações dos radicais hidroxila podem ocorrer por três mecanismos diferentes: abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a ligação insaturada e por transferência de elétrons (BO JIANG et al., 2014).

Em hidrocarbonetos alifáticos o radical hidroxila reage preferencialmente através da abstração de hidrogênio produzindo radicais alifáticos segundo a reação 8 (NOGUEIRA et al., 2009)



Em estruturas vinílicas e aromáticas, os radicais hidroxila reagem adicionando-se à estruturas que contenham ligações do tipo  $\pi$ . Conforme evidenciado na reação 9 (NOGUEIRA et al., 2009).



### 2.2.2 Ozônio

A molécula de ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio, trata-se de um agente oxidante forte ( $E^0_{\text{O}_3/\text{O}_2} = 2,07 \text{ V}$ ) (BO JIANG et al., 2014).

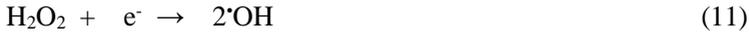
O ozônio é instável, podendo decompor-se para originar radicais hidroxila em ambientes neutros e básicos. Na presença de outros agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio, o ozônio pode reagir com  $\text{HO}_2\cdot$ , originando  $\text{OH}\cdot$  como na reação 10.



### 2.2.3 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio de potencial oxidativo  $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2} = 1,77\text{V}$  pode ser formado através da recombinação de radicais hidroxilas no meio reacional (BO JIANG et al., 2014., BENETOLI et al., 2011; 2012). Em virtude do potencial oxidativo mediano, o peróxido de hidrogênio não oxida de forma significativa a maioria compostos orgânicos. No entanto, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode aumentar a oxidação de modo

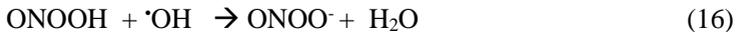
coletivo, gerando maiores quantidades de radical hidroxila (BO JIANG, et al., 2014, BENETOLI et al., 2012). Reações 11 e 12



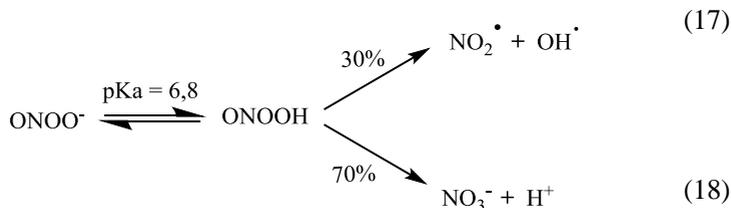
Outro exemplo de obtenção de radical hidroxila por meio do peróxido de hidrogênio ocorre através da radiação UV, com comprimento de onda de 254 nm, sofre clivagem homolítica de acordo com a reação abaixo (JAVAD et al., 2012).



Quando o plasma é formado na presença do gás nitrogênio o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode reagir com o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) para formar o ácido peróxido nitroso ( $\text{ONOOH}$ ), que possui característica de ser um agente oxidante forte (2,05V). O ácido peróxido nitroso decompõe-se rapidamente para formar o ânion peróxido nitrito ( $\text{ONOO}^-$ ), cujo potencial oxidante elevado (2,44V) (Mousa et al., 2007) caracteriza-o como um contribuinte significativo na degradação de compostos orgânicos (MCLEAN et al., 2010). Uma das possíveis rotas reacionais para a obtenção do ânion peroxinitrito é esquematizada abaixo nas reações 14 a 16:



O peroxinitrito ( $\text{ONOO}^-$ ) é estável em meio alcalino, entretanto quando protonado ( $\text{pK}_a = 6,8$ ) forma o ácido peroxinitroso ( $\text{ONOOH}$ ) que sofre clivagem homolítica na ligação (O–O) por duas vias reacionais mostradas nas Reações 17 e 18 abaixo (JOROLAN et al., 2015).



A primeira via reacional corresponde a 30% do produto de decomposição, no entanto, mais da metade da reação (70%) é decorrente da reação de isomerização para formar o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) como produto principal (JOROLAN et al., 2015; PFEIFFER et al., 1997).

#### 2.2.4 Radiação ultravioleta

Quando uma molécula orgânica (M) é irradiada por radiação ultravioleta, ela absorve essa radiação sendo promovida para um estado excitado de maior energia ( $\text{M}^*$ ), Reação 19. Em seguida, devido ao seu tempo de vida curto ( $10^{-9}$  -  $10^{-8}$  s) a molécula  $\text{M}^*$  retorna ao estado fundamental (menor energia), a molécula excitada pode decompor-se em novas moléculas (BO JIANG et al., 2014), como mostrado na Reação 19.



Em resumo, o conjunto de espécies reativas geradas *in situ*, e os efeitos físicos são características dos processos oxidativos avançados convergem numa tecnologia versátil para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos. Entre os POA, recentemente estudos apontam para o uso de plasma frio no tratamento de compostos recalcitrantes (BENETOLI et al., 2012).

### 2.2.5 Plasma

O Plasma é considerado o quarto estado da matéria e compõe aproximadamente 99% do universo (RENIERS et al., 2012; TENDERO, et al., 2006). A matéria na forma de plasma pode ser evidenciada macroscopicamente em eventos físicos naturais como a aurora boreal e nas reações de fusão nuclear que ocorrem no sol (FRIDMAN, 2008) representado na Figura 2.

**Figura 2.** Exemplos de plasma na natureza (a) Plasma frio - Aurora boreal (Alaska), (b) Plasma térmico - sol. Fonte: NASA. (acesso em 04/01/15).



(a)



(b)

Em laboratório, foi inicialmente observado por Sir Willian Crooks, em seu experimento com raios catódicos em 1879 (SUSHEEL et al, 2013). Crooks pesquisava sobre a passagem de descargas elétricas por gases rarefeitos. Observou que raios eram emitidos pelo cátodo e denominou-os de raios catódicos. Esses raios emitiam certa fosforescência e calor, denominou-os de “matéria radiante”. Crooks sabia que tinha descoberto o quarto estado da matéria, porém, desconhecia sua composição, não pôde justificar cientificamente a descoberta.

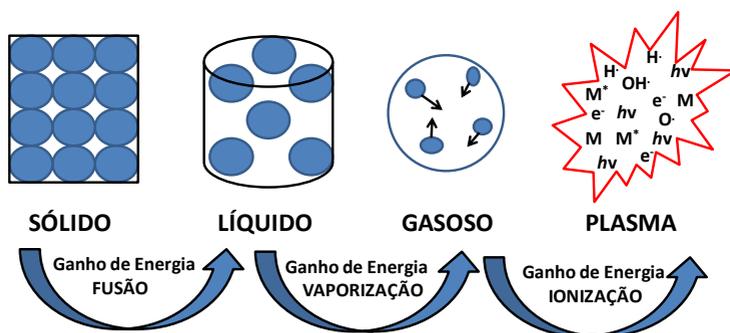
Somente em 1928, o cientista americano Irving Langmuir, atribuiu o termo plasma a matéria radiante observada primeiramente por Crooks (FRIDMAN, 2008; SUSHEEL et al., 2013).

O plasma é definido como um gás parcialmente ou totalmente ionizado, de constituição multi-composicional (elétrons, moléculas

neutras e excitadas, íons, radicais, radiação UV, etc.) definindo-o como o quarto estado distinto da matéria (BO JIANG et al., 2014; FRIDMAN, 2008; RENIERS et al., 2012).

As cargas elétricas livres contidas no plasma o tornam eletricamente condutor, porém o equilíbrio que ocorre entre os elétrons e os íons carregados positivamente lhe confere neutralidade elétrica. (FRIDMAN, 2008; TENDERO et al., 2006). A Figura 3 abaixo ilustra as transformações físicas da matéria.

**Figura 3.** Transformações físicas do estado da matéria. Fonte: elaborada pela própria autora.



A dependência total ou parcial da ionização do gás está baseada de acordo com o nível de energia e dos graus de liberdade (rotação, vibração, translação e excitação eletrônica) dos constituintes (FRIDMAN, 2008). O plasma, por ser um sistema de multicomponentes, pode exibir diferentes temperaturas, de acordo com a quantidade de energia transferida para gerar o plasma. Esses fatores alteram a densidade eletrônica e sua temperatura (FRIDMAN, 2008).

Nesse contexto pode-se dizer que o plasma é classificado de acordo com sua temperatura e densidade eletrônica, assim dividida: plasma térmico (equilíbrio termodinâmico local) e plasma frio (não equilíbrio termodinâmico local) (TENDERO et al., 2006).

### 2.5.1 Plasma frio

O plasma frio caracteriza-se pela ausência do equilíbrio termodinâmico local decorrente do baixo fornecimento de energia ao sistema, por meio de uma corrente elétrica geralmente menor que  $1\mu\text{A}$  (MONTHIOUXB et al., 2009).

Ao receberem energia do campo elétrico os elétrons são acelerados e colidem com as partículas contidas no gás, chamadas de partículas pesadas (FAROUK et al., 2008; FRIDMAN, 2008). A colisão dos elétrons com as partículas pesadas acarreta numa transferência ineficiente de energia do elétron para o restante do gás (FRIDMAN, 2008).

A temperatura dos elétrons ( $T_{\text{elétron}}$ ) pode alcançar valores exorbitantes na ordem de  $10.000 - 250.000$  K, enquanto o restante do gás permanece próximo a temperatura ambiente (DEWULF et al., 2008). Na ordem decrescente de energia pode-se dizer que:  $T_{\text{elétron}} > T_{\text{excitação eletrônica}} > T_{\text{vibracional}} > T_{\text{rotacional}} = T_{\text{translacional}}$ . (FRIDMAN 2008; FAROUK et al., 2008).

Já o plasma térmico é caracterizado pela presença do equilíbrio termodinâmico local, ou seja, todos os constituintes apresentam-se em equilíbrio térmico (mesma temperatura). Isso é possível devido ao fornecimento elevado de energia ao sistema, por meio de uma corrente elétrica geralmente maior que  $1\text{A}$  (MONTHIOUXB et al., 2009).

A aplicabilidade do plasma térmico e frio é ampla e diverge-se em diversas áreas como: reforma de gases, tratamento de efluentes, síntese de materiais, engenharia de materiais (PING et al., 2013) em revestimentos superficiais, incineração por via térmica de compostos muito recalcitrantes, etc. Apesar de ser muito mais energético que o plasma frio, o plasma térmico perde em seletividade, ocasionando muitas vezes em aplicações um tanto distintas (FRIDMAN, 2008).

## 2.3 Descarga elétrica de alta tensão

O plasma frio pode ser produzido pela descarga elétrica de alta tensão, por meio de uma diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos (BOGAERSTS et al., 2002). Se a superfície do eletrodo for uma superfície metálica e pontiaguda, ocasionará num aumento no campo elétrico local (PANICH et al., 2010). Como consequência, os elétrons primários serão acelerados, ionizando todo o gás em seu

percurso, sendo essa ionização conhecida como ionização de Townsend (FRIDMAN, A, 2008). Para cada elétron acelerado há um íon carregado positivamente (em decorrência ao choque com o elétron acelerado), esse íon faz o caminho inverso do elétron e ao chegar ao cátodo acarreta numa segunda avalanche de elétrons (segunda ionização de Townsend) (FRIDMAN, 2008).

Entre os diversos tipos de descargas elétricas obtidas a pressão atmosférica pode-se citar: descarga corona, barreira dielétrica (DBD), descarga de arco, descarga brilhante (*glow*), e descarga do tipo faísca (*Spark*) (BO JIANG et al., 2014).

### 2.3.1 Descarga do tipo Spark (faísca)

O mecanismo de descargas do tipo *Spark* é baseado no conceito *Streamer*. Um *streamer* é composto por canais muito finos que se propagam rapidamente entre os dois eletrodos, por meio de avalanches primárias. Essas avalanches primárias geram fótons, que são os responsáveis pela emissão dos elétrons secundários.

A Figura 4 representa plasma frio de descarga do tipo *Spark*, utilizada no presente trabalho.

**Figura 4.** Descarga elétrica de alta tensão do tipo *Spark* em superfície aquosa utilizada neste trabalho. Fonte elaborada pela própria autora e por Rodrigo Saatkamp.



Desta forma uma descarga do tipo *Spark* fornece um canal estreito, formado de avalanches de elétrons e fótons (FRIDMAN, 2008).

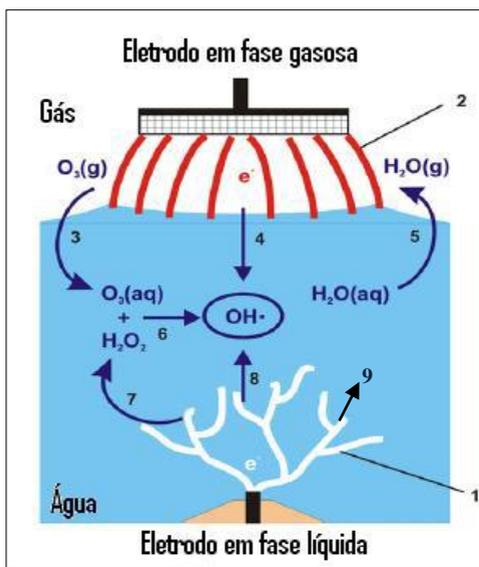
Se o gás de trabalho utilizado for o gás nitrogênio, ocorre à formação de espécies reativas NO<sup>•</sup>, precursoras para a geração de moléculas ácidas como HNO<sub>2</sub> e HNO<sub>3</sub>, diminuindo assim o pH da solução (WENJUAN et al., 2013). As Reações 20 – 23 representam algumas espécies formadas pela ação de uma descarga elétrica de alta tensão sob uma superfície aquosa.



Quando exposta sobre a superfície da água, descargas elétricas de alta tensão promovem a formação de plasma frio com espécies altamente reativas como radical hidroxila (<sup>•</sup>OH), oxigênio atômico (<sup>•</sup>O), peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>), entre outras espécies reativas cujas identidades químicas dependem da identidade do gás, (ADDOU et al., 2011; BENETOLI et al., 2011).

A Figura 5 esquematiza a formação de espécies quimicamente ativas em um reator de plasma frio híbrido, onde ocorre descarga elétrica tanto em fase líquida quanto em fase gasosa.

**Figura 5.** Formação das espécies quimicamente ativas em um reator de plasma frio em meio aquoso. (LUCKES, et al., 2005).



De acordo com a Figura 5 temos:

- 1: descarga elétrica em fase aquosa;
- 2: descargas elétricas em fase gasosa;
- 3: processos de difusão;
- 4: impacto dos elétrons com a superfície da água;
- 5: vaporização da água;
- 6: reações entre ozônio e peróxido de hidrogênio para a formação do radical hidroxila;
- 7: formação de peróxido por meio da descarga em fase aquosa;
- 8: formação do radical hidroxila por meio da descarga em fase aquosa;
- 9: Efeito da eletrólise da água.

Essas espécies gasosas reativas migram para a solução aquosa pelo processo de difusão auxiliando no tratamento dos efluentes, promovendo a reação de degradação destes compostos por meio de reações diretas (fotólise, impacto de elétrons) e/ou por reações indiretas

envolvendo as espécies químicas formadas por ação da descarga elétrica (BENETOLI et al., 2011).

A cinética das reações de descoloração das espécies orgânicas em meio aquoso pode ser acompanhada para comparar e determinar a eficiência de diversos processos por meio das medidas da constante de velocidade da reação, por exemplo.

## 2.4 Cinética Química

A cinética estuda a velocidade das reações químicas baseada na mudança da concentração dos reagentes ou dos produtos no intervalo de tempo em que a reação ocorre (ATKINS, JONES, 2007).

Numa reação de ordem zero, a velocidade independe da concentração dos reagentes, e permanece constante até que todo reagente seja consumido.

Quando a velocidade é proporcional a primeira potência da concentração dos reagentes, se a concentração for dobrada a velocidade também dobrará o seu valor.

Para uma reação de segunda ordem em que a concentração inicial dos reagentes A e B são iguais a velocidade é proporcional à segunda potência da concentração dos reagentes. Se a concentração dos reagentes for dobrada, a velocidade será quadruplicada (ATKINS, 2001).

A Tabela 2 esboça resumidamente a forma das equações de ordem zero e primeira ordem e de segunda ordem cuja estequiometria dos reagentes é 1:1. Onde  $k$  = cte de velocidade,  $A$  = concentração dos reagentes e  $t$  = tempo (ATKINS, JONES, 2007; CHANG, 1981).

**Tabela 2.** Forma das equações de velocidade para reações de ordem zero, primeira e segunda ordem. Esboço de algumas ordens de reação. (adaptada de CHANG, 1981).

Ordem	Reação	Forma diferencial	Forma integrada	Unidade de ( $k$ )
0	$A \rightarrow P$	$-\frac{d[A]}{t} = k$	$[A] - [A]_0 = -kt$	$\text{mol s}^{-1}$
1	$A \rightarrow P$	$-\frac{d[A]}{t} = k[A]$	$\ln \frac{A}{A_0} = -kt$	$\text{s}^{-1}$
2	$2A \rightarrow P$	$-\frac{d[A]}{t} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

### 2.4.1 Cinética química aplicada ao sistema de plasma

O Ambiente reacional proporcionado pelo plasma frio é o somatório de eventos sinérgicos físicos e químicos, onde diversas reações químicas elementares podem ocorrer simultaneamente, cada uma com a sua peculiaridade e importância. Neste ambiente, as reações de oxidação são predominantes, porém podem ocorrer outros tipos de reações, por vias redutivas (espécies redutoras  $\cdot\text{H}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ), fotoquímicas ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), reações ácido base (dependentes do pH) entre outras inúmeras vias reacionais (PARVULSCU et al., 2012).

O pH de uma solução é um parâmetro importante para o estudo da velocidade das reações de oxidação-redução de compostos orgânicos (BO JIANG et al., 2014). Em soluções aquosas contendo corantes orgânicos, por exemplo, a estabilidade e a mudança de cor destes compostos estão intimamente relacionados ao valor do pH da solução. A Tabela 3 representa os valores de pKa de algumas espécies ativas formadas no ambiente reacional (PARVULSCU et al., 2012).

**Tabela 3.** Constantes de dissociação ácido-base de algumas espécies formadas por descargas de plasma sobre a superfície líquida (PARVULSCU et al., 2012).

$\text{RH} \rightleftharpoons \text{R}^\cdot + \text{H}^+$	pK <sub>a</sub>
$\text{OH}^\cdot \rightleftharpoons \text{O}^\cdot + \text{H}^+$	11,9
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$	11,75
$\text{HOONO} \rightleftharpoons \text{ONO}_2^\cdot + \text{H}^+$	6,8
$\text{HONO} \rightleftharpoons \text{ONO}^\cdot + \text{H}^+$	3,3
$\text{HNO} \rightleftharpoons \text{NO}^\cdot + \text{H}^+$	4,7

### 2.4.2 Parâmetros de ativação

A temperatura é um parâmetro importante no estudo das reações químicas, qualitativamente pode-se dizer que o aumento da temperatura favorece o aumento da velocidade da maior parte das reações químicas (ATKINS, JONES, 2007). O efeito da temperatura foi estudado por Svante Arrhenius (ATKINS, JONES, 2007).

Os parâmetros de Arrhenius são fundamentados na teoria das colisões (TC) que é baseada na teoria cinética dos gases. A TC aborda a reação entre duas moléculas gasosas esféricas, desconsiderando, desta forma, a estrutura real das moléculas envolvidas (ATKINS, 2007; ATKINS, 2001; CHANG, 1978).

A energia de ativação ( $E_a$ ) é a energia necessária para que uma reação ocorra e independe da temperatura e pode ser determinada pela equação de Arrhenius, equação 1.

$$k = \alpha \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

Onde:

k - constante de velocidade;

R - constante dos gases;

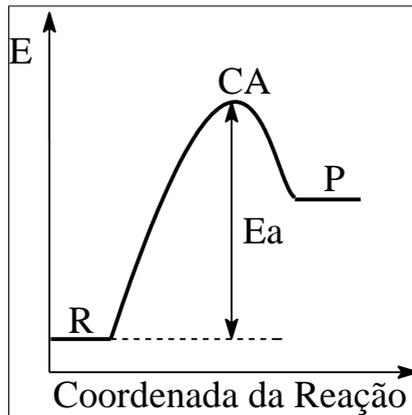
T - temperatura;

$\alpha$  - fator pré-exponencial que indica a frequência de colisões.

No início de uma reação química os reagentes possuem uma energia potencial pequena, que aumenta com a aproximação das moléculas dos reagentes no decorrer da reação. As moléculas dos reagentes entram em contato entre si, e ligações químicas começam a ser rompidas e formadas, resultando num aglomerado de átomos, conhecido como complexo ativado. Quando atinge o ponto máximo da energia potencial o aglomerado de átomos encontra-se numa região conhecida como estado de transição. O estado de transição é uma região próxima ao máximo da energia potencial, nesse local o grau de deformação e aproximação dos reagentes é tão significativo que qualquer deformação e energia extra, ocasionarão na formação dos produtos (ATKINS, 2010).

A Figura 6 apresenta um esboço da forma hipotética da coordenada da reação de Reagentes (R) a Produtos (P) em relação à energia de ativação  $E_a$  e o complexo ativado CA do processo.

**Figura 6.** Coordenada de uma reação química (endotérmica).



Em 1930 os químicos Henry Eyring e Michael Polanyi formularam a teoria do complexo ativado, também chamada de teoria do estado de transição. Esta teoria possui um embasamento matemático mais sofisticado, fundamentado na termodinâmica estatística e na mecânica quântica, além de considerar os fatores estéricos decorrentes da natureza estrutural das moléculas (CHANG, 1981, ATKINS, 2010).

Os parâmetros de ativação podem ser determinados numa reação química de acordo com a TCA, esses parâmetros estão intimamente relacionados aos parâmetros de Arrhenius da TC. A semelhança entre as equações advinda das duas teorias para explicar a velocidade de uma reação torna possível relacionar a entalpia de ativação da TCA com a energia de ativação descrita na TC, e a entropia de ativação com o fator estérico. Conhecendo os valores de  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$ , também é possível calcular a energia livre de Gibbs de ativação, por meio da equação fundamental da termodinâmica. (CHANG, 1978; ATKINS, 2001). A equação 2 e 3 representam a equação de Eyring e da energia livre de Gibbs de ativação respectivamente.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (2)$$

Onde:

- $\Delta H^\#$  - entalpia de ativação (J);
- $\Delta S^\#$  - entropia de ativação (J K<sup>-1</sup>);
- $\Delta G^\#$  - energia de Gibbs de ativação (J);
- $k_B$  – constante de Boltzmann (1,38 x10<sup>-23</sup> m<sup>2</sup> kg s<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>);
- $h$  – constante de Planck (6,62 x10<sup>-34</sup> m<sup>2</sup> kg s<sup>-1</sup>);
- T – temperatura (K);
- k – constante de velocidade da reação química (s);
- R - constantes dos gases (8,31 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>);

O valor de  $\Delta G^\#$  de ativação pode ser obtido pela equação 3 abaixo.

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T \times \Delta S^\# \quad (3)$$

Outro diferencial importante da teoria do TCA frente à TC é a aplicabilidade tanto para reações em fase gasosa como para reações em fase líquida (CHANG, 1978; ATKINS, 2001).

O estudo cinético de uma reação pode ser acompanhado por diversos métodos, que irão depender da variação da concentração em relação ao tempo. Para o estudo de reações que ocorrem muito rapidamente pode-se citar as técnicas fentoquímicas, cuja faixa de escala é  $> 10^{-15}$  s, decaimento da fluorescência ( $> 10^{-10} - 10^{-6}$  s), fluxo interrompido ( $> 10^{-3}$  s) entre outras (ATKINS, 2001).

Para reações que ocorrem em tempos razoáveis (maior que 1 s), entre as diversas técnicas citam-se: a cromatografia gasosa, condutivímetria ou a potenciometria (utilizando um pHmetro para acompanhar as variações de concentração dos íons H<sup>+</sup> numa reação), espectrometria de massas, titulação, espectrofotometria UV-Vis, etc.; (ATKINS, 2001).

A espectrometria molecular na região UV-Vis é uma das técnicas quantitativas mais utilizadas mundialmente (SKOOG, 2002). Os comprimentos de onda são comumente expressos em angstroms (1 Å = 10<sup>-8</sup> cm) ou em nanômetros (1 nm = 10<sup>-7</sup> cm). A região do ultravioleta fica em torno de 180 nm até 380 nm e a região do visível compreende a faixa de 380 nm até 780 nm, no espectro eletromagnético (SKOOG, 2002).

A Lei de Beer relaciona a proporcionalidade direta entre a concentração “ $c$ ” e a absorvância de uma espécie absorvente “ $Abs$ ” por um caminho óptico “ $b$ ” do meio absorvente.

A absorvidade molar “ $\epsilon$ ” é uma característica que depende da natureza de cada composto, indica a quantidade de luz que é absorvida em um determinado comprimento de onda (HARRIS, 2008). A Equação 4 apresenta a lei de Beer:

$$Abs = \epsilon \times b \times c \quad (4)$$

Onde:

A: absorvância;

$\epsilon$ : coeficiente de absorvidade molar ( $\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$ );

b: caminho óptico;

c: concentração molar.

O valor da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) que é uma característica de cada composto pode ser obtido graficamente (coeficiente angular da reta) por meio de uma curva de calibração.

A Lei de Lambert-Beer é aplicada para soluções diluídas. A equação 4 possui algumas limitações conhecidas como desvios da lei de Beer, esses desvios podem ser reais, químicos e ou instrumentais. (SKOOG, 2002).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Estudar as reações de descoloração dos corantes Vermelho de Fenol (VF), Índigo Carmim (IC), e da mistura de ambos em um reator de plasma frio de descarga de alta tensão.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Acompanhar o efeito da variação da concentração dos corantes na constante de velocidade durante reação de descoloração dos corantes individuais.
- Determinar a ordem e a constante de velocidade das reações de descoloração dos corantes IC e VF, sob ação do plasma frio.
- Estudar o efeito da variação do pH da solução na constante de velocidade durante a reação de descoloração dos corantes por plasma frio.
- Estudar a formação e a influência do peróxido de hidrogênio na reação de descoloração dos corantes e da mistura.
- Analisar a influência dos gases da eletrólise na reação de descoloração dos corantes e da mistura.
- Avaliar o efeito da temperatura na constante de velocidade observada, na reação de descoloração dos corantes e da mistura.
- Obter os parâmetros termodinâmicos de ativação dos corantes VF, IC e da mistura.
- Identificação dos subprodutos formados na reação de descoloração dos corantes VF, IC e da mistura, durante a aplicação de plasma frio de alta tensão.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento neste trabalho são de grau analítico (P.A.) e foram utilizados assim como adquiridos. Os reagentes utilizados foram:

- Vermelho de Fenol ( $C_{19}H_{14}O_5S$ ) (Vetec).
- Índigo Carmim ( $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ ) (Vetec).
- Fosfato de Hidrogênio Dissódico ( $Na_2HPO_4$ ) (Nuclear).
- Dihidrogeno fosfato de potássio ( $KH_2PO_4$ ) (Nuclear).
- Cloreto de potássio (KCl) (Nuclear).
- Ácido clorídrico (HCl).
- Nitrogênio gasoso comercial ( $N_2$ ) (White Martins).

#### 4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, com exceção do UFLC-MS e do TOC alocados no CEBIME, Departamento de Biologia da UFSC e Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC no laboratório LEMA respectivamente, encontram-se no laboratório de Físico-Química Orgânica e Adsorção (laboratório 214) e do laboratório 215 do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Os equipamentos utilizados foram:

- Espectrofotômetro UV-Vis modelo 8452A (Hewlett Packard).
- Variador de tensão (Sociedade Técnica Paulista S.A).
- Transformador de alta tensão 12 kV.

- pHmetro modelo TEC-2 (Tecnal).
- Balança analítica modelo MARK 210A (BEL Equipamentos Analíticos).
- Aparelho de ultra-som modelo 1400 (Unique Indústria e comércio de produtos eletrônicos LTDA).
- Banho termostaticador modelo MQBTC 99-20 (ThermoHaake).
- Espectrômetro de massa modelo Prominence UFLC (Shimadzu) com ionização por electrospray.
- Analisador de carbono orgânico total modelo TOC-VCPH (Shimadzu).

#### **4.1.3 Reator de plasma frio**

O reator de plasma frio foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do laboratório 214 do departamento de Química – UFSC. Apresenta forma cilíndrica com volume interno de 200 cm<sup>3</sup> que é revestido por uma camisa de resfriamento para manter a temperatura reacional constante.

O material utilizado para sua construção foi vidro borossilicato, selado hermeticamente com duas tampas de Teflon (material inerte) para a garantia da vedação do sistema nas partes superior e inferior do reator.

Na tampa inferior há uma entrada para o gás e um orifício por onde é conectado o eletrodo que ficará em contato com a solução. Na tampa superior existe uma saída para os gases e um orifício para coletar as amostras durante a reação, e outro orifício para a introdução do eletrodo pontiagudo, acima da superfície da solução. Os dois eletrodos são feitos de Tungstênio com 2 % de Ródio, eles são ligados aos conectores de um transformador, que por sua vez é conectado a um variador de tensão ligado à tomada comum.

O Variador de tensão primária presente no laboratório apresenta uma variação de 0 – 250 V é conectado ao transformador de tensão que amplifica a tensão de entrada no reator.

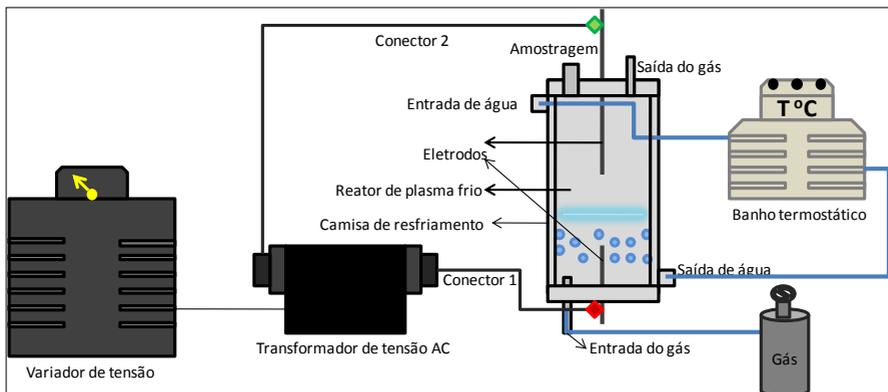
#### 4.1.3.1 Caracterização elétrica do reator de plasma frio

A caracterização elétrica do reator de plasma frio foi realizada em trabalhos anteriores pelo grupo pesquisa do laboratório 214 do departamento de Química – UFSC, com o auxílio de um osciloscópio (BENETOLI, 2011). A potência elétrica é o resultado do produto da corrente elétrica ( $i$ ) pela tensão ( $U$ ). Neste trabalho por meio de uma curva de calibração da potência ( $W$ ) *versus* tensão ( $V$ ) foi obtido os valores da potência elétrica aplicada relativa à tensão regulada no Variac. Os valores utilizados no presente trabalho foram aproximadamente (27,5; 35,0 e 50,0 W) correspondentes as tensões elétricas de 150, 180 e 225 V respectivamente.

A corrente elétrica utilizada foi do tipo alternada (AC), e o valor foi de aproximadamente 30 mA, e frequência de 60 Hz.

A injeção de gás pela parte inferior do reator e interiormente à solução tem a função de, além de contribuir para a formação de espécies ativas, homogeneizarem a solução do corante. A Figura 7 abaixo apresenta o esquema de funcionamento do reator de plasma frio utilizado neste trabalho.

**Figura 7.** Configuração do sistema utilizado no estudo da reação de descoloração dos corantes. Fonte: elaborada pela própria autora.



### 4.2.1 Preparo de soluções

As soluções foram preparadas com água deionizada ( $1,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) e reagentes de grau analítico (PA) conforme cada metodologia citada.

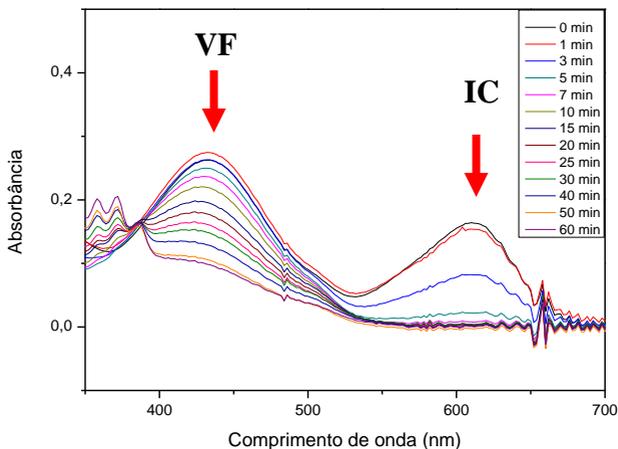
- Solução tampão pH = 2: Em um balão de 200 mL, adicionou-se 50 mL de solução KCl ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) juntamente com 10,6 mL de solução HCl ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ). O volume final foi completado com água deionizada.
- Solução tampão pH = 6: Em um balão de 100 mL, adicionou-se 50 mL de solução ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) juntamente com 5,6 mL de solução NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). O volume final foi completado com água deionizada.
- Solução tampão pH = 12: Em um balão de 100 mL, adicionou-se 50 mL de solução  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) juntamente com 26,9 mL de solução NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). O volume final foi completado com água deionizada.
- Solução dos corantes em tampão pH 2: Foi preparada adicionando-se 0,01 g do corante, com cerca de 7,6 g de KCl sólido, juntamente com 13,6 mL de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução foi completada com água deionizada para um volume final de 1 litro.
- Solução dos corantes em tampão pH 6: Foi preparada adicionando-se 0,01 g do corante, 6,8 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  à solução do corante juntamente com 28 mL de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a solução total foi completada com água deionizada com volume final de 500 mL.
- Solução dos corantes em tampão pH 12: Adicionou-se, 0,01 g do corante, 3,55 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  juntamente com 134,5 mL de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a solução total foi completada com água deionizada com volume final de 500 mL.
- Soluções de concentrações 10, 50 e 100  $\text{mg L}^{-1}$  do corante VF, IC e 20, 100 e 200  $\text{mg L}^{-1}$  para a mistura: foram preparadas pesando-se suas respectivas massas e adicionando-as a balões volumétricos de 1 litro e completando o volume total com a solução tampão de pH 2.

### 4.3 Amostragem

O comportamento da reação de descoloração dos corantes individuais VF, IC e seu comportamento em relação à mistura (MIX – IC e MIX - VF) por plasma frio foram avaliados neste estudo. Inicialmente foram adicionados 100 mL da solução do corante ao reator de plasma frio. Antes de iniciar o experimento, o gás de trabalho foi injetado dentro do reator para manter a atmosfera apenas com o gás de interesse.

Na sequência, a solução foi exposta ao plasma frio e alíquotas de 2 mL de solução foram retiradas durante os intervalos de tempo de 0 (sem ação do plasma frio), 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 min. O acompanhamento da reação de descoloração foi realizada via espectrofotometria UV-Vis através das bandas de absorção máxima em 432 e 610 nm respectivamente. Ao final de cada análise as amostras foram acondicionadas adequadamente em frascos de resíduos para posterior descarte. A Figura 8 abaixo representa o espectro da mistura dos corantes nos seus respectivos comprimentos de onda máximos.

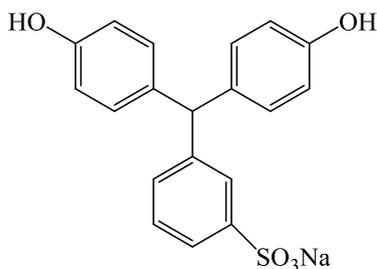
**Figura 8.** Espectros UV-Vis da reação de descoloração da mistura dos corantes. Condições experimentais: em pH = 2, C = 20 mg L<sup>-1</sup>, F<sub>N2</sub> = 0,1 L min<sup>-1</sup>, gap = 10 mm, P = 27,5 W.



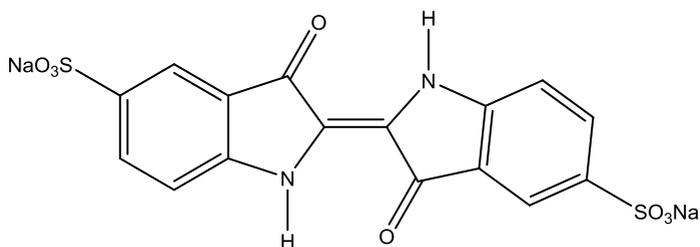
### 4.3.1 Reação de Descoloração

O requisito inicial para a escolha dos corantes foi feita primeiramente mediante à boa divisão das bandas de absorção UV-Vis de ambos os corantes, cujos valores na faixa espectral são de 432 nm e 610 nm respectivamente. A Figura 9 apresenta a estrutura química dos corantes VF e IC respectivamente.

**Figura 9.** Estrutura química dos corantes VF (a) e IC (b).



(a)



(b)

Todos os experimentos foram conduzidos em triplicata e os dados obtidos estão apresentados com seus respectivos desvios padrões. Para o estudo da influência de cada parâmetro na reação de descoloração dos corantes foi utilizado o método univariado.

O método univariado consiste em manter as variáveis do sistema constantes, enquanto o parâmetro a ser estudado é variado em 3 valores distintos. Com os resultados obtidos em cada triplicata é realizada a média e o desvio padrão de cada dado obtido. Os parâmetros otimizados foram:

- Concentração dos corantes individuais (10, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>)
- Concentração da mistura: (20, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>);
- pH das soluções tamponadas dos corantes e da mistura: pH 2, pH 6 e pH 12;
- Temperatura da solução: (17, 27 e 37) °C;

Durante a variação dos parâmetros a serem estudados, os outros parâmetros foram mantidos fixos nos valores expostos na Tabela 4 abaixo.

**Tabela 4.** Condições padrão de análise.

<b>Parâmetros mantidos constantes</b>	<b>Valor</b>
Concentração	10 mg L <sup>-1</sup>
<i>gap</i>	10 mm
Temperatura	27 °C
pH da solução	2
Fluxo de gás	0,1 L min <sup>-1</sup>
Potência elétrica aplicada	27,5 W
Corrente elétrica	30 mA

#### **4.4.1 Descoloração com variação da concentração dos corantes**

Para o estudo da influência da concentração na reação de descoloração dos corantes individuais e da mistura de ambos, as concentrações foram variadas em 10, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup> para cada corante individual e 20, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup> para a mistura dos dois corantes.

As soluções de diferentes concentrações foram expostas à ação do plasma frio, e nos tempos pré-determinados de 0 (sem ação do plasma frio), 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 min, alíquotas de 2 mL foram retidas e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis.

Posteriormente foi feito o tratamento dos dados obtidos de cada amostragem para os experimentos.

#### **4.4.2 Descoloração em diferentes temperaturas da solução**

O comportamento com a variação da temperatura foi acompanhado durante a reação de descoloração das soluções dos corantes VF, IC e MIX. Com o auxílio de um termostatizador, regulado nas temperaturas de 10, 20 e 30 °C, porém as temperaturas da solução medida dentro do reator foram de 17, 27 e 37 °C, respectivamente.

As soluções foram expostas à ação do plasma frio, e nos tempos pré-determinados de 0 (sem ação do plasma frio), 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 min, alíquotas de 2 mL foram retidas e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis.

Posteriormente foi feito o tratamento dos dados obtidos de cada amostragem obtida durante o experimento.

##### **4.4.2.1 Parâmetros termodinâmicos de Ativação**

Para melhor entendimento do comportamento cinético de uma reação química perante a sua constante de velocidade foi realizado um estudo dos parâmetros de ativação, variando a temperatura das soluções dos corantes individuais e da mistura dos corantes. Assim utilizando a equação 2 plotou-se o gráfico de Eyring – Polanyi. Foram obtidos diretamente pelo gráfico de Eyring os valores de variação da entalpia de ativação ( $\Delta H^\ddagger$ ), por meio do coeficiente angular da reta, e o valor da

variação da entropia de ativação ( $\Delta S^\ddagger$ ) através do coeficiente linear da reta. Conhecendo esses dois valores foi possível obter o valor da variação da energia livre de Gibbs de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ), utilizando a equação 3.

#### **4.4.3 Descoloração com variação pH das soluções dos corantes IC, VF e da mistura dos corantes**

A influência do pH durante a reação de descoloração das soluções dos corantes VF, IC e MIX, foram estudadas variando os valores de pH em 2, 6 e 12.

Para isso, as soluções devidamente tamponadas foram expostas à ação do plasma frio, e nos tempos pré-determinados 0 (sem ação do plasma frio), 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 min, alíquotas de 2 mL foram retidas e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis.

Posteriormente foi realizado o tratamento dos dados obtidos de cada amostragem.

#### **4.4.4 Estudo da eletrólise**

Com o auxílio de um recipiente fechado e graduado, o eletrodo submerso em água foi isolado do plasma frio formado sob a superfície da água e todo seu meio reacional.

De modo que dentro do recipiente graduado apenas a água em contato com os gases provenientes do efeito da eletrólise fossem armazenados.

*Teste da eletrólise da água em diferentes valores de potência elétrica aplicada.*

Foram adicionados ao reator de plasma frio inicialmente 100 mL de água deionizada, a fim de observar apenas o efeito da eletrólise da água em diferentes valores de potencia elétrica aplicada (27,5; 35,0 e 50,0 W).

No decorrer da exposição ao plasma foi possível acompanhar dentro do recipiente interno adicionado ao reator o volume de gás formado pelo efeito da eletrólise nos diferentes valores de potência elétrica aplicada.

*Teste da influência eletrólise da água na reação de descoloração dos corantes individuais e da mistura dos corantes.*

As condições padrões foram mantidas constantes em:  $T = 27^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 27,5\text{ W}$ ,  $F_{\text{N}_2} = 0,1\text{ L min}^{-1}$  e  $gap = 10\text{ mm}$ .

Posteriormente foram adicionadas 100 mL de soluções dos corantes individuais e da mistura, de modo a analisar o efeito da eletrólise da água na reação de descoloração dos corantes individuais e da mistura dos corantes.

Por meio da diferença de coloração da solução interna presente no recipiente isolado e da solução externa ao recipiente no decorrer da exposição ao plasma frio, foi possível acompanhar o efeito dos gases da eletrólise da água na reação de descoloração.

#### **4.4.5 Análise da influência do peróxido de hidrogênio na reação de descoloração dos corantes VF e IC**

Primeiramente foi realizada uma curva de calibração do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , usando o método do Vanadato. O método do Vanadato é um modo de determinação indireto do peróxido de hidrogênio, no qual utiliza o íon vanadato ( $\text{VO}_3^-$ ) para determinação do peróxido de hidrogênio, por meio da oxidação do íon vanadato em meio ácido BENETOLI et al., 2012) segundo a reação 24 abaixo:



A reação foi acompanhada por espectrometria UV-Vis (início da reação a coloração é amarela e ao término a reação obtém coloração avermelhada).

Para este teste, foram adicionados 100 mL de água deionizada no reator de plasma frio e alíquotas de 2 mL foram retidas nos tempos de 0 (sem ação do plasma frio), 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 min, e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis. Em seguida com os dados obtidos, verificou-se o tempo ótimo onde obtém uma concentração máxima de peróxido de hidrogênio no reator de plasma frio.

Posteriormente foram realizados três testes para acompanhar a influência do peróxido de hidrogênio na reação de descoloração dos corantes VF e IC. Ao final dos testes compararam-se os resultados obtidos. Caso houver concordância nos perfis obtidos graficamente, significa que o peróxido de hidrogênio tem influência significativa

direta ou indiretamente na reação de descoloração dos corantes IC e VF. Os testes realizados estão descritos abaixo.

#### *Teste I – Reator desligado*

No reator de plasma frio foram adicionados 100 mL de água deionizada. O reator foi ligado até atingir a concentração máxima de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em seguida, o reator foi desligado, e foram adicionados 2,0 mL de solução concentrada do corante com o objetivo de obter a concentração final de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  dentro do reator. O reator de plasma frio é mantido desligado e alíquotas de 2 mL foram retidas nos tempos de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 min, sem ação do plasma frio, e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis.

#### *Teste II – Reator ligado*

Novamente no reator de plasma frio foram adicionados 100 mL de água deionizada. O reator foi ligado até atingir a concentração máxima de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o reator é desligado e foram adicionados 2,0 mL de solução concentrada do corante com o objetivo de obter a concentração final de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  dentro do reator. O reator de plasma frio foi ligado novamente e alíquotas de 2 mL foram retiradas nos tempos de 0 (sem ação do plasma frio), 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 min, e avaliadas no espectrofotômetro UV-Vis.

#### *Teste III – Solução artificial de peróxido de hidrogênio*

Por meio de uma solução 30% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comercial, preparou-se 100 mL de uma solução artificial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de mesma concentração atingida no reator de plasma frio. Foram adicionados 2,0 mL de solução concentrada de corante a solução artificial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comercial de modo que a concentração final ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e corante) atingisse  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

A absorvância foi medida no espectrofotômetro UV-Vis. A partir de alíquotas de 2 mL nos tempos de 0 (sem ação do plasma frio), 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 min.

### *Tratamento dos dados obtidos.*

Ao término da aplicação dos três testes, para confirmar ou descartar a influência direta e/ou indireta do peróxido de hidrogênio na reação de descoloração dos corantes individuais IC e VF, foi realizado uma comparação gráfica dos três perfis obtidos nos três testes.

Por meio da comparação dos perfis obtidos pode-se estimar a influência do peróxido de hidrogênio sozinho (solução artificial de  $H_2O_2$ ) na reação de descoloração dos corantes VF e IC, a influência do peróxido de hidrogênio quando o plasma frio é mantido ligado em toda a reação e por fim, a influência do peróxido de hidrogênio quando o plasma frio é desligado após atingir o máximo da concentração de peróxido de hidrogênio.

#### **4.4.6 Identificação dos subprodutos formados na reação de descoloração dos corantes e da mistura dos corantes**

##### **4.4.6.1 Cromatografia líquida acoplada à espectrometria massas (LC - MS)**

As condições experimentais em relação ao reator de plasma foram:  $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 27,5\text{ W}$ ,  $C = 10\text{ mg L}^{-1}$ ,  $F_{N_2} = 0,1\text{ L min}^{-1}$  e  $gap = 10\text{ mm}$ . Os tempos de exposição da solução dos corantes e da mistura ao plasma frio foram de 0 (sem ação do plasma), 15, 30, 45 e 60 minutos. Alíquotas de 2 mL foram retiradas nos tempos estabelecidos e congeladas em seguida até o momento das análises.

A identificação dos subprodutos formados durante a reação de degradação dos corantes VF, IC e da mistura foi feito pelas técnicas de cromatografia líquida de ultra-eficiência (UPLC) acoplada ao espectrômetro de massas com ionização por eletrospray (ESI) alocado no laboratório CEBIME-UFSC.

A otimização do método empregado para as análises no UPLC foram: fase estacionária a coluna C18 (Perkin Elmer) com diâmetro de partícula de 3  $\mu\text{m}$  com dimensões iguais a 250 x 2,0 mm. A temperatura da coluna foi mantida a 35  $^\circ\text{C}$ .

O monitoramento foi acompanhado no comprimento de onda de 260 nm. As fases móveis utilizadas foram Acetonitrila (B) e água Milli-Q (A) acidificada com ácido fórmico 0,1%. O programa gradiente proposto foi 0 min 40% B, 15 min 95% B, 25 min 95% B e 45 min 5% B, o fluxo igual a 0,1  $\text{mL min}^{-1}$ . Os parâmetros de aquisição das análises no espectrômetro de massas foram: fonte de ionização ESI polaridade

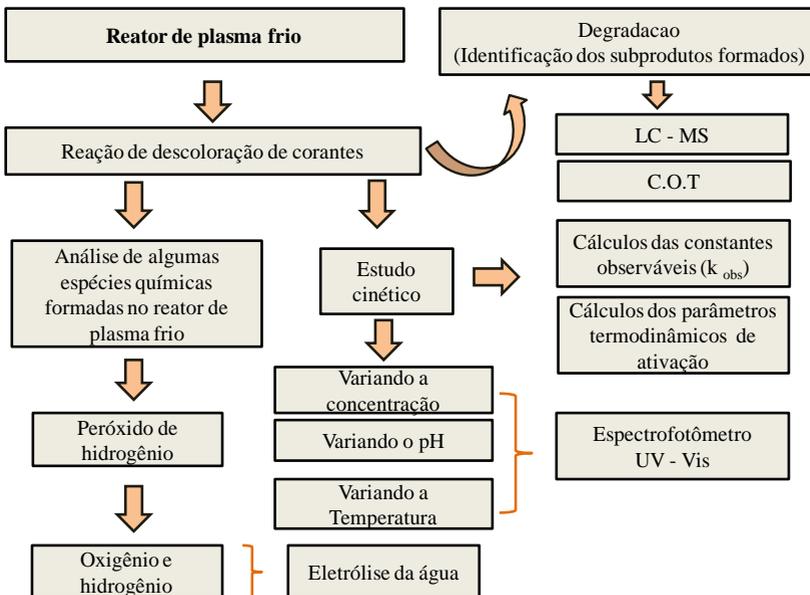
do íon positivo (M+) e negativo (M-) devido à diversidade das possíveis espécies formadas durante exposição ao plasma frio, o intervalo utilizado da razão massa carga ( $m/z$ ) foram 50 – 1000  $m/z$ .

#### 4.4.6.2 Análise do carbono orgânico total (COT)

As análises de carbono total (CT), carbono orgânico total (COT) e carbono inorgânico (CI) foram realizados simultaneamente em um analisador Shimadzu modelo TOC-VCPH equipado com um amostrador automático ASI-V, que usa um detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). O equipamento encontra-se no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC no laboratório LEMA. A

A Figura 10 abaixo representa um fluxograma resumido das análises realizadas.

**Figura 10.** Fluxograma resumido do estudo realizado sobre a reação de descoloração dos corantes IC, VF e da mistura sob ação do plasma frio de alta tensão. Fonte: elaborada pela autora.

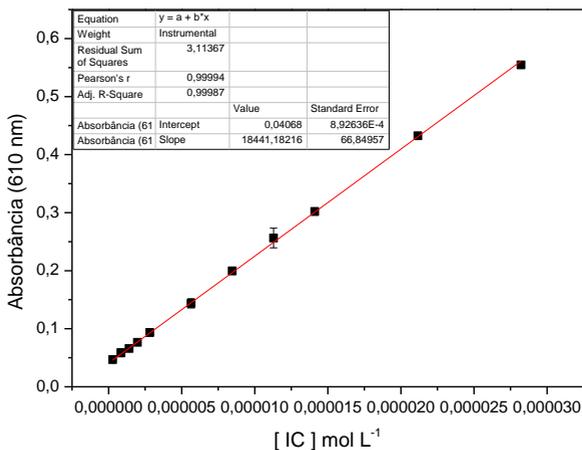


## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Curva de calibração

A Figura 11 e a Tabela 5 apresentam os dados obtidos da curva de calibração para o corante IC.

**Figura 11.** Curva de calibração para a solução do corante IC/



**Tabela 5.** Dados da curva de calibração para a solução do corante IC.

Coefficiente de correlação	Coefficiente angular	Coefficiente linear
(R <sup>2</sup> )	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	
0,999	1,84 x 10 <sup>4</sup>	4,0 x 10 <sup>-3</sup>

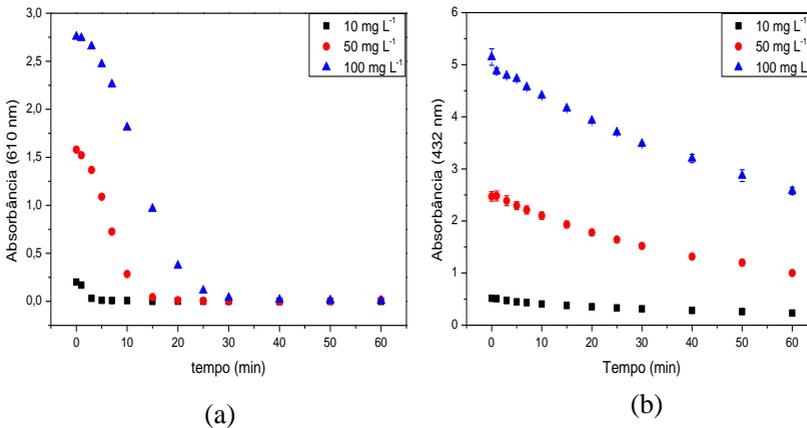
A partir da equação da reta obtida graficamente e com o auxílio da equação de Lambert-Beer, que relaciona a absorbância com a concentração, foi possível calcular a concentração molar de cada solução em estudo. O coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) foi obtido graficamente por meio do coeficiente angular da reta obtida.

As demais curvas de calibração utilizadas para o tratamento de dados foram realizadas pelo mesmo método exposto acima.

## 5.2 Reação de descoloração dos corantes IC, VF com variação da concentração inicial e a ordem da reação

A Figura 12 representa o perfil de descoloração dos corantes em função das diferentes de concentrações.

**Figura 12.** Perfil da reação de descoloração em função das diferentes concentrações, em (a) para o corante IC e em (b) para corante VF. Condições experimentais:  $\text{pH} = 2$ ,  $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\text{gap} = 10 \text{ mm}$ ,  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 27,5 \text{ W}$ .



De acordo com os perfis de descoloração apresentados acima observou-se que segundo a Figura 12 (a) o decaimento da absorbância em função do tempo de exposição da solução de corante ao plasma frio decai acentuadamente. Já segundo a Figura 12 (b) observou-se que esse decaimento ocorre gradativamente.

No tempo zero (sem ação do plasma frio) a concentração das espécies ativas é zero, ao ligar o plasma às espécies ativas começam a ser produzidas, e a reação de descoloração pode ser evidenciada claramente nas curvas da figura 12 (a) em que no início o processo é mais lento. Portanto pode-se dizer que o plasma frio possui um tempo de indução, bem no início da reação, onde não há espécies ativas formadas

suficientes para iniciar de forma significativa a reação de descoloração em ambos os corantes.

A reação de descoloração está relacionada ao número de moléculas do corante (concentração) e o número de espécies ativas oriundas do plasma frio, que são as responsáveis por conduzir à descoloração dos corantes em solução (MOREAU et al., 2008; ADDOU et al., 2011).

Como a potência (tensão e corrente) fornecida ao sistema de plasma permaneceu constante durante toda a reação, a quantidade de espécies ativas produzidas pelo sistema de plasma frio aumenta ao longo da reação.

O aumento da quantidade de moléculas de corante em função do aumento da concentração, diminui proporcionalmente a disponibilidade das espécies ativas no meio reacional, e, portanto a taxa de descoloração diminui com o aumento da concentração dos corantes na solução, de acordo com a Figura 12 (a) e (b).

### 5.2.1 Ordem da reação

Estudar a cinética química de uma reação de descoloração de corantes sob a ação de plasma frio torna-se um desafio em virtude do ambiente reacional altamente oxidativo e reativo proporcionado pelo plasma frio que ocasiona uma série de reações simultâneas (MOREAU et al., 2011).

A ordem da reação foi obtida de acordo com o melhor ajuste cinético obtido posteriormente aos tratamentos de dados. As Tabelas 6 e 7 representam resumidamente o tratamento de dados para obtenção do ajuste cinético de pseudo primeira e segunda ordem respectivamente.

**Tabela 6.** Tratamento de dados para ajuste cinético para uma reação de pseudo primeira ordem.

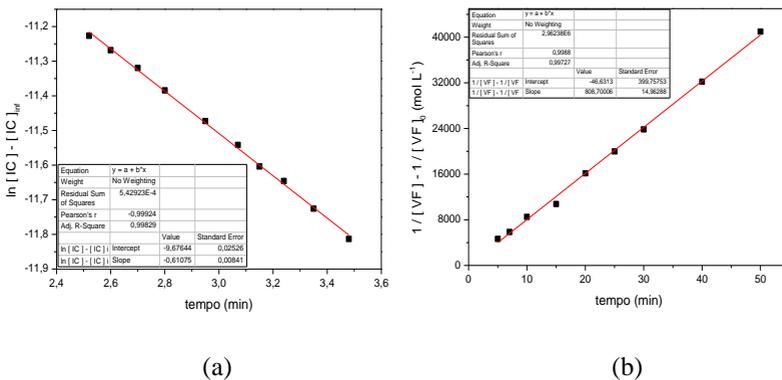
Absorbância	Tempo (min)	[ ] (mol L <sup>-1</sup> )	ln [ ] - [ ] <sub>∞</sub>
Valor	0 - 60	Valor	Valor

**Tabela 7.** Tratamento de dados para ajuste cinético para uma reação de pseudo segunda ordem.

Absorbância	Tempo (min)	[ ] (mol L <sup>-1</sup> )	1 / [ ] - 1 / [ ] <sub>inicial</sub>
Valor	0 - 60	Valor	Valor

Após o tratamento de dados plotou-se os respectivos gráficos e juntamente com o embasamento teórico verificou-se o melhor ajuste cinético adotado para cada corante individualmente. Neste contexto, o melhor modelo de ajuste cinético adotado na a reação de descoloração para os corantes IC e VF foi de pseudo primeira e segunda ordem respectivamente. A Figura 13 abaixo representa o ajuste cinético para as reações de descoloração dos corantes: (a) IC e (b) VF.

**Figura 13.** Ajuste cinético para as reações de descoloração dos corantes (a) IC e (b) VF. Condições experimentais: C = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH = 2, F<sub>N2</sub> = 0,1 L min<sup>-1</sup>, gap = 10 mm, T = 27 °C, P = 27,5 W.



Os valores das constantes de velocidade observadas obtidas estão expostos na Tabela 8.

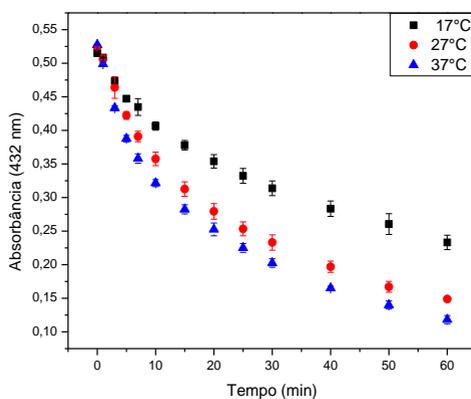
**Tabela 8.** Os Valores das constantes cinéticas observadas da reação de descoloração dos corantes IC e VF sob ação do plasma frio em função das diferentes concentrações.

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	k <sub>obs</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>obs</sub> (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
	IC	VF
10	$1,01 \times 10^{-2} \pm 2,40 \times 10^{-3}$	$13,47 \pm 2,2 \times 10^{-1}$
50	$4,05 \times 10^{-3} \pm 4,8 \times 10^{-7}$	$2,53 \pm 4,21 \times 10^{-2}$
100	$2,81 \times 10^{-3} \pm 1,45 \times 10^{-5}$	$8,3 \times 10^{-1} \pm 1,25 \times 10^{-2}$

### 5.3 Estudo da influência da variação da temperatura na reação de descoloração dos corantes e da mistura de ambos

A Figura 14 apresenta o perfil da reação de descoloração da solução do corante VF em função das temperaturas da solução.

**Figura 14.** Perfil da reação de descoloração da solução do corante VF em função de diferentes valores de temperatura. Condições experimentais: em pH = 2, C = 10mg L<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub> = 0,1 L min<sup>-1</sup>, gap = 10 mm, P = 27,5 W.



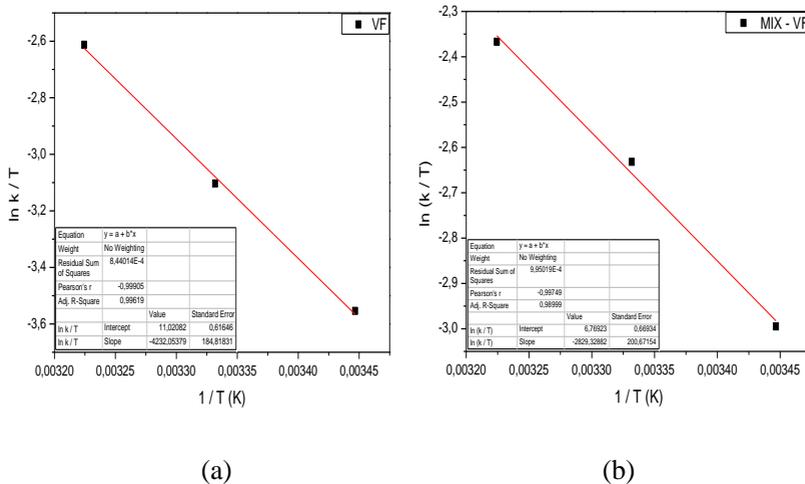
A temperatura é uma variável importante no estudo das reações químicas. Qualitativamente pode-se dizer que com o aumento da temperatura há um aumento na velocidade da reação endotérmica (Atkins 2007). Isso ocorre porque ao aumentar a temperatura há um acréscimo na energia do sistema, elevando a probabilidade de colisões entre as moléculas e espécies ativas presentes na solução, logo, o aumento da temperatura promove aumento na taxa de descoloração dos corantes em solução.

Os valores dos logaritmos naturais das constantes de velocidade obtidas apresentaram comportamento linear com o inverso da temperatura. Os valores do plote de Eyring (Equação 2) estão representados na Tabela 9 e Figura 15.

**Tabela 9.** Dados das constantes cinéticas, e do inverso da temperatura respectivas, para a reação de descoloração do corante VF e da mistura.

$1 / T(\text{K})$ ( $10^{-3}$ )	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) VF	$\ln\left(\frac{k_{\text{obs}}}{T}\right)$	$k_{\text{obs}}(\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$ MIX - VF	$\ln\left(\frac{k_{\text{obs}}}{T}\right)$
3,41	$8,13 \pm 8,6 \times 10^{-1}$	-3, 55	$14,5 \pm 1,47 \times 10^{-1}$	-2,99
3,33	$13,47 \pm 2,2 \times 10^{-1}$	-3, 10	$21,6 \pm 2,4 \times 10^{-1}$	-2,63
3,20	$22,74 \pm 6,21 \times 10^{-1}$	-2, 61	$29,12 \pm 1,01$	-2,36

**Figura 15.** Plote de Eyring: (a) para a reação de descoloração do corante VF individual em (b) para a reação de descoloração do VF na mistura (MIX - VF). Condições experimentais: pH = 2, C = 10 mg L<sup>-1</sup>, C<sub>MIX</sub> = 20 mg L<sup>-1</sup>, F<sub>N2</sub> = 0,1 L min<sup>-1</sup>, gap = 10 mm, T = 27, 37, 47°C, P = 27,5 W.



### 5.3.1. Cálculo dos parâmetros de ativação para o corante Vermelho de Fenol.

Os parâmetros de ativação  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$  do corante VF foram determinados pela equação 2, Figura 15.

Entalpia de ativação:

$$\frac{\Delta H^\ddagger}{R} = - \text{coeficiente angular}$$

$$\frac{\Delta H^\ddagger}{8,314} = - (-4232,05)$$

$$\Delta H^\ddagger = + 35,18 \times 10^3 \pm 1,53 \times 10^3 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$$

Entropia de ativação:

Cálculo da entropia de ativação para a reação de descoloração do corante VF sob ação do plasma frio.

$$\ln \frac{k_\beta}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} = \text{coeficiente linear}$$

$$\ln \frac{1,38 \times 10^{-23}}{6,62 \times 10^{-34}} + \frac{\Delta S^\ddagger}{8,314} = 11,02$$

$$23,760 + \frac{\Delta S^\ddagger}{8,314} = 11,02$$

$$\Delta S^\ddagger = (11,02 - 23,760) \times 8,314$$

$$\Delta S^\ddagger = - 105,92 \pm 5,0 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Energia livre de ativação de Gibbs:

Para o cálculo da energia livre de ativação para a reação de descoloração do corante VF sob ação do plasma frio a 27 °C foram considerados os valores de  $\Delta H^\#$  e  $\Delta S^\#$  já calculados pela equação de 2, e substituídos na equação (3) da energia livre de Gibbs de ativação.

$$\Delta G^\# = 35,18 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 300,15 \text{ K} \times (-105,92) \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\Delta G^\# = +66,97 \pm 3,03 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

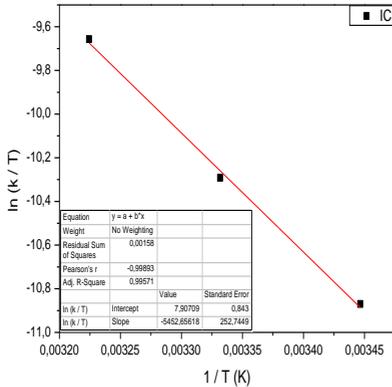
### 5.3.2 *Parâmetros de ativação para o corante Índigo Carmim*

Os valores dos logaritmos naturais das constantes de velocidade obtidas apresentaram comportamento linear com o inverso da temperatura. Os valores do plote de Eyring estão representados na Tabela 10 e Figura 16.

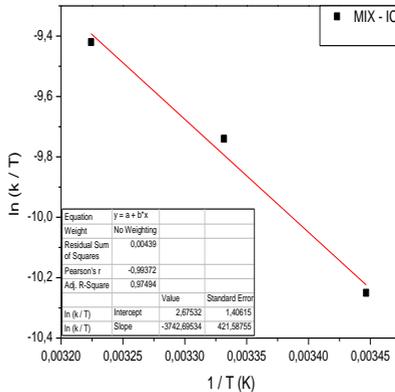
**Tabela 10.** Valores dos logaritmos naturais, das constantes cinéticas e dos inversos da temperatura para cada valor de trabalho, para a reação de descoloração do corante IC e da mistura.

$1 / T$ (K)	$k_{obs}$ (s <sup>-1</sup> )	$ln\left(\frac{k_{obs}}{T}\right)$	$k_{obs}$ (s <sup>-1</sup> )	$ln\left(\frac{k_{obs}}{T}\right)$
(10 <sup>-3</sup> )	IC		MIX - IC	
3,4	$5,52 \times 10^{-3} \pm 9,86 \times 10^{-3}$	-10,86	$1,10 \times 10^{-2} \pm 2,34 \times 10^{-4}$	-10,25
3,3	$1,01 \times 10^{-2} \pm 1,4 \times 10^{-3}$	-10,29	$1,76 \times 10^{-2} \pm 3,33 \times 10^{-4}$	-9,74
3,2	$1,98 \times 10^{-2} \pm 8,33 \times 10^{-3}$	-9,65	$2,5 \times 10^{-2} \pm 1,14 \times 10^{-3}$	-9,42

**Figura 16.** Plote de Eyring: (a) para a reação de descoloração do corante IC individual em (b) para a reação de descoloração do IC na mistura (MIX - IC). Condições experimentais: pH = 2,  $C = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{MIX}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ,  $gap = 10 \text{ mm}$ ,  $T = 27, 37, 47^\circ\text{C}$ ,  $P = 27,5 \text{ W}$ .



(a)



(b)

Os cálculos dos parâmetros de ativação para o corante IC e a mistura (MIX-VF e MIX-IC) foram calculados como a estratégia acima, (item 5.3.1) e os resultados obtidos encontram-se na tabela 11.

**Tabela 11.** Resultados obtidos para os parâmetros de ativação do corante IC e dos corantes IC e VF na mistura dos corantes.

Corante	$\Delta H^\#$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\#$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\#$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
VF	$35,18 \times 10^3 \pm 1,53 \times 10^3$	$-105,92 \pm 5,0$	$66,97 \pm 3,03$
MIX-VF	$23,52 \times 10^3 \pm 1,66 \times 10^3$	$-141,33 \pm 5,73$	$65,94 \pm 3,38$
IC	$45,41 \times 10^3 \pm 2,09 \times 10^3$	$-131,86 \pm 6,9$	$84,98 \pm 4,19$
MIX-IC	$31,11 \times 10^3 \pm 3,5 \times 10^3$	$-175,34 \pm 11,64$	$32,92 \pm 3,92$

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 11 nota-se que os valores positivos da entalpia de ativação calculados para todas as reações são um indicativo de que as reações possuem valor de entalpia de ativação maior no complexo ativado e as reações ocorreram endotermicamente.

A entropia de ativação do sistema apresentou-se com os valores negativos, característico de um mecanismo do tipo associativo. Indicando que a estrutura da molécula apresenta-se mais compacta e rígida no estado de transição, deste modo a entropia de ativação pode atingir valores bem pequenos ou ainda negativos ( $100$  a  $-180 \text{ J K}^{-1}$  ou  $-20$  a  $40 \text{ cal K}^{-1}$ ) (PETROU et al, 2014), vale ressaltar que a entropia de ativação está relacionada ao fator estérico  $P$  da TC (Atkins, 2010). Portanto quanto mais negativos forem os valores da entropia de ativação maior será o impedimento estérico na estrutura da molécula e menor será o valor do fator estérico  $P$ .

Com os valores obtidos da entalpia e entropia de ativação Tabela 11, foi possível calcular o valor da energia livre de ativação para a reação de descoloração dos corantes individuais e da mistura de ambos. O valor positivo para a energia livre de Gibbs de ativação é uma característica dos processos não espontâneos (PETROU et al, 2014).

A entalpia de ativação diminui significativamente quando os corantes são misturados, a diminuição pode estar relacionada a algum efeito sinérgico e/ou catalítico, resultante dos fragmentos dos corantes gerados durante o tempo de exposição ao plasma frio quando os corantes são misturados.

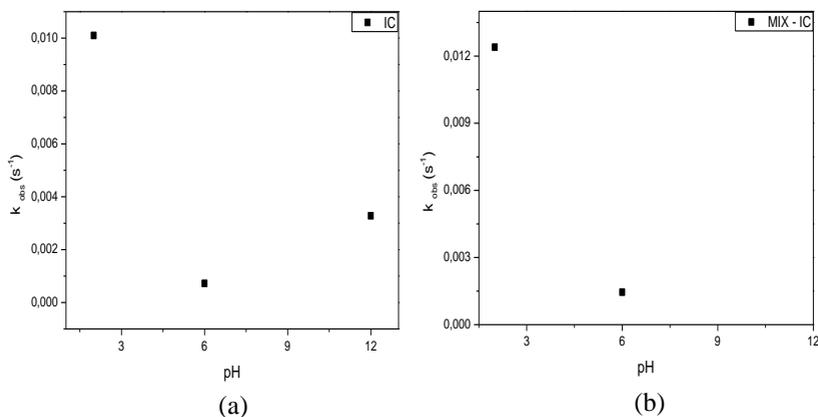
O valor da energia livre de Gibbs de ativação também decai, embora de maneira menos significativa quando os corantes estão misturados. O valor da entropia de ativação torna-se ainda mais negativo na mistura dos corantes.

Mostrando que no complexo ativado o arranjo entre as moléculas tornam-se mais ordenados e organizados, de modo a diminuir a entropia de ativação para valores ainda mais negativos. Enquanto os valores de  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta G^\ddagger$  diminuem quando os corantes estão misturados.

### 5.3. Estudo da influência da variação do pH na constante de velocidade

A Figura 17 abaixo apresenta o gráfico do comportamento da constante de velocidade observada para o corante IC individualmente, e seu comportamento na mistura em diferentes valores de pH.

**Figura 17.** Comportamento da constante de velocidade observada da reação de descoloração do corante IC (a) e da mistura dos corantes IC e VF (b) em diferentes valores de pH. Condições experimentais:  $C = 10 \text{ mg L}^{-1}$  para o IC e  $C = 20 \text{ mg L}^{-1}$  para a mistura,  $F_{N2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ,  $gap = 10 \text{ mm}$ ,  $T = 27 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 27,5 \text{ W}$ .



A Tabela 12 apresenta os dados cinéticos das constantes de velocidade observadas, em diferentes valores de pH para as soluções do corante individual (IC) e para a mistura (MIX - IC).

**Tabela 12.** Dados do plote das constantes de velocidade observadas do corante IC individual e da mistura dos corantes VF e IC em função de valores distintos de pH.

<b>pH</b>	<b>IC</b>	<b>MIX – IC</b>
	<b><math>k_{obs}</math> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>k_{obs}</math> (s<sup>-1</sup>)</b>
2	$1,01 \times 10^{-2} \pm 1,4 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-2} \pm 1,57 \times 10^{-4}$
6	$7,21 \times 10^{-4} \pm 3,33 \times 10^{-6}$	$1,45 \times 10^{-3} \pm 6,8 \times 10^{-6}$
12	$3,28 \times 10^{-3} \pm 3,16 \times 10^{-5}$	*

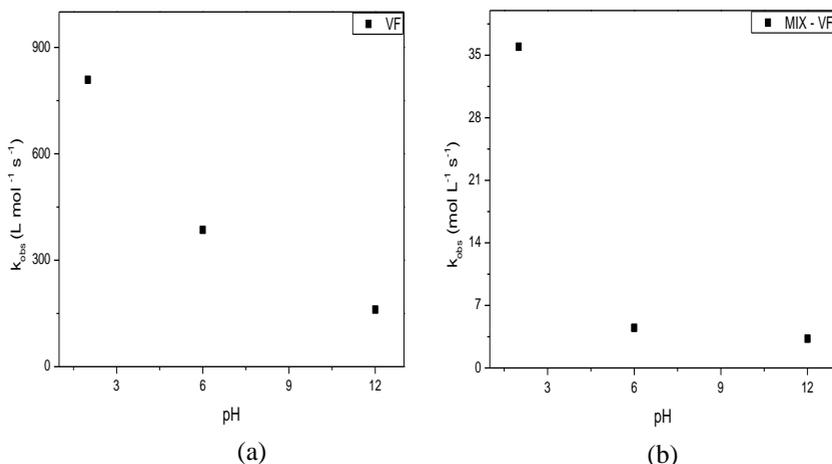
\* Não foi possível determinar a constante de velocidade do corante IC na mistura tamponada em pH 12. O máximo de absorção da solução do corante IC individual e na mistura tamponada em pH 12 é 610 nm, enquanto para o corante VF o máximo de absorção é de 558 nm em pH 12, ocorrendo desta forma a sobreposição das bandas.

Em pH 12 o corante VF possivelmente está com as hidroxilas desprotonadas, convergindo para a formação de oxiânions. As formações desses oxiânions conferem um aumento na estabilidade da estrutura química do corante VF, diminuindo a sua energia.

Devido à diminuição da energia notou-se o deslocamento da banda de absorbância máxima para regiões do espectro visível de maior comprimento de onda (558 nm) quando o corante foi tamponado em pH 12.

Figura 18 esboça o gráfico do comportamento das constantes de velocidade observadas ( $k_{obs}$ ) para o corante VF individualmente e seu comportamento na mistura em diferentes valores de pH.

**Figura 18.** Comportamento da constante de velocidade observada da reação de descoloração do corante VF (a) e da mistura dos corantes IC e VF (b) em diferentes valores de pH. Condições experimentais:  $C = 10 \text{ mg L}^{-1}$  para o VF e  $C = 20 \text{ mg L}^{-1}$  para a mistura,  $F_{N2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ,  $gap = 10 \text{ mm}$ ,  $T = 27^\circ\text{C}$ ,  $P = 27,5 \text{ W}$ .



A Tabela 13 apresenta os dados cinéticos das constantes de velocidade observadas em diferentes valores de pH para as soluções do corante individual.

**Tabela 13.** Dados do plote das constantes de velocidade observadas do corante VF individual e da mistura dos corantes VF e IC em função do valores de pH em estudo.

pH	VF	MIX – VF
	( $k_{\text{obs}}$ ) (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	( $k_{\text{obs}}$ ) (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
2	13,47 ± 2,2 x 10 <sup>-1</sup>	35,94 ± 7,08 x 10 <sup>-1</sup>
6	5,67 ± 1,8 x 10 <sup>-1</sup>	4,91 ± 1,9 x 10 <sup>-1</sup>
12	2,15 ± 6,6 x 10 <sup>-2</sup>	3,27 ± 2,36 x 10 <sup>-1</sup>

### 5.3.1 Discussão dos resultados obtidos

Como foi mostrados nas Tabelas 12 e 13, as taxas de descoloração de ambos os corantes individuais e da mistura foram mais favorecidas em pH ácido (2). Onde a constante de velocidade observada para o corante IC foi 1,01x10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, para o corante VF a constante de velocidade observada foi 13,47 L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> e para a mistura foram 1,24x10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> para (MIX - IC) e 35,94 L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para (MIX - VF).

Observou-se que a constante de velocidade observada foi diminuindo à medida que o pH das soluções aumentava de valor, para o corante VF o decaimento da constante de velocidade observada ocorreu linearmente com o aumento do pH.

O comportamento do corante VF na mistura teve um decaimento linear até pH 6, após notou-se um comportamento linear constante até pH 12. Desta forma, pode-se dizer que a influencia do pH da solução na reação de descoloração do corante VF em relação a mistura é mais significativa em pH ácido, de modo que em pH mais alcalinos essa influencia torna-se irrelevante.

Para o corante IC o decaimento do valor da constante de velocidade observada também ocorreu com o aumento do pH 2 para pH 6, observou-se um pequeno aumento no pH 12. Não foi possível obter o valor da constante de velocidade do corante IC na mistura em pH 12 devido a problemas de sobreposição de bandas.

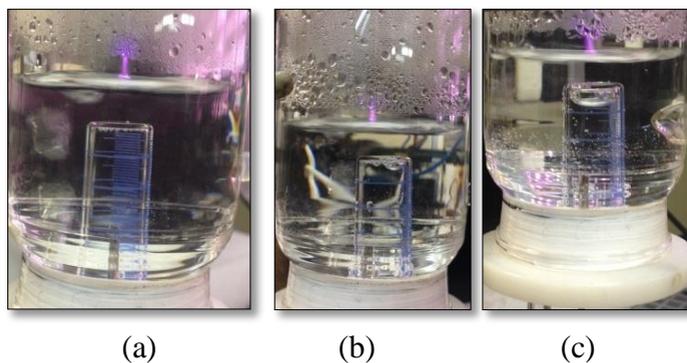
Este favorecimento na taxa de descoloração das soluções em pH ácido (2) é decorrente de parâmetros característicos do ambiente reacional, como formação e estabilidade das espécies. Uma das características do plasma frio formado em fase gasosa sobre uma superfície aquosa é a produção de espécies ácidas  $\text{H}_3\text{O}^+$  (Reação 3). Isso ocorre devido ao impacto direto dos elétrons de alta energia com as moléculas de água na sua superfície (reação 1) (FRIDMAN, 2008).

A estabilidade de algumas espécies formadas durante a aplicação do plasma frio em solução aquosa, depende o pH do meio reacional. (PARVULSCU et al., 2012., BO JIANG et al., 2014). Em geral as reações tendem a ser mais rápidas em pH ácido, uma vez que as espécies contribuintes importantes, como o radical hidroxila, peróxido de hidrogênio, são mais estáveis em pH ácido (PARVULSCU et al., 2012). Além da característica do gás nitrogênio utilizado neste trabalho que proporciona ao ambiente reacional, a formação de espécies ácidas como o  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  precursoras para outras espécies oxidantes (RENIERS et al., 2012; BENETOLI et al., 2011., 2012).

#### 5.4 Efeito da eletrólise da água na reação de descoloração dos corantes IC, VF e da mistura dos corantes

A Figura 19 apresenta ensaios que permitem comprovar a formação de gás proveniente da eletrólise da água ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) no eletrodo submerso.

**Figura 19.** Formação dos produtos ( $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ ) durante a eletrólise da água. Em aproximadamente, (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 45 minutos de ação do plasma frio. Condições experimentais:  $C = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ,  $gap = 10 \text{ mm}$ ,  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 27,5 \text{ W}$ .



A eletrólise da água origina como produtos ( $H_2$  e  $O_2$ ). Esse efeito é perceptível no eletrodo submerso presente no reator de plasma frio.

Como observado na Figura 19 (a) sob ação do plasma frio, observou-se o aparecimento de pequenas bolhas na parte superior do recipiente interno. Nota-se que as bolhas pequenas tornam-se maiores (efeito de coalescência) Figura 19 (b) até que ocupem todo o espaço superior ao líquido contido dentro do recipiente interno, como mostrado na Figura 19 (c).

#### **5.4.1 Efeito da eletrólise da água para diferentes valores de potência elétrica aplicada**

O volume final de gás formado é constante, independente da potência elétrica aplicada ao sistema, observou-se apenas que o tempo para atingir o mesmo volume é menor quando uma maior potência é aplicada ao sistema. Os eletrodos do tipo agulha, com a geometria ponta-plano dispostos assimetricamente favorecem a formação de uma zona de descarga maior e mais uniforme (BO JIANG et al., 2014).

A eletrólise da água pura é lenta devido a sua limitada auto ionização, e quando pura não é uma boa condutora elétrica. Assim, é necessário uma grande quantidade de energia para realizar sua auto ionização. Nesse estudo, como a corrente elétrica aplicada ao sistema é mantida constante, mesmo aumentando da potência elétrica aplicada não ocasionará aumento suficiente para observar variações significativas no volume de gás produzido na eletrolise.

A tabela 14 mostra o volume de gás formado no eletrodo imerso do reator de plasma em diferentes tempos para diferentes potências elétricas aplicadas.

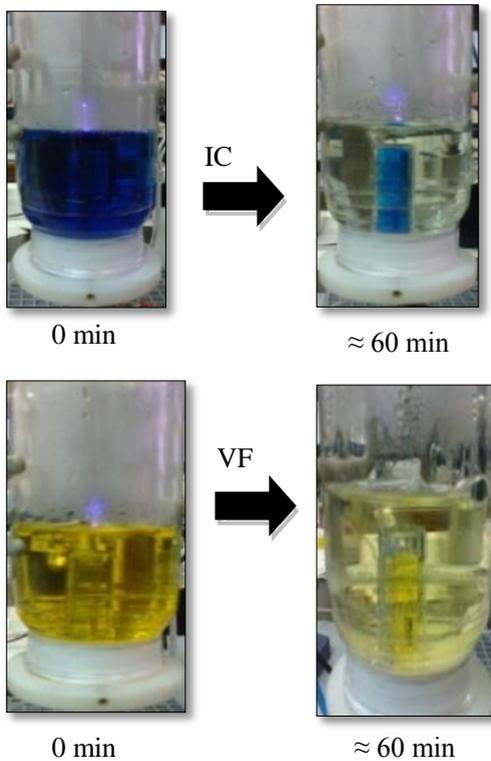
**Tabela 14.** Volume de gás formado no reator de plasma frio, diferentes tempos para diferente potência elétrica aplicadas.

<b>Volume de gás formado (mL)</b>	<b>Tempo (min)</b>
<b>Potência elétrica aplicada 27,5 W</b>	
0	0 min
0,7	72 min
0,9	82 min
1,0	92 min
1,1	102 min
<b>Potência elétrica aplicada 35,0 W</b>	
0	0 min
0,7	53 min
0,9	63 min
1,0	73 min
1,1	83 min
<b>Potência elétrica aplicada 50,0 W</b>	
0	0 min
0,7	45 min
0,9	55 min
1,0	65 min
1,1	75 min

### 5.4.2 Análise da contribuição dos produtos da eletrólise da água na reação de descoloração dos corantes IC, VF e da mistura dos corantes

A Figura 20 mostra a diferença da coloração do recipiente interno ao reator, no início da reação de descoloração no decorrer da reação.

**Figura 20.** Análise da contribuição da eletrólise da água para a reação de descoloração dos corantes em: (a) IC, (b) VF e em (c) MIX em relação aos produtos da eletrólise da água. Condições experimentais:  $C = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\text{gap} = 10 \text{ mm}$ ,  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 27,5$ .





De acordo com a figura 20, observou-se que dentro do recipiente interno ao reator não houve descoloração do corante enquanto que na solução externa a descoloração foi mais eficiente. Considerando as figuras acima, pode-se dizer que os produtos da eletrólise da água não contribuem para a descoloração dos corantes individualmente e da mistura de ambos.

Demonstrando que é necessário um conjunto de espécies ativas provenientes do eletrodo alocado acima da superfície da solução que irão contribuir para a eficiência da descoloração, além da característica estrutural de cada corante, do gás de trabalho e geometria do reator utilizado (BO JIANG et al., 2014).

No entanto é importante ressaltar a importância desses dois produtos gerados por meio da eletrólise da água. O oxigênio gerado a partir da dissociação da molécula de água contribui para a formação de outras espécies oxidadas, além de contribuir para manter a concentração de equilíbrio desta espécie em água durante o processo a plasma.

O Hidrogênio é uma fonte de energia limpa (BENETOLI, et al., 2011) e a eletrólise é um importante método de obtenção além de outros métodos para sua obtenção como: energia nuclear, combustíveis fósseis, bicombustíveis (ZONG CHENG et al., 2013).

Nesse sentido foram avaliados a eletrólise da água em relação à reação de descoloração dos corantes em solução e o seu comportamento diante de diferentes valores de tensão elétrica aplicada ao sistema.

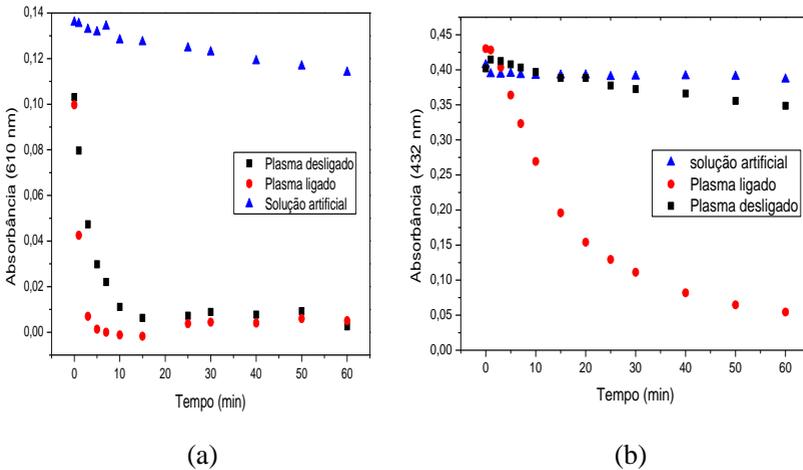
### **5.5 Influência do peróxido de hidrogênio na reação de descoloração dos corantes VF e IC**

A avaliação da influência do peróxido de hidrogênio na reação de descoloração dos corantes foi realizada determinando-se primeiramente

a concentração máxima em água desta espécie. O valor obtido foi de  $6,15 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> que ocorreu após 7 min de plasma ligado. Posteriormente foram realizados os três testes descritos na metodologia, a fim de avaliar a influência do peróxido de hidrogênio na reação de descoloração dos corantes IC e VF.

A Figura 21 representa o gráfico resultante dos testes para o corante IC Figura 21 (a) e Figura 21 (b) para o corante VF em relação ao sistema de plasma frio ligado, desligado e sem ação do plasma (solução artificial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

**Figura 21.** Análise da influência do Peróxido de Hidrogênio na reação de descoloração dos corantes (a) IC e (b) VF, em relação ao sistema de plasma frio ligado, desligado e sem ação do plasma (solução artificial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Condições experimentais: C = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH = 2,  $F_{N_2} = 0,1$  L min<sup>-1</sup>, gap = 10 mm, T = 27 °C, P = 27,5 W.



Como observado na Figura 21 (a) é notável que a descoloração do corante IC seja mais acentuada quando o reator é mantido ligado. No entanto, observou-se um efeito similar ao reator ligado quando o reator é desligado após 7 minutos de ação do plasma frio, a descoloração da solução do corante IC ocorre de maneira similar.

Este efeito observado é conhecido como efeito pós-descarga e representa a reação de descoloração sem o auxílio direto do plasma apenas pela influencia das espécies geradas no meio reacional quando o

plasma foi mantido ligado, ou seja, as espécies ativas são iniciadas pelo plasma, mas não são mantidas por ele, mas não são necessariamente mantidas pela ação do plasma frio.

Demonstrando que as espécies ativas determinantes da velocidade da reação de descoloração devem ser as espécies oriundas do peróxido de hidrogênio (Reações 14 a 18) como ácido peroxinitroso ( $E^\circ = 2,04V$ ) e o ânion peroxinitrito ( $E^\circ = 2,44V$ ) (Mousa et al., 2007) que são espécies oxidantes potentes e que podem contribuir de forma mais significativa para a reação de descoloração do corante IC.

Quando apenas a solução artificial de peróxido  $E^\circ = 1,78V$  (BENETOLI et al., 2011) é adicionado à solução do corante a reação é muito mais lenta. Isso é um indicativo de que peróxido de hidrogênio sozinho possui apenas uma pequena contribuição direta no processo de descoloração.

Para o corante VF Figura 21 (b), quando o sistema de plasma frio é mantido ligado notou-se um decaimento natural, porém mais lento na coloração do corante.

Entretanto a diferença fundamental da influência do peróxido de hidrogênio na reação de descoloração do VF está na reação em que o plasma foi desligado após 7 minutos de exposição ao plasma frio. Neste caso observou-se que a reação possui um comportamento similar aquele em que houve adição da solução artificial de peróxido de hidrogênio a solução do corante, de forma que não houve mudanças significativas na reação de descoloração.

Indicando que a reação de descoloração do VF necessita de espécies ativas produzidas pelo plasma durante todo o processo em que a reação ocorre, espécies que são imediatamente envolvidas e consumidas no processo reacional, e não só das espécies derivadas do peróxido de hidrogênio ou dele próprio, portanto é necessário a participação de espécies ainda mais reativas como o radical hidroxila  $E^\circ = 2,8V$  (BO JIANG et al., 2012., 2014) assim como o impactos de elétrons de alta energia gerados quando o plasma é mantido ligado.

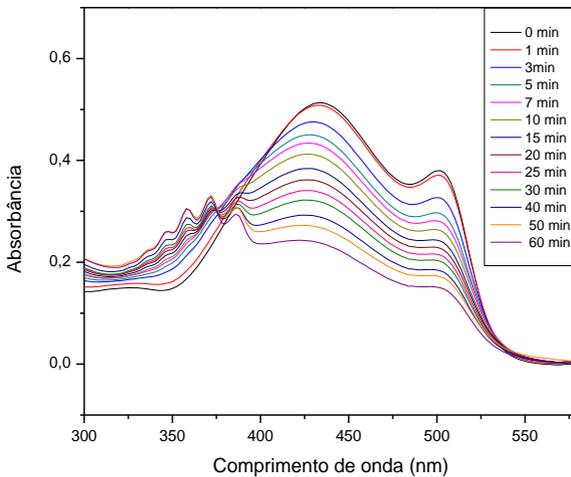
Esses resultados mostram que o  $H_2O_2$  sozinho não responde pela descoloração dos corantes estudados. E as outras espécies (combinadas ou não com o  $H_2O_2$ ) contribuem de modo mais acentuado para o processo de descoloração dos corantes em solução.

## 5.6 Estudo da reação de descoloração dos corantes e da mistura dos corantes sob ação do plasma frio

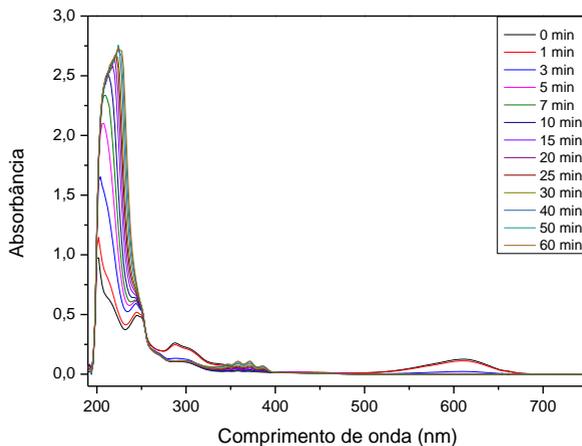
A reação de descoloração dos corantes, VF, IC e MIX, foram acompanhadas com o auxílio da técnica de espectrofotometria UV-Vis. As bandas de absorção máximas características de cada corante são de 432 nm para o VF e 610 nm para o corante IC.

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam de forma conjunta uma série de espectros obtidos ao longo da reação de descoloração dos corantes IC, VF e MIX, pela ação do plasma frio. Por meio dos comprimentos de onda (432 nm) para o VF e (610 nm) para o IC, observou-se o decaimento da coloração da solução de cada corante e da mistura no decorrer da exposição ao plasma frio.

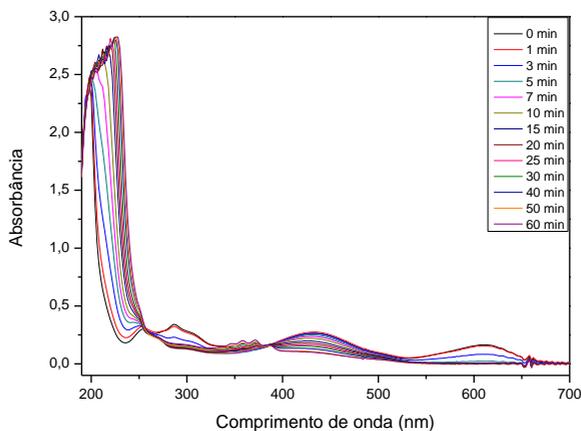
**Figura 22.** Espectros UV-Vis da reação de descoloração corante VF. Condições experimentais: em pH = 2, C = 10 mg L<sup>-1</sup>, F<sub>N2</sub> = 0,1 L min<sup>-1</sup>, gap = 10 mm, P = 27,5 W.



**Figura 23.** Espectros UV-Vis da reação de descoloração do corante IC. Condições experimentais: em pH = 2,  $C = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $F_{N_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ,  $gap = 10 \text{ mm}$ ,  $P = 27,5 \text{ W}$ .



**Figura 24.** Espectros UV-Vis da reação de descoloração da mistura dos corantes. Condições experimentais: em pH = 2,  $C = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $F_{N_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ,  $gap = 10 \text{ mm}$ ,  $P = 27,5 \text{ W}$ .



O processo de descoloração está relacionado diretamente com a alteração ou destruição do grupo cromóforo presente na estrutura química de cada corante. Em geral espécies reativas ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ONOO}^-$ ) são majoritariamente as responsáveis pelo rompimento das ligações dos grupos cromóforos e das demais ligações. (PARVULSCU, 2012).

Segundo os espectros mostrados acima, observou-se a presença de pontos Isobésticos em aproximadamente 380 nm para o VF (Figura 22) e 260 nm para o corante IC (Figura 23) na mistura dos corantes, notou-se a presença também dos pontos isobésticos nos mesmos comprimentos de onda observados nos espectros dos corantes individuais.

A presença de um ponto isobéstico em um espectro significa que uma espécie foi convertida em outra espécie durante decorrer da reação (HARRIS, 2008). Esse efeito foi bem notável na reação de descoloração do corante VF (Figura 22) onde observou-se a quebra da molécula do corante e a formação de outra (s) espécie (s) durante a exposição da solução do corante ao plasma frio.

A Figura 25 apresenta a diferença na coloração das soluções dos corantes, (a) VF, (b) IC e (c) da mistura.

**Figura 25.** Diferença na coloração das soluções dos corantes (a) VF, (b) IC e (c) MIX no início e término da reação. Condições experimentais: em  $\text{pH} = 2$ ,  $C = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{MIX}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ,  $\text{gap} = 10 \text{ mm}$ ,  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$   $P = 27,5 \text{ W}$ .



(a)

(b)

(c)

Para o corante VF, Figura 25 (a) em solução  $10 \text{ mg L}^{-1}$  tamponada em meio ácido (pH 2) o corante VF apresenta uma coloração inicial amarela bastante intensa (0 min – sem ação do plasma frio).

No decorrer da exposição ao plasma frio, percebeu-se a perda gradativa da coloração durante o tempo de exposição da solução ao plasma frio. Ao término da reação (60 min), observou-se uma coloração amarela pálida, muito menos intensa que a coloração inicial.

A Figura 25 (b) representa a solução do corante IC  $10 \text{ mg L}^{-1}$  tamponada em pH ácido (2) possui coloração inicial azul intenso (0 min – sem ação do plasma frio).

Nos espectros relacionados à descoloração do corante IC observou-se que a taxa da descoloração é rápida e elevada. Nos primeiros 5 minutos de ação do plasma frio, notou-se o desaparecimento completo da coloração azul intensa característica do corante, a solução ficou totalmente transparente.

Para mistura dos corantes, Figura 25 (c) a coloração inicial da solução  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (0 min – sem ação do plasma frio) apresentou-se como verde intenso. Quando a solução foi exposta a ação do plasma frio, observou-se, no entanto um comportamento similar aos corantes individuais.

De forma que em aproximadamente 5 minutos de ação do plasma frio na solução observou-se o desaparecimento da coloração verde, a coloração da solução tornou-se amarelo intenso, que no decorrer da exposição ao plasma frio perde gradativamente sua intensidade colorimétrica. Ao término da reação (60 min) com uma coloração ainda amarela, porém bem menos intensa esse resultado é provavelmente referente ao corante VF residual que ficou em solução.

O comportamento descrito para mistura dos corantes foi visualmente semelhante ao comportamento individual de cada corante na reação de descoloração, ou seja, a descoloração ocorre primeiramente para o corante IC seguido do corante VF.

## **5.9 Identificação dos subprodutos formados durante a reação de descoloração sob ação do plasma frio**

No ambiente reacional altamente reativo proporcionado pelo plasma frio (BO JIANG et al., 2014) uma quantidade significativa de subprodutos está presente no meio reacional, sendo formados a cada instante em que a reação se processa (GUANGZHOU, et al., 2013). Neste contexto, analisar todos os fragmentos dos subprodutos das reações de descoloração dos corantes torna-se um estudo extenso e complexo.

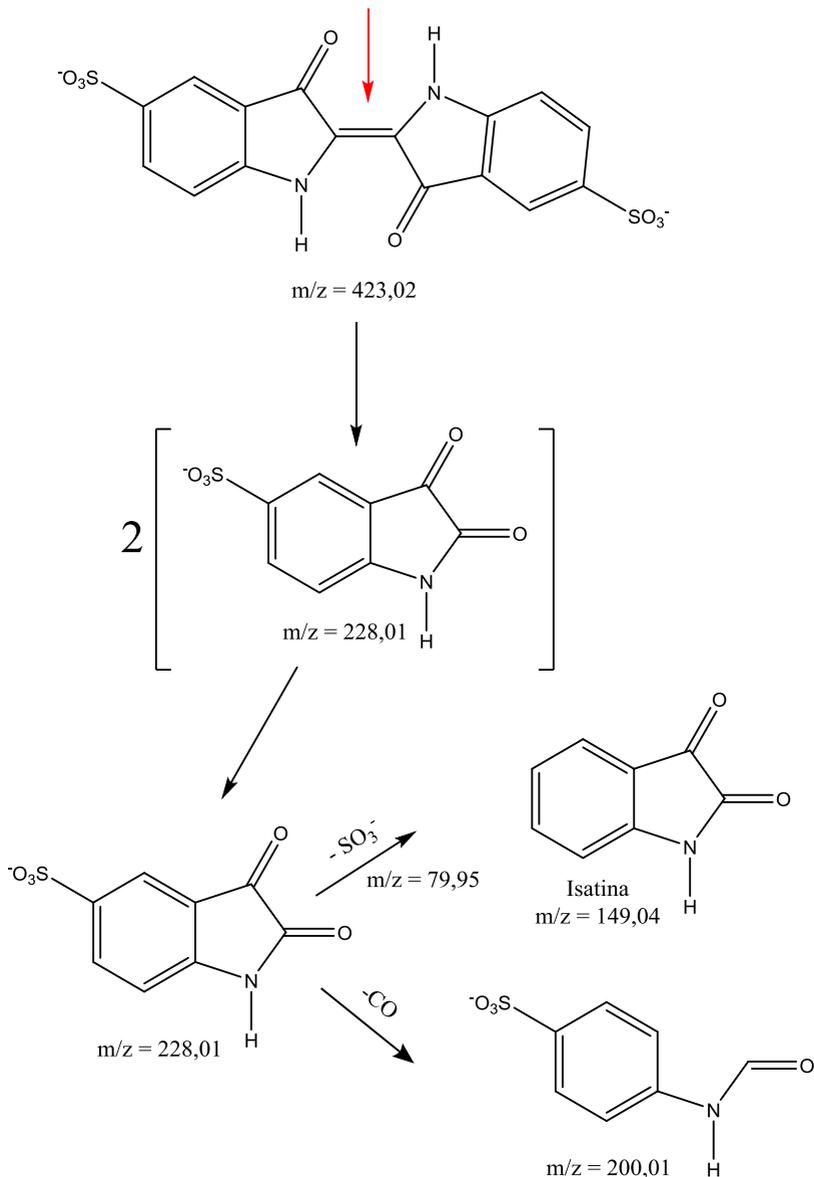
Neste sentido a proposta de fragmentação sugerida nesta dissertação foi baseada em alguns dos principais fragmentos obtidos nas análises realizadas experimentalmente de LC – MS dos corantes individuais VF e IC e também com base do estudo dos fragmentos destes corantes encontrados na literatura (PARVULSCU, 2012), além do estudo dos fragmentos obtidos na mistura dos corantes (MIX – VF, MIX - IC).

### **5.9.1 Análise de Espectrometria de massas LC – MS**

A Figura 26 apresenta o esquema de fragmentação referente a uma das possíveis vias de fragmentação que ocorre no sistema reacional (corante – plasma frio). Esta hipótese foi baseada nos dados obtidos experimentalmente pela técnica de LC-MS.

**Figura 26.** Proposta de fragmentação da reação do corante IC sob ação do plasma frio de alta tensão. Fonte: elaborada pela própria autora.

Clivagem da ligação



O corante IC é uma molécula simétrica, possui uma ligação C=C que une as duas partes simétricas da molécula.

A fragmentação homolítica inicial ocorre no centro da molécula, na ligação  $-C=C-$  rompendo-a em duas unidades iguais, o rompimento do grupo cromóforo pode ocorrer por espécies, como  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , (PARVULSCU, 2012).

De acordo com a Figura 26, notou-se inicialmente a razão massa carga (m/z) do corante IC sem o tratamento com o plasma frio é cerca de m/z 423,02. Nos primeiros minutos de reação do corante IC com o plasma frio, ocasionou uma clivagem homolítica da ligação ( $-C=C-$ ) central da molécula, ocasionando a perda total da coloração.

Após o intervalo de 15 minutos de tratamento com o plasma frio, foi obtida uma série de fragmentos resultantes da clivagem do corante devido a ação do plasma frio.

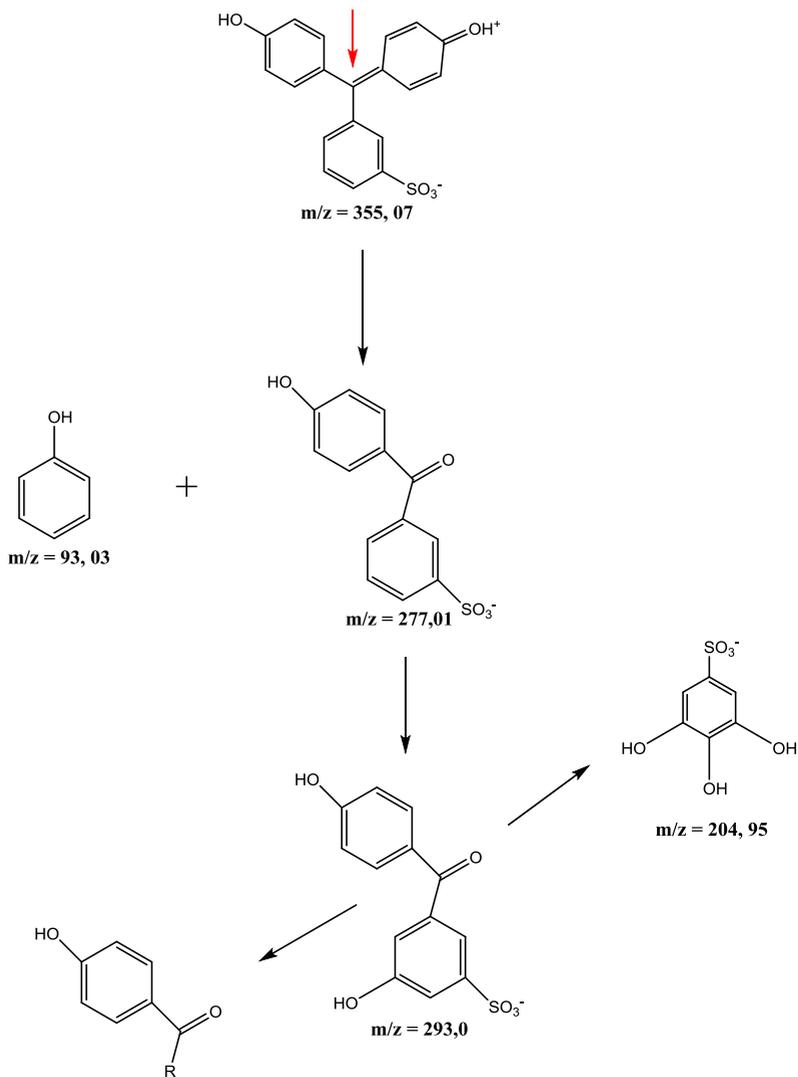
Entre a variedade notável de fragmentos, observaram-se as razões m/z 228,01 correspondentes a primeira clivagem, seguida da razão m/z 200,01 e m/z 149,04 que correspondente a isatina, um subproduto importante proveniente da oxidação do corante IC.

A isatina é um derivado da reação de oxidação do corante Índigo carmim, trata-se de uma importante molécula precursora em síntese orgânica. A isatina e seus derivados possuem aplicações farmacológicas diversificadas como antiinflamatórias, analgésica, anticonvulsante, antimicrobiana, antituberculosa e antitumoral, etc (DAVIDOVICH et al., 2014).

A oxidação da molécula do IC via plasma frio poderia ser uma opção “limpa” de síntese para obter a isatina. É necessário, no entanto, a utilização de outras técnicas para a caracterização da Isatina, como a técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de Carbono 13 (RMN  $H^1$  e RMN  $C^{13}$ ), entre outras.

Para o corante VF sob a ação do plasma frio, o esquema proposto para a fragmentação obtida por meio dos resultados da análise do LC-MS está representado na Figura 27.

**Figura 27.** Proposta de fragmentação da reação do corante VF sob ação do plasma frio de alta tensão. Fonte: elaborada pela autora.



O corante VF possui o grupo ( $-C=C-$ ) como unidade cromófora e átomo central. Esse grupo está ligado a três anéis aromáticos, proporcionando um ambiente com alta densidade eletrônica favorecendo um ataque por um agente eletrofílico, como o radical hidroxila (Figura 27).

A preferência da posição ao ataque dependerá dos grupos substituintes do anel aromático. Grupos ativadores como ( $-OH$ ) aumentam a densidade eletrônica do anel aromático favorecendo o ataque eletrofílico, enquanto grupos desativadores como ( $-SO_3^-$ ) diminuem a densidade eletrônica do anel aromático, tornando a região menos nucleofílica, desfavorecendo o ataque eletrofílico (PARVULSCU, 2012).

Inicialmente observou-se a razão massa carga  $m/z$  355,07 no modo positivo ( $M^+$ ) referente ao corante VF sem ação do plasma frio. Supondo que o reagente eletrofílico  $OH^\cdot$  seja o principal atuante na fragmentação do corante VF.

Após 15 minutos de ação do plasma frio, notou-se a presença de diversos fragmentos, nos quais algumas estruturas dos possíveis fragmentos estão expostas na Figura 27. Entre os fragmentos encontrados após 15 min de tratamento com o plasma frio, pode-se citar o Fenol  $m/z$  93,03 e  $m/z$  277,01 referentes à primeira quebra da molécula do corante pela ação do plasma frio.

Quando o radical hidroxila reage com estruturas vinílicas e aromáticas, o radical hidroxila adiciona-se às estruturas que contenham ligações  $\pi$ , promovendo, por exemplo, uma reação de hidroxilação do anel benzossulfônico, originando o subproduto cíclico  $m/z$  204,95 apesar do grupo ( $-SO_3^-$ ) ser desativante. Em reação com compostos alifáticos ocorre preferencialmente a abstração de hidrogênio (BO JIANG et al., 2014 NOGUEIRA, 2009) de acordo com a Figura 27.

Para a mistura dos corantes, observou-se algumas fragmentações dos corantes individuais, como  $m/z$  228,01,  $m/z$  149,04 e  $m/z$  200,01 referentes a fragmentação do corante IC. Os fragmentos provenientes da fragmentação do corante VF também foram determinados, como  $m/z$  277,01,  $m/z$  93,03,  $m/z$  204,95 e  $m/z$  293,0.

Outros fragmentos foram encontrados com relativa intensidade, que podem ser atribuídos a possíveis resultados da recombinação das moléculas.

Todos os espectros de massas avaliados antes e após a ação do plasma frio encontram - se nos apêndices A – N.

### 5.9.2 Análise de carbono orgânico total

O teor de carbono orgânico total (COT) refere-se à quantidade de carbono orgânico total presente na solução em qualquer momento da reação de descoloração. Diz respeito ao grau de mineralização atingida com o tratamento empregado ao sistema de estudo (SUBRAHMAYAM et al., 2013; BENETOLI et al., 2012).

A porcentagem de remoção de carbono orgânico total pode ser calculada utilizando a equação 5 descrita abaixo.

$$D_{\%} = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

$D_{\%}$  – porcentagem de remoção de COT atingida;

$C_0$  – teor de COT antes do tratamento por plasma;

$C_t$  – teor de COT em um tempo “ $t$ ” qualquer durante o tratamento por plasma frio.

A Tabela 15 apresenta os resultados das determinações de Carbono Orgânico Total (COT) em porcentagem de remoção de carbono orgânico total ( $D_{\%}$ ) das soluções dos corantes IC, VF e da mistura, no tempo zero e ao término da reação dos corantes com plasma frio.

**Tabela 15.** Análises Carbono Orgânico Total (COT) da reação de descoloração dos corantes VF, IC e MIX sob ação do plasma frio. Condições experimentais:  $C = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{\text{MIX}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $F_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ L min}^{-1}$ ,  $gap = 10 \text{ mm}$ ,  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P = 27,5 \text{ W}$ .

<b>Tempo de ação do plasma frio</b>	<b>COT<sub>VF</sub></b> mg L <sup>-1</sup>	<b>D%</b>	<b>COT<sub>IC</sub></b> mg L <sup>-1</sup>	<b>D%</b>	<b>COT<sub>MIX</sub></b> mg L <sup>-1</sup>	<b>D%</b>
0 min	27,9	-	18,72	-	47,12	-
60 min	25,6	6,38	16,38	12,5	39,40	16,38

De acordo com os dados obtidos na tabela 15 nota-se que houve uma leve redução no teor de COT presente na solução o que corresponde a um aumento da porcentagem de degradação das soluções dos corantes individuais e da mistura de ambos com o aumento do tempo de exposição ao plasma frio.

Com o conjunto de dados obtidos na tabela 15 e os resultados obtidos das análises de LC-MS, apesar da fragmentação das moléculas dos corantes IC e VF em moléculas menores, mas não houve mineralização (produtos  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) no tempo de tratamento estipulado. Para a mistura dos corantes, notou-se que a taxa de remoção do COT foi ainda menor.

É possível obter melhores resultados na remoção do carbono orgânico total de uma solução contendo corantes orgânicos. O uso de catalisadores é muito comum e citado em diversos estudos.

Estudos reportados por BENETOLI et al, 2012, mostram que o uso de pirita no sistema de plasma frio aumenta consideravelmente a remoção de COT para a solução do corante azul de metileno (cerca de 70%) em 30 minutos de reação usando o oxigênio como gás de alimentação.

## 6. CONCLUSÃO

Conforme os experimentos realizados e os resultados obtidos registrados nesse trabalho, conclui-se que:

O plasma frio em meio aquoso promove a eletrólise da água, no entanto os produtos formados não auxiliam o processo de descoloração dos corantes, porém atuam como espécies precursoras para a produção de espécies reativas como o radicais hidroxila.

A análise de espécies ativas como o peróxido de hidrogênio mostrou que, quando o sistema de plasma frio foi mantido desligado, as espécies derivadas do  $\text{H}_2\text{O}_2$  formado pelo plasma frio respondem significativamente a reação de descoloração do corante IC, porém, essas espécies não mostraram capacidade de reagir eficientemente com o corante VF. Na presença da solução artificial de peróxido de hidrogênio, ambas as reações de descoloração não foram favorecidas

Para O ajuste cinético da reação de descoloração foi de pseudo primeira ordem para o corante IC, pseudo segunda ordem para o corante VF. Os valores das constantes de velocidades observadas foram  $1,01 \times 10^{-2} \pm 1,40 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $13,46 \pm 2,20 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivamente.

O processo apresenta melhor eficiência em pH ácido (2) para os diferentes corantes e em todas as soluções analisadas. O pH ácido estabiliza os radicais OH provenientes da degradação do peróxido que é uma das principais espécies formadas pelo plasma em meio aquoso. Outro fator importante é a identidade do gás de trabalho no sistema para gerar o plasma frio. O gás utilizado ( $N_2$ ) proporciona ao ambiente formação de espécies ácidas como o  $HNO_2$  e  $HNO_3$  entre outras que auxiliam a descoloração dos corantes.

O aumento da temperatura favorece as reações de descoloração dos corantes IC, VF, e da mistura. Com relação aos parâmetros de ativação obtidos, observou-se a entalpia de ativação é maior no complexo ativado e que todas as reações foram endotérmicas. Os valores negativos para a entropia de ativação sugerem que o arranjo dos átomos no estado de transição é mais ordenado que nos reagentes.

Quanto ao estudo dos subprodutos formados, pode-se concluir que de acordo com o TOC obtido para cada reação não houve mineralização total dos corantes individuais e da mistura e a porcentagem de remoção de carbono orgânico total removido da solução foi baixa. O resultado pode ser melhorado adicionando catalisadores ao sistema.

A presença de carbono residual após o tratamento por plasma também foi confirmado pelas análises de LC-MS, a qual mostrou a formação de subprodutos importantes como isatina, decorrentes da reação de oxidação do corante IC.

### *Perspectivas futuras*

O plasma frio é uma alternativa promissora e eficiente e para o tratamento de efluentes ainda pouco conhecidas no Brasil. Essa tecnologia pode ser otimizada, melhorando a eficiência do tratamento de efluentes contendo compostos recalcitrantes como os corantes.

Esta otimização pode ser realizada buscando novas geometrias de reatores, testando diferentes gases de trabalho, o uso de catalisadores etc;

No entanto, o melhoramento só é possível mediante ao estudo contínuo para entendimento do ambiente químico e físico que compõe o plasma, que é às vezes mais complexo do que a química convencional.

Estas e outras questões tornam-se motivadoras para a continuidade deste trabalho e de outros projetos de pesquisa realizados no pelo grupo, seja no âmbito de tratamento de efluentes, tratamento superficial, síntese de novos materiais etc.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OTHAMAN, R.; ABDULLAH, N. A.; ABDULLAH, I.; NAZWA, J.; BAHARUM, A. Studies on the Adsorption of Phenol Red Dye Using Silica-filled ENR/PVC Beads. **Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences**. v. 5, p. 845 – 850, 2012.
2. KASSINOS, D. F.; VASQUEZ, M. I.; KÜMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface Waters nawaswater formed during photolysis and advance oxidation process – degradation elucidation of by products and assessment of their biological potency. **Chemosphere**. v. 85, p.693 – 709, 2011.
3. PARVULSCU, V.; MAGUREANU, M.; LUCKE. **Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids**. 1º ed, p. 100 - 281, 2012.
4. RAUF, M, A.; HISAINDEE, S.; MEETANI, A. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 49, p. 31 – 44, (2013).
5. EROL, A, AYSEGUL, U. M. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. **Chemical Engineering Journal**. v. 200 – 202, p. 59 – 67, 2012.
6. JUNG, F. H.; CHEN, Y. Y.; CHEN. W S.; CHIO W.R.; CHEN, C.W.; CHIING-CHANG,C. Degradation of crystal violet by an FeGAC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Journal of Hazardous Materials**. v. 196, p. 420 – 425, 2011.
7. BO JIANG, J. Z.; XIU LU, QIAN LIU, MINGINGBO W.; ZIFENG, Y; SHI, Q.; QINGZHONG, X.; ZHENXING, W; HUIJI, XI; MENG MENG, L. Degradation of organic dye by pulsed discharge non-thermal plasma technology assisted with modified activated carbon fibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 969 – 978, 2013.

8. MEIQIANG, C.; MICONG, J.; WEAVER, L. K., S. Analysis of sonolytic degradation products of azo dye Orange G using liquid chromatography–diode array detection-mass spectrometry . **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 18, p. 1068 – 1076, 2011.
9. SHENG-PENG, S.; CHENG-JIE, L.; JIAN-HUI, S.; SHAO-HUI, S.; MAO-HONG, F.; QI, Z. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**. v. 16, p.1052 –1057, 2009.
10. ALAHIANE, S.; QOURZAL, S. M.; EL OUARDI, M.; BELMOUDEN, A. ASSABBANE.; AIT-ICHOU, Y. Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub> (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>). *J.Mater. Environ. Sci.* v, 4 (2), p, 239-250, 2013.
11. BERTHOIS, Y.; KATZENRLLENBONGENT, A.J.; KATZENRLLENBONGENT, B. S. Phenol red in tissue culture media is a weak estrogen: implications concerning the study of estrogen-responsive cells in culture. **Cell Biology**. v. 83, p. 2496 – 2500, 1985.
12. SUBRAHMAYAM, CH.; P, MANOJ KUMAR REDDY.; B, RAMA RAJU.; J, KARUPPIAH.; E, LINGA REDDY. Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. **Chemical Engineering Journal**. v. 217, p. 41–47, 2013.
13. DHIRAJ, S.; PRITI, B.; DAMANJIT, S. Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. **Separation and Purification Technology**. v. 72, p. 357–365, 2010.
14. BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; POSTIGLIONE, C. S.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Effect of temperature on methylene blue Decolorization in aqueous medium in electrical discharge plasma reactor. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 22, p. 1669 – 1768, 2011.

15. PING, C.; LIUA, P.; ZHANGA, X.; YUB, Q.; MAB, K.; DING, Z. Effects of surface modification by atmospheric oxygen dielectric barrier discharge plasma on PBO fibers and its composites. **Applied Surface Science**. v. 283, p. 38 – 45, 2013
16. ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. 3ª ed. p. 579 – 609. Bookman, Porto Alegre, 2007.
17. BO JIANG, JINGTANG Z.; SHI Q, MINGBO W.; QINHUI Z.; ZIFENG Y, QINGZHONG X. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. **Chemical Engineering Journal**. v. 236, p. 348–368, 2014.
18. NOGUEIRA, R. F. P.; BAUTITZ, R. I.; TROVÓ, A, G.; MELO, S.A.S.Degradação de fármacos residuais por processos oxidativo avançados. **Química nova**. v.32 (1), p.188 – 197, 2009.
19. BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; BALDISSARELLI, V. Z.; GEREMIAS, R.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237-238, p. 55-62, 2012.
20. JAVAD, S.;VAHID, M.; ALI – REZA, S. Investigation of a jet mixing photo-reactor device for rapid dye discoloration and aromatic degradation via UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Chemical Engineering Journal**. v. 183, p. 135– 140, 2012.
21. MOUSSA, D.; DOUBLA, A.; KAMGANG-YOUBI, G.; BRISSET, J-P. Postdischarge long life reactive intermediates involved in the plasma chemical degradation of an azoic dye. *IEEE Transactions on plasma science*. v. 35, 444 – 453, 2007.
22. MCLEAN, S.; BOWMAN, L. A. H.; SANGUINETTI, G.;READ, R. C.;POOLE, R, K. Poole. Peroxynitrite Toxicity in *Escherichia coli* K12 Elicits Expression of Oxidative Stress Responses and Protein Nitration and Nitrosylation. **The journal of biological chemistry**. v. 285, N°. 27. p. 20724–20731, 2010.

23. JOROLAN, J.H.; BUTTITTA, L, A.; CHEAH, C; MIRANDA, K, M.; Comparison of the chemical reactivity of synthetic peroxy nitrite with that of the autoxidation products of nitroxyl or its anion. **Nitric Oxide**. v, 44. p, 39–46, 2015.
24. PFEIFFER, S.; GOURREN, C, F.; SCHIMIDT, K.; WERNER, E, R.; HANSERT, B.; SCOTT, D. BOHLE.; MAYER, B. Metabolic Fate of Peroxynitrite in Aqueous Solution. **The journal of biological chemistry**. v. 272, N°. 6, p. 3465–3470, 1997.
25. RENIERS, F.; MERCHE, D.; VANDECASTEELE, N. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. **Thin Solid Films**. v. 520. p. 4219–4236, 2012.
26. TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT, P.; DESMAISON, J.; LEPRINCE, P. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 61. p, 2 – 30, 2006.
27. FRIDMAM, A. Plasma chemistry. **Cambridge University Press**, New York, 2008.
28. SUSHEEL, K.; THAKUR, K.; CELLI, A.; KECHEL, A. M.; SCHAUER, L. C. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 1, p. 97–112, 2013.
29. MONTHIOUXB, M.; COURANJOUA, M.; GONZALEZ-AGUILARA, J.; FULCHERIA, L. A non-thermal plasma process for the gas phase synthesis of carbon nanoparticles. **CARBON**. v. 47, P. 2310 –2321, 2009.
30. FAROUK, B.; STAACK, D.; GUTSOL, A.; FRIDMAN, A. DC normal glow discharges in atmospheric pressure atomic and molecular gases. **Plasma Sources Sci. Technol**. v. 17, 2008.

31. DEWULF, J.; VAN DURME, J.; LEYS, C.; VAN LANGENHOVE, H. Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 78. p. 324–333, 2008.
32. BOGAERSTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, J. V.M. Gas discharge plasma and their applications, 2001. **Espectrochimica ACTA** part B. v. 57, p. 609 – 658, 2002.
33. PANICH, I.; TIPPAYAWONG, N. Effects of needle cone angle and air flow rate on electrostatic discharge characteristics of a corona-needle ionizer. **Journal electrostatics**. v. 68, p.254 – 260, 2010.
34. ADDOU, A.; MEROUANI, D. R.; FABDELMALEK.; F, TALEB.; M. MARTEL.; A. SEMMOND. Plasma treatment by gliding arc discharge of dyes/dye mixtures in the presence of inorganic salts. **Arabian Journal of Chemistry**. 2011.
35. WENJUAN, B.; XUEHONG, S.; DEQI, L.; JIAO, Z.; XIHUA, C. Actions of nitrogen plasma in the 4-chlorophenol degradation by pulsed high-voltage discharge with bubbling gas. **Chemical Engineering Journal**. v. 219, p. 385–394, 2013.
36. LUCKES, P.; LOCKE, B. R. Plasmachemical oxidation process in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor. **Journal of physics D: Applied Physics**. v, 38. p, 4078 – 4081, 2005.
37. CHANG, R. **Physical – chemistry with applications to biological systems**. 2ª Ed. p, 348 – 390, 1981.
38. ATKINS, P. Fundamentos de físico – química. 3ª ed. p, 188 – 207. **Bookman**, 2001.
39. ATKINS, P. Fundamentos de físico – química. 9ª ed. p, 365 – 386. **Bookman**, 2010.
40. SKOOG, D. A.; NIEMAN, A. T.; HOLLER, F. J. Análise instrumental, 5ª. Ed. p. 277 – 303. **Bookman**, Porto Alegre, 2002.

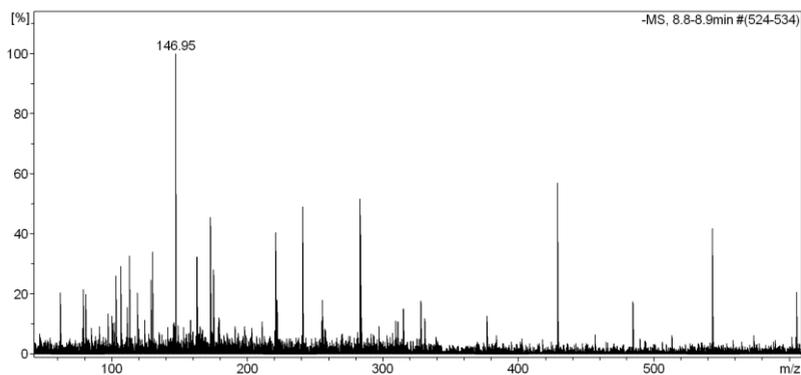
41. HARRIS, D. C. Análise química quantitativa, 7<sup>a</sup> Ed. p.419 – 446. **Freeman and Company**. New York. 2008.
42. BENETOLI, L. O. B. Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante Azul de Metileno em meio aquoso. **Tese de doutorado**. Departamento de Química – UFSC. Santa Catarina, Brasil, 2011.
43. PETROU, A. L.; TERZIDAKI, A. Calcium carbonate and calcium sulfate precipitation, crystallization and dissolution: Evidence for the activated steps and the mechanisms from the enthalpy and entropy of activation values. **Chemical Geology**. v,381,p, 144–153, 2014.
44. ZONG CHENG, Y.; CHEN, L, WANG, H, L. Hydrogen generation by glow discharge plasma electrolysis of methanol solutions. **International journal of hydrogen energy**. v, 34, p,48 – 55, 2009.
45. CHAUBEY, R.; SAHU, S.; JAMES, O. O.; MAITY, S.A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources.**Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v,23, p. 443-462, 2013.
46. MOREAU, M.; ORANGE, N.; FEUILLOLEY, M. G. J. Non – thermal plasma technologies: New tools for bio – decontamination. **Biotechnology advance**. v. 26, p. 610 – 617, 2008.
47. GUANGZHOU, QU.; DONGLI, LIANG.; DONG, QU.; YIMEI, HUANG.; TING, LIU.; HUI, MAO.; PUHUI, JI.; DONGLIN, HUANG. Simultaneous removal of cadmium ions and phenol from water solution by pulsed corona discharge plasma combined with activated carbon. **Chemical Engineering Journal**. v. 228, p. 28–35, 2013.
48. DAVIDOVICH, P.; NOVIKOVA, D.; TRIBULOVICH, V, SMIRNOV, S.; GURZHIY, V.; MELINO, G.; GARABADHIU, A. First X-ray structural characterization of isatin Schiff base derivative, NMR

and theoretical conformational studies. *Journal of Molecular Structure*. v. 1075. p, 450–455, 2014.

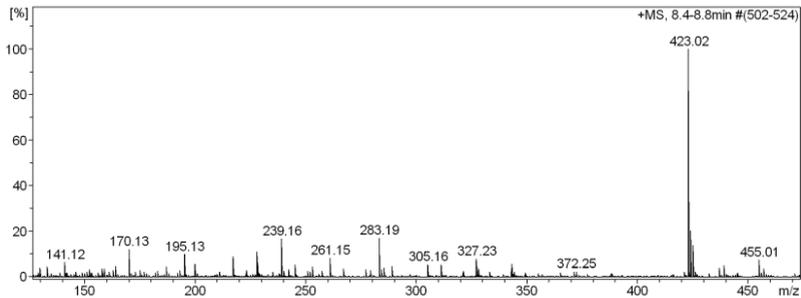
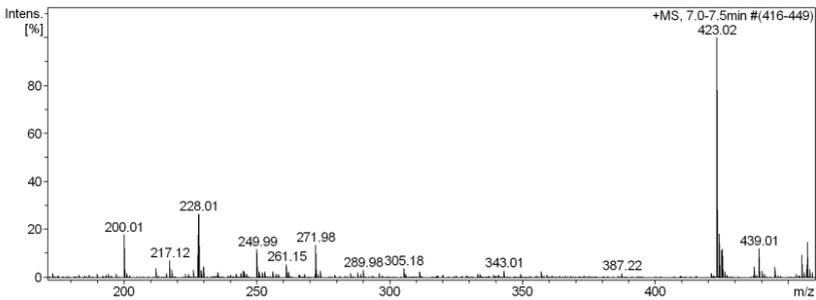
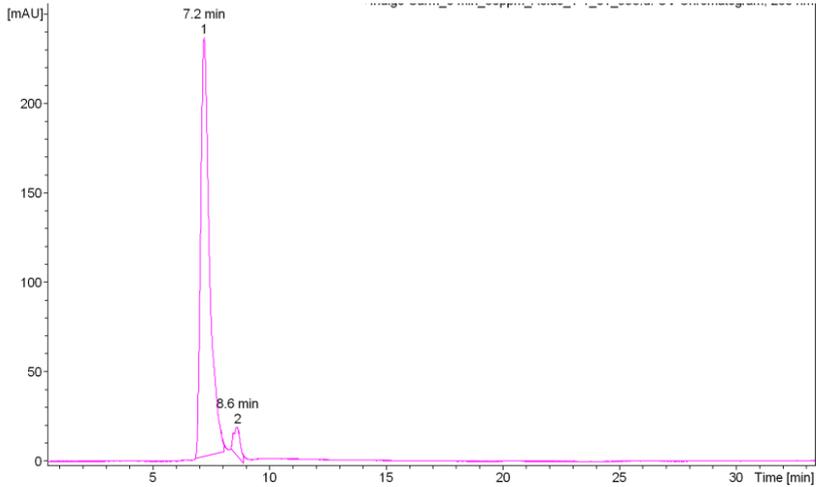
49. LIDE, D.R. *CRC Handbook of chemistry and physics*. 1<sup>a</sup>.ed. p. 149 – D, **CRC Press**, Florida, 1997.

## 7. Apêndice

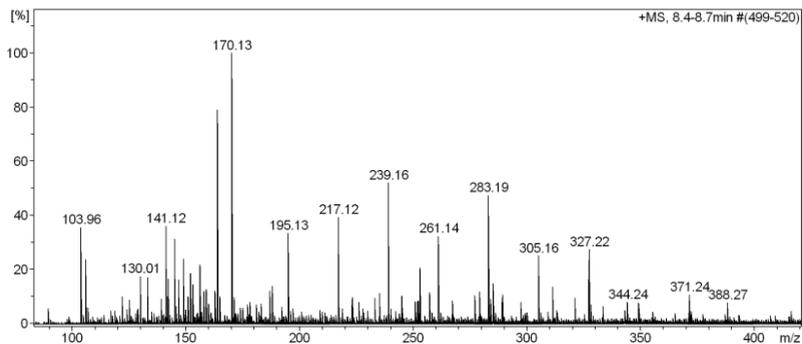
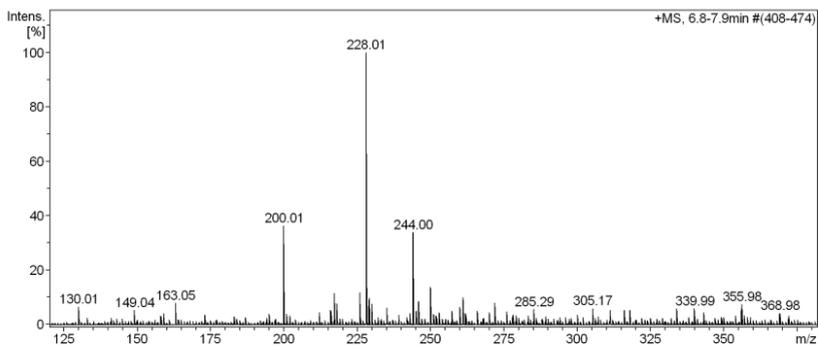
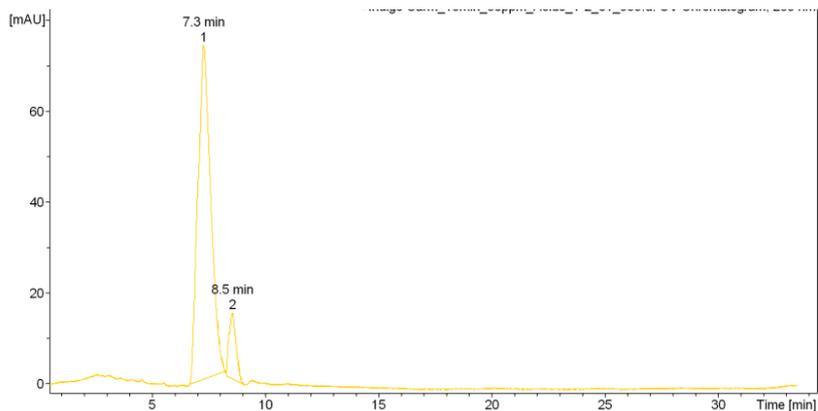
**Apêndice A:** Espectro de massa de água utilizada para preparar as soluções dos corantes.



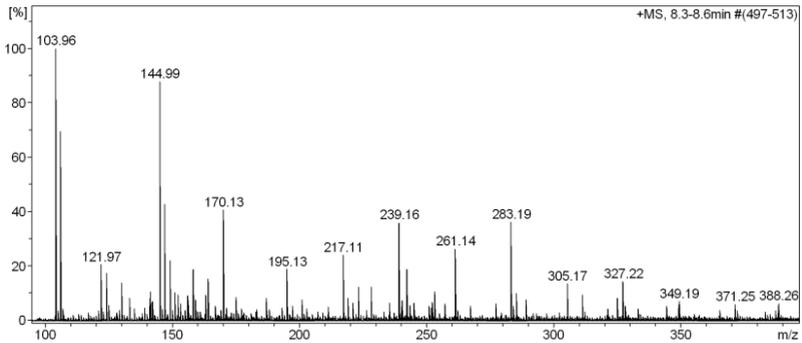
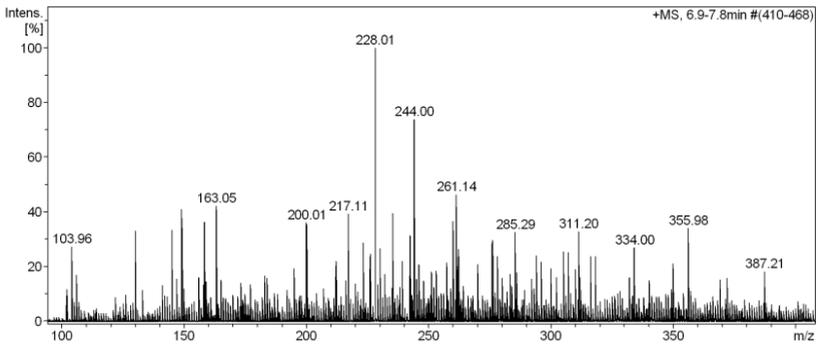
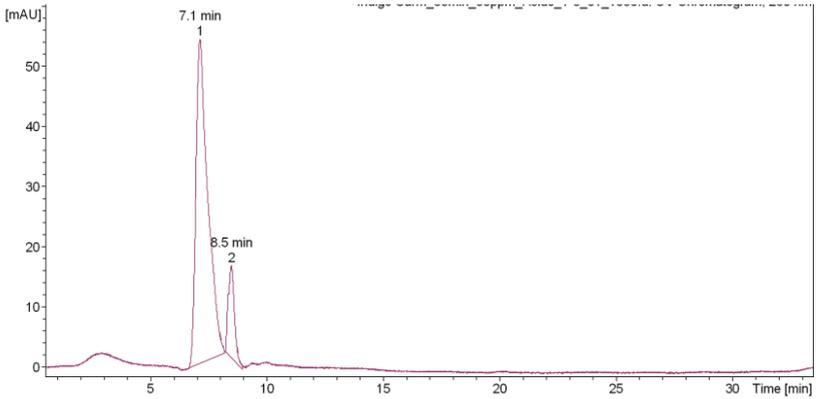
**Apêndice B:** Espectro de massa ( $M^+$ ) e UV da solução do corante IC no tempo de (0 minutos) sem exposição ao plasma frio.



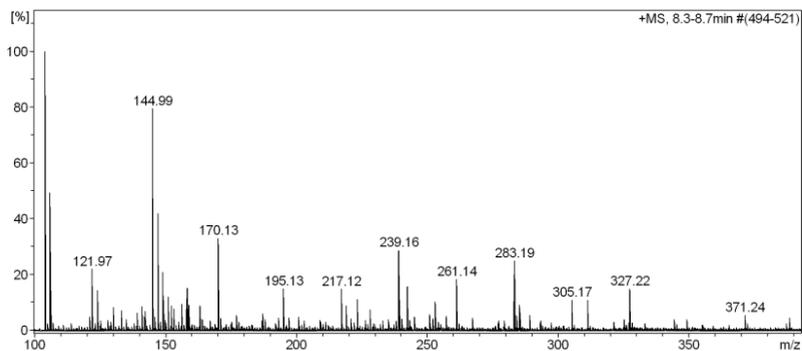
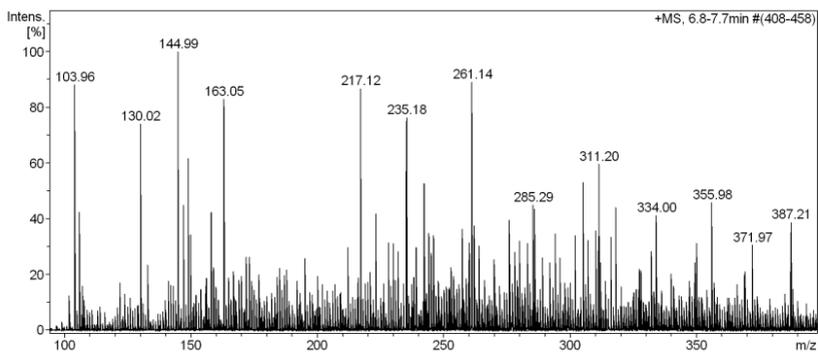
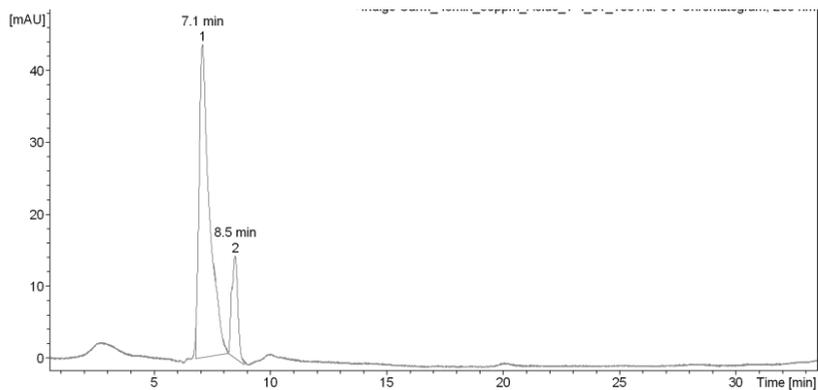
**Apêndice C:** Espectro de massa ( $M^+$ ) e UV da solução do corante IC no tempo de (15 minutos) de exposição ao plasma frio.



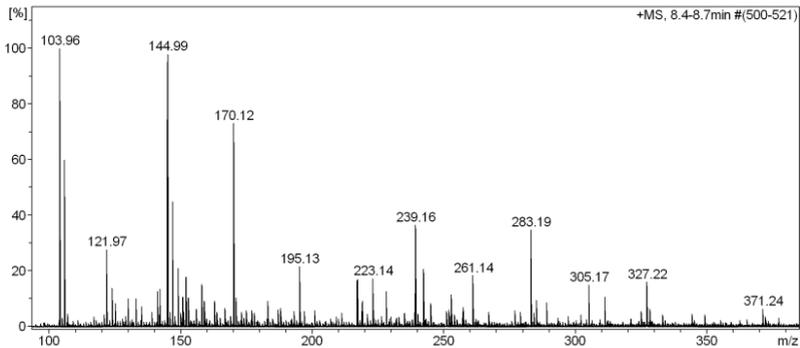
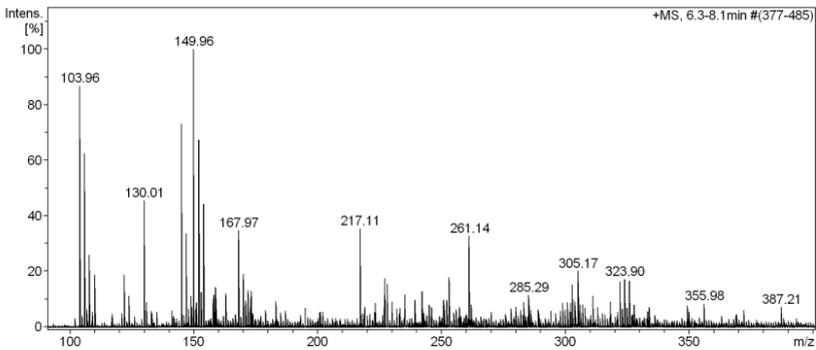
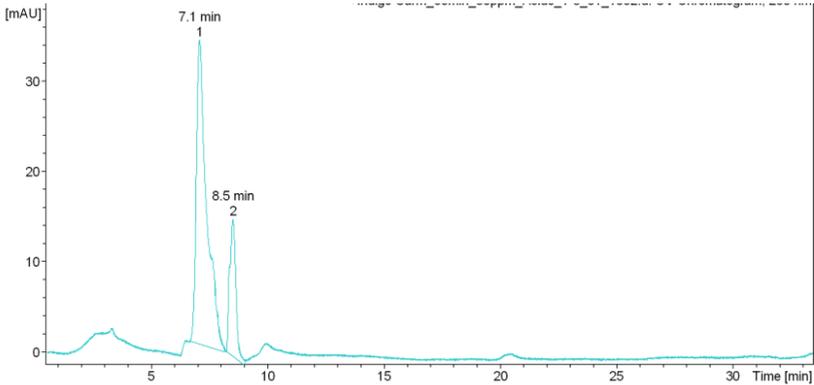
**Apêndice D:** Espectro de massa ( $M^+$ ) e UV da solução do corante IC no tempo de (30 minutos) de exposição ao plasma frio.



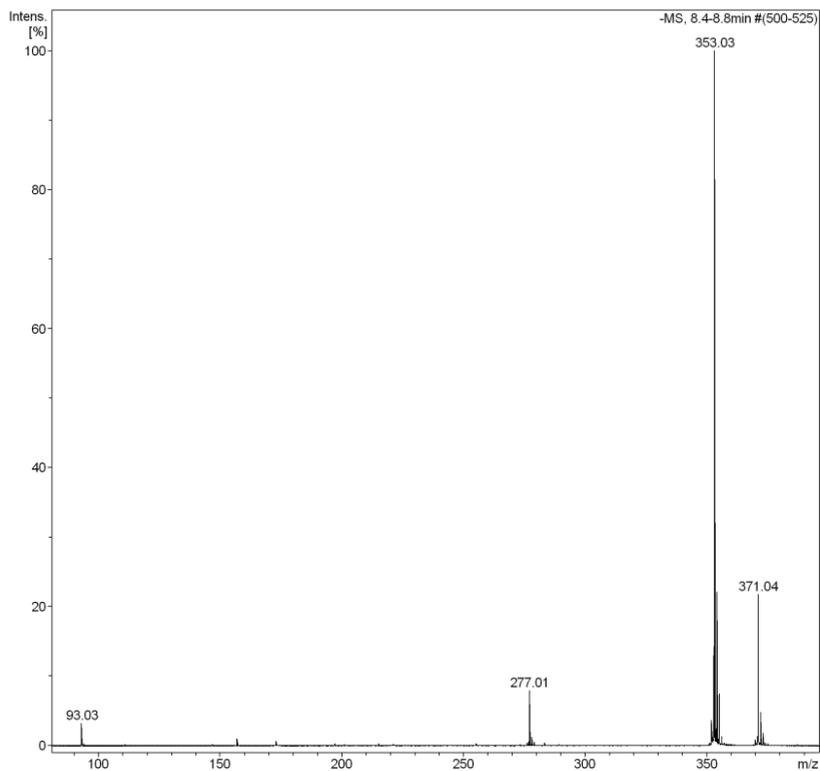
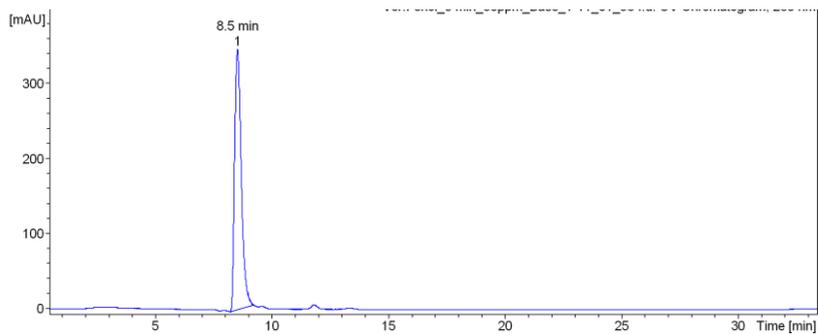
**Apêndice E:** Espectro de massa e UV da solução do corante IC no tempo de (45 minutos) de exposição ao plasma frio.



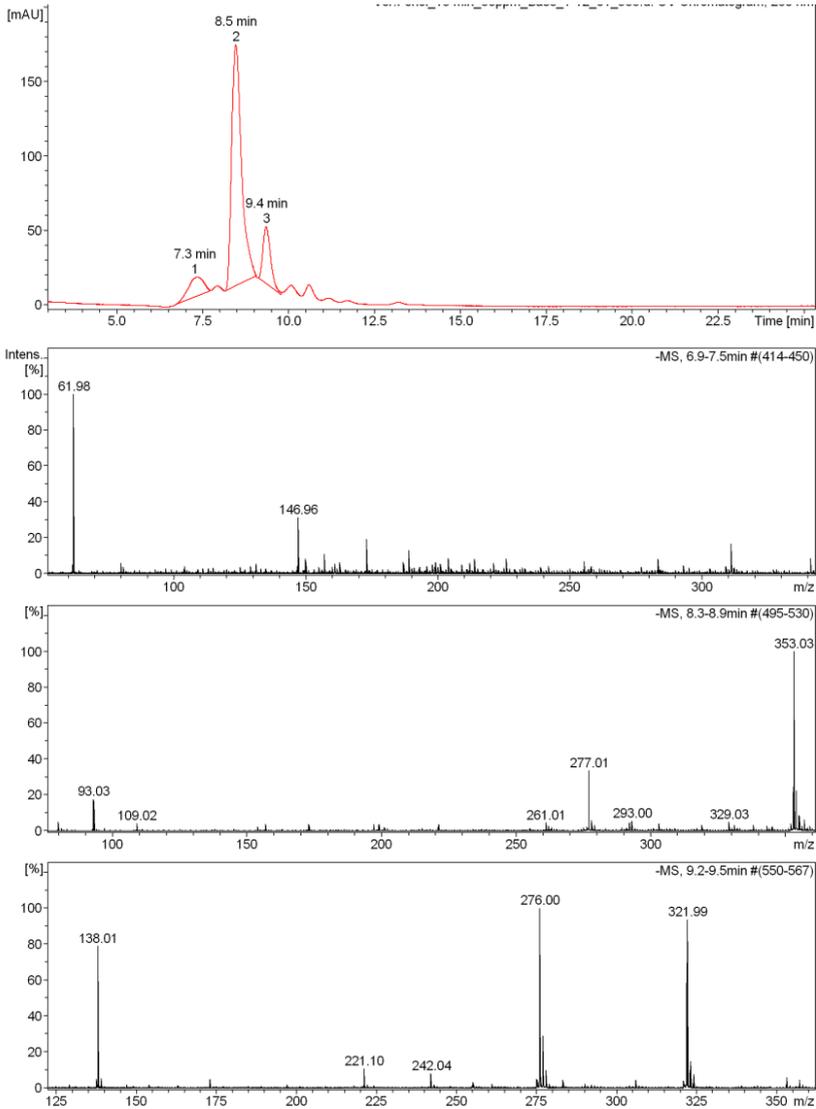
**Apêndice F:** Espectro de massa ( $M^+$ ) e UV da solução do corante IC no tempo de (60 minutos) de exposição ao plasma frio.



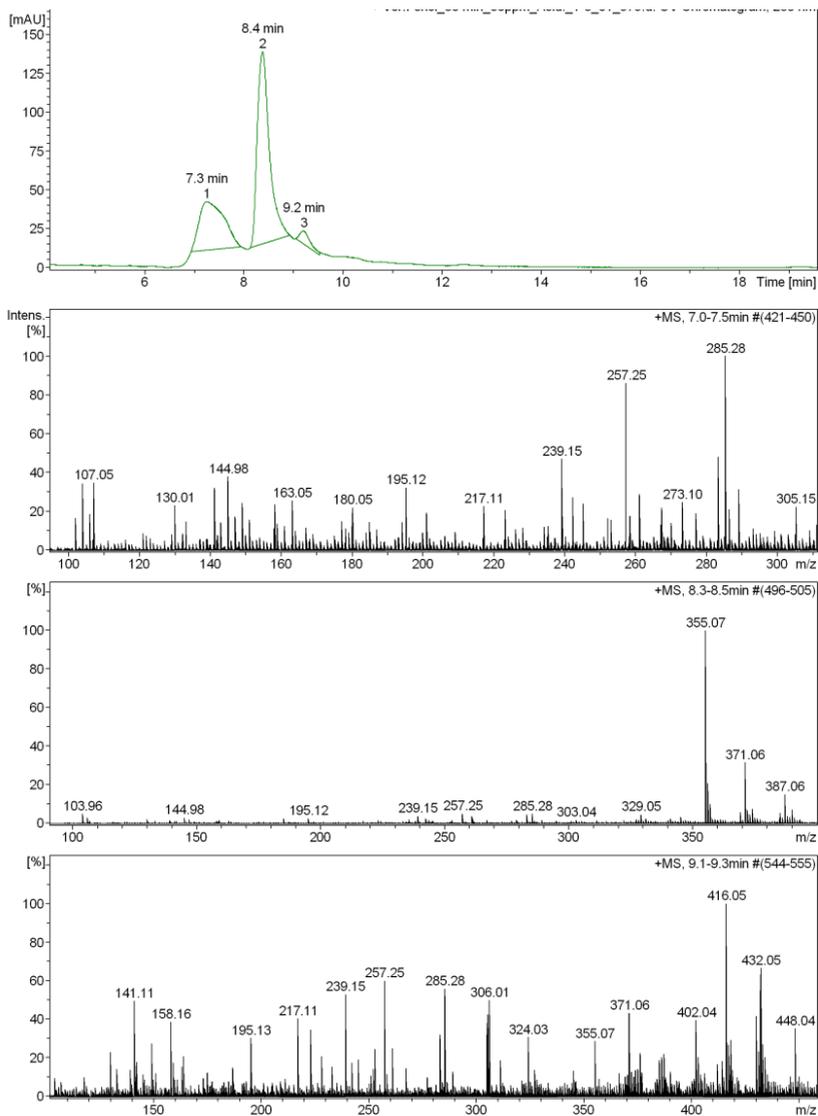
**Apêndice G:** Espectro de massa (M<sup>-</sup>) e UV da solução do corante VF no tempo de (0 minutos) de exposição ao plasma frio.



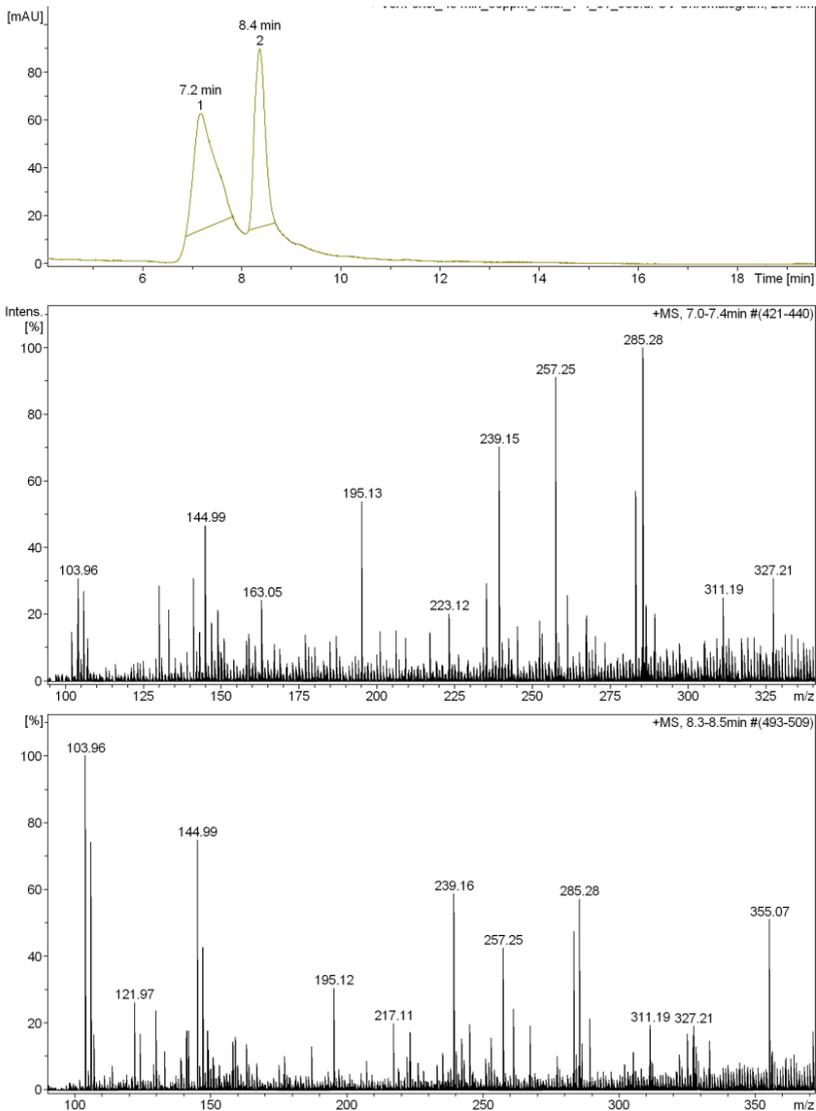
**Apêndice H:** Espectro de massa ( $M^-$ ) e UV da solução do corante VF no tempo de (15 minutos) de exposição ao plasma frio.



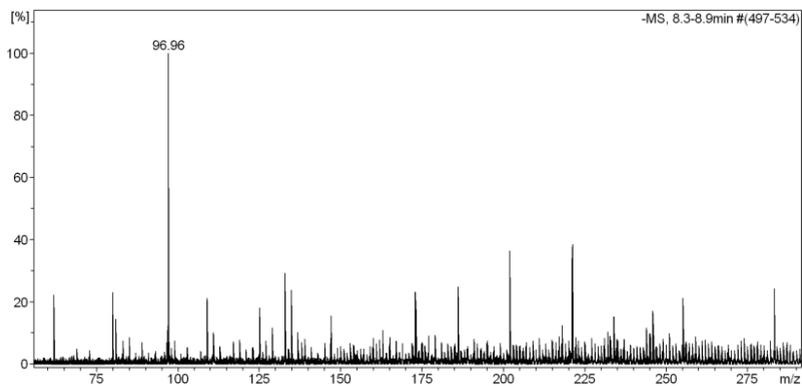
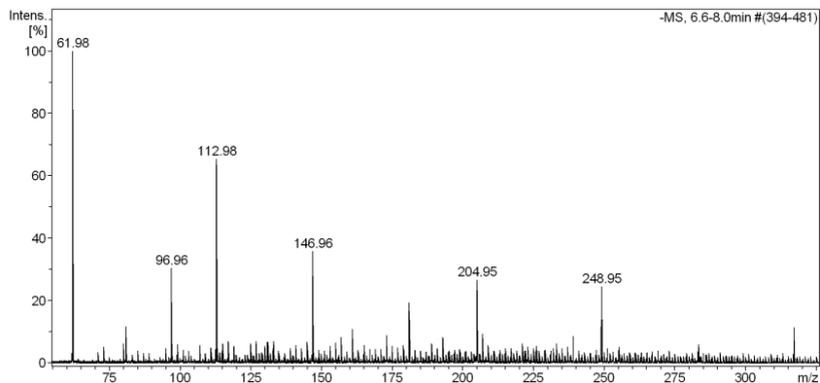
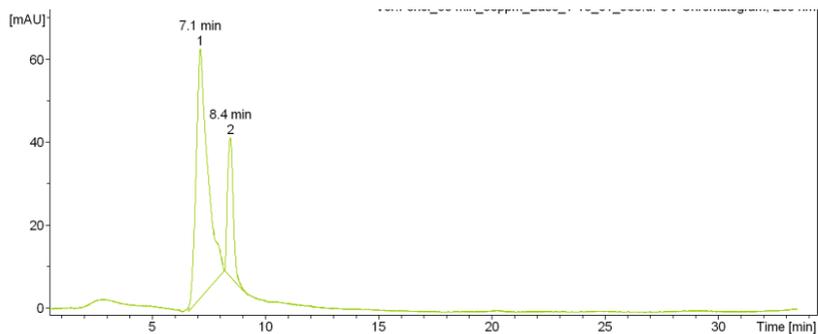
**Apêndice I:** Espectro de massa ( $M^+$ ) e UV da solução do corante VF no tempo de (30 minutos) de exposição ao plasma frio.



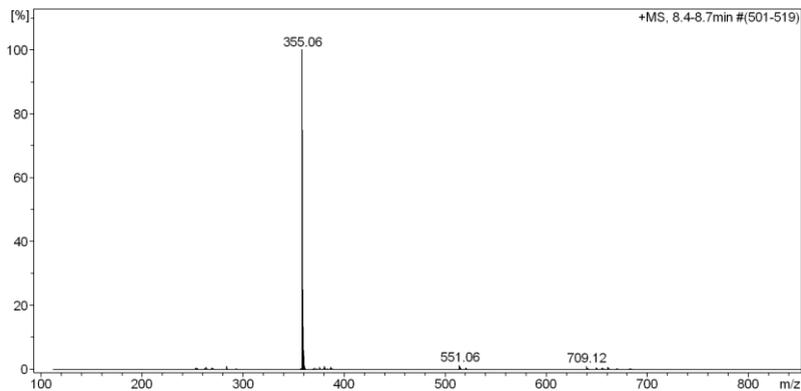
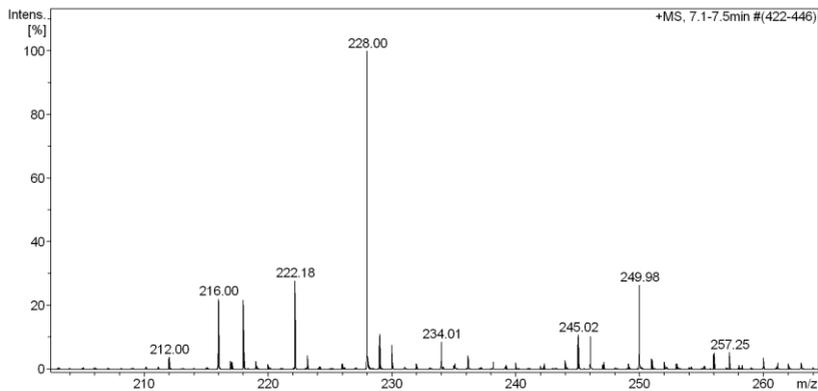
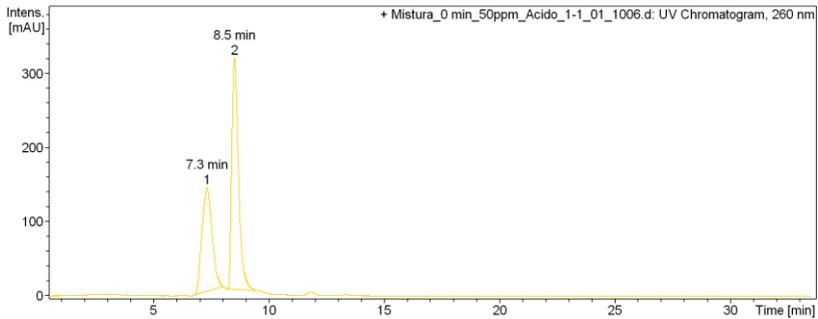
**Anexo J:** Espectro de massa ( $M^+$ ) e UV da solução do corante VF no tempo de (45 minutos) de exposição ao plasma frio.



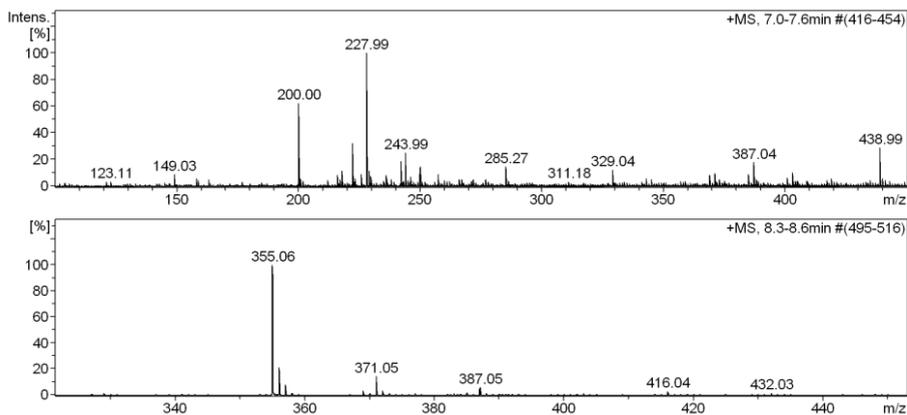
**Apêndice K:** Espectro de massa (M<sup>-</sup>) e UV da solução do corante VF no tempo de (60 minutos) de exposição ao plasma frio.



**Apêndice L:** Espectro de massa ( $M^+$ ) e UV da solução da mistura dos corantes IC e VF no tempo de (0 minuto) sem exposição ao plasma frio.



**Apêndice M:** Espectro de massa ( $M^+$ ) da solução da mistura dos corantes IC e VF no tempo de (15 minutos) de exposição ao plasma frio.



**Apêndice N:** Espectro de massa ( $M^+$ ) da solução da mistura dos corantes IC e VF no tempo de (30 minutos) de exposição ao plasma frio.

