

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**BRUNO MENA CADORIN**

**ESTUDO QUÍMICO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE  
ALARANJADO DE METILA POR PLASMA FRIO DE  
DESCARGA ELÉTRICA DE ALTA TENSÃO**

**Florianópolis  
2016**



Bruno Mena Cadorn

**ESTUDO QUÍMICO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE  
ALARANJADO DE METILA POR PLASMA FRIO DE  
DESCARGA ELÉTRICA DE ALTA TENSÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher.

Coorientador: Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli.

Florianópolis  
2016

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

Mena Cadorn, Bruno

Estudo químico da degradação do corante alaranjado de metila por plasma frio de descarga elétrica de alta tensão / Bruno Mena Cadorn ; orientador, Eito Angelo Debecher ; coorientador, Luis Otávio de Brito Benetoli. - Florianópolis, SC, 2016.  
212 p.

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

Inclui referências

1. Química. 2. Química. 3. Físico Químico. 4. Plasma Frio. 5. Descarga Elétrica. I. Debecher, Eito Angelo. II. de Brito Benetoli, Luis Otávio. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Bruno Mena Cadorin

**ESTUDO QUÍMICO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE  
ALARANJADO DE METILA POR PLASMA FRIO DE  
DESCARGA ELÉTRICA DE ALTA TENSÃO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 25 de fevereiro de 2016.

---

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Nito Angelo Debacher, Dr.  
Orientador  
UFSC

---

Prof. Paulo Cesar de Jesus, Dr.  
Relator  
FURB

---

Prof.<sup>a</sup> Anelise Vieira Cuba, Dr.<sup>a</sup>  
UNISUL

---

Prof. Eduardo P. de Souza, Dr.  
UDESC

---

Prof.<sup>a</sup> Alessandra Smaniotto, Dr.<sup>a</sup>  
UFSC

---

Prof. Faruk J. N. Aguilera, Dr.  
UFSC



Este trabalho é dedicado aos meus pais Eliseo e Ema e aos meus irmãos Leonardo e Adolfo, os quais são o motivo e a força para lutar e viver.



A você Vanessa, companheira de todos os momentos e exemplo de motivação nessa carreira acadêmica.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Nito Debacher a oportunidade de trabalho, sua constante orientação, a amizade, sua sabedoria pessoal e profissional que me transmitiu ao longo desses dez anos de estudo e pesquisa.

À Prof.<sup>a</sup> Cristina Paradisi o disponibilizar seu laboratório para realização de meu doutorado sanduíche na Universidade de Padova – Itália. Sua amizade e seu conhecimento foram importantes, bem como suas orientações.

Ao Prof. Luís Otávio, meu coorientador desde minha iniciação científica, no ano de 2007, agradeço as orientações e conhecimentos passados, e o despertar em mim a paixão pela pesquisa acadêmica.

Ao Prof. Paulo Cesar o aceitar ser relator desta tese. Muito obrigado!

Aos professores membros da banca examinadora: Faruk, Vera, Anelise e Eduardo que se prontificaram em ler este trabalho, discuti-lo e contribuir para sua concretização.

À minha noiva Prof.<sup>a</sup> Vanessa do Nascimento, a quem tenho como exemplo dentro da carreira acadêmica. Agradeço-lhe também o companheirismo, a aprovação e incentivo constante.

À Prof.<sup>a</sup> Éster Marotta e à Dr.<sup>a</sup> Elisa Ceriani da Universidade de Padova a amizade e todo apoio durante a realização doutorado sanduíche, o treinamento dos equipamentos e discussões de resultados. À Elisa, em especial, o ter estado dia a dia ao meu lado com paciência e disponibilidade ao me auxiliar na aprendizagem do idioma italiano.

Aos colegas do laboratório 214 e demais colegas do departamento de química. Aos colegas da Universidade de Padova, em especial à Ágata Giardina, Andrea Mattarei, Matteo Romi e aos técnicos Roberto Inilli, Stefano, Mauro, Gianni e Vincenzo. Agradeço a todos, a amizade, a troca de ideias e conhecimento, Obrigado!

Aos professores que ajudaram no desenvolvimento do trabalho, seja em discussões informais em congressos ou questionamentos em apresentações e aos funcionários da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Sou muito grato a vocês!

Agradeço ao professor Madureira e às suas alunas Vânia e Maiara a realização das análises de cromatografia iônica.

Assim como ao Prof. Jayr Amorim e ao seu aluno Marco Aridenti do departamento de física do ITA o apoio na interpretação dos dados de espectroscopia de emissão ótica.

Ao INCT-Catálise que permeou a pesquisa de qualidade, disponibilizando equipamentos e reagentes, fundamentais para este trabalho.

Aos órgãos de fomento, CNPq e CAPES. Agradecimento especial ao programa Ciências sem Fronteiras, o qual permitiu o doutorado sanduíche na Universidade de Padova, que contribuiu muito para minha formação pessoal, profissional e para a realização desta tese de doutorado.

À FAPESC, o auxílio financeiro para participação e apresentação de trabalho no congresso internacional CESPC-6. À UFSC, todo amparo acadêmico e de infraestrutura.

A Deus, a fé, a perseverança, a inteligência, e a coragem de buscar sempre o conhecimento...

“A tarefa não é ver o que ninguém viu ainda, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”

(Arthur Schopenhauer)



## RESUMO

O presente trabalho trata da utilização de um reator de plasma frio de descarga elétrica de alta tensão estabilizada por fluxo de gás sobre a degradação do corante azo Alaranjado de metila (AM) em solução aquosa. Enfoque é dado nas espécies químicas ativas formadas e nos subprodutos de degradação em função dos diferentes gases plasmogênicos. O estudo da influência dos parâmetros experimentais do sistema de plasma mostrou que a taxa de descoloração do AM é maior em função do aumento da temperatura da solução e da potência elétrica aplicada, enquanto é menor em função do aumento da concentração do AM. Demais parâmetros de funcionamento apresentaram valores ótimos de 10 mm para o *gap* de descarga,  $1,0 \text{ L min}^{-1}$  para o fluxo de gás, 500 rpm para a agitação da solução e valor de pH igual a 2. Nessas condições, todos os experimentos de descoloração do AM ocorreram segundo um perfil cinético de ordem zero para os três gases plasmogênicos.  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi produzido em fase aquosa com três diferentes perfis de produção utilizando  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e Ar na formação do plasma.  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  foram identificados apenas quando se utilizou plasma de  $\text{N}_2$ . Na aplicação do plasma de  $\text{N}_2$ , estima-se que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  participem de um equilíbrio em que  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NO}_2^-$  são consumidos na reação de formação do ácido peroxinitroso, o qual, se não consumido, sofre isomerização para ácido nítrico. Experimentos de espectroscopia de emissão óptica revelaram espécies radicalares ( $\bullet\text{H}$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}$ ), excitadas ( $\text{Ar}^*$ ,  $\text{N}_2^*$ ) e outras mais no espectro de emissão do plasma de Ar. A influência do gás plasmogênico mostrou que a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  e  $\bullet\text{H}$  é maior segundo a ordem:  $\text{Ar} > \text{O}_2 > \text{N}_2$ . A região de maior produção para ambos os radicais se identificou na interface líquido/plasma. A água ativada por plasma foi constatada para os três gases plasmogênicos, sendo que a total descoloração do AM ocorreu apenas na ativação por plasma de  $\text{N}_2$ . Experimentos de cromatografia líquida de alta eficiência revelaram a formação de distintos subprodutos em fase líquida para a degradação do AM em função dos diferentes gases plasmogênicos e em função dos diversos sistemas tamponantes utilizados. Já na fase gasosa foram identificados os subprodutos  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_5$  durante a aplicação de plasma de  $\text{N}_2$ ;  $\text{CO}_2$  e  $\text{NO}_2$  para plasma de  $\text{O}_2$ ; e  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_5$  para plasma de Ar. A quantificação do  $\text{CO}_2$  produzido evidenciou que a mineralização do AM seguiu a ordem  $\text{Ar} > \text{O}_2 > \text{N}_2$ , enquanto que a descoloração seguiu a ordem  $\text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{Ar}$ , mostrando que descoloração e mineralização são diferentes processos.

**Palavras-chave:** Plasma frio, descarga elétrica de alta tensão, alaranjado de metila, degradação, subprodutos.



## ABSTRACT

The present work deals about the use of a high voltage discharge non-thermal plasma reactor stabilized by gas flow on the degradation of the azo dye Methyl Orange (MO) in aqueous solution. Focus is given on the active species formation and degradation byproducts according to different plasma feed gases. Study on the influence of experimental parameters of plasma system shown that the rate of MO decay is higher as the increase of solution temperature and electric power applied, while is lower as the MO concentration is higher. Other experimental parameters presented optimal values such as 10 mm for the discharge gap,  $1.0 \text{ L min}^{-1}$  for gas flow, 500 rpm for solution mixing and pH value of 2. Under these experimental parameters, all MO color decay experiments followed a kinetic profile of zero order for the three feed gases used.  $\text{H}_2\text{O}_2$  was identified in the aqueous phase with three different profiles production using  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  and Ar as feed gases, while  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  were identified only when  $\text{N}_2$  gas was used. Concerning  $\text{N}_2$  plasma application, it is estimated that  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  participate in a chemical equilibrium in which  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{NO}_2^-$  are consumed in the peroxyxynitrous acid formation, which if not consumed, undergoes isomerization to nitric acid. Optical emission spectroscopy experiments revealed radicals ( $\bullet \text{H}$ ,  $\bullet \text{OH}$ ,  $\bullet \text{O}$ ), excited atoms and molecules ( $\text{Ar}^*$ ,  $\text{N}_2^*$ ) and other active species in the Ar plasma emission spectrum. Different feed gases showed that the production of  $\bullet \text{OH}$  and  $\bullet \text{H}$  radicals production is higher in the order:  $\text{Air} > \text{O}_2 > \text{N}_2$ . The region of highest production for both radicals were identified in the interface liquid/plasma. The Plasma Activated Water was observed for the three feed gases, and the total MO decay occurred only in the  $\text{N}_2$  plasma activation. Chromatography analysis of the MO degradation in aqueous phase show various and different byproducts according different feed gases and buffer systems used. In the gas phase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , and  $\text{N}_2\text{O}_5$  were identified during the  $\text{N}_2$  plasma application;  $\text{CO}_2$  and  $\text{NO}_2$  for  $\text{O}_2$  plasma application ; and  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , and  $\text{N}_2\text{O}_5$  for Ar plasma application. Measurements of  $\text{CO}_2$  in the gas phase showed that the mineralization of MO followed the order  $\text{Ar} > \text{O}_2 > \text{N}_2$ , while the color decay followed the order  $\text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{Ar}$ , showing that the color attenuation and mineralization are different processes.

**Keywords:** non-thermal plasma, high voltage electrical discharge, methyl orange, degradation, byproducts.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Plasmas presentes na natureza: aurora boreal (a) e raios (b). .....	36
Figura 2: Classificação de plasmas de acordo com a temperatura e densidade eletrônica. ....	37
Figura 3: Reatores de descargas elétricas de alta tensão do tipo (a) descarga deslizante, (b) descarga de barreira dielétrica e (c) descarga faísca. ....	40
Figura 4: Foto da descarga elétrica de alta tensão estabilizada por fluxo de gás. ....	41
Figura 5: Ilustração de uma Avalanche de Townsend. ....	42
Figura 6: Diagrama esquemático da alimentação CC de um tubo de descarga elétrica com eletrodos paralelos (esquerda) e a curva de tensão (V) versus corrente (I) característica da descarga elétrica (direita). ....	45
Figura 7: Geometrias básicas de reatores de plasma frio: (a) ponta plano, (b) descarga híbrida, (c) descarga diafragma, (d) descarga eletro-hidráulica, (e) descarga de barreira dielétrica e (f) descarga deslizante. ....	47
Figura 8: Reator de descarga deslizante (a) e reator de descarga de barreira dielétrica (b). ....	50
Figura 9: Reações químicas entre $\text{HNO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ com vários intermediários. As linhas cheias indicam a decomposição espontânea do $\text{HNO}_2$ em várias etapas, enquanto as linhas tracejadas são caminhos reacionais oriundos da reação entre $\text{HNO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ . ....	55
Figura 10: Produtos formados pela reação de uma molécula de benzeno com ácido peroxinitroso. ....	57
Figura 11: Estrutura química do corante azo alaranjado de metila. ....	61
Figura 12: Espectro UV-Vis do corante alaranjado de metila em solução aquosa de pH 2 e pH 7. ....	62
Figura 13: Foto do reator de plasma frio utilizado no presente trabalho. ....	70
Figura 14: Diagrama esquemático do sistema de plasma frio utilizado: (1) eletrodo ativo; (2) eletrodo terra; (3) barra magnética; (4) saída de gás; (5) amostrador; (6) reator de plasma frio; (7) variador de tensão primária; (8) fonte de alta tensão; (9) cilindro de gás; (10 e 11) camisa de vidro para circulação de água. ....	71
Figura 15: Perfil de eluição para os dois eluentes utilizados nas corridas cromatográficas: (A) $\text{H}_2\text{O} + \text{HCOOH}$ 0,1% e (B) $\text{CH}_3\text{CN} + \text{HCOOH}$ 0,1%. ....	72
Figura 16: Foto da descarga elétrica evidenciando as posições da sonda para análises de EEO: ponto médio entre a ponta do eletrodo ativo e a superfície líquida (1); na interface onde a descarga elétrica toca a superfície líquida (2); e entre o vórtice criado pela descarga elétrica na fase líquida e o eletrodo terra. ....	80
Figura 17: Tensões de ruptura dos gases $\text{O}_2$ , $\text{N}_2$ e Ar no reator de plasma frio sob as mesmas condições experimentais. ....	85
Figura 18: Perfis de corrente e tensão para a formação do plasma frio utilizando $\text{O}_2$ , $\text{N}_2$ e Ar como gases de trabalho. ....	87
Figura 19: Forma de onda para o plasma frio de $\text{N}_2$ antes da tensão de ruptura. ....	88
Figura 20: Forma de onda para o plasma frio de $\text{N}_2$ após a tensão de ruptura ser atingida. O mesmo perfil ocorre para os gases $\text{O}_2$ e Ar. ....	89

Figura 21: Descarga elétrica formada com o gás de N <sub>2</sub> após a tensão de ruptura.	90
Figura 22: Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo de tratamento (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas (b) para diferentes potências elétricas aplicadas. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; Agit. = 500 rpm e Gás = N <sub>2</sub> .	91
Figura 23: Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas (k <sub>obs</sub> ) (b) para diferentes valores de gap de descarga. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; P = 37,3W; Agit. = 500 rpm e Gás = N <sub>2</sub> .	92
Figura 24: Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas (k <sub>obs</sub> ) (b) para diferentes valores de fluxo de gás. Condições experimentais foram: T = 23°C; Gap = 10 mm; P = 37,3W; Agit. = 500 rpm e Gás = N <sub>2</sub> .	94
Figura 25: Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas (k <sub>obs</sub> ) (b) para diferentes gases de trabalho (N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar). Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit. = 500 rpm.	95
Figura 26: Espectros UV-Vis obtidos ao longo da aplicação do plasma frio de N <sub>2</sub> (a), O <sub>2</sub> (b) e Ar (c) sobre a solução de AM. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit. = 500 rpm.	97
Figura 27: Porcentagem de descoloração da cor do AM em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas (k <sub>obs</sub> ) (b) para diferentes valores de agitação. Condições experimentais foram: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Gás = N <sub>2</sub> .	99
Figura 28: Perfil da porcentagem de descoloração do AM em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas (k <sub>obs</sub> ) (b) para diferentes temperaturas da solução. Condições experimentais foram: F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W; Agit. = 500 rpm e Gás = N <sub>2</sub> .	100
Figura 29: Plote de Arrhenius para a descoloração do AM nos quatro valores de temperatura estudados.	101
Figura 30: Porcentagem de descoloração do AM por plasma frio de N <sub>2</sub> em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas (k <sub>obs</sub> ) (b) para diferentes valores de concentração de AM. Condições experimentais foram: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W; Agit. = 500 rpm e Gás = N <sub>2</sub> .	102
Figura 31: Porcentagem de descoloração do AM por plasma frio de N <sub>2</sub> em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas (k <sub>obs</sub> ) (b) para diferentes valores de pH da solução. Condições experimentais foram: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; V <sub>ent</sub> = 150 V e Agit. = 500 rpm.	103
Figura 32: Porcentagem de descoloração do AM por plasma frio de Ar em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas (k <sub>obs</sub> ) (b) para diferentes valores de pH da solução. Condições experimentais foram: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; V <sub>ent</sub> = 150 V e Agit. = 500 rpm.	103

Figura 33: Porcentagem de descoloração do AM por plasma frio de O <sub>2</sub> em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas (k <sub>obs</sub> ) (b) para diferentes valores de pH da solução. Condições experimentais foram: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; V <sub>ent</sub> = 150 V e Agit. = 500 rpm. ....	104
Figura 34: Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas (k <sub>obs</sub> ) (b) para diferentes valores de condutividade da solução. Condições experimentais foram: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W; Agit. = 500 rpm; Gás = N <sub>2</sub> . ....	106
Figura 35: TPDT do AM em função dos diferentes tempos de ativação da água pelo plasma frio de N <sub>2</sub> . Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 55,5W e Agit. = 500 rpm. ....	107
Figura 36: Porcentagem de descoloração máxima do AM em função dos diferentes tempos de ativação da água pelo plasma frio de O <sub>2</sub> . Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 55,5W e Agit. = 500 rpm. ....	108
Figura 37: Porcentagem de descoloração máxima do AM em função dos diferentes tempos de ativação da água pelo plasma frio de Ar. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 55,5W e Agit. = 500 rpm. ....	109
Figura 38: Perfis de abaixamento do pH da água deionizada (sem corante) exposta ao plasma frio em função do tempo usando N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit. = 500 rpm. ....	113
Figura 39: Perfil do pH da solução de AM em água deionizada exposta ao plasma frio em função do tempo para os gases de trabalho N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit. = 500 rpm. ....	114
Figura 40: Perfil da condutividade da água deionizada (sem corante e sem tampão) exposta ao plasma frio em função do tempo para os gases de trabalho N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit. = 500 rpm. ....	115
Figura 41: Perfil da condutividade da solução de AM em água deionizada exposta ao plasma frio em função do tempo para os gases de trabalho N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit. = 500 rpm. ....	116
Figura 42: Produção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ao longo do tempo de exposição da água deionizada ao plasma frio de N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 55,5W e Agit. = 500 rpm. ....	117
Figura 43: Perfis de produção de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ao longo do tempo de exposição da água deionizada ao plasma frio de N <sub>2</sub> . Em (a) apresenta-se a produção nos primeiros 10 min e em (b) durante todo o experimento. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 55,5 W e Agit. = 500 rpm. ....	119
Figura 44: Foto do eletrodo terra mostrando a liberação de bolhas durante a exposição da água deionizada ao plasma frio. No momento da foto a agitação da solução foi parada para favorecer a visualização das bolhas. ....	120
Figura 45: Espectro de emissão ótica do plasma frio de argônio. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit.: 500 rpm. ....	121

Figura 46: Espectros de emissão ótica quando o plasma frio foi formado em N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar evidenciando a linha de emissão do •OH em 305nm. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit.: 500 rpm.....	122
Figura 47: Espectros de emissão ótica quando o plasma frio foi formado em Ar evidenciando a linha de emissão do •OH em 305nm nas três posições da sonda do analisador: (meio), (vórtice) e (embaixo do vórtice). Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit.: 500 rpm. ....	123
Figura 48: Espectros de emissão ótica quando o plasma frio foi formado em N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar evidenciando a linha de emissão do H <sub>β</sub> em 486,1 nm. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit.: 500 rpm.....	124
Figura 49: Espectros de emissão ótica para o plasma frio de O <sub>2</sub> evidenciando a linha de emissão do •O em 844,6nm nas três posições da sonda do analisador: meio, vórtice e embaixo do vórtice. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit.: 500 rpm.....	125
Figura 50: Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo para a reação com o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em diferentes concentrações (sem plasma). T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2.....	127
Figura 51: Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo para a reação com o HNO <sub>2</sub> em diferentes concentrações (sem plasma). T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2.....	128
Figura 52: Porcentagem de descoloração da cor do AM em função do tempo para a reação com o HNO <sub>3</sub> em diferentes concentrações (sem plasma). T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2. ....	129
Figura 53: Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo para a reação entre o AM com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e HNO <sub>2</sub> (sem plasma). T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2. ....	130
Figura 54: Porcentagem de descoloração da cor em função do tempo para a reação entre o AM com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e HNO <sub>3</sub> (sem plasma). T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2. ....	131
Figura 55: Porcentagem de descoloração em função do tempo para a reação entre o AM com HNO <sub>2</sub> e HNO <sub>3</sub> (sem plasma). T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2.....	131
Figura 56: Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo para a reação entre o AM com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HNO <sub>2</sub> e HNO <sub>3</sub> (sem plasma). T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2. ....	132
Figura 57: Cromatogramas UV-Vis (416 nm) para a reação entre AM e HNO <sub>2</sub> em pH 2 referente aos tempos de reação 0 (sem adição de HNO <sub>2</sub> ), 5, 15, 30 e 60 min. T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2.....	135
Figura 58: Estruturas moleculares dos subprodutos da reação entre AM e HNO <sub>2</sub> em pH 2.....	136
Figura 59: Espectros MS/MS no modo negativo para o pico “e” (a) (m/z 349) e no modo positivo para o pico “h” (b) (m/z 167). ....	137
Figura 60: Acompanhamento da área dos subprodutos oriundos da reação entre AM e HNO <sub>2</sub> . T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2.....	139

Figura 61: Cromatogramas UV-Vis (416 nm) para a reação entre AM e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>2</sub> para os tempos de reação 0 (sem adição dos oxidantes), 1, 15, 30 e 60 min. T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2. ....	140
Figura 62: Acompanhamento das intensidades dos picos cromatográficos para a reação entre AM e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> em pH 2. T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2. ....	141
Figura 63: Cromatograma UV-Vis (416 nm) da reação do AM com a AAP em pH 2. Tempo de ativação da água: 10 min. Tempo de reação: 2 min. Condições experimentais durante ativação da água: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 55,5 W e Agit.: 500 rpm. ....	142
Figura 64: Espectro MS/MS no modo negativo para o pico “c” (m/z 335). ....	143
Figura 65: Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (pH 2 – HCl/KCl) pelo plasma frio de N <sub>2</sub> . T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm. ....	144
Figura 66: Cromatograma 3D evidenciando a absorção máxima em 416nm para os cinco subprodutos formados (“e”, “g”, “h”, “i” e “k”). O gráfico teve a escala de intensidade (coluna Y) ampliada para salientar todas as bandas de absorção. ....	145
Figura 67: Acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de N <sub>2</sub> evidenciando o tempo total de tratamento (a) e o começo da reação (b). ....	146
Figura 68: Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (pH 2 – HCl/KCl) pelo plasma frio de O <sub>2</sub> . T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm. ....	147
Figura 69: Acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de O <sub>2</sub> evidenciando o tempo total de tratamento (a) e o começo da reação (b). ....	148
Figura 70: Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (pH 2 – HCl/KCl) pelo plasma frio de Ar. T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm. ....	149
Figura 71: Acompanhamento das intensidades dos picos do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de Ar evidenciando o tempo total de tratamento (a) e apenas o princípio (b). ....	150
Figura 72: Conjunto de cromatogramas das degradações do AM (pH 2 – HCl/KCl) sob plasma frio de N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar. ....	151
Figura 73: Estrutura molecular do subproduto identificado durante os tratamentos por plasma frio de N <sub>2</sub> . ....	152
Figura 74: Estrutura molecular do subproduto identificado durante os tratamentos por plasma frio de O <sub>2</sub> e Ar. ....	152
Figura 75: Espectro MS/MS no modo negativo para o pico “f” (m/z 338,5). ....	153
Figura 76: Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (pH 2 – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) por plasma frio de N <sub>2</sub> . T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm. ....	154
Figura 77: Acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de N <sub>2</sub> evidenciando o tempo total de tratamento (a) e o começo da reação (b). ....	156

Figura 78: Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (pH 2 – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) por plasma frio de O <sub>2</sub> . T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.....	157
Figura 79: Acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de O <sub>2</sub> evidenciando o tempo total de tratamento (a) e o começo da reação (b). .....	158
Figura 80: Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (pH 2 – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) por plasma frio de Ar. T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.....	159
Figura 81: Acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de Ar evidenciando o tempo total de tratamento (a) e o começo da reação (b). .....	161
Figura 82: Conjunto de cromatogramas das degradações do AM (pH 2 – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) por plasma frio de N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar.....	162
Figura 83: Comparativo entre os cromatogramas oriundos das aplicações de plasma frio de N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar sobre a solução de AM em tampão HCl/KCl e em tampão H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> . .....	163
Figura 84: Estruturas moleculares dos subprodutos formados durante o tratamento do AM em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> por plasma de O <sub>2</sub> .....	163
Figura 85: Estruturas moleculares dos subprodutos formados durante o tratamento do AM em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> por plasma de Ar.....	164
Figura 86: Espectro MS/MS no modo negativo para os picos “a” (m/z 290) e “d” (m/z 320) em (a) e (b), respectivamente. ....	165
Figura 87: Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM em pH 7 (NaOH/KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) pelo plasma frio de N <sub>2</sub> . T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.....	167
Figura 88: Acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de N <sub>2</sub> evidenciando o tempo total de tratamento (a) e apenas o começo da reação (b). .....	168
Figura 89: Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM em pH 7 (NaOH/KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) pelo plasma frio de O <sub>2</sub> . T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.....	169
Figura 90: Conjunto de cromatogramas do tratamento da solução de AM em pH 7 (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /NAOH) pelo plasma frio de O <sub>2</sub> . .....	170
Figura 91: Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM em pH 7 (NaOH/KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) pelo plasma frio de Ar. T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.....	171
Figura 92: Conjunto de cromatogramas do tratamento da solução de AM em pH 7 (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /NaOH) pelo plasma frio de Ar. ....	172
Figura 93: Conjunto de cromatogramas das degradações do AM (pH 7 – NaOH/KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) por plasma frio de N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar.....	173
Figura 94: Estruturas moleculares dos subprodutos formados durante o tratamento do AM em pH 7 por plasma de N <sub>2</sub> .....	174
Figura 95: Estruturas moleculares dos subprodutos formados durante os tratamentos do AM em pH 7 por plasma de O <sub>2</sub> e Ar.....	175

Figura 96: Espectro MS/MS no modo negativo para o pico “b” (m/z 289). .....	175
Figura 97: Espectro infravermelho da fase gasosa de saída do reator de plasma frio durante a degradação do AM usando N <sub>2</sub> como gás de trabalho. T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 55,5 W e Agit. = 500 rpm. ....	177
Figura 98: Espectro infravermelho da fase gasosa de saída do reator de plasma frio durante a degradação do AM usando O <sub>2</sub> como gás de trabalho. T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 55,5 W e Agit. = 500 rpm. ....	178
Figura 99: Espectro infravermelho da fase gasosa de saída do reator de plasma frio durante a degradação do AM usando Ar como gás de trabalho. T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 55,5 W e Agit. = 500 rpm. ....	179
Figura 100: Produção de CO <sub>2</sub> ao longo do tratamento da solução de AM por plasma frio de N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar. T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 55,5 W e Agit. = 500 rpm. ....	180



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características do plasma com presença e ausência de equilíbrio termodinâmico local. ....	38
Tabela 2: Valores de tensão necessários para ionizar diferentes gases à pressão atmosférica.....	42
Tabela 3: Reações elementares típicas da região de descarga, fase plasma. ....	51
Tabela 4: Valores de energias de dissociação e de ionização para diferentes gases. ....	52
Tabela 5: Potenciais de oxidação de espécies oxidantes formadas pelo plasma frio. ....	53
Tabela 6: Valores médios de energias de dissociação (BDE) de ligações químicas. ....	59
Tabela 7: Composição dos tampões selecionados. ....	77
Tabela 8: Sete combinações de reações das ERN e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com o AM. ....	81
Tabela 9: Valores de pH obtidos para H <sub>2</sub> O e H <sub>2</sub> O + AM em 60 min de exposição ao plasma frio para os três gases de trabalho: N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar. ....	114
Tabela 10: Valores de condutividade (μS cm <sup>-1</sup> ) obtidos para H <sub>2</sub> O e H <sub>2</sub> O + AM em 60 min de exposição ao plasma frio para os três gases de trabalho: N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar. ....	116
Tabela 11: Valores de temperatura rotacional (T <sub>r</sub> ) e densidades eletrônicas na borda e no centro da descarga elétrica para os plasma de N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e Ar. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min <sup>-1</sup> ; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit.: 500 rpm.....	126



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- T** – Temperatura  
**F** – Fluxo  
**e<sup>-</sup>** – Elétron  
**Te<sup>-</sup>** – Temperatura do elétron  
**T<sub>p</sub>** – Temperatura do plasma  
**T<sub>gp</sub>** – Temperatura do gás plasmogênico  
**pH<sub>0</sub>** – pH inicial  
**k<sub>0</sub>** – condutividade inicial  
**k<sub>obs</sub>** – constante cinética observada  
**CC** – Corrente contínua  
**CA** – Corrente alternada  
**3D** – Três dimensões  
**UV-vis** – Ultravioleta-visível  
**AM** – Alaranjado de metila  
**BDE** – Bond Dissociation Energy (energia de dissociação de ligação)  
**DBD** – Descarga de barreira dielétrica  
**ERN** – Espécies reativas do nitrogênio  
**ERO** – Espécies reativas do oxigênio  
**AAP** – Água ativada por plasma  
**FDEE** – Função da distribuição da energia do elétron  
**Eq. Termo. Local** – Equilíbrio termodinâmico local  
**Máx.** – Máxima  
**TPDT** – Tempo para descoloração total  
**Transf.** – Transferência  
**Emb.** – Embaixo  
**UFSC** – Universidade Federal de Santa Catarina  
**FTIR** – *Fourier transform infrared spectroscopy*  
**CLAE-ESI-MS/MS** – Cromatografia líquida de alta eficiência com espectrometria de massas e ionização por electrospray  
**CLAE-UV-Vis** – Cromatografia líquida de alta eficiência com detector espectrofotométrico UV-Vis  
**EEO** – Espectroscopia de emissão ótica  
**RPM** – Rotações por minuto  
**Gap** – Distância entre eletrodo ativo e a superfície líquida  
**V<sub>ent.</sub>** – Tensão de entrada  
**T<sub>v</sub>** – Temperatura viracional  
**T<sub>r</sub>** – Temperatura rotacional  
**T<sub>i</sub>** – Temperatura dos íons  
**T<sub>0</sub>** – Temperatura translacional

$\varnothing_{\text{int}}$  – Diâmetro interno

$\varnothing_{\text{ext}}$  – Diâmetro externo

**Agit.** – Agitação

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>55</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>61</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>35</b>
2.1 PLASMA .....	35
2.2 PLASMA FRIO .....	38
2.3 DESCARGA ELÉTRICA DE ALTA TENSÃO .....	40
2.4 REGIMES DE DESCARGA ELÉTRICA .....	43
2.5 REATORES DE PLASMA FRIO .....	46
2.6 REAÇÕES QUÍMICAS ELEMENTARES DO PLASMA FRIO .....	50
2.7 ESPÉCIES QUÍMICAS FORMADAS PELO PLASMA.....	52
2.8 ESPÉCIES REATIVAS DO NITROGÊNIO.....	55
2.9 ÁGUA ATIVADA POR PLASMA.....	57
2.10 APLICAÇÃO DO PLASMA NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	58
2.11 CORANTES ORGÂNICOS E O ALARANJADO DE METILA.....	60
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>65</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	65
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	65
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>69</b>
4.1 REAGENTES .....	69
4.2 SOLUÇÕES.....	69
4.3 EQUIPAMENTOS .....	69
4.4 REATOR DE PLASMA FRIO .....	69
4.5 INSTRUMENTAÇÕES PARA ANÁLISES QUÍMICAS .....	71
<b>4.5.1 Cromatografia líquida (CLAE-UV-Vis) .....</b>	<b>71</b>
<b>4.5.2 Cromatografia líquida (CLAE-ESI-MS/MS) .....</b>	<b>72</b>
<b>4.5.3 Cromatografia iônica.....</b>	<b>72</b>
<b>4.5.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR) .....</b>	<b>73</b>
<b>4.5.5 Espectrofotometria UV-Vis.....</b>	<b>73</b>

<b>4.5.6 Espectroscopia de emissão ótica .....</b>	<b>73</b>
<b>4.5.7 Análises de pH e condutividade .....</b>	<b>73</b>
<b>4.6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>74</b>
<b>4.6.1 Caracterização do reator de plasma frio.....</b>	<b>74</b>
4.6.1.1 Efeito da potência elétrica aplicada ao reator	75
4.6.1.2 Efeito do <i>Gap</i> de descarga	75
4.6.1.3 Efeito do fluxo de gás injetado	75
4.6.1.4 Efeito do gás de trabalho	75
4.6.1.5 Efeito da agitação da solução	75
4.6.1.6 Efeito da temperatura da solução	76
4.6.1.7 Efeito da concentração do corante AM	76
4.6.1.8 Efeito do pH da solução	76
4.6.1.9 Efeito da condutividade da solução	77
4.6.1.10 Efeito da Água ativada por plasma	77
4.6.1.11 Caracterização elétrica do reator de plasma frio	77
<b>4.6.2 Determinação e quantificação de espécies químicas ativas .....</b>	<b>78</b>
4.6.2.1 Mapeamento de pH e condutividade	78
4.6.2.2 Quantificação de Peróxido de Hidrogênio	78
4.6.2.3 Quantificação de Nitrito e Nitrato	79
4.6.2.4 Determinação de espécies químicas primárias produzidas pelo plasma frio	79
4.6.2.5 ERN: Reações independentes e em conjunto com o AM	80
<b>4.6.3 A formação de subprodutos .....</b>	<b>81</b>
4.6.3.1 Determinação de subprodutos de degradação em fase aquosa	81
4.6.3.2 Determinação de subprodutos de degradação em fase gasosa	82
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>85</b>
<b>5.1 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO REATOR DE PLASMA FRIO .....</b>	<b>85</b>
<b>5.2 CARACTERIZAÇÃO DO REATOR DE PLASMA FRIO .....</b>	<b>90</b>
<b>5.2.1 Efeito da potência elétrica aplicada ao reator .....</b>	<b>90</b>
<b>5.2.2 Efeito do <i>Gap</i> de descarga .....</b>	<b>92</b>
<b>5.2.3 Efeito do fluxo de gás injetado .....</b>	<b>93</b>
<b>5.2.4 Efeito do gás de trabalho .....</b>	<b>94</b>
<b>5.2.5 Efeito da agitação da solução .....</b>	<b>98</b>
<b>5.2.6 Efeito da temperatura da solução .....</b>	<b>100</b>
<b>5.2.7 Efeito da concentração do corante AM.....</b>	<b>101</b>
<b>5.2.8 Efeito do pH da solução .....</b>	<b>102</b>
<b>5.2.9 Efeito da condutividade da solução .....</b>	<b>105</b>

<b>5.2.10 Efeito da água ativada por plasma .....</b>	<b>106</b>
<b>5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS .....</b>	<b>110</b>
<b>5.4 AS ESPÉCIES QUÍMICAS PRODUZIDAS PELO PLASMA FRIO.....</b>	<b>112</b>
<b>5.4.1 Abaixamento do pH e aumento da condutividade da solução.....</b>	<b>112</b>
<b>5.4.2 Determinação de Peróxido de Hidrogênio .....</b>	<b>116</b>
<b>5.4.3 Determinação de Nitrito e Nitrato .....</b>	<b>118</b>
<b>5.4.4 Espécies químicas primárias produzidas pelo plasma frio.....</b>	<b>120</b>
<b>5.4.5 Reação das ERN e do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o AM.....</b>	<b>127</b>
<b>5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS .....</b>	<b>132</b>
<b>5.6 SUBPRODUTOS EM FASE LÍQUIDA E GASOSA .....</b>	<b>134</b>
<b>5.6.1 Subprodutos em fase líquida da reação entre AM e HNO<sub>2</sub> .....</b>	<b>134</b>
<b>5.6.2 Subprodutos em fase líquida da reação entre AM e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HNO<sub>2</sub> ....</b>	<b>139</b>
<b>5.6.3 Subprodutos em fase líquida da reação entre AM e AAP de N<sub>2</sub> .....</b>	<b>142</b>
<b>5.6.4 Subprodutos em fase líquida da degradação do AM (pH 2 – HCl/KCl) por plasma frio sob diferentes gases de trabalho .....</b>	<b>143</b>
<b>5.6.5 Subprodutos em fase líquida da degradação do AM (pH 2 – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) por plasma frio sob diferentes gases de trabalho.....</b>	<b>154</b>
<b>5.6.6 Subprodutos em fase líquida da degradação do AM em pH 7 (NaOH/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) por plasma frio sob diferentes gases de trabalho .....</b>	<b>166</b>
<b>5.6.7 Espécies químicas secundárias em fase gasosa .....</b>	<b>176</b>
<b>5.6.8 Quantificação do CO<sub>2</sub> produzido pela degradação do AM .....</b>	<b>179</b>
<b>5.7 CONCLUSÕES PARCIAIS .....</b>	<b>181</b>
<b>6 CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>185</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>191</b>



INTRODUÇÃO



# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável da população e da indústria correspondem a pontos chave para que ocorra a harmonia entre o desenvolvimento econômico-social e o meio ambiente. Nesse contexto, a água, recurso natural insubstituível, vem recebendo grande atenção tanto por entidades de pesquisa quanto pela indústria a fim de desenvolver técnicas para seu reaproveitamento, uma vez que métodos convencionais de tratamento de efluentes apresentam uma série de limitações frente à crescente quantidade e variedade de diferentes compostos químicos.

Para atender a demanda por métodos de tratamento de efluentes mais eficazes surgiram as chamadas tecnologias oxidativas avançadas, as quais são consideradas mais efetivas no tratamento de efluentes devido à possibilidade de mineralização de compostos orgânicos, dentre as quais se destaca a tecnologia de plasma frio.<sup>[1-2]</sup> Por se constituir em um meio altamente reativo, formado por espécies oxidantes, radicais livres, elétrons de alta energia e radiação UV, o plasma frio é considerado como um meio altamente oxidante e em sinergia química capaz de mineralizar compostos orgânicos presentes em fase aquosa.<sup>[1,3]</sup>

Apesar do potencial da tecnologia de plasma frio para um efetivo tratamento de efluentes, existe a necessidade de uma maior fundamentação do ponto de vista químico para sua consolidação. Uma das principais lacunas entre os principais grupos de pesquisa da atualidade está na identificação dos subprodutos de degradação de compostos orgânicos submetidos à ação do plasma.

Nesse sentido, existe um grande desafio para a área da físico-química orgânica a fim de identificar subprodutos de degradação em determinadas reações de degradação. Para isso, o presente trabalho utiliza da tecnologia de plasma frio gerado por uma descarga elétrica de alta tensão para efetuar o estudo químico da degradação do corante azo alaranjado de metila. O corante alaranjado de metila foi escolhido como uma molécula modelo para o estudo da identificação de espécies químicas oxidantes produzidas pelo plasma, suas reações com o alaranjado de metila e os subprodutos das reações de degradação.

Com o presente trabalho objetiva-se não apenas fundamentar a literatura científica com dados químicos pertinentes, mas também contribuir para o desenvolvimento e consolidação da tecnologia de plasma frio como uma eficiente ferramenta no tratamento de efluentes.



REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PLASMA

Denominado o quarto estado da matéria, o plasma é um gás ionizado. Tal denominação pode ser compreendida pela sequência de transições de fase da matéria: sólido, líquido, gás e, finalmente, o plasma. Dotado de maior energia e entropia em relação ao estado gasoso, o plasma apresenta, além de íons, uma constituição multicomponentes formada por uma complexa e caótica mistura de elétrons, radicais, fótons, átomos e moléculas neutras e excitadas.<sup>[1-2]</sup> A presença de espécies portadoras de carga como íons e elétrons fazem do plasma um meio altamente condutor e hábil a induzir e receber ação de campos elétricos e magnéticos.<sup>[1-3]</sup> Apesar de conduzir eletricidade, o plasma é considerado eletricamente neutro, uma vez que está em equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas (elétrons e ânions).<sup>[1,2,4]</sup>

A denominação plasma foi introduzida pela primeira vez em 1928, pelo físico-químico norte americano Irving Langmuir.<sup>[1,4]</sup> Essa denominação foi concebida devido à analogia feita desse complexo meio multicomponentes com o plasma sanguíneo.<sup>[1,4]</sup> Antes mesmo de ser batizado com o nome plasma, esse gás ionizado já era utilizado na produção do gás ozônio através de reatores de barreira dielétrica e por efeito corona.<sup>[1]</sup>

O plasma pode ocorrer tanto naturalmente quanto ser produzido artificialmente por descargas elétricas. Estima-se que o estado de plasma constitua mais de 99% do universo visível.<sup>[1,4]</sup> No universo ele pode ser encontrado na coroa solar, no vento solar, nas nebulosas e na ionosfera terrestre. Em regiões de maior altitude da ionosfera, o campo magnético da terra interage com partículas carregadas liberadas pelo sol, principalmente na região dos polos. Ao se chocarem com o ar atmosférico as partículas solares o ionizam seguindo um caminho direcionado pelo campo magnético da terra produzindo o plasma. Esse fenômeno é conhecido como aurora boreal (em latitudes do hemisfério norte) e aurora austral (em latitudes do hemisfério sul).<sup>[1]</sup> A aurora boreal (figura 1a) e os raios (figura 1b) correspondem aos plasmas naturais mais comuns observados na terra.

**Figura 1:** Plasmas presentes na natureza: aurora boreal (a) e raios (b).

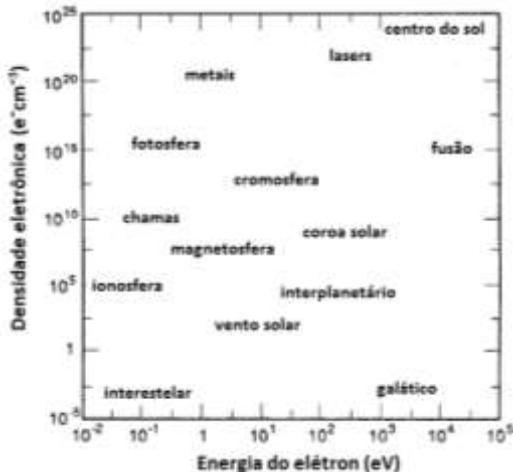


Fonte: referência 5.

Os plasmas produzidos pelo homem se encontram presentes em uma série de produtos e processos do cotidiano, a exemplo de lâmpadas fluorescentes, televisores, cortes e solda. O plasma pode ser encontrado também em uma série de outras aplicações em produtos ou serviços, como no setor ambiental em tratamentos de efluentes líquidos e gasosos;<sup>[6]</sup> na medicina, na esterilização e no tratamento de melanomas e úlceras dérmicas;<sup>[7]</sup> na eletrônica, na esterilização e refrigeração de componentes;<sup>[8]</sup> na modificação química de superfícies de polímeros e pré-tratamento de pinturas;<sup>[9]</sup> entre outros.

De ocorrência natural ou produzida pelo homem, os plasmas podem ser formados de diversas maneiras: descargas elétricas de alta tensão, radiação UV e laser, feixe de elétrons, radiofrequência, entre outras.<sup>[1,2,4]</sup> O plasma pode possuir diferentes características, as quais dependem da quantidade de energia fornecida, pressão, temperatura e densidade de elétrons, figura 2.<sup>[10-11]</sup>

**Figura 2:** Classificação de plasmas de acordo com a temperatura e densidade eletrônica.



Fonte: referência 11.

Uma primeira diferenciação para plasmas se baseia no seu grau de ionização: a razão da densidade de espécies carregadas sobre neutras. Quando o grau de ionização está próximo a um, o plasma é chamado completamente ionizado. Como exemplo, pode-se citar o plasma termonuclear encontrado nas estrelas solares. Quando o grau de ionização é baixo, denomina-se o plasma em fracamente ionizado, e é de grande interesse devido a uma gama de correspondentes aplicações.<sup>[1,2,4,12]</sup>

Da mesma forma que em um gás, a temperatura do plasma é determinada pela energia média das espécies que o constituem (neutras e carregadas) e seus relativos graus de liberdade (translacional, rotacional, vibracional, e os relacionados à excitação eletrônica). Dessa forma, por ter composição complexa, o plasma pode apresentar múltiplas temperaturas.<sup>[1,12]</sup>

Uma distinção clássica para plasmas é feita com relação à sua temperatura.<sup>[10]</sup> Classificado como de alta temperatura quando acima de 70.000 K e, de baixa temperatura, quando inferior a este valor. Considerando os plasmas de baixa temperatura formados por descargas elétricas, os elétrons são as primeiras espécies a receberem energia do campo elétrico. Tais elétrons seguem o sentido do campo elétrico, porém com direção oposta ao longo de seu livre caminho médio. Durante esse trajeto os elétrons podem transferir energia para o meio através de colisões inelásticas.<sup>[10,12]</sup>

Quando a temperatura dos elétrons é igual à temperatura do meio constituinte do plasma (incluso o gás plasmogênico), ocorre equilíbrio termodinâmico local, e assim, denomina-se plasma térmico. Por outro lado, quando a temperatura dos elétrons é muito superior à temperatura do meio constituinte do plasma, ocorre ausência de equilíbrio termodinâmico local, e denomina-se plasma frio. Tais plasmas diferem fortemente em termos de densidade de elétrons e temperatura, as quais se relacionam diretamente com a fonte e a quantidade de energia utilizadas em sua geração (tabela 1).<sup>[1,2,4,12]</sup>

**Tabela 1:** Características do plasma com presença e ausência de equilíbrio termodinâmico local.

<b>Eq. Termo. Local</b>	<b>Presente</b>	<b>Ausente</b>
<b>Nome usual</b>	Plasma térmico	Plasma frio
<b>Propriedades</b>	$T_e = T_p$ Alta dens. eletrônica $10^{21} - 10^{26} \text{ e}^- \text{ m}^{-3}$	$T_e \gg \gg T_p$ Baixa dens. eletrônica $< 10^{19} \text{ e}^- \text{ m}^{-3}$
<b>Exemplos</b>	Arcos de plasma $T_e = T_p \sim 10.000 \text{ K}$	Descarga luminosa $T_e = \sim 10000 \text{ K} - 100000 \text{ K}$ $T_p = \sim 300 \text{ K} - 1000 \text{ K}$

e = elétron, p = plasma

Fonte: referência 10.

## 2.2 PLASMA FRIO

Descrito por Langmuir em 1928 como um complexo e caótico meio, o plasma possui um constituinte chave: o elétron. Com pequena massa ( $9,1093897 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ), o elétron é dotado de carga e pode ser fortemente influenciado por campos elétricos e magnéticos.<sup>[13]</sup> Essas características são de suma importância e extremamente adequadas aos princípios do plasma frio.

A ausência do equilíbrio termodinâmico local, a qual é a característica principal de um plasma frio, ocorre devido à significativa diferença de temperatura entre o elétron e o gás plasmogênico ( $T_e \gg \gg T_{gp}$ ).<sup>[4]</sup> No plasma frio, os elétrons podem alcançar temperaturas na ordem de  $10^5 \text{ K}$ , enquanto que o gás plasmogênicos permanece à temperatura ambiente (por isso a denominação de plasma frio).<sup>[10]</sup> Essa diferença de

temperatura está relacionada com as colisões entre os elétrons e as espécies do gás plasmogênico. Se efetivas, essas colisões podem conduzir para um estado de equilíbrio de temperaturas (aquecimento Joule), ao menos que a orientação da colisão, o tempo e a energia não sejam suficientes. A frequência de transferência de energia em colisões entre elétrons e átomos/moléculas do plasma é expressa pela equação 1.<sup>[14]</sup>

$$\nu \text{ (s}^{-1}\text{)} = \frac{m_e}{m_a} 2n_a \sigma_{ea} v_e \quad (1)$$

onde:  $m_e/m_a$  é a razão de massa entre o elétron e o átomo/molécula constituinte do gás plasmogênico,  $\sigma_{ea}$  é a área seccional de colisão,  $n_a$  é a densidade do átomo/molécula e  $v_e$  é a velocidade do elétron. Em plasmas à pressão atmosférica,  $\nu$  é da ordem de  $10^8$  colisões por segundo sendo que pelo menos 100 – 1000 colisões por segundo são suficientes para que haja aquecimento do gás plasmogênico de forma eficiente e conseqüentemente a migração do plasma frio para o plasma térmico. Entretanto, se a duração do plasma é menor do que  $10^{-6}$  –  $10^{-5}$  s, o referido aquecimento do gás não se manifestará. Para tal, o plasma deverá se apresentar sob um modo repetitivo com pulsos de microssegundos e intervalos de milissegundos, por exemplo, como ocorre para coronas e descargas pulsadas.<sup>[14]</sup>

Em suma, o plasma frio pode ser definido como um meio altamente reativo e energético, formado por espécies químicas radicalares, iônicas, excitadas, neutras, fótons, e elétrons de alta energia, em que o gás plasmogênico encontra-se em temperatura ambiente.<sup>[1,2,4,12,14]</sup> Trata-se de um meio em constante atividade física e química, cujas reações químicas resultantes são direcionadas e influenciadas principalmente pela energia do elétron.<sup>[1,2,4]</sup>

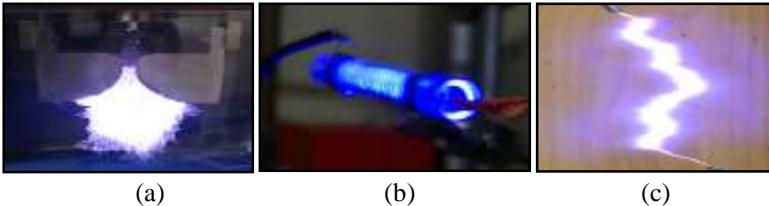
Como um meio multicomponentes, o reativo e energético meio do plasma frio é composto por diferentes temperaturas havendo a seguinte ordem:  $T_e > T_v > T_r \approx T_i \approx T_0$ . A temperatura do elétron é a maior ( $T_e$ ), seguido pela temperatura de excitação vibracional de moléculas ( $T_v$ ), temperatura rotacional ( $T_r$ ), dos íons ( $T_i$ ) e a temperatura translacional ( $T_0$ ). Sob uma análise macroscópica e não local, a temperatura do plasma frio corresponde à temperatura do gás plasmogênico, a qual pode estar à temperatura ambiente, apesar das multitemperaturas de seus componentes.<sup>[1]</sup>

Diversas são as formas de se produzir plasma frio e, conseqüentemente, diversos são os tipos gerados (corona, luminoso, faísca, etc.). Apesar do princípio básico e comum da ausência do

equilíbrio termodinâmico local, cada forma conduzirá a um subtipo distinto de plasma, cujas características peculiares permitem que sejam destinados às diferentes aplicações.<sup>[15]</sup> Pressão de trabalho, identidade química do gás, quantidade e tipo de energia utilizada, tensão e corrente elétrica, tipo de reator, são alguns dos parâmetros que influenciam o tipo de plasma frio produzido.

Plasmas frios podem ser formados a partir de radiofrequência, micro-ondas, choques (magnéticos e químicos) e descargas elétricas de alta tensão, sendo esta última a mais utilizada forma para se gerar e manter plasmas frios.<sup>[1,2,4,12,15]</sup> A figura 3 apresenta diferentes reatores de plasma frio que utilizam de diferentes descargas elétricas de alta tensão.

**Figura 3:** Reatores de descargas elétricas de alta tensão do tipo (a) descarga deslizante, (b) descarga de barreira dielétrica e (c) descarga fásca.



Fonte: referência 16.

### 2.3 DESCARGA ELÉTRICA DE ALTA TENSÃO

Uma descarga elétrica pode ser definida como a passagem de corrente elétrica ( $I$ ) através de um meio que normalmente não conduz eletricidade, e que é direcionada e impulsionada por uma diferença de potencial expressa em volt ( $V$ ).<sup>[17]</sup> Na natureza, os raios são os exemplos mais conhecidos de descargas elétricas.

Uma descarga elétrica de alta tensão, por sua vez, corresponde à descarga formada por uma diferença de potencial capaz de superar e romper o potencial dielétrico do meio onde é produzida, formando assim um feixe de elétrons denominado descarga.<sup>[1,4]</sup> Em trabalhos científicos e aplicações industriais, as descargas elétricas são comumente produzidas entre dois materiais condutores – chamados de eletrodos – e em espaços confinados, chamados de reatores. Normalmente, um dos eletrodos é denominado eletrodo ativo ou eletrodo de alta tensão (o eletrodo mais favorável a formar e manter a descarga) enquanto o outro é denominado

eletrodo terra.<sup>[15]</sup> A figura 4 apresenta a foto de uma descarga elétrica de alta tensão.

**Figura 4:** Foto da descarga elétrica de alta tensão estabilizada por fluxo de gás.



A aplicação de uma diferença de potencial sobre um par de eletrodos metálicos concentra um campo elétrico ( $E$ ) que é diretamente proporcional à tensão aplicada ( $V$ ) e inversamente proporcional à distância ( $d$ ) entre os eletrodos em questão (equação 2).<sup>[12,17]</sup> Quando o campo elétrico induzido pela alta tensão aplicada supera a rigidez dielétrica do meio, ocorre a ejeção e a aceleração de elétrons no sentido do campo elétrico e em direção ao eletrodo terra. É formada então a descarga elétrica de alta tensão.<sup>[1,2,12]</sup>

$$E = \frac{V}{d} \quad (2)$$

O elétron é a espécie mais facilmente influenciada pelo campo elétrico, o qual adquire energia ao longo de seu percurso e inicia uma série de reações de ionização ao longo de sua trajetória em direção ao eletrodo terra. No contexto das descargas elétricas de alta tensão, o elétron é considerado como uma espécie móvel, enquanto o íon, devido a sua maior massa, como uma espécie estática.<sup>[1,12]</sup>

A condição de rompimento do potencial dielétrico do meio para produzir a descarga é influenciada por uma série de parâmetros como: diferença de potencial aplicado, distância entre eletrodos, meio físico, pressão, entre outros.<sup>[15]</sup> Considerando a aplicação de uma diferença de potencial ( $V$ ) de corrente contínua (CC) sobre dois eletrodos planos, a tabela 2 apresenta os valores de tensões requeridos para ionizar diferentes gases à pressão atmosférica.

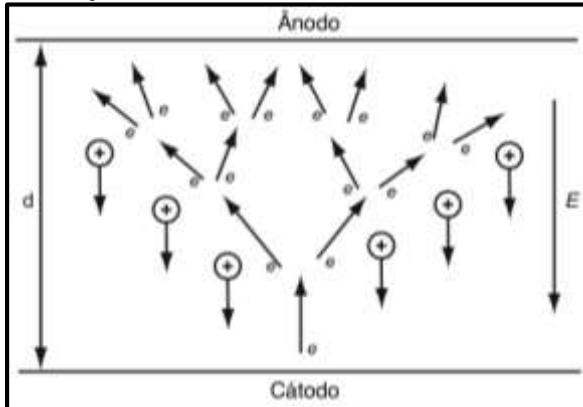
**Tabela 2:** Valores de tensão necessários para ionizar diferentes gases à pressão atmosférica.

Gás	kV cm <sup>-1</sup>	Gás	kV cm <sup>-1</sup>	Gás	kV cm <sup>-1</sup>
ar	32	H <sub>2</sub>	20	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	76
N <sub>2</sub>	35	He	10	SF <sub>6</sub>	89
O <sub>2</sub>	30	Ne	1,4	CSF <sub>8</sub>	150
Ar	2,7	Cl <sub>2</sub>	76	CCl <sub>4</sub>	180

Fonte: referência 1.

O processo de formação de uma descarga elétrica pode ser ainda mais detalhado, considerando uma tensão (V) de corrente contínua (CC) aplicada sobre um *gap* (d) (figura 5). Elétrons emitidos pelo eletrodo negativo (cátodo) vão em direção ao eletrodo positivo (ânodo) sob ação do campo elétrico.<sup>[1]</sup> Esse elétrons são denominados elétrons primários.<sup>[1]</sup> Durante seu caminho, esses elétrons dotados de alta energia (normalmente expressa em função de sua temperatura em K) colidem com o gás provocando ionização do meio. Com isso, um novo elétron é formado para cada íon positivo gerado. Forma-se assim, uma avalanche de elétrons.<sup>[1]</sup>

**Figura 5:** Ilustração de uma Avalanche de Townsend.



Fonte: referência 1.

A ionização produzida em avalanches de elétrons é usualmente descrita pelo coeficiente de ionização de Townsend ( $\alpha$ ), o qual indica a produção de elétrons por unidade de comprimento ao longo do campo elétrico. O coeficiente de ionização de Townsend é expresso pela equação 3:

$$a = \frac{v_i}{v_d} = \frac{1}{v_d} k_i(E/n_0)n_0 = \frac{1}{\mu_e} k_i \frac{k_i(E/n_0)}{E/n_0} \quad (3)$$

onde  $v_i$  é a frequência de ionização;  $v_d$  é a velocidade do elétron;  $\mu_e$  é a mobilidade do elétron (o qual é inversamente proporcional à pressão); e  $k_i(E/n_0)$  é o coeficiente da taxa de ionização.<sup>[1]</sup>

Por outro lado, quando elétrons estão mais distantes do eletrodo emissor e mais próximos do eletrodo terra, suas energias diminuem em função da diminuição do campo elétrico pela relação  $E = V/d$ , o qual se reduz exponencialmente. Se o gás que forma o plasma for um gás eletronegativo como o oxigênio, a quantidade de elétrons disponíveis se retrai em função da incorporação à estrutura molecular do gás eletronegativo produzindo íons negativos. Nesse contexto aparece o coeficiente  $\beta$  de Townsend, o qual expressa a perda de elétrons por unidade de comprimento devido à incorporação em moléculas eletronegativas (equação 4):

$$\frac{dn_e}{dx} = (\alpha - \beta)n_e, \quad n_e(x) = n_{e0} \exp[(\alpha - \beta)x] \quad (4)$$

onde  $dn_e$  corresponde à variação do número de elétrons,  $dx$  à variação da distância do percurso do elétron,  $\alpha$  ao primeiro coeficiente de ionização de Townsend,  $\beta$  o segundo coeficiente de ionização de Townsend,  $n_e$  ao número de elétrons e  $n_{e0}$  ao número de elétrons inicial.

Dependendo de fatores como tensão, corrente, configuração e tipo de eletrodo, pressão de trabalho e outros, diferentes tipos de descargas elétricas podem ser obtidas e, conseqüentemente, diferentes propriedades e aplicações.<sup>[12,15]</sup> São exemplos dessas: a descarga corona, descarga luminosa, descarga deslizante, descarga fasciculada, descarga faísca, entre outras.

Ao longo de sua trajetória, os elétrons induzem uma série de reações químicas no meio reacional. A preferência e a quantidade dessas reações estão diretamente relacionadas com a energia dos elétrons. Cita-se como exemplo de reações elementares do plasma frio: a ionização, dissociação, excitação, oxidação e a redução.<sup>[1,2,4,12,14-15,18-19]</sup>

## 2.4 REGIMES DE DESCARGA ELÉTRICA

A química do plasma frio diz respeito à parte final de um processo de geração do plasma. É a identidade química do plasma frio gerado que corresponderá à sua referida aplicação. Para se gerar um plasma frio, princípios da física e da engenharia elétrica ganham destaque no que se relaciona à formação e à sustentação da descarga elétrica.<sup>[1,12,15-17]</sup> As características elétricas do plasma frio e de como ele é gerado são de vital importância pois estão diretamente relacionados com o tipo de descarga elétrica, com a energia do elétron e, conseqüentemente, à sua aplicação.<sup>[18]</sup>

Para uma dada condição de pressão, temperatura e geometria de eletrodos de um reator, o plasma frio pode ser alterado apenas mudando a forma de fornecer energia ao sistema, ou mudando a fonte de alimentação elétrica. De uma maneira coloquial, pode-se dizer que o reator de plasma frio é o “corpo”, enquanto a fonte elétrica usada para produzir o plasma é o “cérebro”.

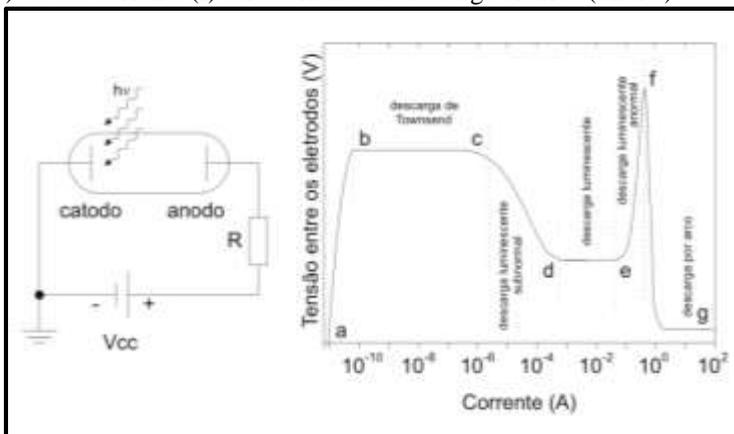
A energia disponível na rede elétrica se propaga como ondas senoidais, as quais necessitam receber amplitude de tensão para poder gerar o plasma. Sob uma visão macro, o plasma depende da quantidade de energia utilizada (medida em J), da potência elétrica aplicada (medida em W) e da forma de fornecimento da energia. Sob uma visão micro, as ondas de energia fornecidas para gerar o plasma dependem da polaridade da corrente (positiva ou negativa), tipo da corrente (CC ou CA), frequência da onda (medida em Hz), formato da onda (quadrada, senoidal, pulsada), fase da onda (em fase ou não entre corrente e tensão) e largura de pulso (medida em s).<sup>[1,4,12,15-18]</sup>

Dessa forma, o plasma frio e sua correspondente identidade química, é uma variável dependente das características elétricas da onda fornecida pela fonte de alimentação para gerá-lo. O equipamento indispensável e que é usado para fazer a caracterização elétrica do plasma é chamado de osciloscópio com o qual é possível de se obter formas de onda de corrente e tensão da descarga, bem como regime e potência elétrica da descarga, por exemplo.

Uma descarga elétrica pode apresentar diferentes regimes conforme suas características de corrente e tensão.<sup>[15,19]</sup> Um regime de descarga é estável a uma dada característica elétrica de corrente e tensão e pode-se tornar instável quando uma dessas variáveis for alterada. Dependendo da extensão da alteração no valor de V ou I, a descarga pode migrar para outro regime que lhe confira maior estabilidade. A figura 6 apresenta um gráfico de tensão *versus* corrente para uma descarga em corrente contínua (CC) e em baixa pressão (abaixo de 10 Torr) a qual tem

seu regime alterado em função das alterações em suas características elétricas.

**Figura 6:** Diagrama esquemático da alimentação CC de um tubo de descarga elétrica com eletrodos paralelos (esquerda) e a curva de tensão ( $V$ ) versus corrente ( $I$ ) característica da descarga elétrica (direita).



Fonte: referência 20.

A partir do gráfico apresentado na figura 6, identificam-se os seguintes regimes de descarga:

1. Descarga não autossustentável (a-b): Enquanto a diferença de potencial aplicada sobre os eletrodos é baixa, apenas uma pequena corrente flui entre eles. Isso ocorre principalmente pelos elétrons removidos do catodo por fótons (chamados de elétrons primários). Nessa região, a energia dos elétrons não é capaz de ionizar muitos átomos. Entretanto, percebe-se um crescimento quase linear entre tensão e corrente, o que confere mais energia aos elétrons. Ao se remover a fonte de luz sobre o catodo, a corrente cessa e a descarga que não é autossustentável se extingue.
2. Descarga de Townsend (ou escura) (b-c): nessa região a energia dos elétrons é bem mais elevada, podendo facilmente ionizar o gás, e capaz de gerar elétrons secundários decorrentes da colisão de íons positivos com o cátodo. Entretanto, a luz emitida pelos íons e átomos ionizados é muito baixa. Por isso, muitas vezes essa descarga é chamada como descarga escura ou descarga de Townsend. Esse regime se encontra entre a descarga sustentável

e a não autossustentável. Uma pequena elevação da tensão da fonte até a chamada tensão de ruptura fará com que o processo de multiplicação de elétrons se mantenha com a ajuda dos elétrons secundários, mesmo que se remova a fonte geradora de elétrons primários.

3. Descarga luminescente subnormal (c-d): Esse regime é proveniente de um pequeno acréscimo na tensão de alimentação e conduz para o surgimento de um considerável efeito de espaço de cargas na região entre os eletrodos. Forma-se então próximo ao catodo, uma região onde se concentra a maior parte da queda de tensão da descarga (chamado de queda de cátodo). Trata-se de uma região de descarga instável, com coeficiente de resistência negativo. Com isso ocorre um aumento da corrente do sistema.
4. Descarga luminescente ou luminosa (d-e): A tensão para manter a descarga é mínima devido à ocorrência da formação completa da queda de catodo. Com isso, nessa região a densidade de corrente do catodo permanece praticamente a mesma, havendo alteração apenas da área pela qual a corrente flui, tratando-se, assim, de uma região de descarga estável e de também grande importância. Nela, ao contrário da descarga escura, várias regiões luminosas e escuras são visíveis ao longo do tubo. Além disso, a diferença de potencial entre os eletrodos é praticamente constante em uma vasta faixa de corrente.
5. Descarga luminescente anormal (e-f): Essa região tem o cátodo totalmente coberto pela descarga. Qualquer aumento da corrente resultará num aumento da densidade de corrente no catodo em comparação com seu valor normal provocando um aumento instável de corrente.
6. Descarga por arco (f-g): nessa região a corrente se torna relativamente elevada e ocorre a formação de um arco elétrico e uma queda brusca na tensão elétrica sobre os eletrodos. A transição para o arco ocorre quando o meio se torna mais condutivo. Assim, um pseudo curto-circuito ocorre e a corrente aumenta. A única limitação da corrente é dirigida pela fonte de alimentação elétrica que pode até queimar pelo excesso de corrente requerida para manter o arco.

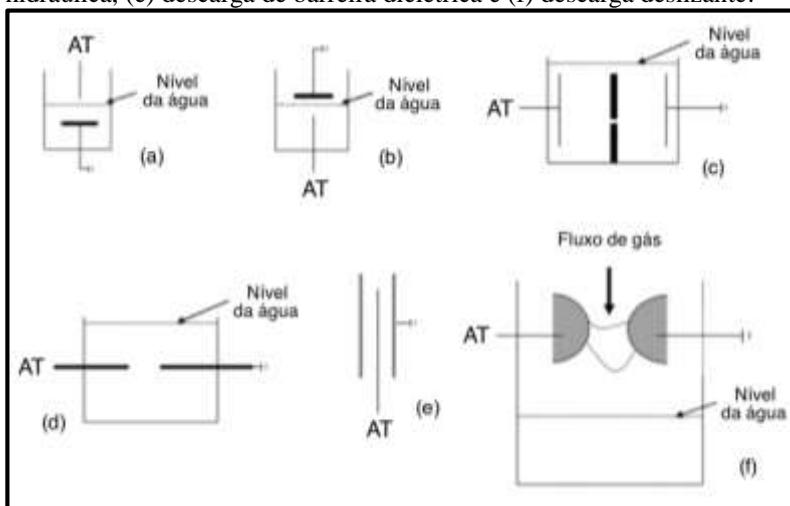
## 2.5 REATORES DE PLASMA FRIO

Reatores são recipientes onde ocorrem reações químicas, transferência de massa e fluxo de energia térmica.<sup>[12]</sup> No contexto do plasma frio de descargas elétricas de alta tensão, esses reatores correspondem a estruturas que possuem como característica básica a presença de no mínimo um eletrodo metálico (geralmente dois) por onde é aplicada a diferença de potencial necessária para produzir a descarga elétrica formadora do plasma.<sup>[12]</sup>

A forma como os eletrodos metálicos são arranjados (geometria dos eletrodos) corresponde ao ponto chave de um reator de plasma frio. É a forma como os eletrodos estão dispostos que caracteriza o reator de plasma frio, sua funcionalidade e correspondente aplicação.

O meio onde a descarga elétrica é formada confere a classificação em três tipos de reatores: reator de descarga em fase gasosa, reator de descarga em fase líquida (chamada de descarga eletro-hidráulica) e reator de descarga híbrida.<sup>[15,21]</sup> A figura 7 apresenta geometrias básicas que caracterizam diferentes reatores de plasma frio.

**Figura 7:** Geometrias básicas de reatores de plasma frio: (a) ponta plano, (b) descarga híbrida, (c) descarga diafragma, (d) descarga eletro-hidráulica, (e) descarga de barreira dielétrica e (f) descarga deslizante.



Fonte: referência 15.

A geometria apresentada em “a” é típica de um reator de descarga em fase gasosa do tipo ponta/plano. É uma das mais comuns em pesquisas relacionadas ao plasma frio devido a sua simplicidade de construção e por

poder ser utilizada com fontes convencionais de alta tensão facilmente encontradas no mercado.<sup>[22-24]</sup> Nessa geometria, o eletrodo de alta tensão fica na fase gasosa, enquanto o eletrodo terra fica submerso na fase líquida. Os canais condutivos do plasma são formados pelo eletrodo ativo na fase gasosa e espalham-se por uma estreita região sobre a superfície da água, a qual, em conjunto com o eletrodo terra, atua como um único eletrodo.

A geometria apresentada em “b” é caracterizada por uma descarga do tipo híbrida.<sup>[25-26]</sup> Nessa geometria a descarga é formada em ambas as fases líquida e gasosa de forma que ambas não se encontrem. É uma geometria menos comum em estudos envolvendo plasma, principalmente por formar um meio químico mais difícil de ser controlado e com mais variáveis sobre a formação do plasma. Ela requer fontes de alta tensão não convencionais, uma vez que há a necessidade do fornecimento de energia pulsada.

Em “c”, é apresentada a geometria do tipo diafragma.<sup>[27]</sup> Essa geometria não é comumente explorada no campo do plasma frio, o que deve se justificar devido a sua menor eficiência energética em relação a outras descargas para a mesma quantidade de energia aplicada. É caracterizada pela aplicação de uma alta diferença de potencial sobre as duas placas metálicas. Entre as duas placas metálicas é colocado um material dielétrico com um furo no meio (*pinhole discharge*) onde as linhas de campo se concentram dando formação à descarga elétrica.

Em “d” é apresentada uma geometria fortemente explorada em aplicações industriais: uma descarga eletro-hidráulica do tipo ponta/ponta.<sup>[28-29]</sup> Essa geometria consiste em gerar uma descarga elétrica altamente energética entre duas pontas submersas no meio líquido. A construção do reator é relativamente simples, porém há a necessidade do fornecimento de energia pulsada. Essa geometria pode ser utilizada tanto para a produção de um plasma frio quanto para a produção de um plasma térmico. Quando a descarga elétrica formada por um eletrodo não toca o outro eletrodo, ocorre o plasma frio (um regime de descarga). Porém, quando a descarga toca o outro eletrodo, forma-se um canal extremamente condutivo (outro regime de descarga), havendo queda da tensão e aumento do valor da corrente; tem-se então um plasma térmico.

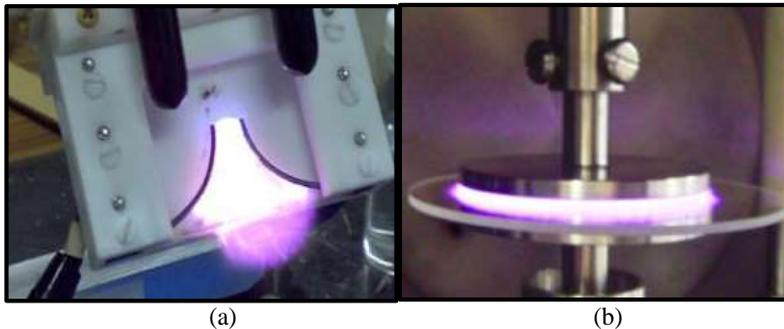
A geometria apresentada em “e” corresponde àquele que é talvez o mais popular dos reatores de plasma frio: o reator de descarga de barreira dielétrica (também chamado de reator de descarga dielétrica e reator de descarga silenciosa).<sup>[30-34]</sup> Essa geometria é similar a um capacitor: duas placas metálicas paralelas separadas por um meio dielétrico. Nessa geometria, duas placas metálicas, por exemplo, possuem

um material dielétrico que as separa. Se o material dielétrico não existisse, no momento do alcance da tensão de disparo do meio gasoso se formaria um plasma térmico entre as duas placas. Entretanto, a presença do material dielétrico, além de aumentar a tensão de disparo, provoca o acúmulo de cargas em sua superfície. Conforme o acúmulo de cargas na superfície aumenta em função da tensão aplicada, o campo elétrico diminui e a descarga se extingue. Dessa forma, o material dielétrico atua como um limitador da corrente descarregada no plasma. Essa geometria de reator é considerada de simples construção e pode ser alimentada por fontes de alta tensão facilmente encontradas no mercado. Os reatores de descarga de barreira dielétrica (DBD) são utilizados desde 1857, por Siemens, até os dias atuais na produção do gás ozônio.<sup>[1]</sup>

A geometria apresentada em “F” é chamada do tipo deslizante.<sup>[35-41]</sup> Essa descarga elétrica é definida como uma mistura de plasma térmico com plasma frio. Sua construção é relativamente mais difícil em relação às outras geometrias de reatores apresentadas. O funcionamento da descarga do tipo deslizante consiste na aplicação de uma alta tensão entre dois eletrodos metálicos divergentes. Na distância mais próxima entre eles se forma um arco elétrico (plasma térmico). Entretanto, o fluxo de gás que é injetado na parte mais próxima entre os eletrodos arrasta a descarga em direção à maior abertura dos eletrodos. Isso provoca um resfriamento da descarga e a consequente formação de um plasma frio. Quando o canal condutivo do plasma atinge um grande ângulo de abertura ocorre o rompimento desse canal e a formação de um novo arco na distância mais próxima entre os eletrodos e a repetição do processo. Conforme o arco desliza ao longo dos eletrodos, o plasma muda de térmico para frio e ocorre a formação de uma visível “nuvem” de plasma frio, altamente energética do ponto de vista químico. Esse tipo de reator possui inúmeras aplicações industriais. A figura 8 apresenta fotos de reatores de plasma frio.

Em suma, os reatores de plasma frio podem ser considerados como sistemas que dependem de uma série de variáveis ou parâmetros operacionais. Apesar de, sob uma maneira geral, ser a forma de arranjo dos eletrodos que define o reator de plasma frio, a alteração de alguns dos parâmetros pode favorecer a alteração do tipo de descarga elétrica, do tipo de plasma frio, e consequentemente, o tipo de aplicação.<sup>[1,2,4,12,14]</sup> Parâmetros operacionais como a distância entre eletrodos, a pressão, o gás de trabalho, o arranjo dos eletrodos, a presença ou não de um material dielétrico, a fonte de alimentação elétrica, o meio onde o plasma é formado (gás ou líquido), caracterizam um reator de plasma frio.<sup>[1,2,4,12,15]</sup>

**Figura 8:** Reator de descarga deslizante (a) e reator de descarga de barreira dielétrica (b).



Fonte: referência 42.

## 2.6 REAÇÕES QUÍMICAS ELEMENTARES DO PLASMA FRIO

De uma maneira geral, no contexto da química do plasma frio de descargas elétricas de alta tensão, produzir plasma significa converter energia elétrica em energia química.

Os elétrons são as primeiras espécies a receber energia do campo elétrico. Isso ocorre pela presença de carga e baixíssima inércia inerente.<sup>[1]</sup> Dotados de alta energia cinética, os elétrons podem desencadear uma série de reações químicas (tabela 3).<sup>[1,4,12,15]</sup> A taxa de cada reação depende da quantidade de elétrons que tem a energia suficiente para promover tal reação. A função da distribuição da energia do elétron (FDEE)  $f(\varepsilon)$ , exprime a densidade de probabilidade de um elétron ter essa energia  $\varepsilon$ .<sup>[1]</sup>

Nesse contexto, ocorrem dois tipos principais de colisões entre elétrons e átomos e entre átomos e moléculas do gás plasmogênico: colisões elásticas e colisões inelásticas.<sup>[1]</sup> A primeira diz respeito à colisão em que a energia interna das espécies não se altera, e assim, a energia cinética do elétron se conserva. Já a segunda, surge com a transferência de energia entre as espécies o que culmina com uma série de reações como ionização, dissociação, excitação, entre outras.<sup>[1,12,15]</sup>

Como ocorre para as reações clássicas em meio gasoso, as reações na fase plasma dependem fundamentalmente da seção de choque, a qual pode ser interpretada como um círculo imaginário de área  $\sigma$ . Se o centro de uma das espécies se choca com a seção de choque da outra espécie, a reação irá acontecer.<sup>[1]</sup> Essas reações estão diretamente relacionadas com a energia do elétron e são influenciadas por uma série

de variáveis como gás utilizado, pressão, tensão e corrente elétrica aplicada, tipo de corrente (CC ou CA), entre outros.<sup>[15]</sup> De acordo com a extensão dessas variáveis e a FDEE, uma série de reações podem afluir conjuntamente.<sup>[1,4,12,15]</sup>

A tabela 3 apresenta as reações elementares que ocorrem no plasma. De acordo com Brisset et al (2008),<sup>[37]</sup> essas são as reações iniciais que darão sequência à formação de outras espécies reativas no próprio plasma e no meio em que for aplicado.<sup>[37]</sup>

**Tabela 3:** Reações elementares típicas da região de descarga, fase plasma.

Tipo de reação	Reação	
Excitação	Partículas pesadas	$A + B \rightarrow A^* + B$
	Fóton	$A + h\nu \rightarrow A^*$
	Elétron	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
	Transf. de energia	$A + B^* \rightarrow A^* + B$
Decaimento	Liberação de fóton	$A^* \rightarrow A + h\nu$
Ionização por	Impacto de part. pesadas	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$
	Incorporação de elétron	$A + e^- \rightarrow A^-$
	Impacto de fóton	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$
	Impacto de elétron	$A + e^- \rightarrow A + 2e^-$
Recombinação	Átomos	$A + A + B \rightarrow B + A_2$
	e <sup>-</sup> /íon	$A^+ + e^- \rightarrow A + h\nu$
	Íon/íon	$A^- + A^+ \rightarrow A_2$
	Radicais	$\bullet A + \bullet A \rightarrow A_2$
	Íon/molécula	$A^+ + B \rightarrow AB^+$
Oxidação/Redução		$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Dissociação	Impacto de part. pesadas	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$
	Incorporação de elétron	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$
	Impacto de fóton	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A + h\nu$

Fonte: referências 37 e 38.

A energia do elétron está diretamente relacionada com os tipos de reações químicas. Uma descarga corona com elétrons a ~5eV de energia por exemplo, seria capaz de dissociar, mas não de ionizar uma molécula de oxigênio. Em termos de aplicação, essa descarga estaria apta

a induzir a produção do gás ozônio, o qual depende preferencialmente de reações de dissociação a reações de ionização. Isso por que o gás ozônio (O<sub>3</sub>) pode ser formado pela reação entre um radical oxigênio (oriundo da dissociação do O<sub>2</sub>) com uma molécula de O<sub>2</sub>, reações 1 – 2. A tabela 4 apresenta valores de energias de dissociação e ionização para uma série de gases.<sup>[13]</sup>



**Tabela 4:** Valores de energias de dissociação e de ionização para diferentes gases.

Gás	Energia de dissociação (eV)	Energia de ionização (eV)
CO <sub>2</sub>	5,5	14,3
CO	11,1	14,0
H <sub>2</sub>	4,5	15,4
O <sub>2</sub>	5,1	12,5
H <sub>2</sub> O	6,4	12,8
CH <sub>4</sub>	10	13,0
N <sub>2</sub>	9,8	15,6
Ar	-	15,8

Fonte: referência 13.

## 2.7 ESPÉCIES QUÍMICAS FORMADAS PELO PLASMA

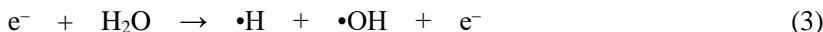
O plasma frio de descarga elétrica de alta tensão, produzido tanto em fase gasosa quanto aquosa, corresponde a uma energética fonte de processos físicos (radiação UV, ondas de choque) e de espécies químicas (radicais, íons, moléculas e átomos excitados) que ocorrem simultaneamente onde são gerados.<sup>[1,12,15,43]</sup> O potencial reacional desse meio, ou potencial de reatividade, é tão alto quanto mais alta for a energia do elétron, o que, por sua vez, desencadeia uma série de reações e consequentemente uma grande variedade de espécies químicas reativas. A tabela 5 apresenta algumas dessas espécies com seus respectivos valores de potencial de oxidação.<sup>[1]</sup>

**Tabela 5:** Potenciais de oxidação de espécies oxidantes formadas pelo plasma frio.

Espécie	Potencial de Oxidação (V)
•OH	2,80
ONOO <sup>-</sup>	2,44
•O	2,42
O <sub>3</sub>	2,07
ONO <sub>2</sub> H	2,05
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78
•O <sub>2</sub> H	1,70
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,05

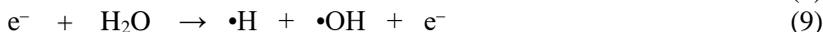
Fonte: referência 1.

Uma característica intrínseca do plasma frio quando aplicado sobre ou dentro de uma fase aquosa é a produção de radicais hidroxila (•OH) e a acidificação do meio. O processo ocorre principalmente via dois processos: dissociação homolítica (reação 3) e/ou ionização (reações 4 e 5) de moléculas de água. [44-45]



No plasma frio, o processo de formação de espécies químicas ativas ocorre inicialmente através da interação entre os elétrons de alta energia da descarga e os átomos/moléculas que compõem o meio. Assim, dependendo da energia do elétron e da natureza do meio gasoso, diferentes espécies químicas ativas podem ser formadas. [46-47] As espécies ativas formadas diretamente por ação da descarga (elétrons de alta energia, fótons) com os átomos e/ou moléculas que compõem o meio (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, e H<sub>2</sub>O, por exemplo) são denominadas espécies primárias. [15] As reações 6, 7, 8 e 9 apresentam algumas espécies ativas primárias que podem ser formadas por reações de impacto de elétrons de alta energia da descarga com constituintes do meio reacional. [48] Por outro lado, as espécies formadas a partir das espécies primárias são denominadas espécies secundárias. [15] A molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a qual pode ser formada pela combinação de dois radicais •OH, é considerada como uma espécie secundária.





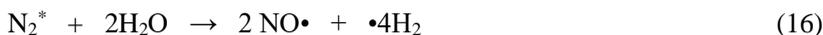
Quando formado em atmosfera de argônio, o plasma frio tem como característica uma grande quantidade extra de elétrons de alta energia – chamados elétrons secundários – e de átomos de argônio excitados.<sup>[48]</sup> Devido a menor competitividade por reações concorrentes às reações de ionização em relação a moléculas de  $N_2$  e  $O_2$ , uma dada quantidade de energia produz muito mais elétrons secundários em atmosfera de gás argônio do que nos gases eletronegativos. Reações de ionização e de excitação são favorecidas em atmosfera de gás argônio, uma vez que nesse gás os elétrons de alta energia oriundos da descarga não possuem concorrência por reações de dissociação e de captura, por exemplo, como ocorre para  $N_2$  e  $O_2$ . As reações 10, 11 e 12 correspondem a algumas reações típicas de plasma frio de argônio em contato com água.<sup>[49]</sup>

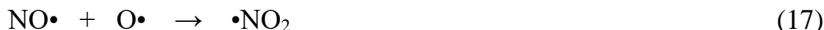


Em atmosfera de oxigênio, diferentes espécies de alto potencial oxidativo podem ser formadas. Grande destaque é dado para o ozônio. Considerado como uma espécie secundária de alto potencial oxidativo, a formação do gás ozônio pode ocorrer através de reações de espécies primárias, como o oxigênio atômico ( $\bullet O$ ) e oxigênio singleto ( $O(^1D)$ ), com moléculas de oxigênio ( $O_2$ ). A reação 13 e as reações 14 e 15 mostram diferentes formações do ozônio.<sup>[26,48]</sup>



Por outro lado, em meio gasoso de nitrogênio, outras variedades de espécies químicas podem se formar.<sup>[49]</sup> Neste meio, o radical  $\bullet ON$  é considerado<sup>[35]</sup> como sendo o precursor para a formação de uma série de espécies nitrogenadas, dentre elas o nitrito ( $NO_2^-$ ), o nitrato ( $NO_3^-$ ) e o ácido peroxinitroso ( $HONO_2$ ), os quais podem ser produzidos conforme as equações 16 – 19.<sup>[50]</sup>

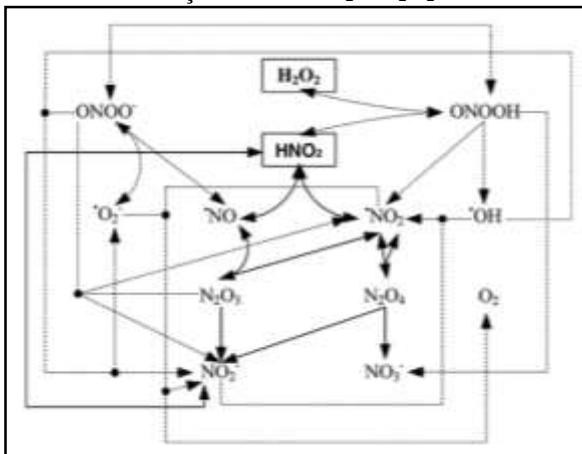




## 2.8 ESPÉCIES REATIVAS DO NITROGÊNIO

Uma importante categoria de espécies químicas produzidas pelo plasma frio são as espécies reativas do nitrogênio – ERN.<sup>[51]</sup> Na química do plasma frio, o radical óxido nítrico (NO) é a molécula gênese e formadora das ERN.<sup>[51]</sup> Essas, por sua vez, apresentam como exemplo o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e seu correspondente ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ); o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e seu correspondente ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e o peroxinitrito ( $\text{ONOO}^-$ ) com seu correspondente ácido peroxinitroso ( $\text{ONOOH}$ ).<sup>[51-52]</sup> Em especial, ambos os ácidos nitroso e peroxinitroso são responsáveis por uma série de reações, figura 9.<sup>[53]</sup>

**Figura 9:** Reações químicas entre  $\text{HNO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  com vários intermediários. As linhas cheias indicam a decomposição espontânea do  $\text{HNO}_2$  em várias etapas, enquanto as linhas tracejadas são caminhos reacionais oriundos da reação entre  $\text{HNO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Fonte: referência 51.

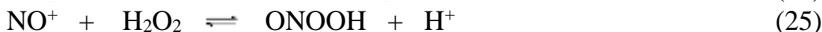
De forma mais objetiva, no contexto do plasma frio relacionado a uma fase aquosa, o ácido peroxinitroso é a ERN mais importante em promover reações com compostos orgânicos, o qual vem recebendo uma atenção muito forte do corpo científico.<sup>[52-53]</sup> Sua importância ocorre

principalmente devido ao seu alto potencial oxidativo (2.05) e diversas reações de oxidação, hidroxilação e nitração.<sup>[53-56]</sup>

O ácido peroxinitroso é uma espécie instável com um tempo de meia vida estimado de 20 ms.<sup>[57]</sup> Possui um equilíbrio ácido base (pKa = 6,8) com o ânion peroxinitrito (reação 20), podendo ambos estarem envolvidos em reações de oxidação.<sup>[53-56]</sup> Devido a sua instabilidade, uma vez formado, o ácido peroxinitroso pode sofrer isomerização para formar o ácido nítrico (reação 21) ou reagir diretamente ou indiretamente (mais frequentemente) através das reações com os radicais  $\bullet\text{NO}_2$  e  $\bullet\text{OH}$ , ambos oriundos de sua decomposição (reação 22), e promover assim reações de nitração e hidroxilação, respectivamente.<sup>[53-56]</sup>

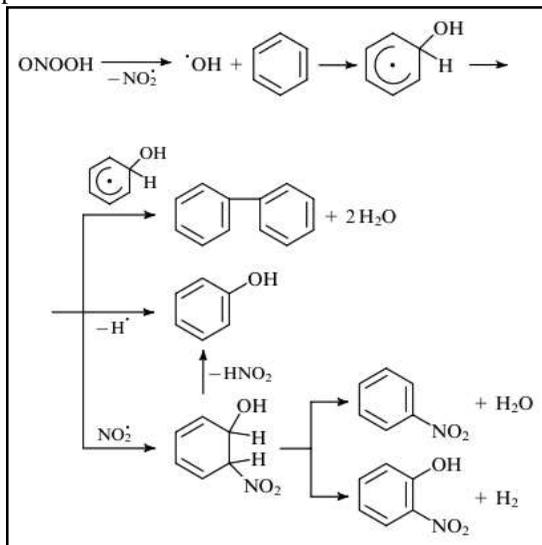


Para a formação do oxidante e instável ácido peroxinitroso (ONOOH) duas moléculas são essenciais e consideradas as principais formadoras: o peróxido de hidrogênio e o ácido nitroso. A reação global de formação (reação 23) é reversível<sup>[58]</sup> ( $K(25^\circ\text{C}) = 1,33 \pm 0,05 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ ) e ocorre através da formação do intermediário cátion nitrosil (reações 24-25).<sup>[59]</sup>



A química do ácido peroxinitroso está ligada principalmente com os radicais  $\bullet\text{NO}_2$  e  $\bullet\text{OH}$ , os quais são criados através de sua decomposição. A formação dessas espécies radicalares foi comprovada por vários pesquisadores.<sup>[53-56,60]</sup> Lobachev e Rudakov<sup>[55]</sup> estudaram a reação de compostos aromáticos com o ácido peroxinitroso comprovando não só reações de hidroxilação e nitração, como também a formação de compostos biaromáticos (figura 10).

**Figura 10:** Produtos formados pela reação de uma molécula de benzeno com ácido peroxinitroso.



Fonte: referência 55.

## 2.9 ÁGUA ATIVADA POR PLASMA

*Plasma Activated Water*, ou seja, a água ativada por plasma (AAP) é um conceito recente dentro do contexto do plasma frio. A primeira publicação data de 2007, por Kamgang-Youbi, et al.<sup>[61]</sup> AAP pode ser descrita como uma amostra de água que foi ativada pelo plasma. O termo ativada faz referência ao potencial da água em induzir reações de oxidação proporcionadas pela presença de espécies químicas com potencial de desencadear reações de oxidação. Essas espécies oxidantes presentes na água são resultado da exposição da água à descarga elétrica formadora do plasma frio e consequente transferência de espécies oxidantes da fase plasma para a fase líquida.<sup>[52]</sup>

Uma descarga elétrica formada em meio de N<sub>2</sub> ou ar atmosférico sobre uma superfície de água pode induzir a formação de espécies químicas oxidantes como NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ONOOH, e também H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[35,49-52]</sup> Das espécies formadas, o ONOOH é considerado uma das principais espécies oxidantes dentro das reações promovidas pela AAP.<sup>[61-63]</sup>

Uma vez ativada, a AAP pode desencadear reações com diferentes moléculas<sup>[53-56,60]</sup> além de poder promover a desinfecção de

águas contaminadas com bactérias e fungos.<sup>[52-53]</sup> Com um decaimento exponencial, o trabalho publicado por Naitali et al (2010)<sup>[53]</sup> mostra a efetividade do efeito bactericida da AAP sobre uma amostra contendo *Hafnia alvei*. Essa ação é atribuída principalmente ao ONOOH.

O poder oxidante da AAP comprova a transferência de espécies oxidantes da fase plasma para a fase aquosa através de difusão. No contexto da AAP dois parâmetros são importantes e merecem destaque: o tempo de exposição da água à ação da descarga elétrica (o que está diretamente relacionado com a quantidade de espécies químicas ativas na fase aquosa), e o tempo de exposição da amostra à ação da AAP.

Dentro do contexto da exposição de uma amostra aquosa à ação da descarga elétrica, faz-se necessária a distinção de três fenômenos distintos, porém semelhantes: reação pós-descarga temporal (RPDT), efeito pós-descarga (EPD) e água ativada por plasma (AAP).<sup>[36]</sup> A RPDT ocorre quando uma solução é exposta à ação de uma descarga elétrica de alta tensão com posterior desligamento da descarga. A solução é então retirada do reator e armazenada em um recipiente ao abrigo de qualquer fonte de energia. O EPD, por outro lado, consiste em expor uma amostra à ação da descarga elétrica de alta tensão e então retirar essa amostra da ação da descarga, porém, deixando-a dentro da câmara reacional em contato com as espécies gasosas formadas pela descarga. Ambas, RPDT e EPD, diferenciam-se da já descrita AAP.<sup>[36]</sup>

## 2.10 APLICAÇÃO DO PLASMA NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Por se apresentar como um meio altamente energético e oxidante, uma das principais aplicações do plasma frio é relacionada à degradação de compostos orgânicos.<sup>[21-23,64-65]</sup> Processos físicos e químicos ocorrem em sinergia no plasma e promovem uma série de reações químicas oxidativas.<sup>[1,4,11,14,66]</sup> Compostos orgânicos expostos ao plasma frio podem ser degradados de forma direta pela ação da descarga (fotólise, impacto de elétrons, ondas de choque), ou de forma indireta através de reações com as espécies primárias e secundárias produzidas no plasma.<sup>[67]</sup>

Os caminhos reacionais que conduzem à degradação via ação direta ou indireta do plasma, bem como, a quantidade de espécies primárias e/ou secundárias formadas são uma função do tipo de plasma frio gerado.<sup>[14]</sup> Para uma mesma quantidade de energia utilizada, uma descarga do tipo faísca, por exemplo, produz mais radiação UV do que uma descarga do tipo fasciculada, favorecendo assim, reações de

fotólise.<sup>[12]</sup> A otimização da produção de espécies ativas pelo plasma frio e, conseqüentemente, o ganho de eficiência energética no processo, são duas fortes frentes de pesquisa na área de plasma.<sup>[68]</sup>

Uma proposta que procura elucidar os caminhos reacionais de degradação foi idealizada por Huang et al (2010).<sup>[69]</sup> De acordo com os autores, os quais estudaram a degradação de um corante tiazínico, a degradação ocorre segundo um mecanismo baseado na teoria da energia de dissociação das ligações (BDE). Quanto menor a energia de dissociação da ligação, maior sua reatividade, sendo mais fácil rompê-la e assim formar uma nova ligação. A tabela 6 apresenta valores de energias de dissociação médias de ligações.

**Tabela 6:** Valores médios de energias de dissociação (BDE) de ligações químicas.

Ligação	BDE (kJ mol <sup>-1</sup> )	Ligação	BDE (kJ mol <sup>-1</sup> )
C-H	412	N-H	388
C-C	348	N-N	163
C=C	612	N=N	409
C≈C *	518	N=H	409
C≡C	837	N-O	210
C-O	360	N=O	630
C=O	743	O-H	463
C-N	305	O-O	157

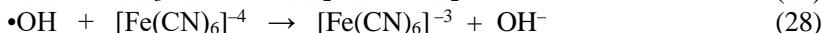
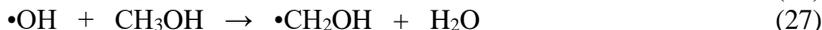
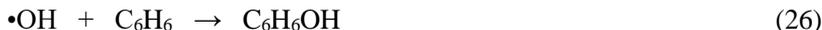
\* No benzeno.

Fonte: referência 13.

Reações de degradação de compostos orgânicos pelo plasma frio ocorrem sob uma dinâmica multietapas em que moléculas de menor peso molecular (subprodutos) são formadas ao longo do tempo de exposição ao plasma.<sup>[22]</sup> Apesar do plasma frio apresentar uma gama de espécies químicas de alto potencial oxidativo, uma espécie merece grande atenção em função de seu potencial oxidativo, o radical hidroxila (2,80 V).<sup>[70-72]</sup>

O radical hidroxila é considerado o principal agente oxidante de processos envolvendo plasma frio e demais processos oxidativos avançados. Com um curto tempo de meia vida em água (aproximadamente 10<sup>-9</sup> s), ausência de seletividade, e elevado potencial de oxidação, o radical hidroxila pode promover a mineralização de compostos orgânicos.<sup>[73]</sup> Propriedades como essas impedem o radical hidroxila de ser armazenado, o qual necessita ser produzido e utilizado no local de sua aplicação.<sup>[15,73]</sup> Diversos trabalhos buscam otimizar sua produção.<sup>[21,35,68,73]</sup> Três são as principais reações dos radicais hidroxila:

1) adição, quando se adiciona a compostos insaturados, alifáticos ou aromáticos (reação 26);<sup>[74]</sup> 2) abstração de hidrogênio, onde um radical orgânico é formado (reação 27);<sup>[75]</sup> e 3) transferência de elétron, oxidando íons e/ou compostos neutros (reação 28).<sup>[76-77]</sup>



No contexto da degradação de compostos orgânicos em solução aquosa através do plasma frio, Brisset et al (2008)<sup>[38]</sup> descreve que em soluções concentradas do soluto (ou em concentrações muito superiores às espécies químicas oxidantes oriundas do plasma) a degradação depende da taxa de produção dessas espécies químicas oxidantes e suas correspondentes transferências para a fase líquida contendo os compostos orgânicos. Desse modo, o perfil de degradação ajusta-se a um modelo cinético de ordem zero onde a velocidade de reação independe da concentração do soluto, a qual é uma função linear do tempo de contato com o plasma (equação 5):

$$-\frac{d[S]}{dt} = k \quad (5)$$

onde “[S]” representa a concentração do soluto, “t” o tempo e “k” a constante de velocidade da reação.

Por outro lado, Brisset et al (2008)<sup>[37]</sup> considera que em soluções de compostos orgânicos em baixa concentração em relação às espécies químicas oxidantes formadas pelo plasma, o processo de degradação passa a ser regido pela difusão das moléculas do soluto em direção à região de maior concentração dessas espécies oxidantes: a interface líquido/plasma. Desse modo, o perfil de degradação ajusta-se a um modelo cinético de ordem um (equação 6) onde a velocidade de reação depende da difusão das moléculas de soluto para a interface líquido/plasma.<sup>[37]</sup>

$$-\frac{d[S]}{dt} = k[S] \quad (6)$$

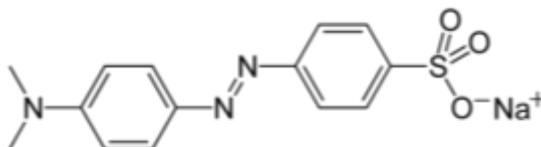
## 2.11 CORANTES ORGÂNICOS E O ALARANJADO DE METILA

Corantes orgânicos sintéticos (COS) fazem parte de uma importante classe de compostos químicos de grande valor e utilização na indústria, a exemplo do setor têxtil, tinturaria, farmacêutica, cosméticos, etc.<sup>[78]</sup> A estabilidade das moléculas corresponde a uma das características mais importantes dos corantes por estar diretamente relacionada à permanência e à estabilidade de onde esteja aplicada.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou de acordo com o método pelo qual é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são os reativos, diretos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados, branqueadores e os azoicos (ou corantes azo).<sup>[79]</sup>

Corantes azo correspondem a uma classe de corantes orgânicos que são caracterizados pela presença da ligação azo N=N entre anéis aromáticos (Ar-N=N-Ar). Eles podem ser classificados de acordo com o número de ligações azo, podendo assim ser do tipo monoazoico, diazoico, e triazoico, por exemplo.<sup>[80]</sup> O corante alaranjado de metila (AM) é um corante monoazoico de fórmula molecular  $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$  muito conhecido por ser um indicador de pH (figura 11).

**Figura 11:** Estrutura química do corante azo alaranjado de metila.

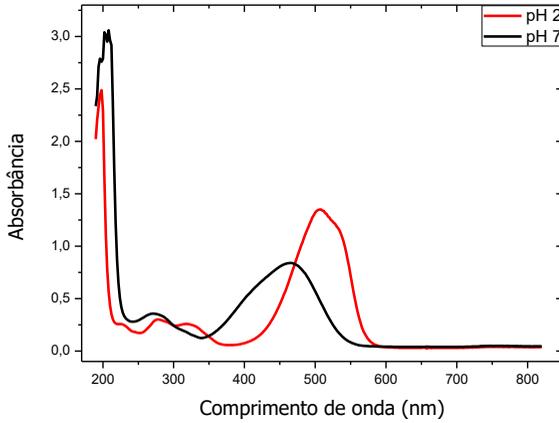


Com pKa 3,76, o AM em solução aquosa apresenta coloração vermelha em pH abaixo de 3,1 e coloração alaranjada em pH acima de 4,4.<sup>[81]</sup> Como um indicador ácido base, sua coloração se altera em função do pH, o que altera também seu espectro UV-Visível (Figura 12). Em pH abaixo de 3,1 o comprimento de absorção máxima ocorre em 506 nm ( $\epsilon = 0,1268 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que em pH acima de 4,4 a absorção máxima é deslocada para 456 nm ( $\epsilon = 0,0849 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) com um ponto isosbético em 465 nm.

O corante AM foi escolhido como uma molécula modelo no estudo químico que compreende a identificação e quantificação de espécies químicas ativas pelo plasma, bem como na identificação de subprodutos oriundos das reações de degradação em função de diferentes gases plasmogênicos. Essa investigação corresponde a uma importante e

pouco explorada área na literatura de plasma além de contribuir para o desenvolvimento e consolidação da tecnologia de plasma frio como uma nova e promissora ferramenta para tratamento de efluentes líquidos contendo corantes orgânicos.

**Figura 12:** Espectro UV-Vis do corante alaranjado de metila em solução aquosa de pH 2 e pH 7.



OBJETIVOS



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a degradação do corante azo alaranjado de metila em meio aquoso por plasma frio de descarga elétrica de alta tensão estabilizada por fluxo de gás e determinar as espécies químicas ativas e os subprodutos da reação.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

##### ❖ **Caracterizar o reator de plasma frio:**

- Avaliar o efeito dos seguintes parâmetros operacionais:
  - fluxo de gás injetado na descarga elétrica;
  - agitação do meio reacional;
  - tipo de gás utilizado para formar o plasma ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar);
  - temperatura do meio reacional;
  - concentração do corante no meio reacional;
  - potência elétrica aplicada;
  - *gap* de descarga;
  - pH do meio reacional e
  - condutividade do meio reacional.
- Efetuar a caracterização elétrica do reator de plasma frio em termos de corrente e tensão para os três gases de trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar);
- Analisar o efeito do gás de trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar) na formação da AAP e correspondente reação com o AM.

##### ❖ **Identificar/Quantificar espécies químicas ativas:**

- Identificar espécies químicas primárias e secundárias na fase de plasma em função do uso de diferentes gases de trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar);

- efetuar a determinação da temperatura do gás plasmogênico e a densidade de elétrons na descarga elétrica para os três gases de trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar);
- determinar a produção de  $H_2O_2$  em fase líquida pela aplicação do plasma frio sob diferentes gases de trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar);
- determinar a produção de  $NO_2^-$  e  $NO_3^-$  sob plasma frio de  $N_2$ ;
- analisar a reação entre as ERN e o  $H_2O_2$  com o corante AM sem a presença do plasma frio;
- determinar os perfis de pH e condutividade da fase aquosa exposta ao plasma frio.

❖ **Identificar os subprodutos:**

- identificar subprodutos formados em fase líquida e acompanhar seus perfis de formação e degradação durante o tratamento por plasma frio de  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar;
- identificar os subprodutos em fase líquida formados na reação entre o AM e as ERN.
- identificar os subprodutos em fase líquida oriundos da reação do AM com a AAP de  $N_2$ .
- identificar subprodutos formados em fase gasosa durante a degradação do AM por plasma frio de  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar;
- quantificar a produção de  $CO_2$  em função do tempo de aplicação do plasma frio sobre a solução de AM para os três gases de trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar).

PARTE EXPERIMENTAL



## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 REAGENTES

O presente trabalho contou com a utilização de reagentes químicos de grau analítico (P. A.) e de grau cromatográfico quando necessário. A utilização dos reagentes ocorreu sem a realização de purificação prévia. Os gases utilizados ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar) foram adquiridos da Air Liquide Company com pureza de 99,999% para os experimentos de cromatografia e 99,0% para os demais experimentos.

### 4.2 SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas em água do tipo deionizada e do tipo Milli-Q para as análises de cromatografia.

### 4.3 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados se encontram no Departamento de Química da UFSC e no Departamento de Ciências Químicas da Universidade de Padova. Marcas e modelos dos equipamentos são apresentados nas referidas metodologias de utilização.

### 4.4 REATOR DE PLASMA FRIO

O reator de plasma frio, figura 13, constitui o principal e mais importante instrumento de trabalho desta tese. Seu projeto foi executado pelo autor e sua construção efetuada em uma oficina de vidro local. O reator recebe a classificação do tipo ponta/plano (devido à geometria dos eletrodos) em que o eletrodo pontiagudo superior se encontra na fase gasosa (onde a descarga é formada) e o eletrodo terra fica submerso na fase líquida (onde não ocorre formação de descarga) fazendo com que a superfície do líquido atue como um eletrodo plano.<sup>[15]</sup> O eletrodo superior, chamado de eletrodo ativo, é uma agulha oca de aço inox 304 sem ponta ( $\varnothing_{int} = 0,8$  mm e  $\varnothing_{ext} = 1,28$  mm) e o eletrodo terra é de Tungstênio (2% Th) em formato de bastão maciço ( $\varnothing_{int} = 2,1$  mm). A

escolha dos materiais dos eletrodos ocorreu pela resistência à erosão decorrente de aquecimento e passagem de corrente elétrica.

**Figura 13:** Foto do reator de plasma frio utilizado no presente trabalho

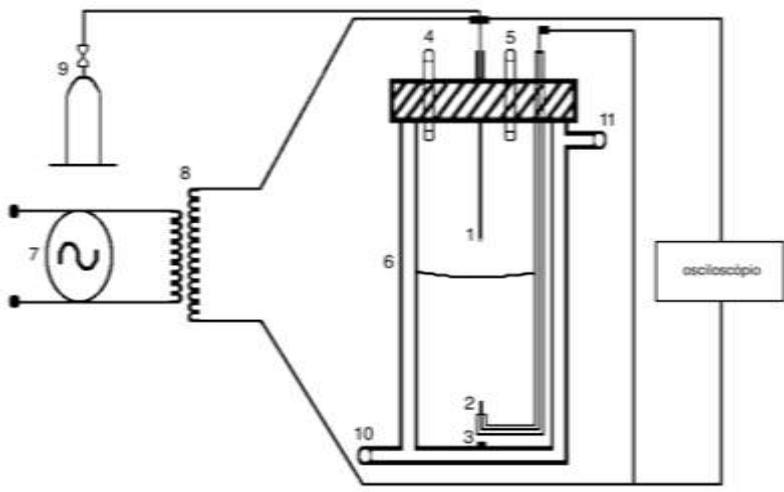


O reator de plasma frio possui volume interno de 200 mL e foi construído em vidro borossilicato com parede dupla conectada a um banho termostatizador. A parte inferior é fechada em vidro e a parte superior é aberta, por onde se encaixa uma tampa de Teflon para vedação do sistema. Para homogeneizar a solução, um agitador magnético atua sobre uma barra magnética que fica ao fundo da solução (figura 14). A injeção de gás no reator ocorre diretamente pelo próprio eletrodo superior formador da descarga elétrica (figura 14). A tampa de Teflon possui uma saída de gás, um septo para efetuar a coleta de amostras, além de suportar ambos os eletrodos de alta tensão (figura 14).

Para formar o plasma frio, os eletrodos do reator são conectados a uma fonte de alta tensão que, por sua vez, é conectada a um variador de tensão primário e, então, à rede elétrica (figura 14). A função do variador de tensão primário é alterar a potência aplicada ao reator através da variação da tensão elétrica primária aplicada à fonte, enquanto que a

função da fonte elétrica é elevar a tensão recebida para formar o plasma frio.

**Figura 14:** Diagrama esquemático do sistema de plasma frio utilizado: (1) eletrodo ativo; (2) eletrodo terra; (3) barra magnética; (4) saída de gás; (5) amostrador; (6) reator de plasma frio; (7) variador de tensão primária; (8) fonte de alta tensão; (9) cilindro de gás; (10 e 11) camisa de vidro para circulação de água.

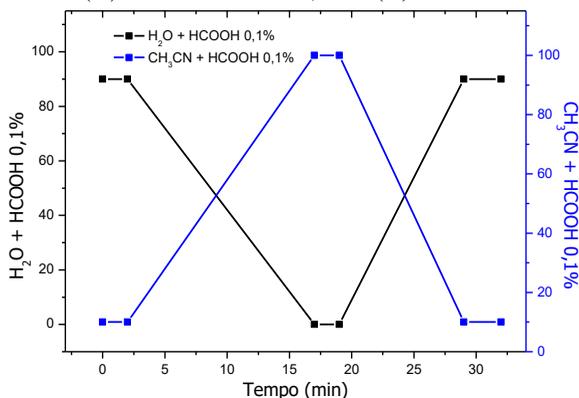


## 4.5 INSTRUMENTAÇÕES PARA ANÁLISES QUÍMICAS

### 4.5.1 Cromatografia líquida (CLAE-UV-Vis)

Análises de cromatografia líquida com detecção por UV-Vis foram realizadas em um cromatógrafo Thermo Scientific constituído de uma bomba P2000 (Spectra System), um detector por arranjo de diodos (UV6000LP), e uma coluna cromatográfica Zorbax SB-Aq (Agilent Technologies) de 150mm de comprimento, diâmetro interno de 4,6mm e diâmetro de partícula de 3.5 $\mu$ m. O volume de injeção foi de 20 $\mu$ L. O fluxo de eluente foi 1,0 mL min<sup>-1</sup> e a eluição foi seguida nos comprimentos de onda de 416 e 506 nm. As corridas cromatográficas foram realizadas usando mistura de dois eluentes: (A) H<sub>2</sub>O + HCOOH 0,1% e (B) CH<sub>3</sub>CN + HCOOH 0,1%. A figura 15 apresenta o perfil de eluição utilizado.

**Figura 15:** Perfil de eluição para os dois eluentes utilizados nas corridas cromatográficas: (A) H<sub>2</sub>O + HCOOH 0,1% e (B) CH<sub>3</sub>CN + HCOOH 0,1%.



#### 4.5.2 Cromatografia líquida (CLAE-ESI-MS/MS)

Análises de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas com ionização eletron spray foram realizadas em um cromatógrafo Agilent Technologies 1100 Series conectado a um arranjo de diodos e a um espectrômetro de massas (MSD SL Trap) a fim de identificar os subprodutos da degradação do corante AM. As condições cromatográficas foram as mesmas descritas na seção 3.4.1. A ionização foi realizada na fonte de eletron spray (ESI) em ambas polaridades positiva e negativa conforme os seguintes parâmetros: nebulizador em 50 psi, fluxo de gás seco 10 L min<sup>-1</sup>, temperatura do gás 350° C e voltagem do capilar ±3.5 kV. Os espectros foram analisados na faixa de 50 a 450 m/z.

#### 4.5.3 Cromatografia iônica

Análises de cromatografia iônica foram realizadas em um cromatógrafo DIONEX ICS 5000 a fim de quantificar a produção dos íons nitrito e nitrato em fase aquosa. O cromatógrafo foi operado com uma pré-coluna Dionex Ionpac AG23 (2 x 50 mm), coluna Dionex Ionpac AS23 (2 x 250 mm), mistura aquosa de bicarbonato de sódio (0,8 mM) e carbonato de sódio (4,5 mM) como eluente, fluxo de 0,25 mL min<sup>-1</sup> e uma supressora autorregenerativa Dionex – ASRS 300 (2 mm).

#### **4.5.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)**

Análises de espectroscopia de infravermelho foram efetuadas em um equipamento Thermo Scientific Nicolet 5700 a fim de identificar e quantificar gases oriundos da degradação do corante AM. As leituras ocorreram através de uma célula de fluxo de gás (Pike Technologies) em vidro Pirex de 10cm de caminho ótico e janelas de  $\text{CaF}_2$  (para condições de umidade na corrente gasosa) com 3,8cm de diâmetro, a qual foi conectada à saída de gás do reator por uma mangueira de Teflon. Espectros foram obtidos na faixa de  $4200\text{cm}^{-1}$  até  $1000\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.5.5 Espectrofotometria UV-Vis**

Análises de espectrofotometria UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8452A constituído de arranjo de diodos, lâmpada de deutério, faixa espectral de 190 a 820nm e resolução de 2nm. As leituras das amostras foram efetuadas em cubetas de quartzo de 1cm de caminho óptico e as respectivas concentrações calculadas com base em uma curva de calibração realizada (dados não apresentados) através da lei de Lambert-Beer.

#### **4.5.6 Espectroscopia de emissão ótica**

Análises de espectroscopia de emissão foram realizadas em um espectrômetro Princeton ARC SP 2558 objetivando a identificação de espécies primárias produzidas pelo plasma. Para essas análises o reator utilizado foi de quartzo e não vidro, devido à absorção de radiação UV pelo último. O espectrômetro é de alta resolução ( $0,5\text{\AA}$ ), com câmera CCD (1340 x 100 pixels), dimensão de pixel de 20 x 20 microns e distância focal de 500 nm. A faixa espectral investigada foi de 300 – 850 nm. Todos os experimentos foram realizados na ausência de luz externa para que a única fonte de emissão luminosa fosse proveniente da descarga elétrica. A fibra ótica foi posicionada a 1 mm de distância do reator.

#### **4.5.7 Análises de pH e condutividade**

Medidas de pH e condutividade foram efetuadas através de um pHmetro TECNAL modelo TEC-2 e de um condutivímetro SCHOTT modelo CG 853, respectivamente. Ambos os equipamentos foram calibrados previamente a qualquer análise.

## 4.6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.6.1 Caracterização do reator de plasma frio

A caracterização do reator de plasma frio consistiu em se avaliar o efeito de parâmetros experimentais do reator sobre a descoloração do AM pela aplicação do plasma frio de N<sub>2</sub>. O sistema de plasma frio inclui o reator de plasma frio (figura 13), uma fonte de alta tensão (Neonena – 17kV, 30mA e 60 Hz), um variador de tensão primário (Sociedade Técnica Paulista S.A. – 3kVA), um agitador magnético (Microquímica, MQMA-301) e um banho termostatizador (Microquímica – MQBTC 99-20). As condições experimentais foram: 100 mL de solução de AM ( $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), pH 2 (HCl/KCl) e condutividade iônica de  $15 \text{ mS cm}^{-1}$  (condições padrões). A descoloração do AM foi acompanhada através da espectrofotometria UV-Vis pelo decaimento da banda de absorção máxima do corante em 506nm. Retiravam-se volumes de 2mL da solução de AM exposta ao plasma frio em intervalos de tempo pré-determinados, adicionados à cubeta de quartzo e conduzidos ao espectrofotômetro UV-Vis. As medições espectrofotométricas ocorreram nos seguintes tempos reacionais: 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min. As amostras coletadas do reator foram descartadas após as análises. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Os resultados de descoloração são apresentados como porcentagem de descoloração de acordo com a equação 7:

$$\% \text{ Descoloração} = 100 \times \frac{\text{Abs}(\text{ini}) - \text{Abs}(\text{fin})}{\text{Abs}(\text{ini})} \quad (7)$$

onde Abs (ini) e Abs (fin) correspondem à absorbância inicial e absorbância da leitura espectrofotométrica em questão no tempo de reação “t”, respectivamente.

#### 4.6.1.1 Efeito da potência elétrica aplicada ao reator

A potência elétrica aplicada ao reator de plasma frio foi variada ajustando a tensão de entrada por meio do variador de tensão primário sobre a fonte de alta tensão. Os valores de potência elétrica estudados foram: 37,3W, 42,7W, 50,1W e 55,5W. As condições experimentais foram:  $T = 23^{\circ}\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$  e  $\text{Gás} = \text{N}_2$ .

#### 4.6.1.2 Efeito do *Gap* de descarga

O efeito do *gap* de descarga foi efetuado pela variação da distância entre o eletrodo superior e a superfície da solução nos seguintes valores: 1; 5; 10 e 15 mm. As condições experimentais foram:  $T = 23^{\circ}\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $P = 37,3\text{W}$ ;  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$  e  $\text{Gás} = \text{N}_2$ .

#### 4.6.1.3 Efeito do fluxo de gás injetado

O efeito do fluxo de gás foi estudado variando o fluxo de gás injetado no reator pelo eletrodo oco acima da superfície líquida. Os valores de fluxo foram ajustados por meio de um fluxômetro analógico nos seguintes valores: 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0  $\text{L min}^{-1}$ . As condições experimentais foram:  $T = 23^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3\text{W}$ ;  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$  e  $\text{Gás} = \text{N}_2$ .

#### 4.6.1.4 Efeito do gás de trabalho

O estudo do gás utilizado para formar o plasma foi realizado de forma independente para cada um dos três gases:  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e Ar. As condições experimentais foram:  $T = 23^{\circ}\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3\text{W}$  e  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$ .

#### 4.6.1.5 Efeito da agitação da solução

A agitação da solução do corante AM foi realizada por meio de um agitador magnético digital sobre uma barra magnética localizada no fundo da solução. Os valores de rotação aplicada sobre a barra magnética

foram: 0, 100, 500 e 1000 rpm. As condições experimentais foram:  $T = 23^{\circ}\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3\text{W}$  e  $\text{Gás} = \text{N}_2$ .

#### 4.6.1.6 Efeito da temperatura da solução

A temperatura da solução foi variada pelo ajuste da temperatura da água de circulação no banho termostaticador. Os valores de temperatura foram: 13, 23, 33 e  $42^{\circ}\text{C}$ . Todos os ajustes de temperatura, neste e nos demais experimentos, ocorreram pelo aguardo de alguns minutos até o equilíbrio térmico entre a água de circulação e a solução do corante. As condições experimentais foram:  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3\text{W}$ ;  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$  e  $\text{Gás} = \text{N}_2$ .

#### 4.6.1.7 Efeito da concentração do corante AM

O efeito da concentração foi realizado variando a concentração da solução do corante AM adicionada ao reator nos seguintes valores: 1,5, 3 e  $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . As condições experimentais foram:  $T = 23^{\circ}\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3\text{W}$ ;  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$  e  $\text{Gás} = \text{N}_2$ .

#### 4.6.1.8 Efeito do pH da solução

O pH da solução do corante AM foi ajustado com solução tampão e uso de um pHmetro.<sup>[81-82]</sup> Os valores de pH utilizados e suas correspondentes composições e concentração são apresentados na tabela 7. As condições experimentais foram:  $T = 23^{\circ}\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $V_{\text{ent}} = 150 \text{ V}$  e  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$ . Para as soluções em que a condutividade final de  $15 \text{ mS cm}^{-1}$  não foi atingida, adicionou-se cloreto de potássio até atingir o valor. O efeito do pH da solução na descoloração do AM foi realizado com os três gases de trabalho ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{Ar}$ ).

**Tabela 7:** Composição dos tampões selecionados.

Valor de pH	Composição
2	KCl (0,1 M) + HCl (0,156M)
5	CH <sub>3</sub> COONa (0,14M) + CH <sub>3</sub> COOH (0,06M)
7	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (0,05M) + NaOH (0,03M)
9	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O (0,015M) + HCl (0,055M)
12	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (0,075M) + NaOH (0,08M)

Fonte: referências 81 e 82.

#### 4.6.1.9 Efeito da condutividade da solução

O efeito da condutividade da solução de AM foi estudado variando o valor da condutividade da solução do corante AM por meio da adição de KCl até os valores de 1, 5, 10 e 15 mS cm<sup>-1</sup> e com o uso de um condutivímetro. As condições experimentais foram: T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3W; Agit. = 500 rpm; Gás = N<sub>2</sub>.

#### 4.6.1.10 Efeito da Água ativada por plasma

O efeito da AAP consistiu em aplicar o plasma frio (processo de ativação da água) sobre 100 mL de água deionizada (sem corante) e analisar o efeito dessa ativação da água sobre a degradação do AM. Os experimentos foram realizados para os três gases de trabalho (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar) e em função de diferentes tempos de aplicação do plasma frio. O procedimento consistiu em coletar 1mL da água exposta ao plasma frio e adicionar à uma cubeta de quartzo contendo 1 mL de AM ( $6 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) finalizando em uma concentração inicial igual para todos os experimentos:  $3 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Sequencialmente a cubeta foi conduzida ao espectrofotômetro e mantida em repouso e ao abrigo de qualquer fonte de energia extra. As condições experimentais foram: T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 55,5W e Agit. = 500 rpm.

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

Medidas elétricas de tensão, corrente e potência elétrica do reator de plasma frio se obtiveram através de um osciloscópio (Tektronix, modelo TDS 3012B) equipado de uma ponteira de alta tensão (Tektronix modelo P6015A) e uma ponteira de corrente Tektronix TCP202. As

medidas elétricas foram realizadas aplicando o plasma frio sobre a solução padrão de AM e efetuadas para os três diferentes gases de trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar), e para diferentes valores de tensão de entrada aplicada ao transformador (0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 150, 160, 180, 200, 220, 240 e 250V). Para as medidas de tensão, ligou-se a ponteira de alta tensão em paralelo aos terminais elétricos do reator, enquanto que para medidas de corrente, a ponteira de corrente foi conectada em série a um dos terminais de alta tensão. As condições experimentais foram:  $T = 23^\circ\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$  e  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$ .

## 4.6.2 Determinação e quantificação de espécies químicas ativas

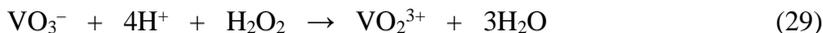
### 4.6.2.1 Mapeamento de pH e condutividade

O perfil de pH e de condutividade iônica da fase líquida exposta ao plasma frio foi efetuado para os três gases de trabalhos usados para formar o plasma ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar). As medidas foram feitas aplicando o plasma sobre 100mL de água deionizada e também sobre 100mL de solução de AM em água deionizada sem tampão. Nos intervalos de tempo padrão (0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min), amostras de 20 mL foram retiradas do reator, conduzidas para análises no pHmetro e no condutivímetro e sequencialmente devolvidas ao reator para aplicação do plasma até o próximo tempo de amostragem. As condições experimentais foram:  $T = 23^\circ\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3\text{W}$  e  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$ .

### 4.6.2.2 Quantificação de Peróxido de Hidrogênio

A quantificação de  $H_2O_2$  em fase líquida foi realizada para os três gases de trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar) pela aplicação do plasma frio sobre 100 mL de água deionizada sem corante ( $\text{pH}_0 = 5,98$  e  $k_0 = 1,3 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). O método de quantificação foi espectrofotométrico e indireto através da reação apresentada na reação 29.<sup>[83]</sup> A quantificação do  $H_2O_2$  ocorreu em função do tempo de exposição da água ao plasma frio (0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min) em que alíquotas de 1 mL foram coletadas do reator e misturadas com 1 mL de  $NH_4VO_3$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em meio ácido de  $H_2SO_4$ . O método consiste na quantificação do cátion peroxovanádio (V) (formado pela oxidação do  $VO_3^-$  pelo  $H_2O_2$ ) através de sua banda de

absorção em 456 nm. As condições experimentais foram: T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 55,5W e Agit. = 500 rpm.



#### 4.6.2.3 Quantificação de Nitrito e Nitrato

A quantificação de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em fase líquida foi realizada em função do tempo de exposição da água à ação do plasma frio (0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min). Para os experimentos se utilizou apenas N<sub>2</sub> como gás plasmogênico sobre 100 mL de água deionizada sem corante (pH<sub>0</sub> = 4,48 e k<sub>o</sub> = 1,3 μS cm<sup>-1</sup>). Aliquotas de 600 μL foram coletadas do reator, diluídas para 6 mL, resfriadas (~5°C) e imediatamente conduzidas para o cromatógrafo de troca iônica. No reator, as condições experimentais foram: T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 55,5 W e Agit. = 500 rpm.

#### 4.6.2.4 Determinação de espécies químicas primárias produzidas pelo plasma frio

A identificação de espécies químicas primárias (as espécies produzidas diretamente pelo plasma frio) ocorreu através da espectroscopia de emissão ótica. Para esse experimento, o reator de vidro foi substituído por quartzo para evitar a absorção de radiação UV. O experimento consistiu em identificar espécies químicas primárias em três posições diferentes do reator: (1) no ponto médio entre a ponta do eletrodo ativo e a superfície líquida; (2) na interface onde a descarga elétrica entra em contato com a superfície líquida; e (3) entre o vórtice criado pela descarga elétrica na fase líquida e o eletrodo terra conforme mostrado na figura 16. Para cada uma das três diferentes posições da sonda, o gás de trabalho foi alterado enquanto a posição da sonda do espectrômetro permaneceu inalterada a fim de poder confrontar diretamente os resultados obtidos. As análises de EEO foram realizadas para os três gases de trabalho (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar) sob as mesmas condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit.: 500 rpm.

**Figura 16:** Foto da descarga elétrica evidenciando as posições da sonda para análises de EEO: ponto médio entre a ponta do eletrodo ativo e a superfície líquida (1); na interface onde a descarga elétrica toca a superfície líquida (2); e entre o vórtice criado pela descarga elétrica na fase líquida e o eletrodo terra.



#### 4.6.2.5 ERN: Reações independentes e em conjunto com o AM

O estudo foi realizado pela reação de cada uma das ERN de forma independente e em associação entre elas com o AM conforme descrito na tabela 8. Para cada uma das sete combinações, o procedimento experimental consistiu em adicionar cada um dos oxidantes ( $1,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) a um frasco âmbar contendo 100mL de solução padrão de AM. A concentração dos oxidantes foi escolhida por estar em um valor intermediário entre as concentrações quantificadas dos oxidantes. O frasco âmbar foi protegido e isolado de qualquer fonte de energia externa (luz, choque, alta temperatura, etc.) e utilizado como local de reação. Amostras foram coletadas nos intervalos de tempo padrão e conduzidas para acompanhamento da descoloração, através do decaimento da banda de absorção (506 nm) através da espectrofotometria UV-Vis.

**Tabela 8:** Sete combinações de reações das ERN e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o AM.

(1) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	AM
(2) HNO <sub>2</sub>	+	AM
(3) HNO <sub>3</sub>	+	AM
(4) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>2</sub>	+	AM
(5) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>	+	AM
(6) HNO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>	+	AM
(7) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>	+	AM

### 4.6.3 A formação de subprodutos

A identificação dos subprodutos foi estudada variando o gás de trabalho (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar) utilizado para formar o plasma, o pH da solução, o tampão da solução, além de ter sido realizada também sobre a AAP e sobre as reações independentes e em associação das ERN.

#### 4.6.3.1 Determinação de subprodutos de degradação em fase aquosa

A identificação e a quantificação dos subprodutos de degradação do AM ocorreram através das técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detector UV-Vis (CLAE-UV-Vis) e da cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas de segunda ordem com ionização por electrospray (CLAE-ESI-MS/MS). O estudo da identificação dos subprodutos em fase líquida foi realizado sobre a reação de degradação do AM para as reações que apresentaram diferenças mais significativas no processo de descoloração. O estudo foi realizado:

- variando o gás de trabalho (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar),
- variando o pH da solução do corante (2 e 7),
- variando a identidade química do tampão em pH 2 (HCl/KCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>),
- para a reação de AAP e
- para as reações independentes e em associação das ERN.

Para cada uma das cinco reações supracitadas, a análise dos subprodutos foi realizada em função do tempo de reação com o AM, seguindo a mesma metodologia utilizada nas análises de caracterização

do reator. Para cada tempo de reação, coletaram-se amostras de 2mL, rapidamente armazenadas em tubos Eppendorf e congeladas pela imersão do referido tubo em uma mistura de acetona com gelo seco. Momentos antes de fazer a injeção nos cromatógrafos, as amostras eram descongeladas e depois congeladas novamente para uma eventual nova análise.

#### 4.6.3.2 Determinação de subprodutos de degradação em fase gasosa

A técnica utilizada foi a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A análise dos gases de degradação foi realizada de forma “*on-line*” em função do tempo de aplicação do plasma frio sobre a solução de AM variando o gás de trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar). As condições experimentais foram as mesmas do estudo da influência do gás de trabalho sobre a descoloração do AM (seção 3.5.1.4) com exceção para dois parâmetros: 1) tempo de reação, o qual foi alterado de 60 para 180 min e 2) o fluxo de gás, o qual precisou ser reduzido de 1 para  $0,2 \text{ L min}^{-1}$  porque a velocidade do gás era muito alta para permitir uma adequada leitura pelo equipamento. Ao diminuir o fluxo de gás o diâmetro do eletrodo também precisou ser reduzido para que se pudesse obter o mesmo regime de descarga, conforme será discutido na seção 4.2.

O procedimento experimental consistiu em conectar uma mangueira de teflon da saída de gás do reator de plasma à entrada da cela de leitura do equipamento. Preliminarmente a cada experimento, o gás de trabalho fluía do reator até a célula de leitura por 10 minutos a um fluxo de  $1 \text{ L min}^{-1}$  a fim de eliminar traços de ar atmosférico no sistema (reator + mangueira de Teflon + célula de leitura).

A quantificação de  $CO_2$  ocorreu pelo acompanhamento de sua banda de absorção na faixa de  $2270 - 2390 \text{ cm}^{-1}$ . O equipamento foi programado para fazer uma leitura a cada 3 min, o qual foi escolhido por corresponder ao tempo hábil para permitir a completa troca do gás que fluía por todo o sistema. A área da banda de  $CO_2$  de cada espectro obtido foi integrada e convertida em um valor de concentração segundo a metodologia descrita por Ceriani 2014.<sup>[84]</sup> Para garantir que todo o  $CO_2$  detectado pelo equipamento fosse realmente oriundo da reação de mineralização do AM, efetuou-se a quantificação do  $CO_2$  oriundo apenas da aplicação do plasma sobre água sem AM. O valor de  $CO_2$  detectado (provavelmente oriundo do próprio  $CO_2$  dos gases de trabalho, da água, e da mineralização de matéria orgânica presente internamente ao reator) foi descontado do valor verificado durante a mineralização do AM.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES



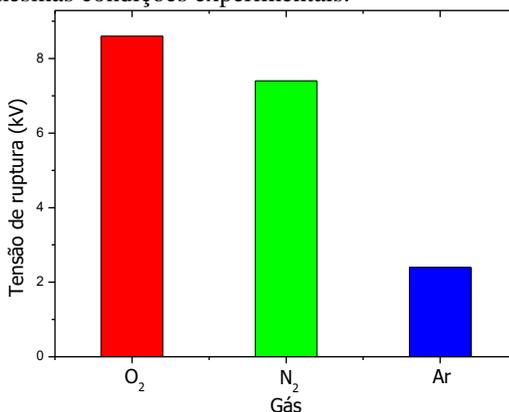
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO REATOR DE PLASMA FRIO

O plasma frio é formado através de descarga elétrica de alta tensão em fase gasosa sobre a superfície líquida. A formação da descarga ocorre após atingir uma diferença de potencial mínima (comumente chamada de tensão elétrica de ruptura do gás) conforme descrito pela Lei de Paschen.<sup>[1]</sup> A Lei de Paschen relaciona a tensão de ruptura de um gás com o produto da sua pressão pela distância entre os eletrodos.<sup>[1]</sup> Nesse contexto, surge o conceito de rigidez dielétrica do meio, a qual expressa o valor máximo de intensidade de campo elétrico suportável pelo meio sem que ocorra a ruptura; ou seja, a formação da descarga elétrica.<sup>[12]</sup>

A figura 17 apresenta os valores de tensão de ruptura para a formação da descarga elétrica para cada gás de trabalho utilizado ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar). Esses valores foram obtidos através dos perfis de corrente e tensão para as descargas elétricas com seus respectivos gases de alimentação, mostrados na figura 18.

**Figura 17:** Tensões de ruptura dos gases  $O_2$ ,  $N_2$  e Ar no reator de plasma frio sob as mesmas condições experimentais.

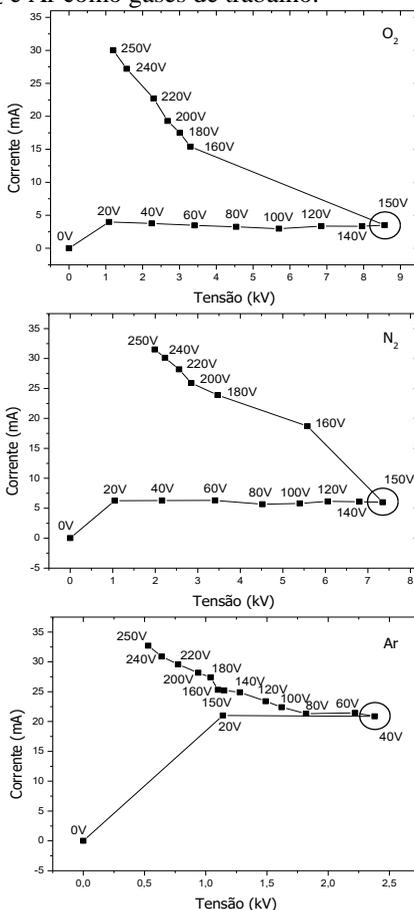


Conforme apresentado, ainda na figura 17, o gás utilizado na formação do plasma (gás plasmogênico) influencia significativamente na tensão de ruptura para formação da descarga elétrica (8,6 -  $O_2$ , 7,4 -  $N_2$ , 2,4 - Ar), fato esse que se relaciona diretamente com a eletronegatividade do gás.<sup>[40]</sup> Mesmo com as camadas do octeto completas, os três gases se

diferem em termos de eletronegatividade segundo a ordem  $O_2 > N_2 > Ar$ .<sup>[13]</sup> Por serem moléculas eletronegativas,  $O_2$  e  $N_2$  requerem maiores tensões para formação da descarga elétrica por favorecerem reações de captura de elétrons (*attachment reactions*), dificultando assim a formação e propagação da descarga elétrica.<sup>[37,40]</sup>

Além do fator eletronegatividade, ambas as moléculas de  $O_2$  e  $N_2$  possibilitam a ocorrência de outras reações que consomem elétrons primários e que, conseqüentemente, dificultam a formação do canal condutivo inicial que dá origem à descarga elétrica; a exemplo das reações de dissociação que não ocorrem para o gás monoatômico argônio.<sup>[37]</sup> Diante disso, elétrons iniciais precursores da descarga elétrica (chamados de elétrons primários) apresentam menor “resistência” em atmosfera de argônio devido à menor eletronegatividade e ao maior favorecimento das reações de formação de novos elétrons (chamados de elétrons secundários) que dão origem à formação da descarga elétrica.

**Figura 18:** Perfis de corrente e tensão para a formação do plasma frio utilizando  $O_2$ ,  $N_2$  e Ar como gases de trabalho.

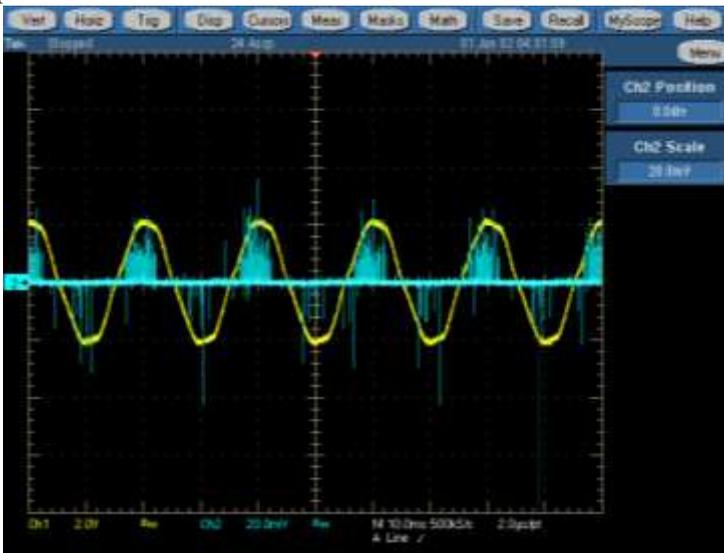


Na figura 18, cada ponto do gráfico expressa um valor de corrente e tensão obtidos para cada valor de tensão primária aplicada no reator de plasma frio (valores de tensão primária são descritos ao lado de cada ponto). A circunferência em cada gráfico mostra a tensão de ruptura para cada gás plasmogênico.

Os três perfis apresentados (figura 18) mostram que antes da tensão de ruptura, o aumento da tensão aplicada sobre o reator provoca um aumento na corrente, a qual se mantém constante até a ruptura do dielétrico. Esse comportamento é similar à carga de um capacitor em que a tensão aplicada fica “armazenada” no reator como uma energia

potencial com alto valor de campo elétrico, e que se converte na descarga elétrica quando a tensão de ruptura é atingida, provocando assim a formação de um meio químico altamente reativo.<sup>[1,19,43]</sup> Até o momento da tensão de ruptura não ocorre a formação de uma descarga elétrica visível, apesar de que em maiores valores de tensão se pode ver um princípio de descarga fracamente luminosa e pequena. Antes da tensão de ruptura, elétrons em pequena densidade circulam de um eletrodo em direção ao outro, conforme mostrado no oscilograma da figura 19.

**Figura 19:** Forma de onda para o plasma frio de  $N_2$  antes da tensão de ruptura.

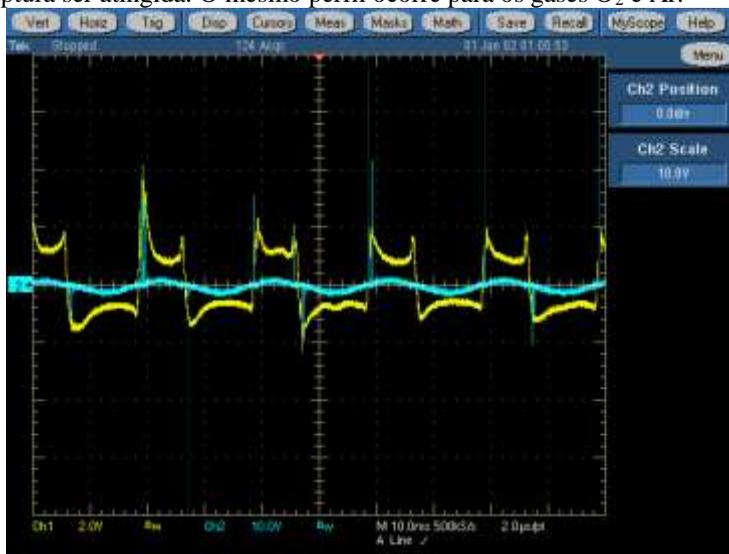


O oscilograma da figura 19 mostra as formas de onda de tensão e corrente do plasma antes do atingimento da tensão de ruptura, o qual mostra os picos de corrente (em azul) durante essa fase da descarga (o mesmo perfil ocorre para os gases  $O_2$  e  $Ar$  - dados não apresentados). Nessa fase, a tensão (em amarelo) ainda apresenta uma forma senoidal sem distorção. Fica evidente também que a corrente de elétrons é maior na fase positiva em relação à negativa. Isso ocorre por que é mais favorável a emissão de elétrons do eletrodo superior que é metálico e fino do que a superfície do líquido que contém o eletrodo terra.<sup>[12]</sup>

Após atingir a tensão de ruptura, um canal extremamente condutivo se formou entre o eletrodo ativo e a superfície da solução.

Nessa fase a descarga apresenta um ganho de corrente com simultânea redução de tensão do sistema (o que é uma característica do reator de plasma utilizado). A descarga elétrica se apresenta como um canal altamente condutivo como se fosse um metal e que favorece a passagem de corrente.<sup>[17]</sup> Naturalmente essa corrente deveria se elevar infinitamente, similar a um curto-circuito. Isso, entretanto, não ocorre devido à enorme indutância elétrica da fonte de alimentação que limita a corrente no sistema. Essa indutância é característica da fonte de plasma utilizado. A figura 20 mostra a forma de onda de tensão e corrente após a tensão de ruptura.

**Figura 20:** Forma de onda para o plasma frio de  $N_2$  após a tensão de ruptura ser atingida. O mesmo perfil ocorre para os gases  $O_2$  e Ar.



Como pode ser visto no oscilograma da figura 20, após a tensão de ruptura ser atingida, a forma de onda da corrente (em azul) passa a ter uma distorção significativa em relação à forma de onda mostrada na figura 19, o que é característico da transição que ocorre na descarga elétrica: de descarga “luminosa” antes da tensão de ruptura, para “faísca”, após a tensão de ruptura ser atingida.<sup>[44]</sup>

O oscilograma da figura 20 mostra que quando o valor máximo de tensão é atingido, a descarga é formada com um forte pico de intensidade. Conforme é característico do reator de plasma (figura 18), logo após o pico de corrente, o valor de tensão diminui e a descarga se extingue,

voltando ao regime anterior à tensão de ruptura. Na sequência, ao mudar de fase, o pico de corrente é bem menor (por ser mais difícil emitir elétrons da superfície da solução) e não aparece no oscilograma da figura 20 devido à ordem de escala da leitura. A figura 21 apresenta uma foto da descarga elétrica após a tensão de ruptura para o plasma frio de  $N_2$ .

**Figura 21:** Descarga elétrica formada com o gás de  $N_2$  após a tensão de ruptura.

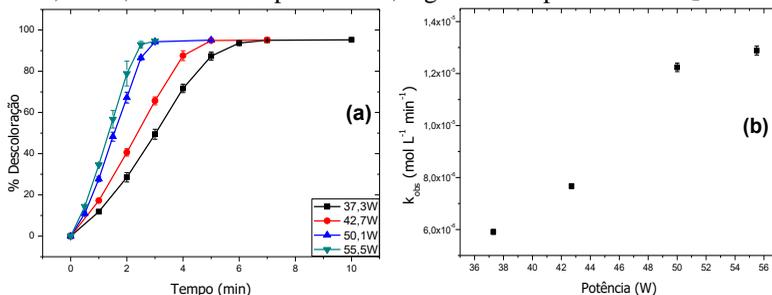


## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO REATOR DE PLASMA FRIO

### 5.2.1 Efeito da potência elétrica aplicada ao reator

A figura 22 demonstra o efeito da variação da potência elétrica aplicada no reator de plasma sobre a porcentagem de descoloração do AM em função do tempo de tratamento e as respectivas constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ). As constantes cinéticas foram obtidas através do coeficiente angular dos gráficos que relacionam a variação da concentração em função do tempo da reação de descoloração de acordo com a equação 5 ( $-d[S]/dt=k$ ).

**Figura 22:** Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo de tratamento (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas (b) para diferentes potências elétricas aplicadas. Condições experimentais:  $T = 23^{\circ}\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$  e  $\text{Gás} = \text{N}_2$ .



De acordo com a figura 22, o aumento da potência elétrica aplicada no reator de plasma frio correspondeu a um aumento na velocidade de descoloração do AM. A relação entre a descoloração e potência elétrica aplicada ao sistema é atribuída a dois principais fatores: maior quantidade de espécies químicas oxidantes produzidas e aumento do vento iônico.<sup>[21,25]</sup>

O acréscimo da potência elétrica provoca um aumento da quantidade e, também, da energia dos elétrons emitidos pela descarga devido ao aumento da intensidade do campo elétrico.<sup>[39,43]</sup> Em função disso, mais espécies oxidantes são produzidas e mais rapidamente a solução de AM é descolorida.<sup>[39]</sup>

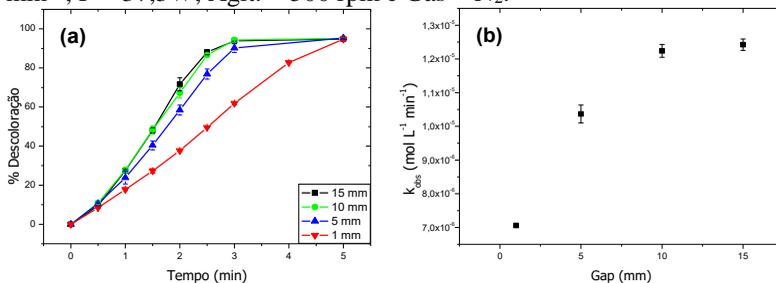
Conjuntamente, a consequente elevação da intensidade do campo elétrico aplicada ao reator de plasma faz com que o vento iônico oriundo do eletrodo ativo ganhe mais intensidade.<sup>[7]</sup> Esse aumento contribui para uma ampla transferência de espécies químicas oxidantes da fase plasma para a fase líquida, favorecendo, assim, um maior número de reações de oxidação e uma maior velocidade de descoloração.<sup>[7]</sup>

Entretanto, a partir da potência de 50,1 W a velocidade de descoloração do AM não aumenta na mesma proporção que nos outros intervalos de potência. Essa não proporcionalidade é atribuída ao regime da descarga que converte o aumento da potência elétrica em maior quantidade de elétrons de menor energia e não em elétrons de maior energia. Isso ocorre porque o valor do campo elétrico (o qual é dependente do valor da tensão – equação 2) diminui em função da redução da tensão da descarga provocada pelo aumento da potência elétrica aplicada, conforme apresentado na figura 18. Com isso os elétrons passam a ter menor energia e o sistema se torna menos eficiente.<sup>[51]</sup>

## 5.2.2 Efeito do *Gap* de descarga

O efeito da variação do *gap* de descarga sobre a descoloração do AM é apresentado na figura 23. Os resultados mostram um efeito positivo sobre a velocidade de descoloração entre os valores de 1, 5 e 10 mm e um efeito nulo quando o *gap* é alterado de 10 para 15 mm.

**Figura 23:** Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ) (b) para diferentes valores de *gap* de descarga. Condições experimentais:  $T = 23^{\circ}\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $P = 37,3\text{W}$ ;  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$  e  $\text{Gás} = \text{N}_2$ .



A distância entre a ponta do eletrodo ativo e a superfície da solução (*gap* de descarga) é um parâmetro importante do sistema de plasma frio por estar ligado diretamente com a energia do elétron (devido à dependência do campo elétrico com a distância); com o tempo de migração de espécies oxidantes para a fase líquida, e com o tempo de contato entre o gás e a descarga elétrica.<sup>[85]</sup>

Nesse sentido, apesar do maior valor de campo elétrico e do menor tempo de migração de espécies oxidantes, o menor valor de constante cinética encontrada sob o *gap* de 1 mm ( $7,02 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) é atribuída à menor formação de espécies químicas ativas devido ao pouco tempo de contato entre gás e descarga elétrica.<sup>[24]</sup>

Por outro lado, para *gaps* de 10 e 15 mm, as velocidades de descoloração foram as mais rápidas (figura 23b). Nessas condições o valor médio da constante cinética foi de  $1,23 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Esse resultado é atribuído à maior produção de espécies oxidantes oriundas de um tempo de contato ótimo entre o gás e a descarga elétrica. Valores pequenos de *gaps* induzem um pequeno tempo de contato entre gás e descarga elétrica e, conseqüentemente, menos espécies oxidantes

produzidas. Já *gaps* de descarga maiores induzem um maior tempo de contato ente gás e descarga elétrica aumentando a produção de espécies oxidantes.<sup>[85]</sup>

Assim, quanto maior o *gap* de descarga maior também é o tempo de permanência de espécies oxidantes na fase plasma, o que pode favorecer o consumo dessas espécies entre si, ao produzir espécies de menor potencial oxidativo, conduzindo para uma velocidade de descoloração mais lenta. Como exemplo, pode-se citar os radicais hidroxila, considerados as principais espécies responsáveis pela degradação (2,80 V),<sup>[73]</sup> que recombinados produzem o peróxido de hidrogênio (1,78 V, reação 30).<sup>[26,60]</sup> Baseado nessa premissa, estima-se que a velocidade de degradação diminua para valores de *gap* de descarga além de 15 mm.



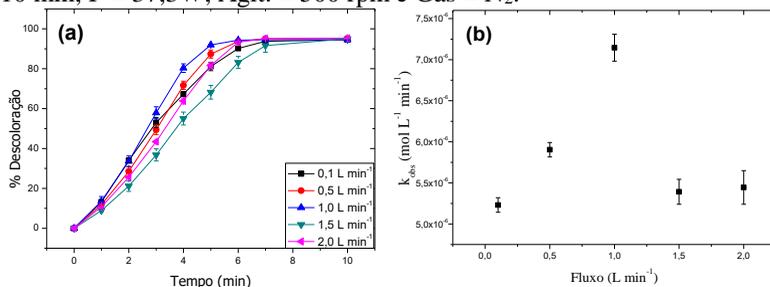
### 5.2.3 Efeito do fluxo de gás injetado

Por passar interiormente à região da descarga elétrica, o que favorece a taxa de reação entre elétrons e gás, o fluxo gasoso influencia diretamente a formação de espécies químicas produzidas no plasma.<sup>[85]</sup>

Sob as mesmas condições experimentais, porém na ausência de um fluxo gasoso, a geometria do tipo ponta/plano favoreceria a concentração do campo elétrico em um único ponto do eletrodo com a formação de um único canal condutivo (pseudo arco elétrico) de maior corrente, porém de menor energia devido à consequente diminuição do valor do campo elétrico.<sup>[51]</sup> Outra implicação negativa seria a limitada seção de choque, a qual ocorreria apenas na interface descarga elétrica/gás, a qual é chamada de bainha.<sup>[1]</sup>

Destarte, o modo de produção de descarga elétrica no presente trabalho foge do modo clássico de operação da geometria ponta/plano devido à injeção do gás diretamente no interior da descarga elétrica. Isso culmina em duas principais características: 1) espalhamento da descarga ao longo de toda a superfície do eletrodo, o que impede a formação de um único canal condutivo, e 2) o favorecimento de uma maior produção de espécies químicas ativas por aumentar estatisticamente o número de choques entre o gás de trabalho e os elétrons gerados pela descarga elétrica de alta tensão.<sup>[85]</sup> A figura 24 apresenta a influência do fluxo de gás sobre a porcentagem de descoloração da solução de AM (a) e os respectivos valores das constantes cinéticas ( $k_{\text{obs}}$ ) (b).

**Figura 24:** Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ) (b) para diferentes valores de fluxo de gás. Condições experimentais foram:  $T = 23^{\circ}\text{C}$ ; Gap = 10 mm;  $P = 37,3\text{W}$ ; Agit. = 500 rpm e Gás =  $\text{N}_2$ .



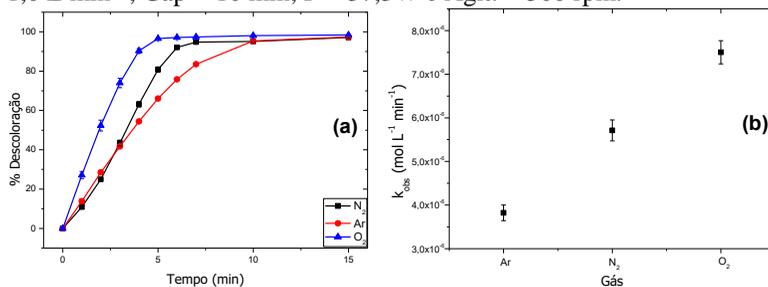
De acordo com a figura 24a, a porcentagem de descoloração do AM é mais rápida sob fluxo de  $1,0\text{ L min}^{-1}$ , a qual é totalmente alcançada próxima dos 6 min de reação com uma constante cinética igual a  $7,14 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}\text{ min}^{-1}$  (figura 24b).

A menor taxa de descoloração encontrada sob fluxo de  $0,1\text{ L min}^{-1}$  é atribuída à baixa velocidade do gás, que foi insuficiente para interagir com o canal condutivo do plasma, limitando a produção de espécies químicas ativas.<sup>[85]</sup> Sob o fluxo de  $0,5\text{ L min}^{-1}$  o canal condutivo passou a se espalhar visivelmente melhor, porém não de forma eficiente como ocorreu para  $1,0\text{ L min}^{-1}$ , onde se constatou a maior velocidade de descoloração do AM. Para os dois maiores valores de fluxo ( $1,5$  e  $2\text{ L min}^{-1}$ ), a velocidade do gás atingiu um valor muito alto para propiciar uma interação eficiente entre elétrons de alta energia e gás, desfavorecendo assim, a produção de espécies químicas ativas.<sup>[15,85]</sup> Com isso, ambas as constantes cinéticas apresentaram valores muito próximos entre si e com a constante obtida em  $0,1\text{ L min}^{-1}$ .

### 5.2.4 Efeito do gás de trabalho

Quando diferentes gases foram introduzidos no sistema de plasma frio através do eletrodo ativo ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{Ar}$ ), diferentes perfis e velocidades de descoloração foram obtidos. A figura 25 mostra a porcentagem de descoloração do AM (a) e os respectivos valores das constantes cinéticas observadas ( $k_{obs}$ ) (b).

**Figura 25:** Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ) (b) para diferentes gases de trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar). Condições experimentais:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 L \text{ min}^{-1}$ ;  $Gap = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3W$  e  $Agit. = 500 \text{ rpm}$ .



De acordo com a figura 25a, para os três gases estudados, as atenuações da cor do AM ocorreram com perfil linear similar, havendo apenas para o uso de  $N_2$  uma pequena inflexão no início (entre tempo zero e dois minutos). Essa inflexão é atribuída a um período de indução necessária à produção das principais espécies oxidantes que contribuem para a descoloração do AM, em especial o ONOOH.<sup>[86]</sup> Resultados a serem apresentados à frente sugerem que esse tempo de indução corresponde ao período de tempo necessário para formação do  $H_2O_2$ , do  $HNO_2$  e do ONOOOH, os quais iniciam a reação de descoloração do AM.

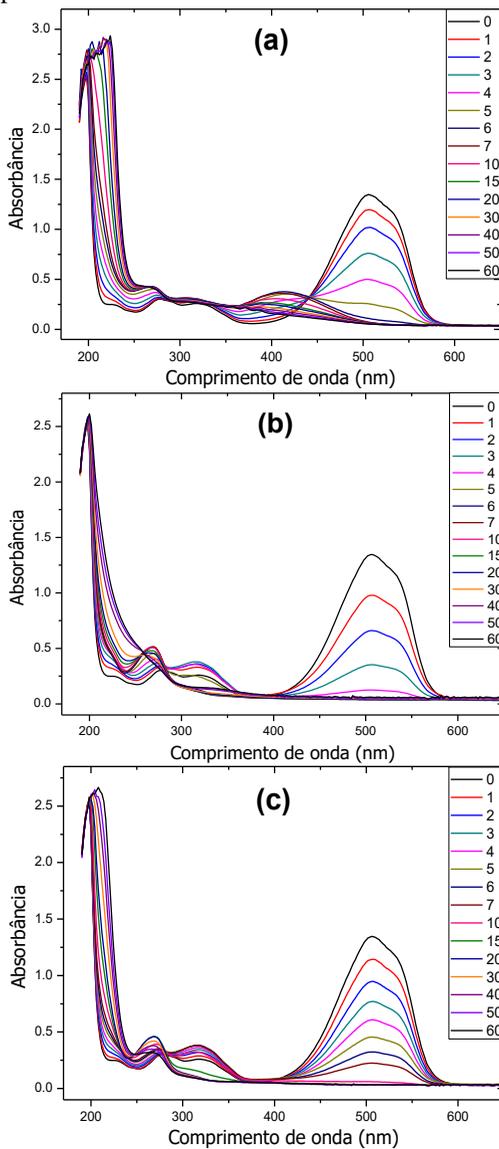
Como apresentado na figura 25a, o tempo para total descoloração do AM seguiu a ordem:  $O_2$  (5 min) >  $N_2$  (7 min) > Ar (10 min). A taxa de descoloração foi maior quando o gás oxigênio foi introduzido. Nesse caso, a descarga elétrica produz não só radicais  $\bullet OH$ , os quais são formados em comum para todos os gases de trabalho, mas também outras espécies oxidantes, tais como o ozônio ( $O_3$ ), o ânion peróxido ( $O^{2-}$ ) e oxigênio singleto ( $^1O_2$ ), por exemplo.<sup>[70]</sup> Essa maior diversidade de espécies oxidantes é atribuída como a responsável pela maior velocidade de descoloração do AM, possibilitando a ocorrência de diversas reações que culminam na quebra de ligações da molécula de AM, entre elas a ligação azo, responsável pela cor.

Quando  $N_2$  foi utilizado, outras espécies oxidantes também puderam ser formadas além dos radicais  $\bullet OH$ , a exemplo de  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  e ONOOH, que permitiu, assim, outras reações com o AM, além das descritas acima.<sup>[86]</sup> Com exceção do ácido peroxinitroso, as demais ERN possuem potenciais de oxidação menores que as ERO (tabela 5), o que pode justificar a menor velocidade de descoloração do AM em relação ao uso do gás  $O_2$  (figura 25b).

Utilizando Ar como gás de trabalho, duas são as principais espécies ativas consideradas na descoloração do AM: os elétrons de alta energia e os radicais  $\bullet\text{OH}$ .<sup>[47,85]</sup> Isso ocorre devido à menor energia de ionização do Ar, o que favorece a produção de elétrons de alta energia e uma consequente maior produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  por meio de colisões com moléculas de água.<sup>[39-40]</sup> Apesar do alto potencial oxidativo dos radicais  $\bullet\text{OH}$  (tabela 5), a diminuição da intensidade da banda de absorção do AM foi mais lenta sob uso do gás Ar. Esse resultado é atribuído à produção de menor diversidade de espécies oxidantes que contribuiriam para atenuar a banda de absorção do AM através de diferentes reações de quebra e/ou de oxidação.

As figuras 26a, 26b e 26c mostram os espectros UV-Vis para as atenuações do AM sob plasma de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e Ar, respectivamente.

**Figura 26:** Espectros UV-Vis obtidos ao longo da aplicação do plasma frio de N<sub>2</sub> (a), O<sub>2</sub> (b) e Ar (c) sobre a solução de AM. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit. = 500 rpm.



De acordo com os resultados da figura 26, constata-se uma semelhança entre os espectros UV-Vis para os gases O<sub>2</sub> e Ar (figuras 26 b e 26c) e uma significativa diferença de ambos com o espectro para o gás N<sub>2</sub> (figura 26a). A principal diferença está no aparecimento de uma banda em 416 nm exclusiva quando o plasma é formado com N<sub>2</sub>, produzida desde o começo da reação, conforme o AM é degradado. Sua absorbância máxima é atingida quando a banda do AM é mínima (7 min de reação), a partir de onde passa a diminuir em função do tempo de contato com o plasma (figura 26a). Essa banda em 416 nm ocorre com o aparecimento de um ponto isobéptico em 441 nm, o qual indica a formação de subprodutos relacionados com uma ou mais espécies oxidantes não produzidas em O<sub>2</sub> e Ar. De forma semelhante, a região de 250 a 350 nm mostra um ponto isobéptico similar para os espectros obtidos com os gases O<sub>2</sub> e Ar (figuras 26b e 26c), porém diferentes para o gás N<sub>2</sub> (figura 26a).

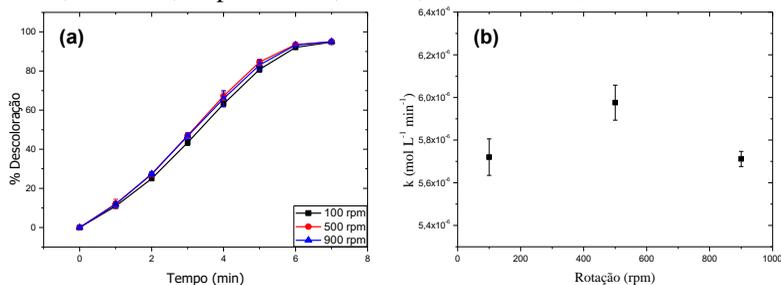
Para conhecer os principais subprodutos formados em cada um dos gases utilizados, análises de CLAE foram realizadas mostrando que a degradação do corante AM não está apenas relacionada com a quebra da ligação azo como citado por alguns autores (seção 4.5.4).<sup>[87-88]</sup>

### 5.2.5 Efeito da agitação da solução

Na química de plasma, a interface plasma/substrato corresponde a uma importante região para ativação química de um meio, seja ele sólido, líquido ou gás.<sup>[1,19,89]</sup> No presente trabalho, a interface líquido/plasma pode ser considerada como a mais importante, uma vez que corresponde à região de maior produção de radicais hidroxila, os quais são considerados os principais agente de degradação.<sup>[20,90]</sup>

A figura 27 apresenta resultados da influência da agitação da solução na porcentagem de descoloração do AM (a) e seus respectivos valores das constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ) (b).

**Figura 27:** Porcentagem de descoloração da cor do AM em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ) (b) para diferentes valores de agitação. Condições experimentais foram:  $T = 23^{\circ}\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3\text{W}$  e  $\text{Gás} = \text{N}_2$ .



Os resultados apresentados na figura 27b mostram que a descoloração do AM ocorre com valores de constantes de velocidade muito próximos entre si. Os valores das constantes cinéticas observadas em 100 rpm e 900 rpm são considerados iguais, os quais por sua vez estão muito próximos do valor obtido para 500 rpm:  $5,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

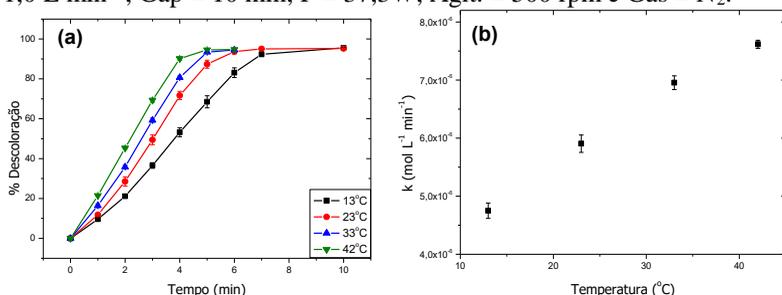
Apesar de ser um parâmetro importante para permitir um eficiente processo de degradação de moléculas de AM, a proximidade das constantes cinéticas obtidas mostrou que, para os valores estudados, a intensidade da agitação da solução não é o parâmetro mais importante. Sob agitação, a homogeneidade da solução é obtida e a dependência da difusão de moléculas de AM e de espécies oxidantes do plasma são reduzidas, além de ocorrer renovação da solução em contato com a descarga elétrica na região da interface.

Durante a realização dos experimentos se pôde constatar visualmente que, sem agitação da solução exposta ao plasma frio, a descoloração ocorria apenas na região da interface descarga elétrica/líquido; região esta onde ocorre a maior concentração das espécies químicas oxidantes.<sup>[20,90]</sup> Nessa constatação visual, conforme o tempo de reação aumentava, o volume de líquido descolorido crescia gradativamente em direção às partes mais distantes da interface, fazendo com que as reações de degradação ficassem dependentes da difusão das espécies oxidantes no líquido, da difusão de novas moléculas de corante para o volume descolorido, e do efeito hidrodinâmico provocado por ação da descarga elétrica. Diante dessa constatação visual e dos resultados apresentados, conclui-se que para um eficiente processo de degradação a agitação da solução se faz necessária, mesmo que em baixo valor de rotação.

## 5.2.6 Efeito da temperatura da solução

A figura 28 apresenta o efeito da temperatura da solução sobre a porcentagem de descoloração do AM em função do tempo (a) e os respectivos valores das constantes cinéticas ( $k_{\text{obs}}$ ) (b).

**Figura 28:** Perfil da porcentagem de descoloração do AM em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas ( $k_{\text{obs}}$ ) (b) para diferentes temperaturas da solução. Condições experimentais foram:  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3\text{W}$ ;  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$  e  $\text{Gás} = \text{N}_2$ .

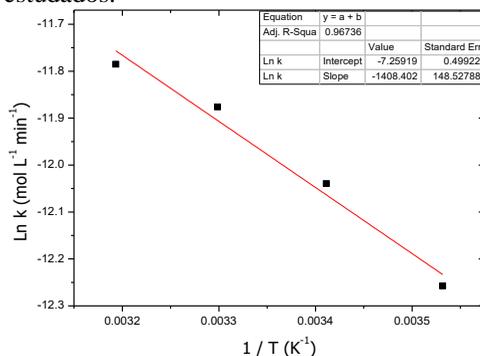


Os resultados apresentados na figura 28 mostram que o aumento da temperatura da solução corresponde a um aumento na velocidade de descoloração do AM. Do ponto de vista termodinâmico, aumentando a temperatura se aumenta a energia cinética média das moléculas reagentes.<sup>[90]</sup> Desse modo, o aumento da temperatura da solução favorece a ocorrência de reações em fase líquida e a difusão de moléculas de corante para a interface plasma/líquido,<sup>[13]</sup> que é a região de maior atividade e de reações com espécies oxidantes oriundas do plasma.<sup>[1,19,89]</sup>

De forma complementar, Ruscic et al (2001, 2002),<sup>[91,92]</sup> acrescenta que o aumento da taxa de degradação em função da elevação da temperatura é atribuída também ao aumento da vaporização de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , o que favorece o acréscimo na produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  pela dissociação por elétrons da descarga.

A figura 29 apresenta o gráfico de  $\ln k_{\text{obs}}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) contra  $1/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ) na faixa de temperatura de 13 a 42°C.

**Figura 29:** Plote de Arrhenius para a descoloração do AM nos quatro valores de temperatura estudados.



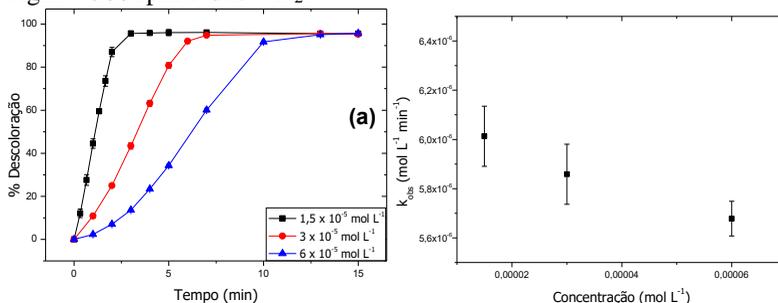
De acordo com a figura 29, o gráfico do logaritmo natural das constantes de velocidade em função do inverso das correspondentes temperaturas é linear. A partir desse gráfico, obteve-se o valor da energia de ativação ( $E_a$ ) através da equação de Arrhenius:  $\ln k = \ln A - E_a/RT$ , onde  $E_a$ ,  $A$ ,  $R$  e  $T$  correspondem à energia de ativação ( $\text{J mol}^{-1}$ ), fator frequência ( $\text{min}^{-1}$ ), constante dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e a temperatura absoluta (K), respectivamente.<sup>[13]</sup>

Para a descoloração do AM no reator de plasma frio utilizado, o valor de  $E_a$  foi  $11,71 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R = 0,967$ ). Esse valor reflete a influência do plasma tanto em aumentar a energia dos reagentes envolvidos quanto em diminuir a energia de ativação, uma vez que a ação do plasma é considerada como a de um ativador.<sup>[1,90]</sup> Um valor próximo de  $E_a$  foi encontrado por Jiang et al (2012)<sup>[24]</sup> na descoloração do AM em um reator de plasma frio semelhante. Com  $E_a$  de  $16,42 \text{ kJ/mol}$  ( $R = 0,975$ ), o autor atribui a dependência da temperatura da reação com a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$ .

### 5.2.7 Efeito da concentração do corante AM

A figura 30 evidencia o efeito da concentração de AM sobre a porcentagem de descoloração do AM em função do tempo (a) e os respectivos valores das constantes cinéticas ( $k_{\text{obs}}$ ) (b).

**Figura 30:** Porcentagem de descoloração do AM por plasma frio de  $N_2$  em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ) (b) para diferentes valores de concentração de AM. Condições experimentais foram:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 L \text{ min}^{-1}$ ;  $Gap = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3W$ ;  $Agit. = 500 \text{ rpm}$  e  $Gás = N_2$ .



O gráfico das constantes cinéticas (figura 30b) mostra que, apesar de uma aparente diminuição do valor da constante em função do aumento da concentração, os três valores ficam próximos ao valor médio de  $5,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , o que caracteriza a reação como ordem zero em relação à concentração do AM. Esse resultado corresponde ao postulado pela ordem zero de reação de que a degradação do AM independe da concentração inicial do corante.<sup>[13]</sup>

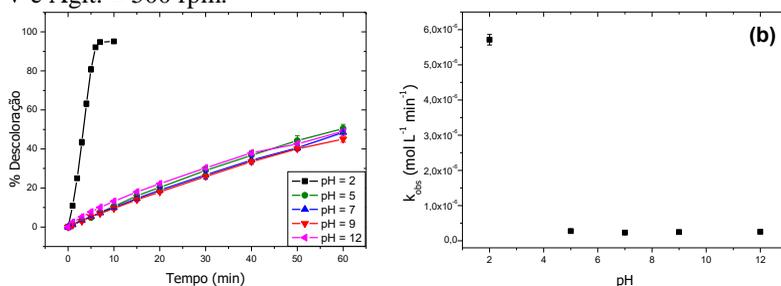
A figura 30a revela que o tempo para atingir 100% de descoloração é maior quanto maior a concentração de AM em solução. Isso ocorre por que a quantidade de espécies químicas produzidas foi mantida constante pelo ajuste de potência elétrica aplicada ao reator. Dessa forma, quanto maior o número de moléculas de AM para reagir, maior o tempo para atingir a descoloração total da cor. Apesar do maior tempo requerido, os perfis de descoloração foram muito semelhantes.

A inflexão inicial no perfil de descoloração ficou ainda mais evidente para a concentração de  $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (figura 30a). A explicação apresentada na seção 4.3.4 de que a inflexão pode estar relacionada com o tempo de formação das espécies ativas que iniciam a remoção da cor é reforçada com o perfil apresentado, uma vez que a inflexão foi maior com um valor superior de concentração de AM, o que sugere um maior tempo para a formação das principais espécies oxidantes que contribuem para a descoloração ( $H_2O_2$ ,  $HNO_2$  e  $ONOOH$ ).<sup>[86]</sup>

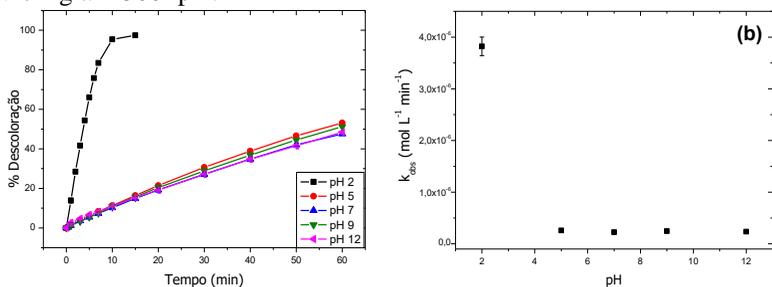
## 5.2.8 Efeito do pH da solução

As figuras 31 e 32 e 33 apresentam a influência do pH da solução sobre a descoloração do corante AM quando  $N_2$ , Ar e  $O_2$  foram empregados como gases de trabalho para formação do plasma, respectivamente. Para os três gases utilizados é evidenciada uma grande diferença nas velocidades de descoloração entre o pH 2 e os demais valores estudados (5, 7, 9 e 12).

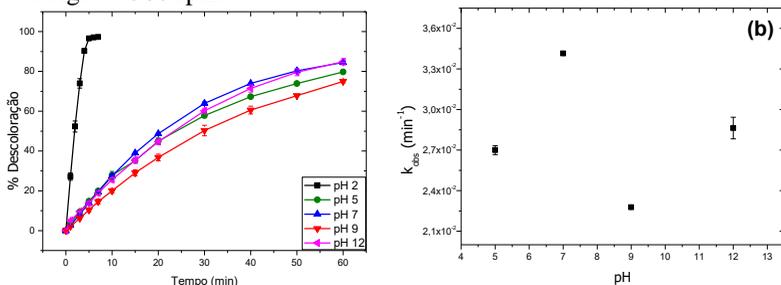
**Figura 31:** Porcentagem de descoloração do AM por plasma frio de  $N_2$  em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ) (b) para diferentes valores de pH da solução. Condições experimentais foram:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $Gap = 10 \text{ mm}$ ;  $V_{ent} = 150 \text{ V}$  e  $Agit. = 500 \text{ rpm}$ .



**Figura 32:** Porcentagem de descoloração do AM por plasma frio de Ar em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ) (b) para diferentes valores de pH da solução. Condições experimentais foram:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $Gap = 10 \text{ mm}$ ;  $V_{ent} = 150 \text{ V}$  e  $Agit. = 500 \text{ rpm}$ .



**Figura 33:** Porcentagem de descoloração do AM por plasma frio de  $O_2$  em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ) (b) para diferentes valores de pH da solução. Condições experimentais foram:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 L \text{ min}^{-1}$ ;  $Gap = 10 \text{ mm}$ ;  $V_{ent} = 150 V$  e  $Agit. = 500 \text{ rpm}$ .



Quando os plasmas de  $N_2$  e  $Ar$  foram aplicados sobre a solução de AM em pH 5, 7, 9 e 12 (figuras 31 e 32, respectivamente), os perfis de descoloração apresentaram semelhança na diminuição máxima da banda de absorção (em torno de 50% em 60 min de tratamento) e nos valores das constantes cinéticas. Por outro lado, quando o plasma foi formado com gás  $O_2$ , o decaimento da banda de absorção do AM ocorreu com valor máximo obtido em torno de 80% em 60 min de tratamento, para os mesmos valores de pH (figura 33a).

Apesar das diferenças encontradas, os três tratamentos com diferentes gases de trabalho apresentaram uma característica em comum: as atenuações da cor do AM ocorreram mais rapidamente sob pH 2 em relação aos outros valores de pH estudados (figuras 31a, 32a e 33a). Por outro lado, nos demais valores de pH (5, 7, 9 e 12), as atenuações seguiram perfil exponencial que se ajustaram a um modelo de ordem um (figuras 31a, 32a e 33a). Resultados similares foram exibidos em trabalhos de degradação de compostos orgânicos em fase aquosa por plasma frio, em que a maior taxa de descoloração em pH 2 é atribuída ao aumento do potencial de oxidação do radical  $\bullet OH$ , enquanto que a menor taxa de descoloração em pH básico é atribuída às reações de consumo do radical  $\bullet OH$  por íons  $OH^-$  e íons carbonato.<sup>[24,93-95]</sup> Examinando-se especificamente o experimento realizado com plasma frio de  $N_2$  em pH 2, a diferença na velocidade de descoloração com os demais valores de pH é atribuída também à formação do  $ONOOH$ , o qual é muito reativo e produzido, de preferência, em pH abaixo de 3,39 ( $pK_a$  do  $HNO_2$ ).<sup>[86]</sup>

Em se considerando a menor velocidade de descoloração obtida nos valores de pH 5, 7, 9 e 12 para os três gases plasmogênicos, outra

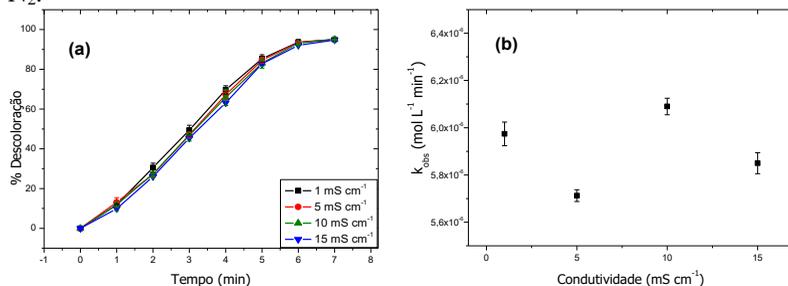
possível explicação reside na menor disponibilidade de moléculas de AM para reagir com espécies oxidantes oriundas do plasma devido à formação de aglomerados moleculares de AM. Com pKa de 3,76, o AM apresenta maior quantidade de moléculas na sua forma não protonada (figura 11) em valores de pH maior que seu pKa, o que diminui seu caráter iônico e favorece a formação dos aglomerados moleculares. Esta, por sua vez, é favorecida em soluções contendo íons e ocorre com forma de empilhamento de moedas sob maiores concentrações do corante.<sup>[96-97]</sup> Desse modo, mantendo a forma de aglomerados, as moléculas de AM ficam menos disponíveis para as reações de oxidação oriundas do plasma, o que justifica as atenuações mais lentas para valores de pH 5, 7, 9 e 12 em relação ao pH 2 para os três gases de trabalho.

Considerando a aplicação do plasma frio de O<sub>2</sub> em específico, a maior descoloração obtida (em torno de 80% em 60 min de tratamento) é atribuída a uma provável reação de moléculas de O<sub>3</sub> com o AM. Apesar de não quantificado, o gás ozônio O<sub>3</sub> é comumente formado em descargas elétricas em contato com oxigênio.<sup>[49,70]</sup> Comportamento similar foi obtido em diversos trabalhos envolvendo ozônio na degradação de compostos orgânicos em fase aquosa; a exemplo de Mok et al. (2008), no estudo da degradação do corante azo Alaranjado II,<sup>[98]</sup> na degradação do corante vermelho reativo 2 (RR2) e alaranjado ácido 6 por Wu et al. (2007)<sup>[99]</sup>, e na degradação de AM por Chen (2000),<sup>[100]</sup> Zhanh et al. (2006), e <sup>[101]</sup> Shimizu et al. (2013).<sup>[102]</sup>

### **5.2.9 Efeito da condutividade da solução**

A condutividade da solução é um parâmetro muito importante em aplicações industriais envolvendo plasma frio.<sup>[15]</sup> Entretanto, de acordo com a figura 34, a mesma não resultou em uma influência significativa sobre a descoloração do AM, como ocorreu para outros parâmetros experimentais, a exemplo do pH.

**Figura 34:** Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo (a) e correspondentes valores das constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ) (b) para diferentes valores de condutividade da solução. Condições experimentais foram: T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3W; Agit. = 500 rpm; Gás = N<sub>2</sub>.



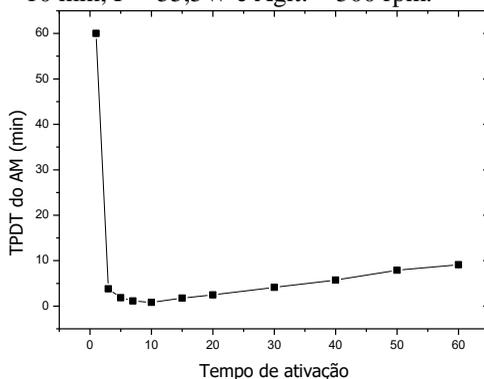
Um dos principais efeitos da condutividade da solução é relacionado com a diminuição da carga espacial sobre a distribuição do campo elétrico oriunda da diminuição da resistência elétrica da água provocada pela presença de íons.<sup>[87]</sup> Isso dificulta o estabelecimento de um alto campo elétrico e o número de filamentos de descarga diminui. Conseqüentemente, ocorre decréscimo na taxa de reações de degradação devido à menor produção de espécies químicas oxidantes, como observado por Zhang et al. (2009).<sup>[103]</sup> Entretanto, para os valores de condutividade estudados sobre o sistema de plasma frio utilizado, o efeito da condutividade iônica não foi significativo. Os valores das constantes cinéticas para as reações de descoloração apresentaram um valor médio em torno de  $5,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , figura 34b.

### 5.2.10 Efeito da água ativada por plasma

As espécies produzidas pela descarga de plasma frio sobre a água produzem um efeito denominado de “*plasma activated water*”: a água ativada por plasma - AAP.<sup>[62,64]</sup>

A figura 35 apresenta o gráfico do tempo para descoloração total (TPDT) do AM em função dos diferentes tempos de ativação da água pelo plasma frio de N<sub>2</sub>.

**Figura 35:** TPDT do AM em função dos diferentes tempos de ativação da água pelo plasma frio de  $N_2$ . Condições experimentais:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 L \text{ min}^{-1}$ ;  $Gap = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 55,5W$  e  $Agit. = 500 \text{ rpm}$ .



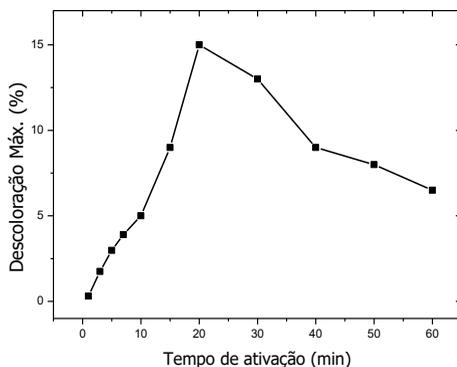
Além disso, a figura 35 demonstra que a AAP promove a descoloração total da solução de AM e que essa descoloração possui uma dependência direta com o tempo de ativação da água pelo plasma. Durante os experimentos, enquanto a banda de absorvância do AM decaía, uma nova banda surgia em 416 nm. A cor vermelha inicial da solução do AM mudava para amarela de forma semelhante ao ocorrido no tratamento direto por plasma frio de  $N_2$  e nas reações com  $NO_2^-$  e com  $H_2O_2 + NO_2^-$  (dados indicados à frente). Esses resultados comprovam a presença de espécies oxidantes estáveis em fase líquida. A descoloração do corante é atribuída às reações do AM com o conjunto  $H_2O_2 + HNO_2$ , e em especial com o produto da reação desse conjunto: o ácido peroxinitroso (ONOOH).<sup>[86]</sup>

Com o tempo de ativação da água de 10 min, a descoloração total do AM foi atingida em apenas 48 s de contato entre a água ativada e o AM em pH 2. Essa rápida descoloração é atribuída às reações com o ONOOH, o qual possivelmente se encontra em maior quantidade aos 10 min de ativação da água. Uma vez que o ONOOH é formado pela oxidação do  $HNO_2$  pelo  $H_2O_2$ , e que a maior disponibilidade de ambas as espécies ocorre em torno de 10 min de ativação da água (figuras 43 e 42 – dados mostrados à frente), estima-se que a concentração do ONOOH formado é a maior nesse tempo, e que isso contribui para a rápida reação com o AM. Por outro lado, quando o tempo de ativação da água tende a 1 e a 60 min, os tempos para descoloração total diminuem, o que é atribuído, em consequência, à menor concentração do ácido ONOOH devido às menores concentrações de  $HNO_2$  e  $H_2O_2$ .

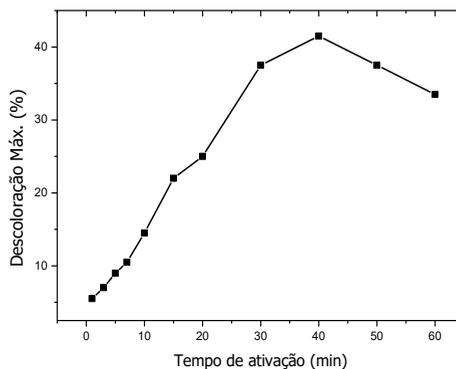
Dessa forma, com base na constatação do efeito de reações químicas com o AM após a aplicação do plasma, o procedimento para leituras no espectrofotômetro UV-Vis teve um tempo padronizado para execução. 20 s, tempo hábil encontrado para desligar o reator, retirar amostra, adicionar à cubeta, ajustar o *gap* de descarga, ligar o reator e efetuar a leitura do espectrofotômetro.

Diante da constatação do efeito da AAP em reações com o AM, o estudo foi ampliado para verificar qual o efeito dos gases  $O_2$  e Ar em ativar a água e qual o efeito dessa água ativada sobre a reação com o AM. As figuras 36 e 37 mostram a porcentagem de descoloração máxima do AM em função dos diferentes tempos de ativação da água pelo plasma frio de  $O_2$  e de Ar, respectivamente. Os resultados são apresentados em termos de porcentagem de descoloração máxima, uma vez que a redução total da banda em 506 nm não se manifestou como o obtido na ativação por plasma frio de  $N_2$  (figura 35).

**Figura 36:** Porcentagem de descoloração máxima do AM em função dos diferentes tempos de ativação da água pelo plasma frio de  $O_2$ . Condições experimentais:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 L \text{ min}^{-1}$ ;  $Gap = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 55,5W$  e  $Agit. = 500 \text{ rpm}$ .



**Figura 37:** Porcentagem de descoloração máxima do AM em função dos diferentes tempos de ativação da água pelo plasma frio de Ar. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 55,5W e Agit. = 500 rpm.



Conforme se apresenta nas figuras 36 e 37, a descoloração total da cor do corante AM não ocorreu pela ativação da água com plasma frio de O<sub>2</sub> e de Ar, respectivamente. Em ambos os casos, as diminuições máximas obtidas foram de 15% para O<sub>2</sub> (ativação de 20 min) e de 41% sob o uso do gás Ar (ativação de 40 min).

Uma vez que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi identificado em fase aquosa quando o plasma se formou em O<sub>2</sub> e Ar (figura 42), para ambos os casos o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seria a molécula oxidante apontada como a provável responsável pela redução da banda de absorvância do AM. Entretanto, conforme apresentado à frente na figura 50, a descoloração do AM pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou a máxima de 2,1% em concentrações muito superiores à máxima quantificada, o que descarta a ação direta do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre a descoloração do AM.

Estima-se que a ação da água ativada por plasma de O<sub>2</sub> seja devida à presença de outra espécie em fase aquosa: o ozônio (O<sub>3</sub>). Apesar de não quantificado, o O<sub>3</sub> é uma molécula comumente formada em descargas elétricas em contato com O<sub>2</sub> e sua presença pôde ser sentida pelo olfato na saída de gases do reator de plasma. Com tempo de meia vida em água destilada entre 20 e 30 min a 20°C,<sup>[104]</sup> o O<sub>3</sub> é apontado como a espécie oxidante estável em fase aquosa responsável pela AAP de O<sub>2</sub>, o qual pode reagir com o AM através de reações de oxidação direta, ou indireta pela reação com moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formando o sistema peroxônio.<sup>[105-109]</sup> Esse sistema, por sua vez, é caracterizado por formar

radicais  $\bullet\text{OH}$  (reação 31) e assim contribuir na degradação de compostos orgânicos.<sup>[105–109]</sup>

Uma vez que a AAP é caracterizada pela presença de espécies oxidantes estáveis em fase aquosa e que o plasma frio de Ar forma uma série de espécies químicas altamente reativas de curto tempo de vida (principalmente  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{H}$ ,  $\text{Ar}^*$  e  $e^-$ ),<sup>[47]</sup> a AAP se torna de difícil explicação. Experimentos complementares de identificação de subprodutos poderiam propor as espécies oxidantes responsáveis pela descoloração do AM. Entretanto, frente à identificação de subprodutos nitrogenados em fase líquida e gasosa durante a degradação do AM por plasma frio de Ar (dados mostrados posteriormente – figura 99), uma possível explicação para descoloração do AM pela AAP seria devido às reações com ERN, oriundas de presença de traços de  $\text{N}_2$  no cilindro de Ar como contaminante.



### 5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

- As tensões de ruptura para formação das descargas elétricas foram de 8,6, 7,4 e 2,4 para  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  e Ar, respectivamente.
- Antes De atingir a tensão de ruptura, a descarga permanece no regime “luminosa” em que o acréscimo da tensão aplicada no reator é convertido em aumento do campo elétrico com ínfima emissão de elétrons. Após atingir a tensão de ruptura a descarga se estabiliza no regime “faísca” em que o aumento da tensão aplicada no reator é convertido, respectivamente, em aumento de corrente de descarga e diminuição da tensão.
- A potência elétrica aplicada ao reator de plasma frio aumentou a taxa de descoloração do AM por favorecer a produção de espécies oxidantes. Entretanto, o aumento da potência não apresentou linearidade com a taxa de descoloração.
- O gap de descarga apresentou influência significativa na redução da cor do AM, em que a taxa de descoloração apresentou o maior valor sob *gap* de 10 mm ( $1,23 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Os resultados mostram um efeito positivo sobre a velocidade de descoloração entre os valores de 1, 5 e 10 mm e um efeito nulo quando o *gap* é alterado de 10 para 15 mm.

- O fluxo de gás está ligado com a produção de espécies químicas oxidantes pelo tempo de contato entre gás e descarga elétrica e também, pelo espalhamento da descarga elétrica impedindo a formação de um único canal condutivo. O fluxo de gás de  $1 \text{ L min}^{-1}$  apresentou a maior taxa de descoloração do AM.
- A utilização dos gases  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e Ar na formação do plasma apresentaram diferentes perfis de descoloração do corante, diferentes velocidades, porém, o mesmo perfil cinético de ordem 0 sob pH 2. A ordem da taxa de descoloração foi:  $\text{O}_2$  (5 min) >  $\text{N}_2$  (7 min) > Ar (10 min).
- A agitação da solução é imprescindível para possibilitar a difusão de espécies oxidantes produzidas pela descarga elétrica, bem como para promover o contato entre moléculas de AM com a região da interface líquido/plasma. Os valores de agitação estudados se apresentaram muito próximos levando à conclusão de que é importante haver agitação, independente do valor.
- O aumento da temperatura da solução de AM influenciou linearmente na taxa de descoloração do AM. Esse resultado é atribuído à maior difusão das moléculas de AM e à maior taxa de evaporação de moléculas de água, o que favorece a uma elevada produção de radicais hidroxila. A influência da temperatura se adaptou ao perfil de Arrhenius com energia de ativação de  $11,71 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R = 0,967$ ).
- O aumento da concentração do corante diminuiu a taxa de descoloração. Isto ocorreu uma vez que a quantidade de moléculas de AM a serem degradadas aumentou para um valor fixo de espécies químicas oxidantes. O perfil de descoloração se manteve linear para os diferentes valores de concentração estudados, ajustando-se a um modelo de ordem zero.
- O pH da solução influenciou significativamente a descoloração do AM para os três gases de trabalho. Dos cinco valores de pH estudados, as taxas de descoloração foram maiores em pH 2, as quais ocorreram sob um perfil cinético de ordem zero para os três gases estudados. Nos demais valores de pH (5, 7, 9 e 12), para  $\text{N}_2$  e Ar a descoloração do AM foi em torno de 50% sob perfil cinético de ordem zero, enquanto que usando  $\text{O}_2$  a descoloração do AM apresentou uma média de 80% sob perfil cinético de ordem um.
- A condutividade da solução não apresentou influência significativa sobre a descoloração do AM, como ocorreu para outros parâmetros experimentais estudados.

- A AAP promoveu a descoloração da cor do AM para os três gases de trabalho. Utilizando gás N<sub>2</sub> na formação do plasma, a AAP promoveu descoloração total do AM, enquanto que utilizando O<sub>2</sub> e Ar as descolorações máximas obtidas foram de apenas 15 e 41%, respectivamente. A AAP de N<sub>2</sub> é atribuída às reações das ERN e em especial ao ONOOH. Já a AAP de O<sub>2</sub> se atribui às reações diretas e indiretas do O<sub>3</sub> com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enquanto que a AAP de Ar carece de resultados complementares para uma melhor explicação, apesar de uma possível atribuição às reações com ERN devido à presença de N<sub>2</sub> como contaminante no cilindro de Ar.
- Foram definidas as seguintes condições experimentais ótimas para o funcionamento do reator de plasma frio sobre a descoloração do AM: fluxo de gás no valor de 1 L min<sup>-1</sup>, agitação da solução de 500 rpm, potência elétrica aplicada de 37,3 W, *gap* de descarga de 10 mm, pH da solução no valor de 2, condutividade da solução de 15 mS cm<sup>-1</sup>.

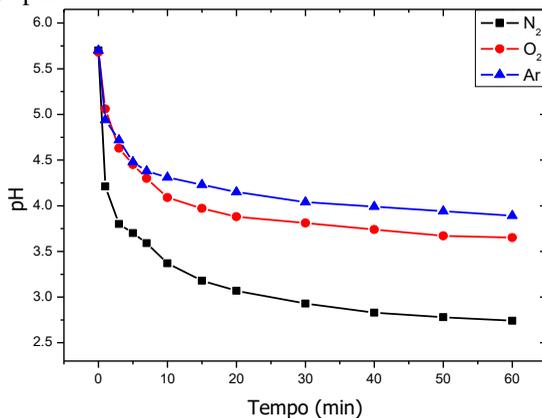
## 5.4 AS ESPÉCIES QUÍMICAS PRODUZIDAS PELO PLASMA FRIO

### 5.4.1 Abaixamento do pH e aumento da condutividade da solução

O plasma frio de descarga elétrica de alta tensão, independentemente do gás utilizado, tem como característica intrínseca a produção de íons hidrônio através de reações de ionização de moléculas de água por elétrons de alta energia da descarga (reações 32 e 33). Tais reações, por sua vez, resultam em um abaixamento do pH.<sup>[43-44]</sup> A inserção de um gás específico para produzir o plasma enseja na produção de diferentes espécies químicas, as quais podem contribuir para um abaixamento adicional do pH. A figura 38 apresenta os diferentes perfis de decaimento do pH por ação do plasma frio sob três diferentes gases. O pH inicial da água deionizada (5.75) decresce exponencialmente atingindo valores mínimos de 2,73, 3,66 e 3,89 quando N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar foram utilizados, respectivamente.



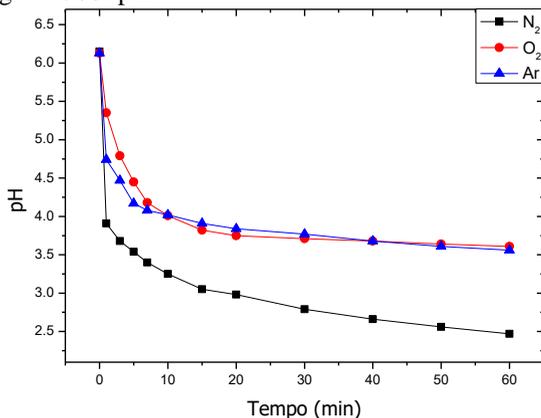
**Figura 38:** Perfis de abaixamento do pH da água deionizada (sem corante) exposta ao plasma frio em função do tempo usando  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar. Condições experimentais:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $Gap = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3W$  e  $Agit. = 500 \text{ rpm}$ .



Os perfis de pH para os gases  $O_2$  e Ar são atribuídos majoritariamente à produção de íons hidrônio oriundos das reações de ionização de moléculas de  $H_2O$  (reações 31 e 32).<sup>[43-44]</sup> Sob atmosfera de  $O_2$ , o decaimento do pH foi um pouco mais acentuado em relação ao resultado obtido para Ar. Esse resultado pode ser atribuído à produção de outros ácidos oxigenados como, por exemplo, o ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ) que pode ser oriundo da oxidação de moléculas de  $CO_2$  dissolvidas na água utilizada. Por outro lado, quando gás  $N_2$  foi utilizado, o decaimento do pH foi o maior obtido. Esse perfil de pH é atribuído à formação de espécies ácidas nitrogenadas como os ácidos nitroso e o nítrico.<sup>[110]</sup>

Os perfis de pH obtidos em solução do corante sem tampão foram similares aos obtidos em água deionizada, figura 39 e tabela 9.

**Figura 39:** Perfil do pH da solução de AM em água deionizada exposta ao plasma frio em função do tempo para os gases de trabalho  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar. Condições experimentais:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ; Gap = 10 mm;  $P = 37,3W$  e Agit. = 500 rpm.



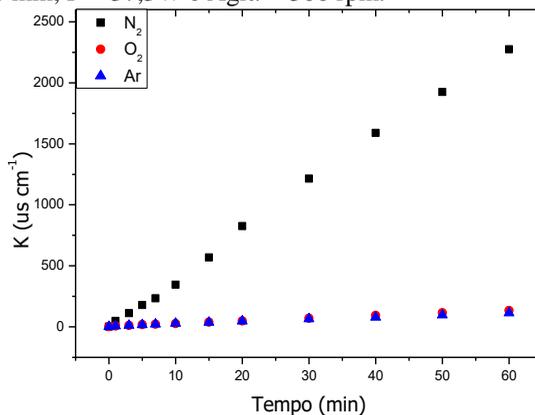
A redução nos valores de pH para a solução de AM em relação à água deionizada (tabela 9) é atribuída a erro experimental e à formação de espécies ácidas oriundas da degradação do AM, como por exemplo, ácidos orgânicos de baixo peso molecular.<sup>[24,51]</sup>

**Tabela 9:** Valores de pH obtidos para  $H_2O$  e  $H_2O + AM$  em 60 min de exposição ao plasma frio para os três gases de trabalho:  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar.

	$N_2$	$O_2$	Ar
$H_2O$	2,73	3,66	3,89
$H_2O + AM$	2,47	3,61	3,56

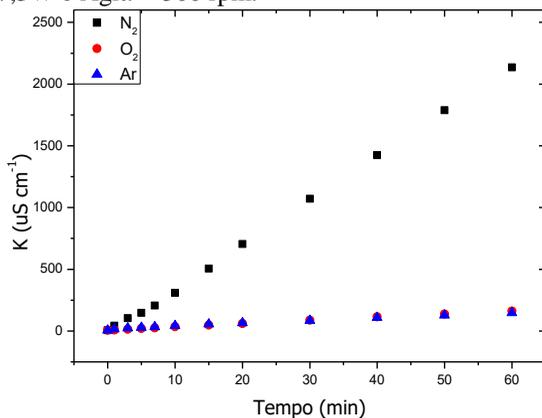
Outra consequência da exposição da amostra de água à ação do plasma frio foi o aumento da condutividade iônica. A figura 40 apresenta o perfil de condutividade iônica da água exposta ao plasma frio durante 60 min de aplicação para os três gases de trabalho.

**Figura 40:** Perfil da condutividade da água deionizada (sem corante e sem tampão) exposta ao plasma frio em função do tempo para os gases de trabalho  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar. Condições experimentais:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3 \text{ W}$  e  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$ .



De acordo com a figura 40, a condutividade da amostra de água deionizada cresceu continuamente com um perfil linear ao longo dos 60 min de exposição ao plasma frio, segundo a ordem  $N_2 \gg O_2 > Ar$ . A influência do gás de trabalho sobre a condutividade da água foi semelhante à influência sobre o pH, devido à dependência da condutividade com a produção dos íons  $H_3O^+$ . Para os gases de trabalho  $O_2$  e Ar o aumento da condutividade iônica é atribuído majoritariamente aos íons  $H_3O^+$ , enquanto que para  $N_2$  o aumento da condutividade é atribuído à formação dos ácidos nitrogenados, nitroso e nítrico, os quais em sua forma dissociada contribuem para o aumento da condutividade iônica, juntamente com os íons hidrônio.<sup>[110]</sup> De maneira similar, quando a solução de água deionizada contendo o corante AM foi exposta ao plasma frio, a condutividade da solução também cresceu linearmente ao longo dos 60 min de aplicação (figura 41), o que se atribui à formação de outras espécies iônicas oriundas da degradação do AM, a exemplo de ácidos caboxílicos de pequena cadeia carbônica ( $R-COOH$ ), íons nitrato ( $NO_3^-$ ) e íons sulfato ( $SO_4^{2-}$ ).<sup>[24]</sup>

**Figura 41:** Perfil da condutividade da solução de AM em água deionizada exposta ao plasma frio em função do tempo para os gases de trabalho N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit. = 500 rpm.



A tabela 10 apresenta uma comparação entre os valores de condutividade obtidos em 60 min de exposição ao plasma frio para água e para água contendo AM.

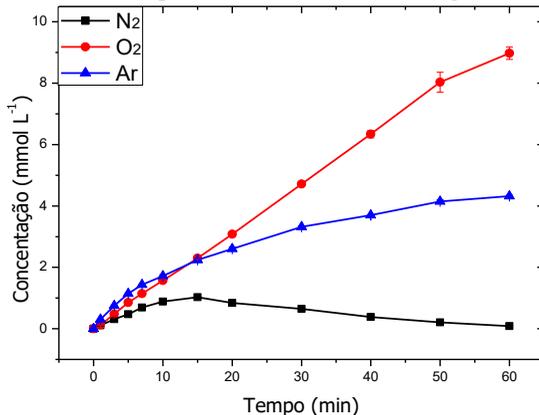
**Tabela 10:** Valores de condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) obtidos para H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O + AM em 60 min de exposição ao plasma frio para os três gases de trabalho: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar.

	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar
H <sub>2</sub> O	2135	134	113,8
H <sub>2</sub> O + AM	2275	161	146,8

#### 5.4.2 Determinação de Peróxido de Hidrogênio

A figura 42 apresenta o perfil de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quantificado na água deionizada exposta ao plasma frio de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar sem a presença do AM. Os resultados mostram nitidamente três diferentes perfis de produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Figura 42:** Produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao longo do tempo de exposição da água deionizada ao plasma frio de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e Ar. Condições experimentais:  $T = 23^\circ\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 55,5\text{W}$  e  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$ .



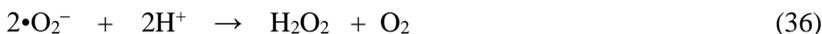
Em sistemas envolvendo descargas elétricas de alta tensão em contato com uma fase aquosa, o principal caminho reacional envolvido na produção de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é a recombinação de radicais hidroxila (reação 34), a qual por sua vez, ocorre principalmente na região da interface plasma/líquido.<sup>[16,26]</sup>



Quando  $\text{N}_2$  foi utilizado na formação do plasma, evidenciam-se três etapas no perfil de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : uma produção linear inicial, uma concentração máxima atingida em 15 min ( $1,02 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e uma sequencial diminuição linear da concentração. Esse perfil encontrado sugere um equilíbrio entre produção e degradação, em que a diminuição da concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  está relacionada com seu consumo na oxidação de moléculas de  $\text{HNO}_2$  para formar a forma isomérica e instável do ácido nítrico: o ácido peroxinitroso ( $\text{ONOOH}$ ), reação 35.<sup>[56-58]</sup> Quando a concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  começa a diminuir aos 15 min de aplicação do plasma frio de  $\text{N}_2$ , o pH da água já é menor que o  $\text{pK}_a$  do  $\text{HNO}_2$  (3,39) (figura 38), o que provoca o consumo do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em reações para formar o  $\text{ONOOH}$ .



Quando  $O_2$  foi utilizado para gerar o plasma, a produção de  $H_2O_2$  foi contínua e linear ao longo dos 60 min de experimento com uma concentração máxima obtida de  $9,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Essa maior produção obtida é atribuída a outras reações de formação do  $H_2O_2$  por diferentes espécies oxigenadas características do plasma frio de  $O_2$ , as quais contribuem para uma produção adicional de moléculas de  $H_2O_2$  em relação às clássicas reações de recombinação de radicais  $\bullet OH$  comuns aos plasmas de  $N_2$  e Ar. As reações 36<sup>[111]</sup> e 37-39<sup>[112]</sup> mostram exemplos de formação de  $H_2O_2$  pelas espécies reativas do oxigênio - ERO.



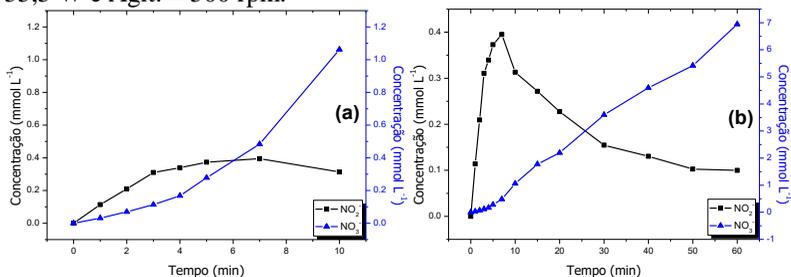
Quando Ar foi utilizado, a concentração de  $H_2O_2$  apresentou um crescimento exponencial com uma tendência à estagnação/diminuição da produção. Esse resultado sugere a ocorrência de reações de consumo do  $H_2O_2$  ocorrendo junto com sua produção. Radiação UV, elétrons de alta energia e átomos de Ar excitados que estariam corroborando na produção de radicais  $\bullet OH$  através da dissociação de moléculas de água podem estar influenciando na degradação de moléculas de  $H_2O_2$  conforme as reações 40-42.<sup>[112]</sup> Ademais, conforme relatado por Aghaeinejad-Meybodi et al. (2015),<sup>[109]</sup> a reação entre  $H_2O_2$  e radicais  $\bullet OH$  é apontada como uma provável fonte de consumo de moléculas de peróxido de hidrogênio (reação 43), a qual é favorecida quando há um excesso de radicais  $\bullet OH$  produzidos.



### 5.4.3 Determinação de Nitrito e Nitrato

As ERN  $NO_2^-$  e  $NO_3^-$  constituem outras duas espécies químicas oxidantes identificadas no sistema de plasma frio utilizado, figura 43.

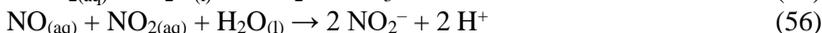
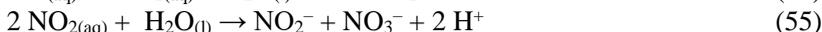
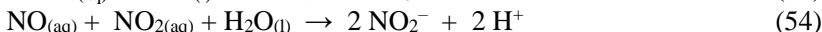
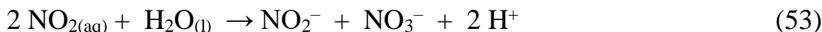
**Figura 43:** Perfis de produção de  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  ao longo do tempo de exposição da água deionizada ao plasma frio de  $\text{N}_2$ . Em (a) apresenta-se a produção nos primeiros 10 min e em (b) durante todo o experimento. Condições experimentais:  $T = 23^\circ\text{C}$ ;  $F = 1,0\text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10\text{ mm}$ ;  $P = 55,5\text{ W}$  e  $\text{Agit.} = 500\text{ rpm}$ .



De acordo com a figura 43a, ao primeiro minuto do experimento a concentração de  $\text{NO}_2^-$  é maior que a de  $\text{NO}_3^-$ , sugerindo que o  $\text{NO}_2^-$  é a primeira espécie formada. Com um perfil de formação/degradação, o íon  $\text{NO}_2^-$  apresenta uma concentração máxima aos 7 min, a partir de quando passa a diminuir. Esse perfil de formação/degradação é o mesmo encontrado para a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (figura 42), o que é consistente com a proposição da reação de oxirredução entre as duas espécies em meio ácido na formação do  $\text{ONOOH}$  (reação 35).<sup>[56-58]</sup> Por outro lado, a produção de íons  $\text{NO}_3^-$  possui uma produção constante e quase linear ao longo de todo o experimento, a qual é atribuída à isomerização de seu instável precursor  $\text{ONOOH}$ , formado da reação entre  $\text{HNO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>[86]</sup>

Na literatura, a formação de nitrito em água em contato com plasma formado em ar atmosférico é atribuída às diferentes reações oriundas do  $\text{NO}$  e/ou do  $\text{NO}_2$  formados principalmente pelas reações 44-48 por diferentes caminhos possíveis, como apresentado nas reações 49-51,<sup>[113]</sup> reação 52<sup>[114]</sup> e reações 53-56.<sup>[111,115]</sup>

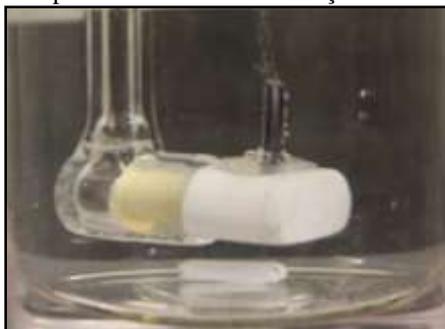




Entretanto, diante das reações apresentadas, uma curiosidade surge quanto a origem do  $\text{O}_2$  necessário para a formação dos óxidos nitrogenados  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  tendo o experimento sido realizado em atmosfera de  $\text{N}_2$ . A presença de oxigênio necessária para produção de  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  é atribuída como impureza presente em traços no cilindro de  $\text{N}_2$ , como  $\text{O}_2$  dissolvido na água da solução, e também através das bolhas de gás liberadas do eletrodo terra, conforme mostrando na figura 44, oriundas das possíveis reações 57-60.<sup>[90,115]</sup>



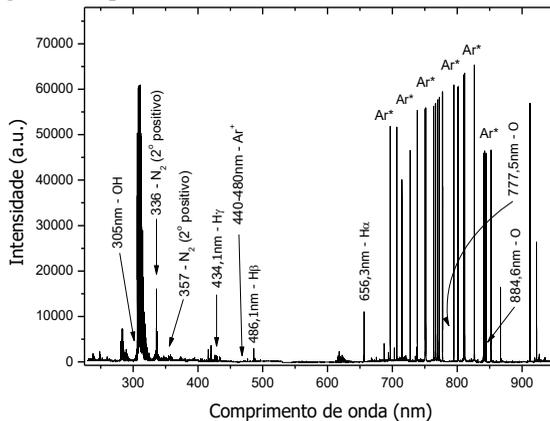
**Figura 44:** Foto do eletrodo terra mostrando a liberação de bolhas durante a exposição da água deionizada ao plasma frio. No momento da foto a agitação da solução foi parada para favorecer a visualização das bolhas.



#### 5.4.4 Espécies químicas primárias produzidas pelo plasma frio

A figura 45 mostra o espectro de emissão ótica quando o plasma frio foi gerado em argônio, em que espécies como os radicais  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$ ,  $\text{H}_\gamma$ ,  $\text{N}_2$  excitado,  $\text{Ar}^+$  e  $\text{Ar}$  excitado puderam ser identificadas. A atribuição dos picos de emissão se fundamentou em dados disponíveis na literatura.<sup>[116-118]</sup>

**Figura 45:** Espectro de emissão ótica do plasma frio de argônio. Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit.: 500 rpm.



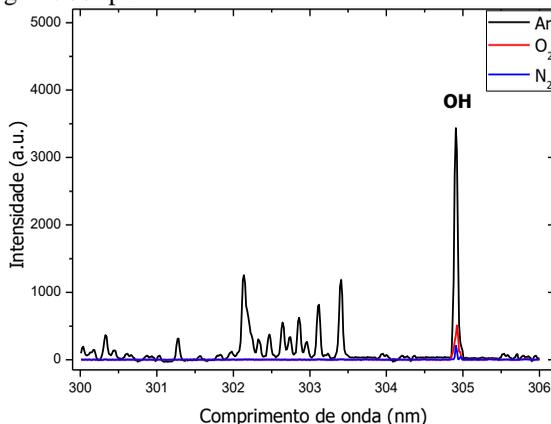
A identificação dos radicais •OH (305nm) e •H (656,3, 486,1 e 434,1nm) endossam o princípio de produção radicalar através da dissociação homolítica de moléculas de vapor de água por elétrons de alta energia, em que a ordem de intensidade das linhas de emissão do H da série Balmer ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ,) foi inversamente proporcional ao salto quântico do elétron excitado.

Radicais •O (777,5 e 844,6nm) e moléculas de N<sub>2</sub> excitado também foram detectados no plasma frio gerado em Ar. Estima-se que a principal fonte de O<sub>2</sub> seja a eletrólise no eletrodo terra submerso na fase líquida (figura 44), enquanto que a principal fonte de N<sub>2</sub> seja do cilindro de Ar como impureza. A emissão de radiação UV pelo plasma frio de Ar é atribuída fortemente pela presença das moléculas de N<sub>2</sub> excitado e radicais •OH.

Ademais, o íon Ar<sup>+</sup> e o átomo de argônio excitado Ar\* também foram identificados. Suas formações são atribuídas à colisão com elétrons de alta energia da descarga.<sup>[119]</sup> Dependendo da transição envolvida, a energia para excitar átomos de Ar está na faixa de 13.1 – 13.3 eV,<sup>[119]</sup> o que sugere a presença de elétrons altamente energéticos no plasma.

A figura 46 apresenta uma comparação dos espectros de emissão ótica para os plasmas de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar, evidenciando as linhas de emissão do •OH em 305nm, quando a sonda foi posicionada na região do vórtice da descarga.

**Figura 46:** Espectros de emissão ótica quando o plasma frio foi formado em  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar evidenciando a linha de emissão do  $\bullet OH$  em 305nm. Condições experimentais:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 L \text{ min}^{-1}$ ;  $Gap = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3W$  e  $Agit.: 500 \text{ rpm}$ .



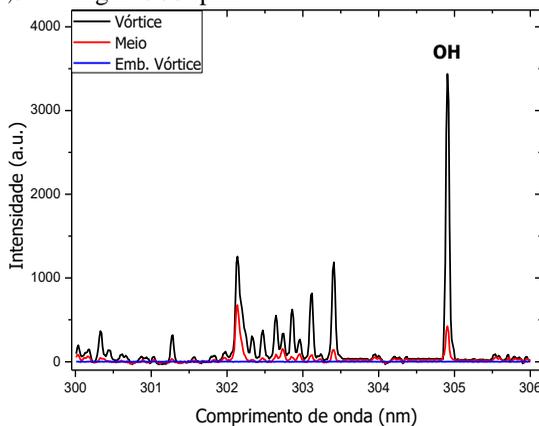
Os resultados apresentados na figura 46 mostram uma grande diferença na intensidade do pico de  $\bullet OH$ :  $Ar \gg O_2 > N_2$ . Como o principal caminho de produção de radicais  $\bullet OH$  é atribuído à colisão ente elétrons e moléculas de  $H_2O$ ,<sup>[15,19,26]</sup> essa alta produção de radicais  $\bullet OH$  é atribuída à maior densidade de elétrons dotados de alta energia que ocorre quando Ar é utilizado (dados mostrados à frente). Por ter o menor potencial de ionização entre os três gases estudados e por não favorecer reações de competição como as de dissociação comuns aos gases eletronegativos, o gás Ar favorece a ocorrência de reações de ionização e a consequente produção elevada de elétrons secundários.<sup>[119]</sup>

A maior produção de radicais  $\bullet OH$  sob plasma de Ar, por sua vez, corrobora com o argumento utilizado para explicar a redução da concentração de  $H_2O_2$  (figura 42) quando Ar foi utilizado: diminuição relacionada com a reação entre moléculas de  $H_2O_2$  com radicais  $\bullet OH$  em excesso. Como  $N_2$  e  $O_2$  são moléculas mais eletronegativas, elétrons que estariam disponíveis para produzir radicais  $\bullet OH$  acabam sendo consumidos em reações para produzirem outras espécies oxidantes como as ERN e as ERO, respectivamente.

O estudo de EEO foi analisado também do ponto de vista da região em que os radicais  $\bullet OH$  são produzidos na descarga elétrica formadora do plasma. A figura 47 apresenta uma comparação dos espectros de emissão ótica quando o plasma se formou em Ar, evidenciando as linhas de emissão do  $\bullet OH$  (305nm) quando a sonda do

analisador foi posicionada na região mediana entre a ponta do eletrodo ativo e a superfície do líquido (meio), na região do vórtice criado pelo fluxo de gás (vórtice), e na posição entre a superfície do líquido e a ponta do eletrodo terra (embaixo do vórtice).

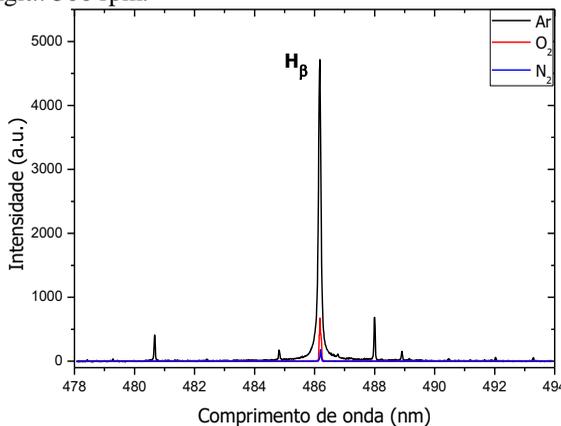
**Figura 47:** Espectros de emissão ótica quando o plasma frio foi formado em Ar evidenciando a linha de emissão do  $\bullet\text{OH}$  em 305nm nas três posições da sonda do analisador: (meio), (vórtice) e (embaixo do vórtice). Condições experimentais: T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3W e Agit.: 500 rpm.



Os resultados da figura 47 mostram que a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  é maior no vórtice, seguido da posição entre o eletrodo ativo e a superfície da solução e, então, embaixo do vórtice. Devido ao curtíssimo tempo de vida do radical  $\bullet\text{OH}$  é de se esperar que sua detecção seja nula na região líquida, uma vez que o radical reage quase que instantaneamente e sem seletividade.<sup>[120]</sup> Por outro lado, a posição do vórtice, apresentou a maior produção de radicais  $\bullet\text{OH}$ . Esse resultado pode ser compreendido uma vez que a região da interface plasma/líquido é considerada o local de maior produção desses radicais através da dissociação homolítica de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  vaporizadas por ação da descarga.<sup>[15,19,26]</sup>

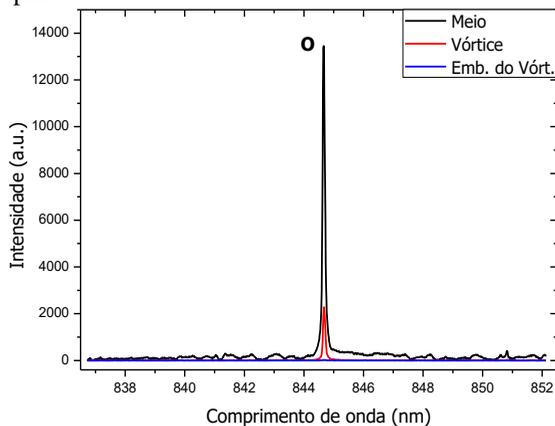
De forma complementar aos resultados que mostram a maior intensidade de radicais  $\bullet\text{OH}$  em atmosfera de Ar, a figura 48 indica que os mesmos resultados ocorrem para a produção do  $\text{H}_\beta$  (486,1 nm), o qual também é principalmente formado através da dissociação homolítica de moléculas de vapor de água.<sup>[15,19,26]</sup>

**Figura 48:** Espectros de emissão ótica quando o plasma frio foi formado em  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar evidenciando a linha de emissão do  $H_\beta$  em 486,1 nm. Condições experimentais:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3W$  e  $\text{Agit.: } 500 \text{ rpm}$ .



A figura 48 revela a produção de radicais  $\bullet O$  (844,6 nm) em função das diferentes posições da sonda para o plasma de  $O_2$  mostrando que a produção de radicais  $\bullet O$  é maior na posição entre o eletrodo ativo e a superfície da solução, seguido pela região do vórtice e, então, embaixo do vórtice.

**Figura 49:** Espectros de emissão ótica para o plasma frio de  $O_2$  evidenciando a linha de emissão do  $\bullet O$  em 844,6nm nas três posições da sonda do analisador: meio, vórtice e embaixo do vórtice. Condições experimentais:  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3\text{W}$  e  $\text{Agit.}: 500 \text{ rpm}$ .



Sob a mesma lógica dos radicais  $\bullet OH$ , atribui-se a detecção nula de radicais  $\bullet O$  na fase líquida devido ao curto tempo de meia vida e alta reatividade desse radical, tanto para formação de espécies secundárias, bem como na reação com AM.<sup>[26]</sup> Já a região entre a ponta do eletrodo e a superfície líquida (denominada “meio”) apresentou a maior intensidade de sinal. Esse resultado é atribuído ao tipo de descarga elétrica utilizado, o qual favorece reações entre moléculas de  $O_2$  e elétrons de alta energia, uma vez que o gás é injetado no seio da descarga. Por ser uma espécie reativa e instável, o radical  $\bullet O$  pode ser consumido logo após sua formação em diversas reações, a exemplo da reação de formação do ozônio (reações 13–15) e outras espécies reativas do oxigênio.<sup>[70]</sup> Dessa forma, a menor intensidade de detecção de radicais  $\bullet O$  na região do vórtice, a qual corresponde à região final do caminho desses radicais em direção à fase líquida, é atribuída ao seu consumo em diversas e possíveis reações com outras espécies oxidantes.

Sequencialmente, com base nos dados de EEO obtidos e com auxílio do software computacional *Specair* foram obtidas a temperatura rotacional e a densidade eletrônica do plasma para os três gases de trabalho:  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar. Para isso, utilizou-se da transição A-X dos radicais  $\bullet OH$  e do alargamento da linha de emissão do  $H_\alpha$ , os quais são amplamente utilizadas para estimar a temperatura rotacional e a densidade eletrônica do plasma, respectivamente.<sup>[116–117]</sup> A tabela 11

apresenta os valores de densidade eletrônica e de temperatura rotacional para os três gases estudados.

**Tabela 11:** Valores de temperatura rotacional ( $T_r$ ) e densidades eletrônicas na borda e no centro da descarga elétrica para os plasma de  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar. Condições experimentais:  $T = 23^\circ\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3\text{W}$  e  $\text{Agit.}: 500 \text{ rpm}$ .

	$T_r \text{ (K)}$	$d_e \text{ (e}^- \text{ cm}^{-3} \text{) (borda)}$	$d_e \text{ (e}^- \text{ cm}^{-3} \text{) (centro)}$
<b>Ar</b>	$616 \pm 49$	$2,89 \times 10^{15} \pm 3,07 \times 10^{13}$	$4,31 \times 10^{16} \pm 1,11 \times 10^{15}$
<b><math>N_2</math></b>	$889 \pm 148$	$9,98 \times 10^{14} \pm 9,79 \times 10^{13}$	$2,28 \times 10^{17} \pm 3,20 \times 10^{16}$
<b><math>O_2</math></b>	$856 \pm 113$	$6,87 \times 10^{14} \pm 3,15 \times 10^{13}$	$8,56 \times 10^{16} \pm 2,61 \times 10^{15}$

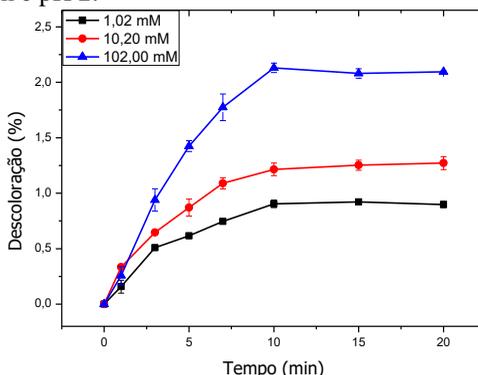
Com relação à densidade eletrônica, evidencia-se um maior valor de densidade no centro em relação à borda da descarga (tabela 11). De acordo com Ridenti et al. (2014),<sup>[121]</sup> um dos principais fatores que explica tal constatação se deve ao efeito de difusão de elétrons do centro em direção à borda da descarga, o que favorece a formação de um gradiente de densidade. Acrescido ao fator difusão estão as reações inelásticas na região da borda devido à menor temperatura do elétron, o que favorece, por exemplo, reações de captura.<sup>[118]</sup> Considerando a borda da descarga, a densidade é maior seguindo a ordem:  $\text{Ar} \approx N_2 > O_2$  e, no centro,  $N_2 > O_2 > \text{Ar}$ . Até o momento, esses resultados não possuem explicação definida e a literatura ainda carece de referências para fundamentá-los. Para tal compreensão se faz necessária a realização de experimentos mais detalhados com relação à distribuição espacial do campo elétrico reduzido e sua evolução temporal, aos mecanismos de perda de cargas na borda e sua taxa em função da temperatura e a forma das seções de choque de cada espécie e sua influência no amortecimento da função distribuição de elétrons.

Com relação à temperatura do gás, a temperatura rotacional apresentou a ordem  $N_2 > O_2 > \text{Ar}$ , a qual pode ser relacionada com a densidade eletrônica encontrada, no centro da descarga, uma vez que, de modo geral, a temperatura do gás depende basicamente da eficiência da transferência de energia dos elétrons (que são acelerados pelo campo) para as espécies pesadas (átomos e moléculas).<sup>[116]</sup> Em geral, a eficiência dessa transferência de energia é muito maior no caso das espécies moleculares em relação às espécies atômicas, o que justifica a menor temperatura obtida sob uso do gás Ar.<sup>[118–119]</sup>

### 5.4.5 Reação das ERN e do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o AM

A figura 50 apresenta os perfis de descoloração do AM para a reação com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em três diferentes concentrações (1,02 mM, 10,20mM e 102,00 mM).

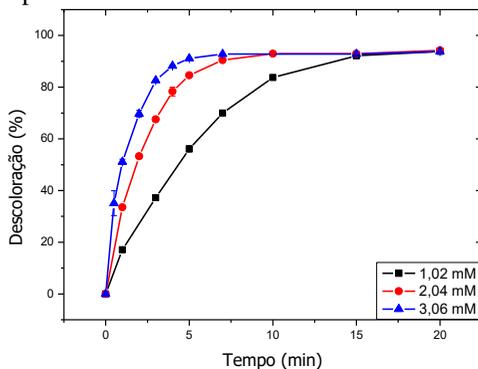
**Figura 50:** Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo para a reação com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes concentrações (sem plasma). T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2.



Nesse experimento, a concentração mais baixa (1,02 mmol L<sup>-1</sup>) foi designada como sendo a concentração de referência por ter sido a concentração máxima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtida quando o plasma de N<sub>2</sub> foi aplicado (figura 42). Uma vez que sob essa concentração a descoloração do AM apresentou um valor muito baixo (0,9%), verificou-se a influência de concentrações mais elevadas. Para isso a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi aumentada para 10 vezes (10,2 mmol L<sup>-1</sup>) e 100 vezes (102,0 mmol L<sup>-1</sup>) o valor base. Entretanto, como pode ser visto na figura 50, mesmo em valores maiores de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o percentual de descoloração obtido não foi significativo (apenas 1,3% e 2,1%, respectivamente). Dessa forma, em função dos resultados obtidos, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é apontado como uma espécie oxidante que de forma individual não tem influência significativa na descoloração do AM.

A figura 51 apresenta os perfis de descoloração do AM para a reação com o HNO<sub>2</sub> em três diferentes concentrações.

**Figura 51:** Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo para a reação com o  $\text{HNO}_2$  em diferentes concentrações (sem plasma).  $T = 23^\circ\text{C}$ ; Agit.: 500 rpm e pH 2.

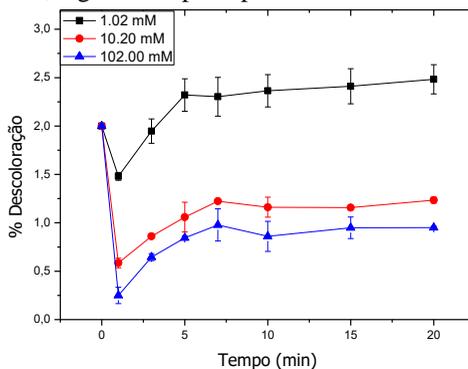


De acordo com a figura 51, a adição de íons nitrito à solução, o qual sob o pH do experimento (pH 2) se encontra predominantemente como  $\text{HNO}_2$ , induziu a descoloração do corante. Sob a concentração base de  $1,02 \text{ mmol L}^{-1}$ , a descoloração do AM ocorreu em apenas 15 min de reação. Quando a concentração do oxidante foi alterada para duas e três vezes o valor base, o tempo de remoção da cor foi alterado para 10 e 7 min, respectivamente.

Entretanto, o decaimento da banda do AM não produziu uma solução descolorida. A reação com o  $\text{HNO}_2$  provocou uma gradativa diminuição da banda do AM em 506 nm com simultânea formação de uma banda em 416 nm. A reação ocorreu com uma transição da cor vermelha (original do AM) para amarela com um ponto isobéstico em 450 nm.

A figura 52 apresenta os perfis de descoloração do AM para a reação com o  $\text{HNO}_3$  em três diferentes concentrações.

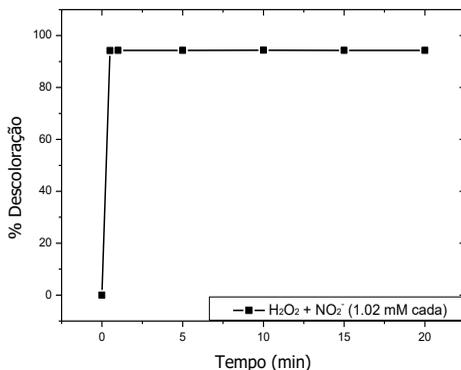
**Figura 52:** Porcentagem de descoloração da cor do AM em função do tempo para a reação com o  $\text{HNO}_3$  em diferentes concentrações (sem plasma).  $T = 23^\circ\text{C}$ ; Agit.: 500 rpm e pH 2.



Os perfis de descoloração do AM por ação do  $\text{HNO}_3$  (figura 52) foram semelhantes aos obtidos para o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante (figura 50). Na menor concentração de  $\text{HNO}_3$  utilizada ( $1,02 \text{ mmol L}^{-1}$ ), a porcentagem de descoloração ficou em torno de apenas 2,5%. Como sob essa concentração a descoloração apresentou um valor muito baixo, verificou-se a influência de concentrações mais elevadas de  $\text{HNO}_3$ . Para isso a concentração de  $\text{HNO}_3$  foi aumentada para 10 vezes ( $10,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e 100 vezes ( $102,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) o valor base. Entretanto, o aumento da concentração de  $\text{HNO}_3$  provocou uma diminuição na porcentagem da descoloração. Esses perfis não são atribuídos às reações com o AM formando subprodutos, mas sim a uma provável interferência do  $\text{HNO}_3$  na ressonância do corante provocando alteração na absorvância. Reações de nitração do anel aromático do AM poderiam ser esperadas, porém não ocorrem uma vez que necessitam de condições mais energéticas como, por exemplo a utilização de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para formação do cátion nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ).<sup>[101]</sup>

A figura 53 apresenta o efeito da ação conjunta de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_2$  sobre a reação com AM.

**Figura 53:** Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo para a reação entre o AM com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_2$  (sem plasma).  $T = 23^\circ\text{C}$ ; Agit.: 500 rpm e pH 2.

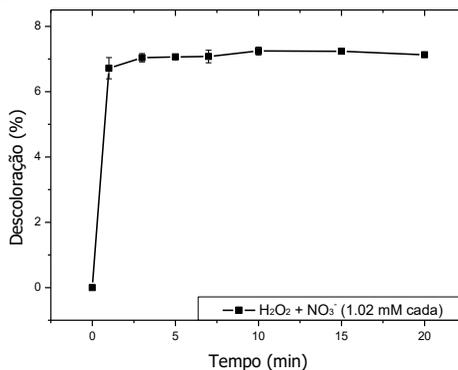


A figura 53 mostra que em apenas 1 min de reação a descoloração do AM atinge um valor próximo a 100% pela ação conjunta de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $\text{HNO}_2$ . De forma semelhante à reação entre  $\text{HNO}_2$  e AM (figura 51), essa reação não resultou em uma descoloração do corante tornando a solução incolor. A cor vermelha inicial do AM foi rapidamente convertida em uma cor amarela. Tal reação resultou na remoção da banda de absorção do AM em 506 nm e na formação de uma nova banda de absorção em 416 nm com um ponto isobéptico em 439 nm. Com absorbância máxima em 416 nm (figura 26a), essa banda quando em sua máxima intensidade (quando a banda do AM em 506 nm é mínima) se espalha pelo espectro na região de 500 nm fazendo com que haja uma pequena absorção, o que resulta no não atingimento aparente da descoloração total do AM, conforme mostrado na figura 53. Entretanto, conforme dados cromatográficos mostrados à frente, o pico cromatográfico referente ao AM é totalmente removido após um minuto de reação.

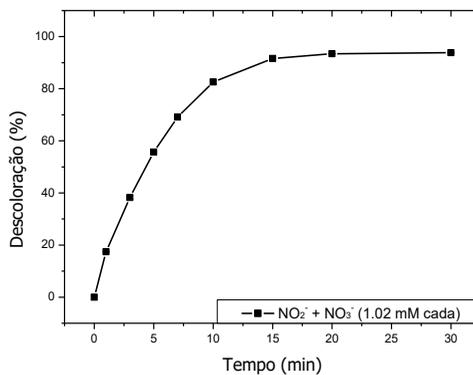
Esse rápido deslocamento da banda de absorção de 506 para 416 nm é atribuído à reação do AM com o ácido  $\text{ONOOH}$ ,<sup>[83]</sup> o qual é formado rapidamente pela reação entre  $\text{HNO}_2$  e AM.<sup>[31]</sup> O  $\text{ONOOH}$ , por sua vez, é um ácido instável e muito reativo que pode reagir com o AM de forma direta, ou indireta através de reações de hidroxilação, nitrosação e nitração,<sup>[53-54]</sup> resultando na rápida descoloração do AM.

As figuras 54, 55 e 56 apresentam respectivamente o efeito da ação conjunta do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_3$  com o AM, do  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HNO}_3$  com o AM e da ação de todos os três oxidantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HNO}_3$ ) conjuntamente sobre a descoloração do AM (toda reação sem plasma).

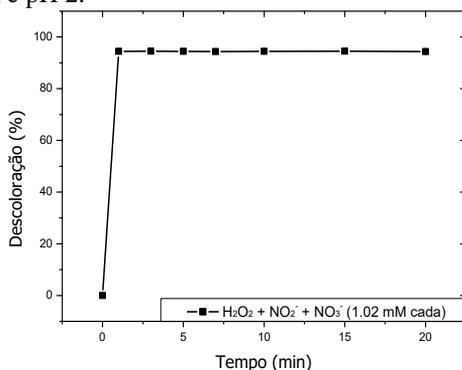
**Figura 54:** Porcentagem de descoloração da cor em função do tempo para a reação entre o AM com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_3$  (sem plasma).  $T = 23^\circ\text{C}$ ; Agit.: 500 rpm e pH 2.



**Figura 55:** Porcentagem de descoloração em função do tempo para a reação entre o AM com  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HNO}_3$  (sem plasma).  $T = 23^\circ\text{C}$ ; Agit.: 500 rpm e pH 2.



**Figura 56:** Porcentagem de descoloração do AM em função do tempo para a reação entre o AM com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HNO}_3$  (sem plasma).  $T = 23^\circ\text{C}$ ; Agit.: 500 rpm e pH 2.



A figura 55 mostra o perfil de descoloração do AM na reação com  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HNO}_3$ , a qual apresentou o mesmo perfil para a reação entre AM e  $\text{HNO}_2$ , (figura 51). Já a figura 56 mostra o perfil de descoloração para a reação do AM com o conjunto  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ , a qual por sua vez, apresentou o mesmo perfil para reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_2$  (figura 53). Ambas as reações produziram uma coloração amarelada a partir da coloração vermelha do AM e com os mesmos valores de pontos isobécticos: em 450 e 439 nm, respectivamente. Essas constatações acrescidas à ausência de reação entre o  $\text{HNO}_3$  com o AM (figura 52) sugerem que o  $\text{HNO}_3$  apresenta um papel nulo na reação com o AM e que sua presença é caracterizada como a de uma espécie expectadora.

Dessa forma, como o  $\text{HNO}_3$  apresenta um comportamento de espécie espectadora, o resultado apresentado na figura 54 entre AM e  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $\text{HNO}_3$  (porcentagem de descoloração de 7%) não é atribuído ao  $\text{HNO}_3$  ou a uma espécie dele derivada. Tal descoloração é atribuída à presença de traços de  $\text{HNO}_2$  como contaminante junto ao  $\text{HNO}_3$ , e à consequente produção do ácido  $\text{ONOOH}$  por oxidação pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ademais, o perfil de descoloração apresentado (rápida descoloração seguido de uma estagnação) é característico da reação promovida pela associação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_2$ , conforme mostrado na figura 53.<sup>[86]</sup>

## 5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

- O plasma frio provocou uma diminuição do pH da fase aquosa para os três gases de trabalho. A redução ocorreu sob um perfil exponencial com a seguinte ordem de decaimento:  $N_2$  (2,73) <  $O_2$  (3,66) < Ar (3,89). Para os três gases de trabalho, a diminuição do pH é atribuída em maior parte à ionização da água pelo plasma produzindo o íon  $H_3O^+$ . O decaimento maior do pH para o gás  $N_2$  é atribuído à produção dos ácidos  $HNO_2$  e  $HNO_3$ , os quais foram identificados e quantificados. O decréscimo do pH foi mais acentuado na aplicação do plasma sobre a água contendo corante, atribuído à formação de ácidos carboxílicos de pequena cadeia oriundos da degradação do AM.
- O plasma frio provocou um aumento da condutividade da fase aquosa para os três gases de trabalho segundo um perfil linear de acordo com a ordem  $N_2 > O_2 > Ar$ . Esse aumento é atribuído majoritariamente à formação dos íons  $H_3O^+$  e adicionalmente aos íons  $NO_2^-$  e  $NO_3^-$  quando  $N_2$  foi utilizado.
- $H_2O_2$  foi identificado na amostra de água deionizada exposta ao plasma frio para os três gases de trabalho e com três perfis diferentes de produção. Quando  $N_2$  foi utilizado, encontrou-se um perfil de produção e degradação com uma concentração máxima de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ . Tal degradação está relacionada com a oxidação do  $HNO_2$  pelo  $H_2O_2$  para produzir o  $ONOOH$ . Quando  $O_2$  foi utilizado o perfil de produção se apresentou linear durante os 60 min de experimento atingindo uma concentração máxima de  $9,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Quando se utilizou Ar, a produção de  $H_2O_2$  foi exponencial ao longo do experimento, sugerindo um equilíbrio entre reações de produção e de degradação.
- $NO_2^-$  e  $NO_3^-$  foram identificados na fase aquosa exposta ao plasma frio de  $N_2$ .  $NO_2^-$  apresentou um perfil de produção e degradação semelhante ao perfil do  $H_2O_2$  com uma concentração máxima de  $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$  aos 7 min. A diminuição da concentração do  $NO_2^-$  está relacionada com sua oxidação em meio ácido pelo  $H_2O_2$  formando  $ONOOH$  e por final o  $HNO_3$ . Por sua vez o  $HNO_3$  teve uma produção linear ao longo dos 60 min de experimento, atingindo uma concentração máxima de  $7,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .
- Estima-se que ocorra eletrólise da água no eletrodo terra produzindo gás oxigênio, o qual é uma fonte para produção de espécies oxigenadas quando  $N_2$  e Ar foram utilizados na formação do plasma.

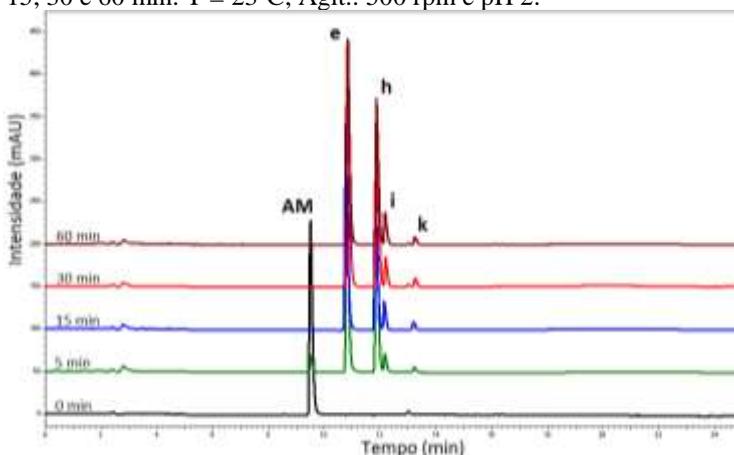
- OH, O, H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub>, N<sub>2</sub> excitado, Ar<sup>+</sup> e Ar\* correspondem às espécies primárias identificadas na análise de EEO da descarga elétrica de alta tensão em Ar. A maior intensidade das linhas de emissão para os radicais •OH e •H ocorreu segundo a ordem Ar > O<sub>2</sub> > N<sub>2</sub>. A intensidade das linhas de emissão para os radicais •OH e •H foi maior na região do vórtice, seguido pela região entre a ponta do eletrodo e a superfície da solução e, por último, na região abaixo do vórtice. Já para os radicais •O a maior produção ocorreu em atmosfera de O<sub>2</sub>. A região de maior intensidade das linhas de emissão foi entre a ponta do eletrodo ativo e a superfície da solução, seguido pelo vórtice, e a região abaixo do vórtice.
- A maior densidade eletrônica seguiu a ordem Ar ≈ N<sub>2</sub> > O<sub>2</sub> para a borda de descarga, enquanto que para o centro, a ordem foi N<sub>2</sub> > O<sub>2</sub> > Ar.
- A temperatura rotacional do plasma foi maior conforme a ordem N<sub>2</sub> (889 ± 148,7) > O<sub>2</sub> (856,4 ± 113,3) > Ar (616,2 ± 49,2).
- Mesmo em concentrações elevadas, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HNO<sub>3</sub> não apresentaram significativas taxas de descoloração da cor nas reações independentes com o AM, em que foram obtidos valores máximos de 2,1 e 2,5%, respectivamente. Por outro lado, a reação independente do HNO<sub>2</sub> com AM provocou descoloração total do AM, a qual aumentou de velocidade em função do aumento da concentração do HNO<sub>2</sub>.
- Para as reações 1) AM com a associação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HNO<sub>2</sub> e, 2) AM com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HNO<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub>, as descolorações ocorreram com apenas um minuto de reação sob o mesmo perfil. Por outro lado, a reação do AM com a associação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub> apresentou o mesmo perfil das reações 1 e 2, porém, com apenas 7% de descoloração. Essa descoloração é atribuída à formação do ONOOH pela oxidação do HNO<sub>2</sub> (presente como contaminante no frasco de HNO<sub>3</sub>) pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dessa forma, estima-se que a presença do HNO<sub>3</sub> na degradação do AM por plasma frio de N<sub>2</sub> seja caracterizada como de íon expectador.

## 5.6 SUBPRODUTOS EM FASE LÍQUIDA E GASOSA

### 5.6.1 Subprodutos em fase líquida da reação entre AM e HNO<sub>2</sub>

A figura 57 apresenta o conjunto de cromatogramas obtidos em diferentes intervalos de tempo (5, 15, 30 e 60 min) para a reação entre AM e  $\text{HNO}_2$  em pH 2 e o cromatograma da solução de AM sem  $\text{HNO}_2$  (0 min).

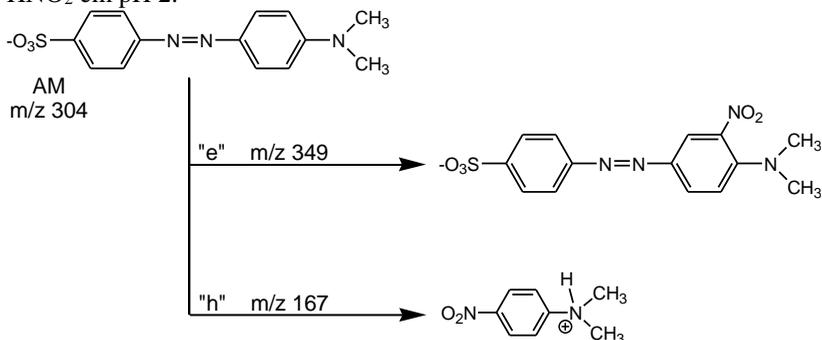
**Figura 57:** Cromatogramas UV-Vis (416 nm) para a reação entre AM e  $\text{HNO}_2$  em pH 2 referente aos tempos de reação 0 (sem adição de  $\text{HNO}_2$ ), 5, 15, 30 e 60 min. T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2.



Os resultados da figura 57 mostram que a reação do  $\text{HNO}_2$  com o corante AM, demonstrada na figura 51, ocorre formando não apenas um, mas quatro subprodutos responsáveis pela banda de absorção em 416 nm. Em apenas 5 min de reação, o pico do AM apresentou sinal de intensidade muito baixo em decorrência da formação de quatro principais subprodutos: “e”, “h”, “i” e “k”, os quais são atribuídos às reações entre o AM e  $\text{HNO}_2$ . Conforme se vê na seção 1.8, o  $\text{HNO}_2$  pode induzir uma série de reações através do cátion nitrosil, bem como a partir de produtos de sua decomposição como o dióxido de nitrogênio e o óxido nítrico.<sup>[55,101]</sup> O pico cromatográfico em 2,8 min é atribuído à eluição de íons nitrito em excesso que não reagiram com o corante AM.

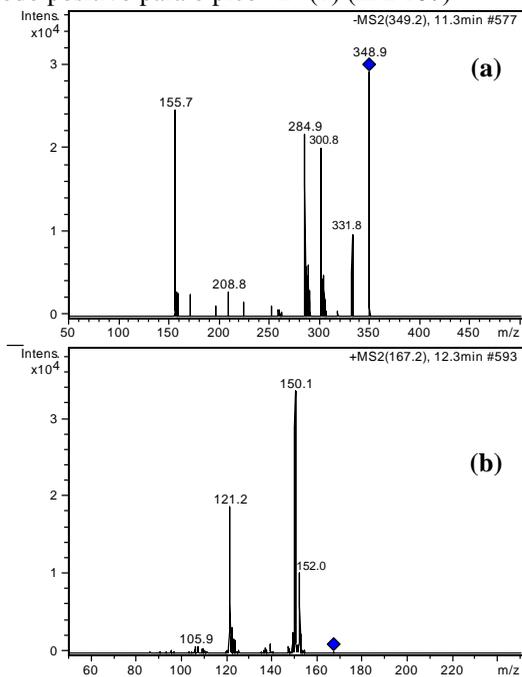
A figura 58 apresenta as estruturas moleculares dos referidos subprodutos.

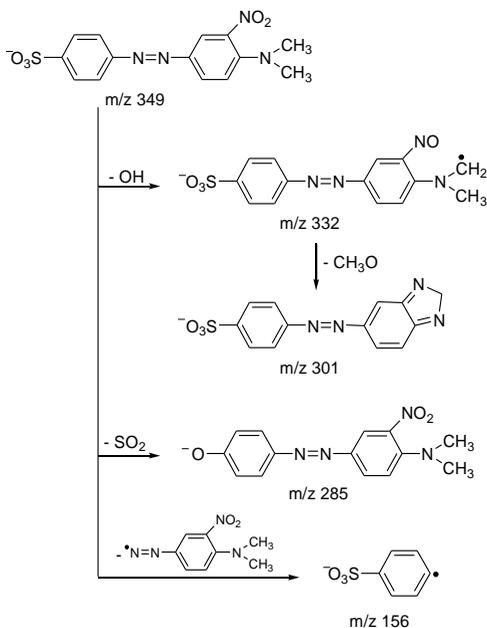
**Figura 58:** Estruturas moleculares dos subprodutos da reação entre AM e  $\text{HNO}_2$  em pH 2.



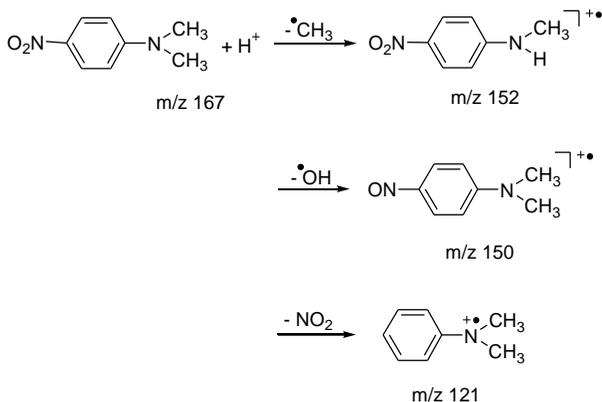
Dos quatro subprodutos detectados, apenas dois puderam ser identificados (“e” e “h”). O subproduto “e” corresponde a uma molécula de AM com um grupo  $-\text{NO}_2$  inserido na posição orto ao grupo amina, o que ocorre nessa posição devido ao efeito doador de densidade eletrônica do nitrogênio  $\text{sp}^3$  do grupo amina. Já o subproduto “h” pôde ser reconhecido apenas na polaridade positiva da ionização ESI-MS e corresponde a uma molécula de AM que sofreu clivagem oxidativa da ligação azo. Ambas as atribuições das estruturas moleculares dos subprodutos “e” e “h” são baseadas em seus espectros MS/MS (figuras 59a e 59b) e seus respectivos esquemas de fragmentação (esquemas 1 e 2).

**Figura 59:** Espectros MS/MS no modo negativo para o pico “e” (a) ( $m/z$  349) e no modo positivo para o pico “h” (b) ( $m/z$  167).





**Esquema 1.** Fragmentação do subproduto “e”.

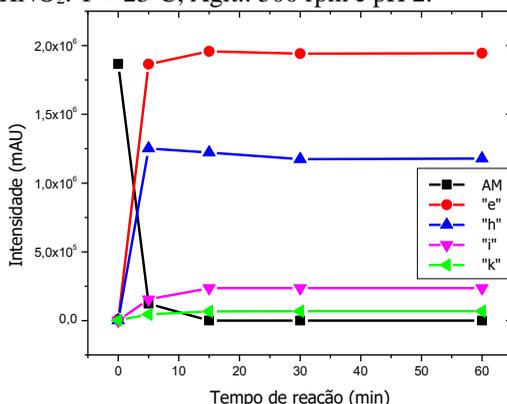


**Esquema 2.** Fragmentação do subproduto “h”.

Por outro lado, os subprodutos “i” e “k” não puderam ser identificados através da técnica de ESI-MS tanto para o modo negativo, quanto para o modo positivo de ionização, o que é atribuído à formação de subprodutos não ionizáveis.

A figura 60 apresenta o acompanhamento das áreas dos subprodutos produzidos ao longo da reação entre AM e  $\text{HNO}_2$  mostrando que as espécies “e” e “h” são majoritariamente formadas e que o subproduto “h” é criado conjuntamente com o subproduto “e”, e não apenas após a sua completa formação. O perfil de formação dos subprodutos “e”, “i” e “k” sugere que surjam diretamente a partir do AM, uma vez que suas respectivas áreas aumentam conforme o AM é decaído, inclusive em seu período de menor concentração: de 5 a 15 min.

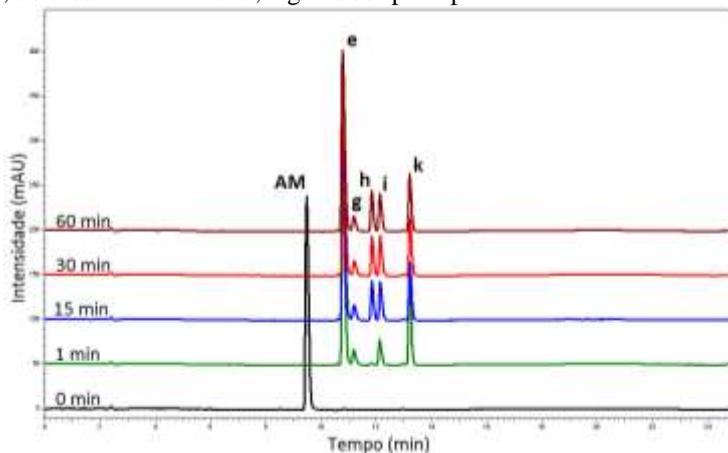
**Figura 60:** Acompanhamento da área dos subprodutos oriundos da reação entre AM e  $\text{HNO}_2$ . T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2.



### 5.6.2 Subprodutos em fase líquida da reação entre AM e $\text{H}_2\text{O}_2$ + $\text{HNO}_2$

A figura 61 apresenta o conjunto de cromatogramas obtidos da reação entre AM e  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{HNO}_2$  em diferentes intervalos de tempo (1, 15, 30 e 60min) e da solução de AM sem a adição dos referidos oxidantes (0 min).

**Figura 61:** Cromatogramas UV-Vis (416 nm) para a reação entre AM e  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2$  para os tempos de reação 0 (sem adição dos oxidantes), 1, 15, 30 e 60 min.  $T = 23^\circ\text{C}$ ; Agit.: 500 rpm e  $\text{pH } 2$ .



Os resultados da figura 61 mostram que a rápida descoloração do AM pela reação com  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2$  demonstrada na figura 53 ocorre formando cinco subprodutos (“e”, “g”, “h”, “i” e “k”), os quais são responsáveis pela banda de absorção em 416 nm. Apesar da diferença na velocidade de descoloração do AM e na intensidade dos subprodutos formados, o perfil cromatográfico apresentado na figura 61 se assemelha significativamente com o perfil da reação do AM com  $\text{HNO}_2$  sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (figura 57).

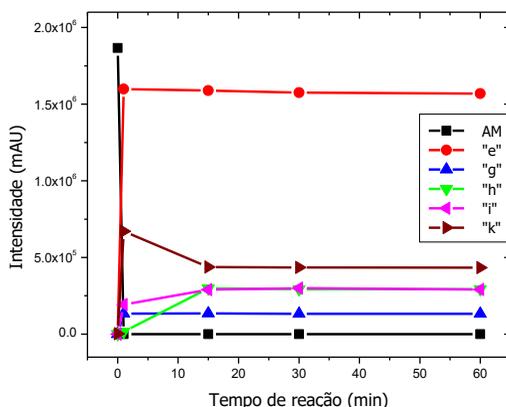
Para a reação contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , os subprodutos são atribuídos exclusivamente às reações oriundas do ONOOH, uma vez que todos os subprodutos são formados logo ao primeiro minuto de reação, concomitantemente com a rápida produção do referido ácido. Reações diretas com eventuais moléculas de  $\text{HNO}_2$  são descartadas uma vez que se estima que todas tenham sido consumidas na reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formar ONOOH. Um fato em concordância com esse argumento é a ausência do pico em 2,8 min presente na figura 57, o qual é atribuído aos íons  $\text{NO}_2^-$  em excesso para aquela reação. Esse pico é atribuído à eluição dos íons nitrito em excesso e que não reagiram com moléculas de AM. Na figura 61, em que houve a presença do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ , esse pico não foi encontrado.

Dos cinco subprodutos identificados na figura 61, apenas um (“g”) não foi formado na reação entre AM e  $\text{HNO}_2$ . Os subprodutos “g”, “i” e “k” não puderam ser definidos e são atribuídos a espécies que

contenham cloro em sua estrutura molecular e que não puderam ser identificadas pelas técnicas utilizadas. Esse resultado indica que íons cloreto podem reagir com moléculas de AM em um meio mais oxidante. Na presença de radicais  $\bullet\text{OH}$ , por exemplo, íons cloreto podem ser oxidados a cloro atômico (reações 61-62) e assim reagir com compostos orgânicos.<sup>[122]</sup> A figura 62 mostra a intensidade das áreas dos subprodutos formados.



**Figura 62:** Acompanhamento das intensidades dos picos cromatográficos para a reação entre AM e  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NO}_2^-$  em pH 2. T = 23°C; Agit.: 500 rpm e pH 2.

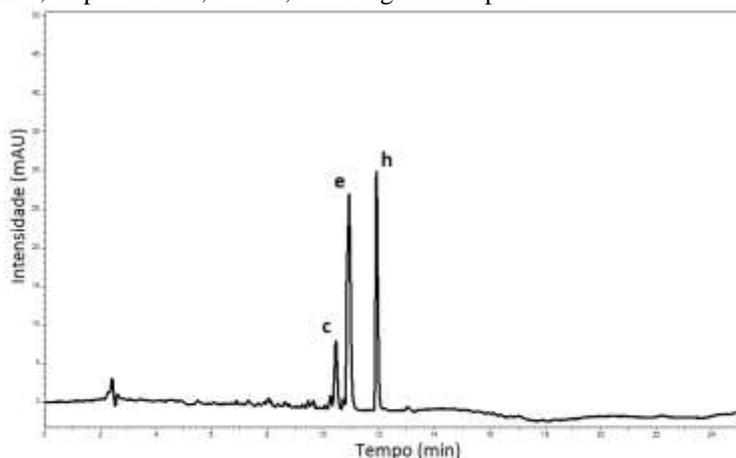


De acordo com a figura 62, os subprodutos “e”, “h” e “i” atingem suas máximas intensidades ao primeiro minuto de reação, quando o AM atinge seu valor mínimo, o que sugere uma dependência direta da reação com o ONOOH. Já o pico “h” passa a ser formado somente após o primeiro minuto de reação, sugerindo que sua formação não dependa diretamente do AM, mas sim de algum subproduto, excluindo possivelmente “e” e “g”, uma vez que ambos possuem grupos inseridos no anel aromático. Já o subproduto “i” tem sua intensidade diminuída após o primeiro minuto de reação, o que sugere que seja ele o responsável pela formação dos subprodutos “h” e “i”, os quais são os únicos que têm aumento de intensidade de 1 para 15 min de reação.

### 5.6.3 Subprodutos em fase líquida da reação entre AM e AAP de N<sub>2</sub>

De forma semelhante às reações entre AM e HNO<sub>2</sub> e entre as reações AM e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HNO<sub>2</sub>, a reação entre AM com a AAP também apresentou uma coloração amarela, porém de menor intensidade. A figura 63 apresenta o cromatograma para a reação entre o AM e a água ativada por 10 min de exposição ao plasma frio de N<sub>2</sub>.

**Figura 63:** Cromatograma UV-Vis (416 nm) da reação do AM com a AAP em pH 2. Tempo de ativação da água: 10 min. Tempo de reação: 2 min. Condições experimentais durante ativação da água: T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 55,5 W e Agit.: 500 rpm.

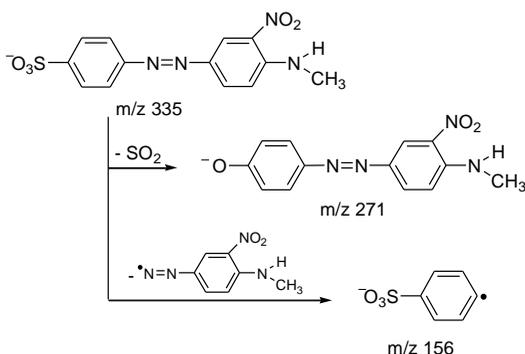
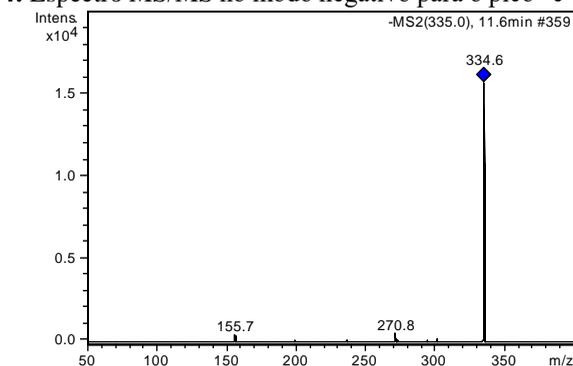


O cromatograma apresentado na figura 63 mostra a presença de três principais picos: “c”, “e” e “h”. Os picos “e” e “h” correspondem a subprodutos já identificados nas reações do AM e HNO<sub>2</sub> com e sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que sugere que as ERN dominam a reação da AAP. Em especial, devido ao rápido tempo de remoção do AM, a reação com a AAP é atribuída principalmente ao ONOOH, uma vez que, por voltas dos 10 min de ativação da água, o HNO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> atingem suas máximas concentrações, favorecendo assim uma maior produção do ONOOH.

O subproduto “c” foi encontrado apenas na reação com a AAP. Sua detecção ocorreu tanto no modo negativo (m/z 335) quanto no modo positivo (m/z 337) e é atribuída ao ácido 4-metilamino-3-nitroazobenzosulfônico, o qual possui um grupo nitro na posição orto ao grupo amino. Essa atribuição é baseada no espectro MS/MS (figura 64 e no esquema 3). A explicação para a desmetilação do -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para -

$\text{NH}(\text{CH}_3)$  não é conhecida até o momento. Entretanto, a literatura disponível atribui essa desmetilação às reações fotocatalíticas sobre o corante AM.<sup>[123–124]</sup>

**Figura 64:** Espectro MS/MS no modo negativo para o pico “c” ( $m/z$  335).

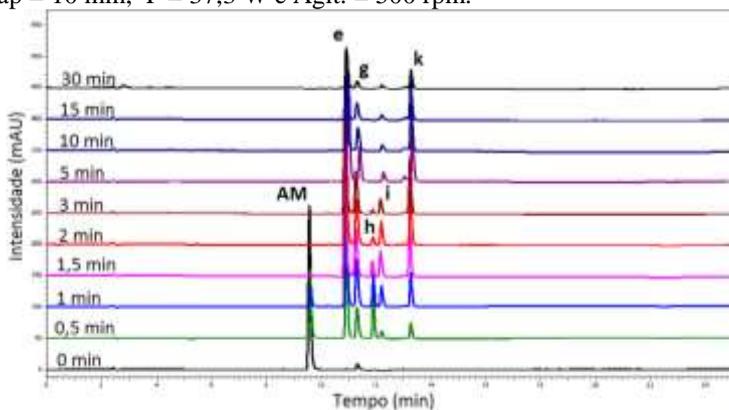


**Esquema 3.** Fragmentação do subproduto “c”.

### 5.6.4 Subprodutos em fase líquida da degradação do AM (pH 2 – HCl/KCl) por plasma frio sob diferentes gases de trabalho

A figura 65 apresenta o conjunto de cromatogramas obtidos durante a degradação do corante AM por plasma frio de  $\text{N}_2$ . A análise cromatográfica foi efetuada em 416 nm por corresponder ao comprimento de onda de máxima absorvância da solução.

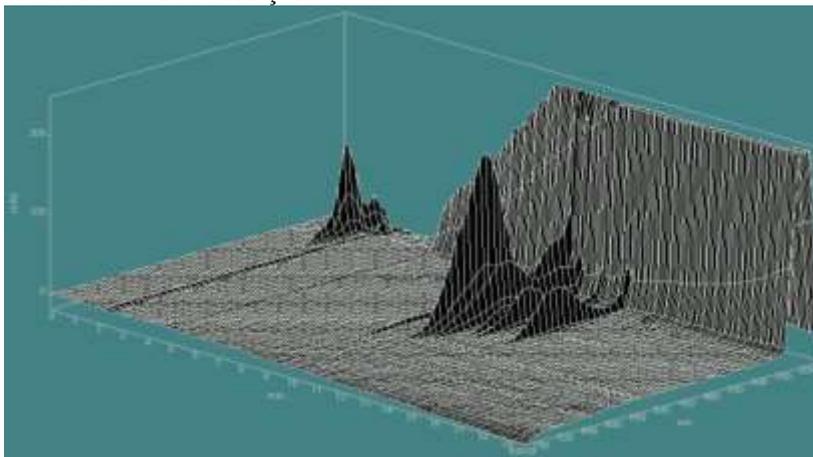
**Figura 65:** Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (pH 2 – HCl/KCl) pelo plasma frio de N<sub>2</sub>. T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.



A figura 65 mostra um dos resultados mais interessantes do presente trabalho: todos os cinco subprodutos formados durante a degradação do AM por plasma frio de N<sub>2</sub> (“e”, “g”, “h”, “i” e “k”) foram os mesmos identificados na reação entre AM e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HNO<sub>2</sub> (figura 61). Esse resultado mostra a importância e a reatividade das ERN durante a reação de degradação do AM pelo plasma frio de N<sub>2</sub>.

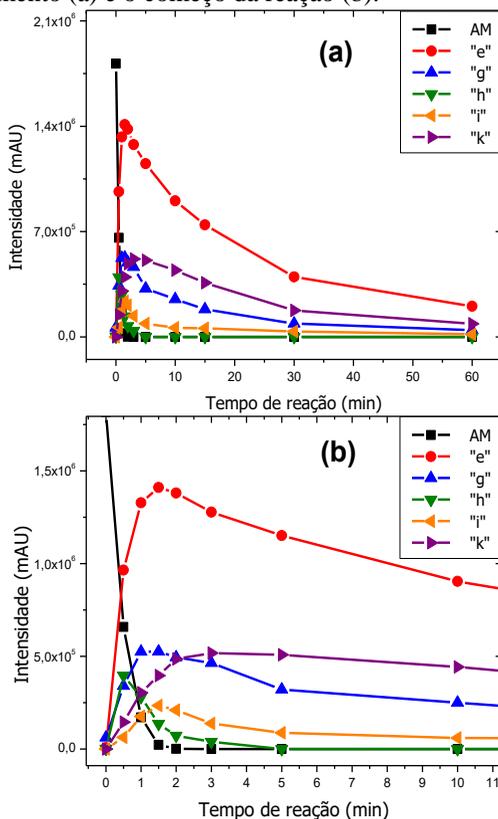
Outro resultado interessante reside no fato de que todos os cinco subprodutos formados são responsáveis pela coloração amarela que a solução de AM assume ao longo do tratamento pelo plasma frio de N<sub>2</sub>. Esse resultado é demonstrado no cromatograma em três dimensões (3D) apresentado na figura 66, o qual correlaciona o tempo de retenção, com o comprimento de onda e a intensidade da absorvância.

**Figura 66:** Cromatograma 3D evidenciando a absorção máxima em 416nm para os cinco subprodutos formados (“e”, “g”, “h”, “i” e “k”). O gráfico teve a escala de intensidade (coluna Y) ampliada para salientiar todas as bandas de absorção.



As figuras 67a e 67b apresentam o acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados ao longo do tratamento por plasma frio de  $N_2$  mostrando um perfil de aumento e de decaimento para todos os subprodutos formados.

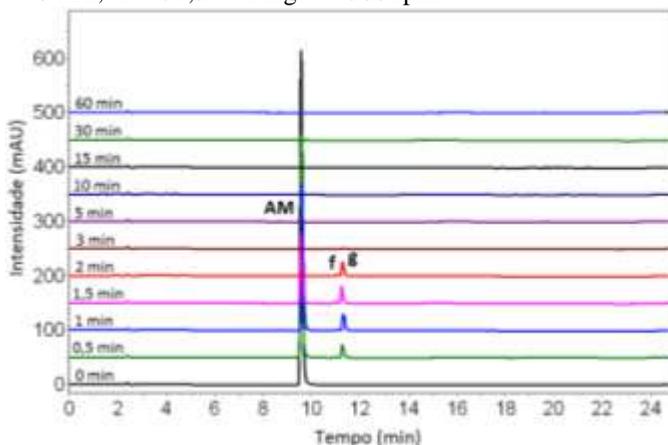
**Figura 67:** Acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de  $N_2$  evidenciando o tempo total de tratamento (a) e o começo da reação (b).



De acordo com a figura 67, o perfil apresentado pelos subprodutos “e”, “g” e “i” sugere uma dependência direta com a concentração de AM, uma vez que os três subprodutos são formados continuamente até atingirem seus máximos valores de intensidade (quando o AM atinge seu valor mínimo em 1,5 min de reação), a partir de quando passam a decair. O subproduto “h” apresenta um discreto perfil de formação com intensidade máxima atingida aos 30 s de reação, mostrando que sua formação é menos preferencial em relação às reações do AM com as ERN (figuras 57 e 61). Por outro lado, o subproduto “j” atinge sua máxima intensidade somente após o início do decaimento da intensidade dos demais subprodutos, o que sugere que sua concentração possa depender de algum dos subprodutos já formados.

A figura 68 apresenta o conjunto de cromatogramas obtidos durante a degradação do corante AM por plasma frio de O<sub>2</sub>. A análise cromatográfica foi efetuada em 506, uma vez que a degradação do AM ocorreu com diminuição gradativa da coloração vermelha sem a formação de subprodutos com absorvância em outro comprimento de onda, como ocorrido no tratamento por plasma frio de N<sub>2</sub>.

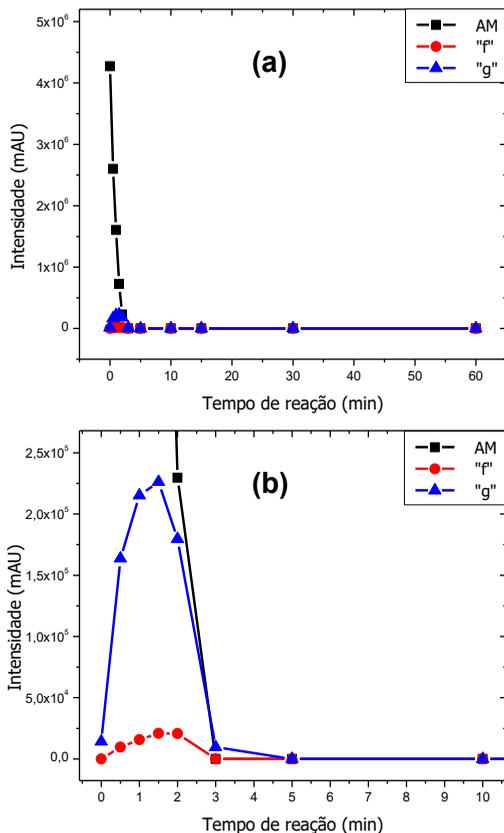
**Figura 68:** Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (pH 2 – HCl/KCl) pelo plasma frio de O<sub>2</sub>. T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.



De acordo com a figura 68, a degradação do AM por plasma frio de O<sub>2</sub> apresentou um perfil cromatográfico totalmente diferente do obtido pelo tratamento por plasma frio de N<sub>2</sub>. O perfil cromatográfico obtido resultou na identificação de apenas dois picos cromatográficos: “f” e “g”. Conforme apresentado nas figuras 69a e 69b, ambos os subprodutos foram formados em pequena quantidade sob um perfil de formação e degradação. Para os dois subprodutos, a concentração máxima foi obtida em 1,5 min de reação, enquanto que aos 5 min já não eram mais identificados.

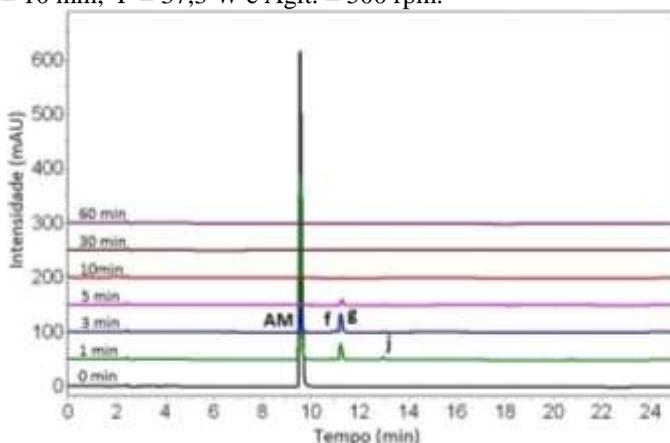
Dos dois subprodutos formados, apenas o subproduto “f” pôde ser identificado, o qual é atribuído a uma molécula de AM clorada com um átomo de cloro inserido no anel aromático que contém o grupo amina na posição orto ao referido grupo (figura 75, esquema 4). O subproduto “g”, por sua vez, não pôde ser reconhecido e é atribuído a outra espécie clorada oriundas da reação do AM com derivados do íon cloreto presente em solução.<sup>[122]</sup>

**Figura 69:** Acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de O<sub>2</sub> evidenciando o tempo total de tratamento (a) e o começo da reação (b).



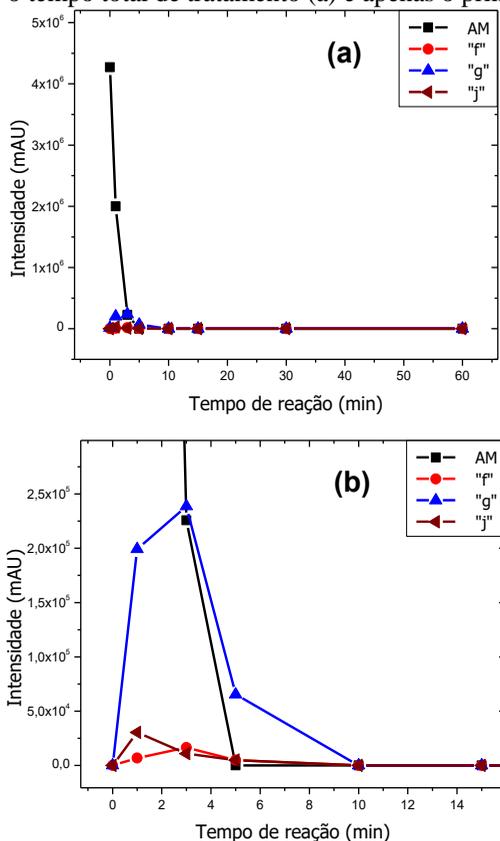
A figura 70 mostra o conjunto de cromatogramas ao longo do tratamento da solução de AM por plasma frio de Ar. Assim como ocorreu quando O<sub>2</sub> foi utilizado, a análise cromatográfica foi efetuada em 506nm, uma vez que a coloração inicial do AM (vermelha) apenas diminui de intensidade até que a solução se torne incolor.

**Figura 70:** Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (pH 2 – HCl/KCl) pelo plasma frio de Ar. T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.



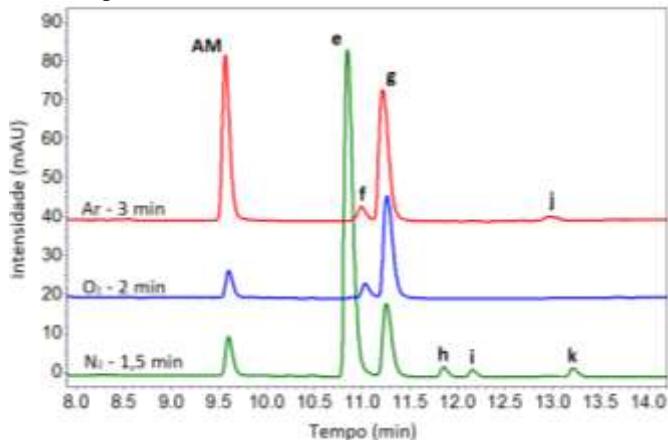
O perfil cromatográfico apresentado na figura 70 se assemelha muito com o obtido pelo tratamento com plasma frio de O<sub>2</sub>. Dos três picos cromatográficos identificados no uso de Ar (“f”, “g” e “j”), apenas o subproduto “j” não foi caracterizado no tratamento utilizando O<sub>2</sub>. Essa semelhança obtida sugere a ação de uma espécie oxidante em comum formada pelo uso dos dois gases plasmogênicos. Os subprodutos “g” e “j” não puderam ser identificados através da técnica utilizada e são atribuídos a moléculas orgânicas oriundas da reação entre AM e derivados do íon cloreto.<sup>[122]</sup> A figura 71 mostra o acompanhamento das áreas do três subprodutos formados.

**Figura 71:** Acompanhamento das intensidades dos picos do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de Ar evidenciando o tempo total de tratamento (a) e apenas o princípio (b).



Na sequência, a figura 72 apresenta uma comparação direta entre os cromatogramas obtidos das reações de degradação do AM usando os três gases de trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar) evidenciando os diferentes picos formados. Os tempos de tratamento de cada cromatograma foram escolhidos a fim de evidenciar todos os subprodutos formados para cada experimento.

**Figura 72:** Conjunto de cromatogramas das degradações do AM (pH 2 – HCl/KCl) sob plasma frio de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar.

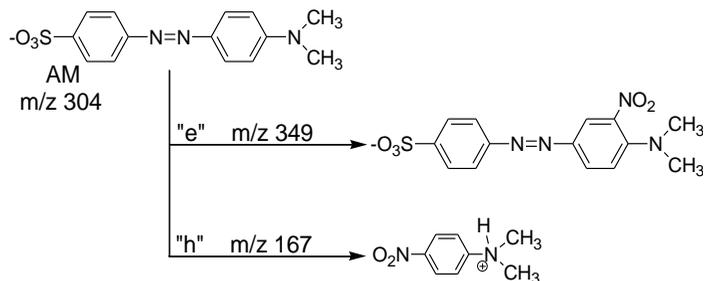


De acordo com a figura 72, apesar da diferença nas velocidades de descoloração do AM, os tratamentos por plasma frio de O<sub>2</sub> e Ar apresentaram perfis cromatográficos muito semelhantes, com diferença apenas na formação do subproduto “j”, o qual foi identificado apenas sob o tratamento por plasma frio de Ar. Essa semelhança entre os perfis obtidos é atribuída a uma espécie ativa em comum formada.

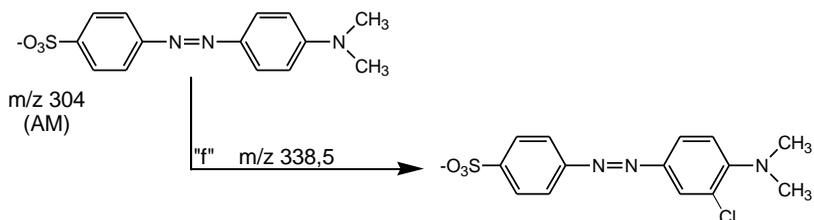
Entretanto, apenas o subproduto “f” pôde ser identificado. Os demais subprodutos não o puderam ser e, como no caso do uso de N<sub>2</sub>, são atribuídos a derivados clorados do AM. Apesar dos três diferentes perfis cromatográficos, o subproduto “g” foi formado em comum no tratamento por plasma pelos três diferentes gases de trabalho, o que sugere uma reação com a mesma espécie oxidante.

A figura 73 apresenta os subprodutos formados pelo tratamento por plasma frio de N<sub>2</sub>, enquanto a figura 74 evidencia o subproduto “p” formado em comum nos tratamentos por plasma frio de O<sub>2</sub> e Ar. A identificação do referido subproduto “f” é baseada no espectro MS/MS (figura 75) e no esquema 4.

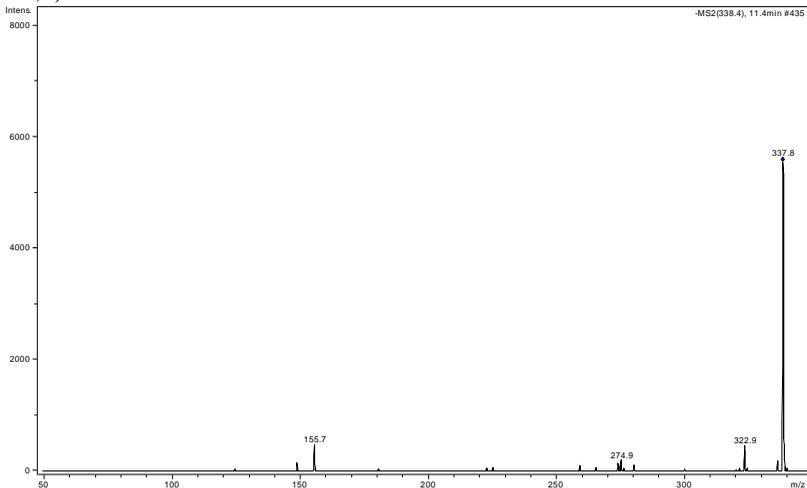
**Figura 73:** Estrutura molecular do subproduto identificado durante os tratamentos por plasma frio de  $N_2$ .



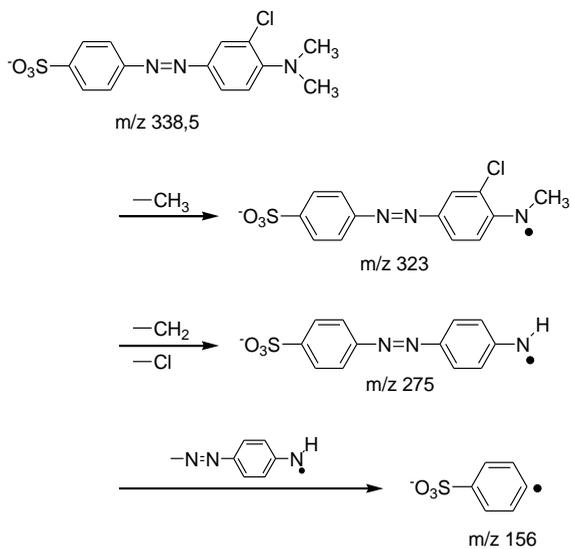
**Figura 74:** Estrutura molecular do subproduto identificado durante os tratamentos por plasma frio de  $O_2$  e Ar.



**Figura 75:** Espectro MS/MS no modo negativo para o pico “f” ( $m/z$  338,5).



Fonte: Autor.



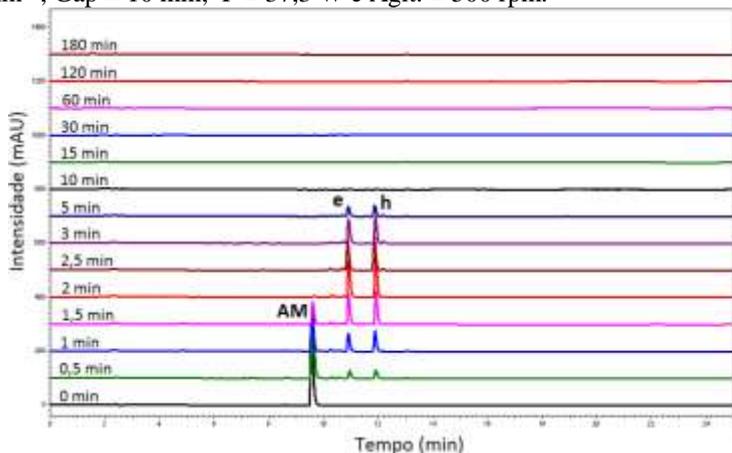
**Esquema 4.** Fragmentação do subproduto “f”.

### 5.6.5 Subprodutos em fase líquida da degradação do AM (pH 2 – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) por plasma frio sob diferentes gases de trabalho

Os subprodutos (“g”, “i” e “k”) não puderam ser identificados nas reações de degradação do AM em tampão de HCl/KCl para os três gases de trabalho utilizados na formação do plasma (seção 4.5.4). Dessa forma, a fim de verificar a influência da composição química do tampão nos subprodutos de degradação do AM, o controle do pH da solução (pH = 2) foi efetuado com o sistema tamponante H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

A figura 76 apresenta o conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM pelo plasma frio de N<sub>2</sub> sob tampão H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. A análise cromatográfica foi efetuada em 416 nm devido à transição da cor inicial vermelha do AM para amarela.

**Figura 76:** Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (pH 2 – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) por plasma frio de N<sub>2</sub>. T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.



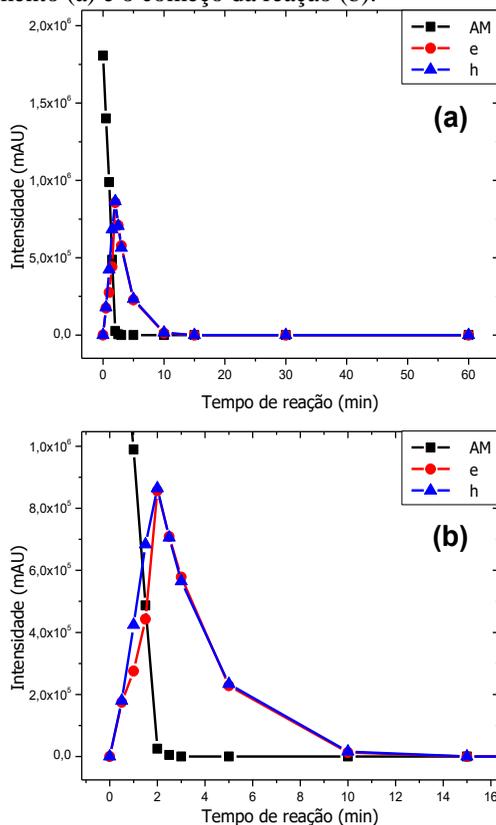
Os cromatogramas apresentados na figura 76 revelam uma grande diferença no tratamento da solução de AM sob tampão H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> em relação ao uso de HCl/KCl (figura 65). Dos cinco subprodutos formados no uso de HCl/KCl, apenas dois o foram sob o uso de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: o subproduto “e” (molécula de AM com um grupo –NO<sub>2</sub> inserido) e o subproduto “h” (meia molécula de AM com um grupo NO<sub>2</sub> no lugar da ligação azo), figura 73. Os demais subprodutos encontrados sob uso do tampão HCl/KCl (“g”, “i” e “k”) não foram identificados usando o tampão H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, o que reforça a

proposição da formação oriunda de reações do AM com derivados do íon cloreto.<sup>[86,122]</sup>

Com relação à velocidade de descoloração do AM, o tempo foi o mesmo para ambos os sais utilizados (em torno de 2 min). Entretanto, o tempo de vida dos subprodutos formados foi consideravelmente diferente. Com tampão HCl/KCl a coloração da solução permanecia amarela aos 30 min de tratamento por plasma (figura 26a), enquanto que com tampão H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, aos 10 min de tratamento os subprodutos já não eram detectados (solução incolor – figura 76). Essa diferença é atribuída à formação de subprodutos adicionais sob uso de HCl/KCl (“g”, “i” e “k”) e ao consumo de radicais •OH e outras espécies oxidantes por íons cloreto.<sup>[122,125]</sup>

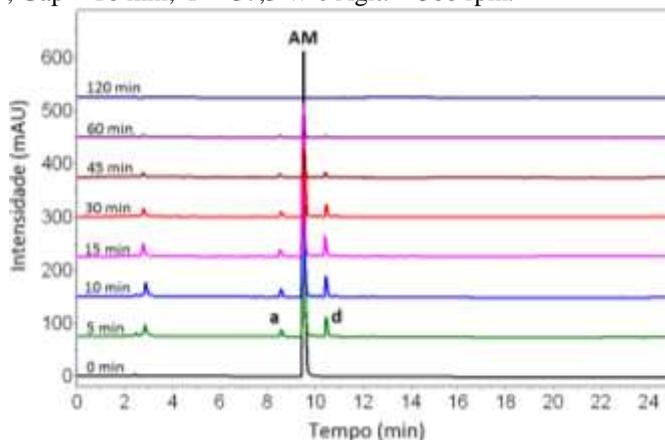
As figuras 77a e 77b exibem o acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados. Para os dois subprodutos (“e” e “h”) o perfil de formação foi o mesmo, independente do tampão utilizado: produção máxima obtida no momento em que o AM atinge sua concentração mínima, com subsequente decaimento, mostrando a dependência direta da concentração do corante.

**Figura 77:** Acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de  $N_2$  evidenciando o tempo total de tratamento (a) e o começo da reação (b).



Na sequência, a figura 78 apresenta o conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (tampão  $H_3PO_4/KH_2PO_4$ ) pelo plasma frio de  $O_2$ . A análise foi efetuada em 506nm, pois não houve transição da cor alaranjada original do AM para outra cor.

**Figura 78:** Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (pH 2 –  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) por plasma frio de  $\text{O}_2$ . T = 23°C; F = 1,0 L  $\text{min}^{-1}$ ; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.



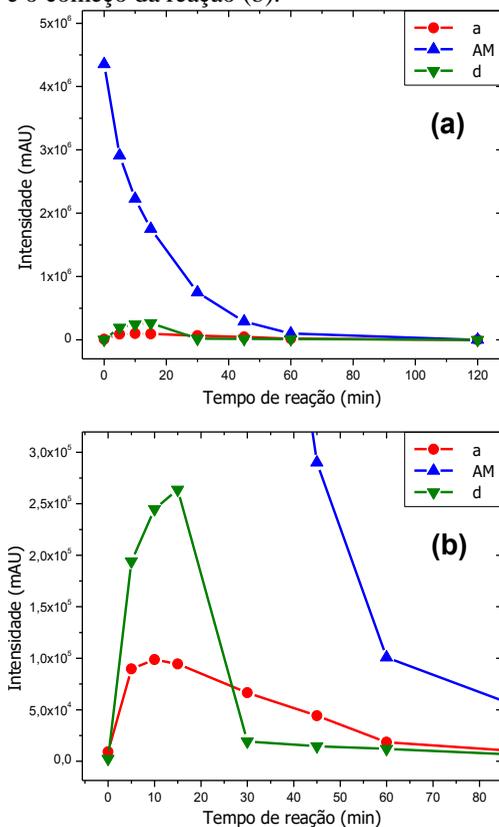
Nos cromatogramas demonstrados na figura 78 se observa uma grande diferença no tratamento da solução de AM sob tampão  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  em relação ao uso de  $\text{HCl}/\text{KCl}$  (figura 68). Os dois subprodutos formados sob o uso de  $\text{HCl}/\text{KCl}$  (“f” e “g” – figura 68) não o foram sob o uso do tampão  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ , o que corrobora com a proposição de reações com derivados oxidantes do íon cloreto.<sup>[86]</sup>

O perfil cromatográfico da figura 78 mostra a formação de dois principais subprodutos: “a” e “d”. Outra significativa diferença está na velocidade de descoloração do AM. Sob tampão  $\text{HCl}/\text{KCl}$ , o AM atingiu sua mínima concentração aos 5 min de reação sob um perfil cinético de ordem zero (figura 69), enquanto que sob tampão  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ , a concentração mínima do AM foi atingida apenas aos 60 min de reação sob perfil cinético de ordem 1 (figura 79). Baseado na premissa defendida por vários autores<sup>[24,86,94-95,121]</sup> sobre a interação de ânions como o carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), por exemplo, com radicais  $\bullet\text{OH}$ , estima-se que a diminuição na taxa de degradação do AM, utilizando o tampão  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ , seja oriunda do consumo de radicais  $\bullet\text{OH}$  pelos volumosos íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Além dos subprodutos “a” e “d”, um pico cromatográfico com tempo de retenção em 2,8 min aparece no início do cromatograma (figura 78). Uma vez que sua eluição ocorre no princípio e que essa parte da eluição corresponde à fase mais aquosa do eluente, estima-se que seja alguma molécula oriunda da reação entre o íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e o radical  $\bullet\text{OH}$ .

As figuras 79a e 79b revelam o acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados.

**Figura 79:** Acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de  $O_2$  evidenciando o tempo total de tratamento (a) e o começo da reação (b).

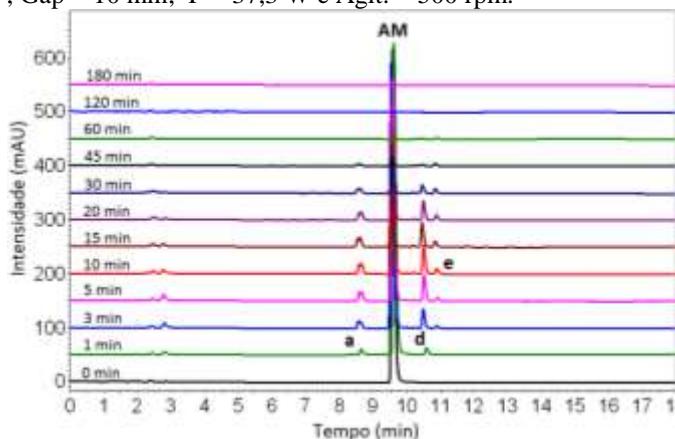


As figuras 79a e 79b mostram que ambos os subprodutos formados “a” e “d” não foram produzidos simultaneamente até o desaparecimento total do AM, como ocorrido sob o uso de HCl/KCl (figura 69). Com concentrações máximas obtidas em torno de 10 min de reação, suas estruturas correspondem às moléculas oriundas diretamente do AM (dados à frente). Assim, mesmo havendo moléculas de AM disponíveis para a formação desses subprodutos, ambos não foram continuamente formados, o que sugere que sejam apenas intermediários

na constituição de outros subprodutos. Entretanto, novos subprodutos não foram identificados no cromatograma da figura 78, o que é atribuído a uma provável não interação desses novos subprodutos com a coluna cromatográfica e o método utilizado.

A figura 80 exibe o conjunto de cromatogramas ao longo do tratamento da solução de AM em  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  pelo plasma frio de Ar. De acordo com os cromatogramas obtidos, pode-se ver uma grande diferença com os resultados obtidos sob o uso do tampão HCl/KCl (figura 70) e uma semelhança com o perfil obtido no tratamento por plasma frio de  $\text{O}_2$  (figura 78).

**Figura 80:** Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM (pH 2 –  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) por plasma frio de Ar. T = 23°C; F = 1,0 L  $\text{min}^{-1}$ ; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.



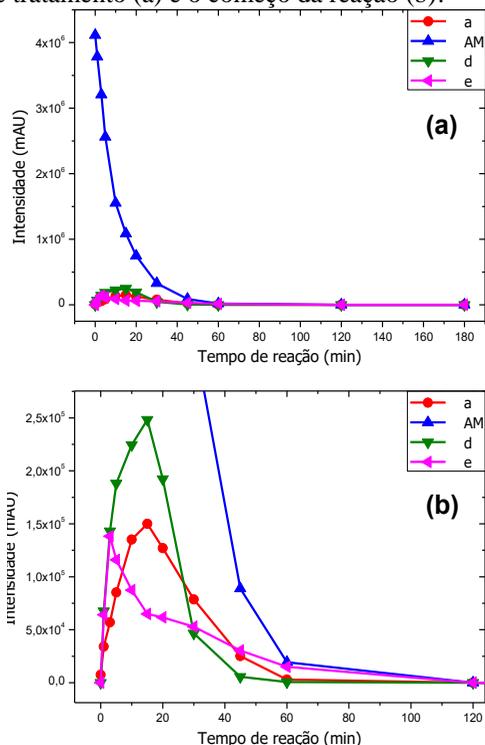
De acordo com os resultados apresentados na figura 80, três foram os principais subprodutos formados: “a”, “d” e “e”, os quais, por sua vez, não foram identificados sob o uso do tampão HCl/KCl (figura 70). Com exceção do subproduto “e”, os demais subprodutos (“a” e “d”) correspondem aos mesmos existentes no tratamento por plasma frio de  $\text{O}_2$ .

O pico “a”, entretanto, aparece sozinho no primeiro minuto de tratamento, a partir de quando surge outro pico cromatográfico com o mesmo tempo de eluição. Essa simultânea eluição é atribuída a algum subproduto derivado do subproduto “a” com semelhantes estruturas moleculares e tempo de retenção, e que não pôde ser separado pelo método utilizado.

Da mesma forma que no tratamento por plasma frio de  $O_2$ , (figura 78), o subproduto com tempo de eluição de 2,8 min também foi formado, porém com menor intensidade. Já o subproduto “e” foi identificado também no tratamento por plasma frio de  $N_2$  (figuras 65 e 76) e corresponde a uma molécula de AM com um grupo nitro inserido no anel aromático. O subproduto “e”, por sua vez, corresponde a um subproduto não esperado no tratamento por plasma frio de Ar, devido a não disponibilidade de  $N_2$  para a formação da referida ERN. Entretanto, conforme demonstrado no espectro de emissão ótica (figura 45) e na análise dos gases oriundos da degradação por plasma frio de Ar (dados mostrados à frente - figura 99), evidencia-se a presença de espécies nitrogenadas como espécies de  $N_2$  excitadas e óxidos de nitrogênio, respectivamente. A provável fonte de  $N_2$  para explicar a presença de espécies nitrogenadas é atribuída principalmente a traços de  $N_2$  presente como impureza no cilindro de Ar, havendo também a possibilidade de ser oriunda dos três átomos de nitrogênio presentes na molécula de AM.

As figuras 81a e 81b apresentam o acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados ao longo do tratamento da solução em  $H_3PO_4/KH_2PO_4$  pelo plasma frio de Ar.

**Figura 81:** Acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de Ar evidenciando o tempo total de tratamento (a) e o começo da reação (b).

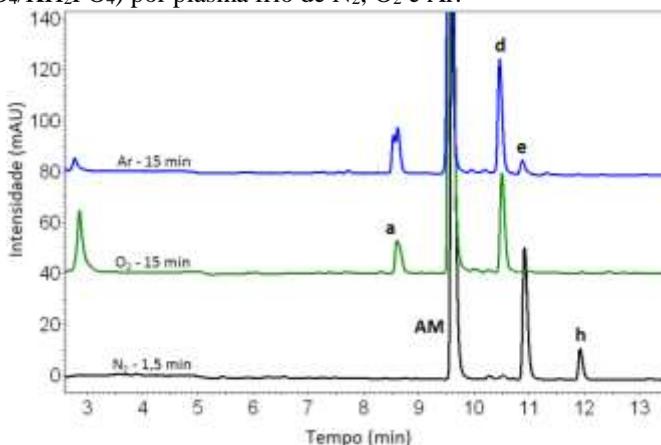


De acordo com a figura 81 o uso do tampão  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  não alterou apenas os subprodutos formados, mas também a velocidade de descoloração do AM em relação ao uso de  $\text{HCl}/\text{KCl}$  (figura 70). Sob tampão  $\text{HCl}/\text{KCl}$ , o decaimento do AM ocorreu em apenas 5 min de tratamento sob perfil cinético de ordem zero (figura 71), enquanto que sob  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  a descoloração total do corante ocorreu logo após os 60 min de reação com perfil cinético de ordem 1. Da mesma forma argumentada no uso do plasma frio de  $\text{O}_2$ , a menor taxa de degradação sob tampão  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  é atribuída ao consumo de radicais  $\cdot\text{OH}$ , os quais são considerados os principais agentes de degradação, em reações com o íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

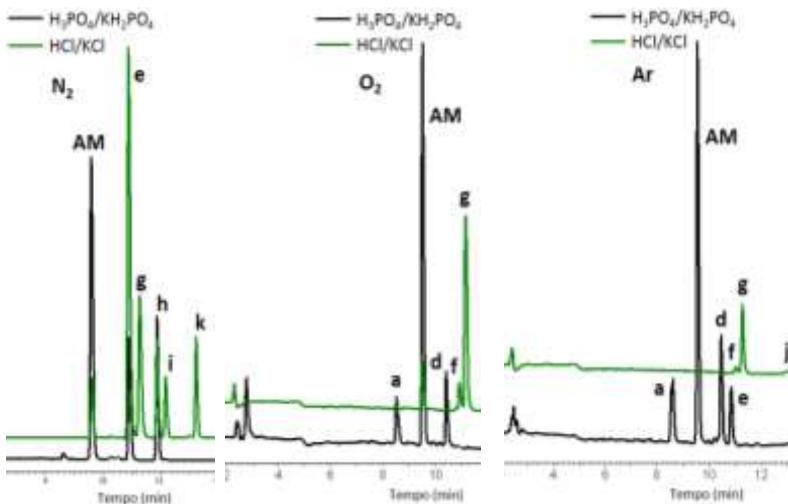
A fim de elucidar os diferentes perfis cromatográficos discutidos acima, a figura 82 apresenta uma sobreposição dos cromatogramas das reações de degradação do AM em  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  para os gases de

trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar), enquanto que a figura 83 apresenta a sobreposição dos cromatogramas das reações de degradação do AM em tampão  $H_3PO_4/KH_2PO_4$  e  $HCl/KCl$  pelo tratamento por plasma frio com os três gases de trabalho.

**Figura 82:** Conjunto de cromatogramas das degradações do AM (pH 2 –  $H_3PO_4/KH_2PO_4$ ) por plasma frio de  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar.

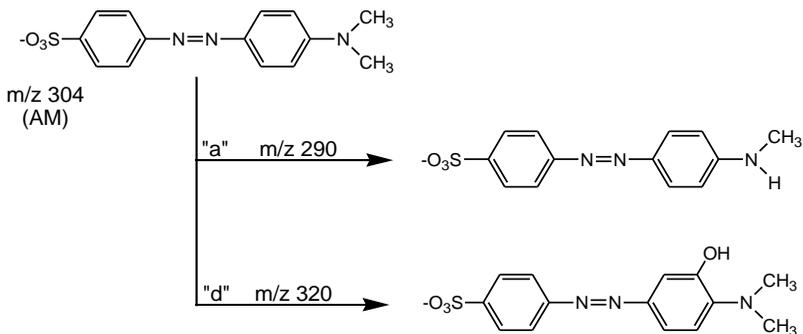


**Figura 83:** Comparativo entre os cromatogramas oriundos das aplicações de plasma frio de  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar sobre a solução de AM em tampão HCl/KCl e em tampão  $H_3PO_4/KH_2PO_4$ .

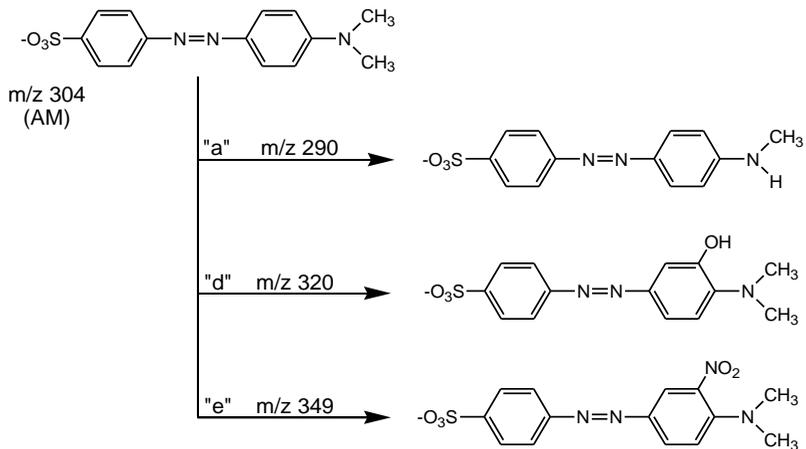


As figuras 84 e 85 apresentam os subprodutos da degradação do AM em tampão  $H_3PO_4/KH_2PO_4$  por plasma frio de  $O_2$  e Ar, respectivamente. A proposição dos subprodutos foi realizada com base nos resultados obtidos nas análises de CLAE-ESI-MS/MS, de acordo com as figuras 86a (“a”), 86b (“d”) e esquemas 5 e 6.

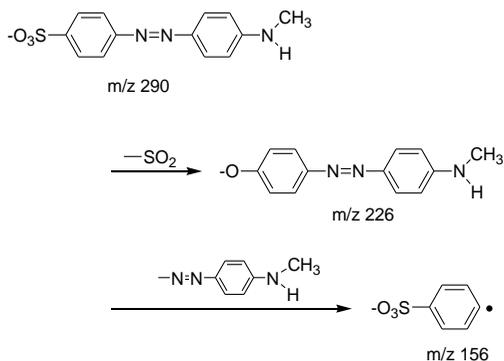
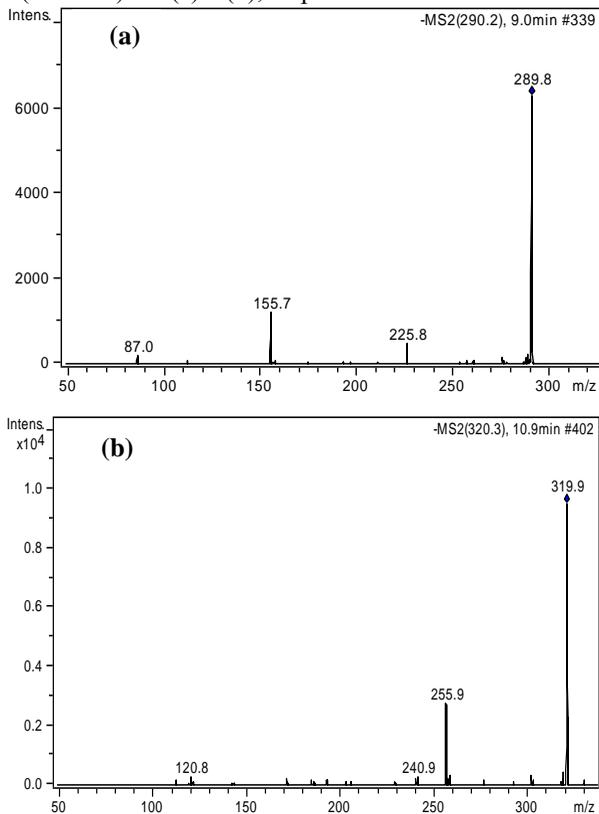
**Figura 84:** Estruturas moleculares dos subprodutos formados durante o tratamento do AM em  $H_3PO_4/KH_2PO_4$  por plasma de  $O_2$ .



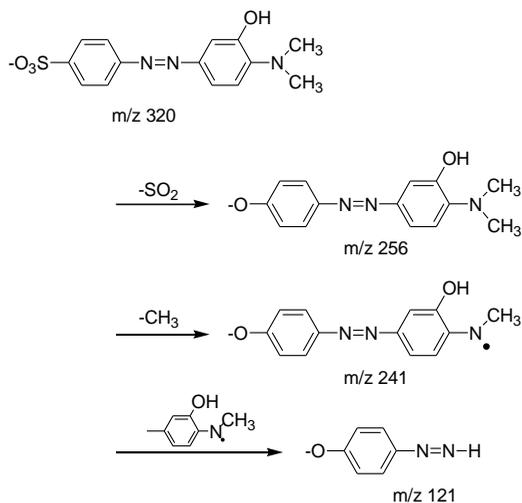
**Figura 85:** Estruturas moleculares dos subprodutos formados durante o tratamento do AM em  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  por plasma de Ar.



**Figura 86:** Espectro MS/MS no modo negativo para os picos “a” (m/z 290) e “d” (m/z 320) em (a) e (b), respectivamente.



**Esquema 5.** Fragmentação do subproduto “a”.

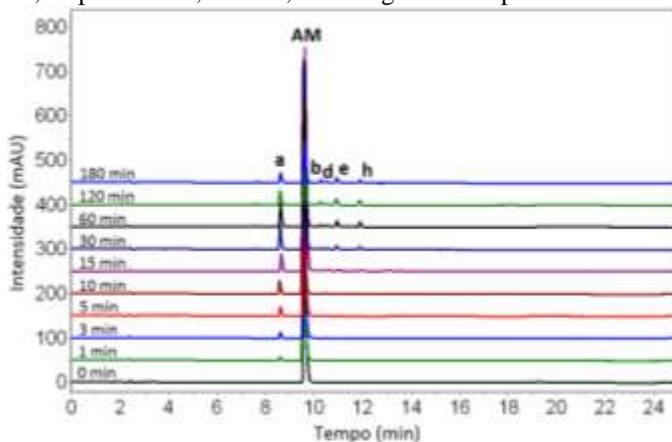


**Esquema 6.** Fragmentação do subproduto “d”.

### 5.6.6 Subprodutos em fase líquida da degradação do AM em pH 7 (NaOH/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) por plasma frio sob diferentes gases de trabalho

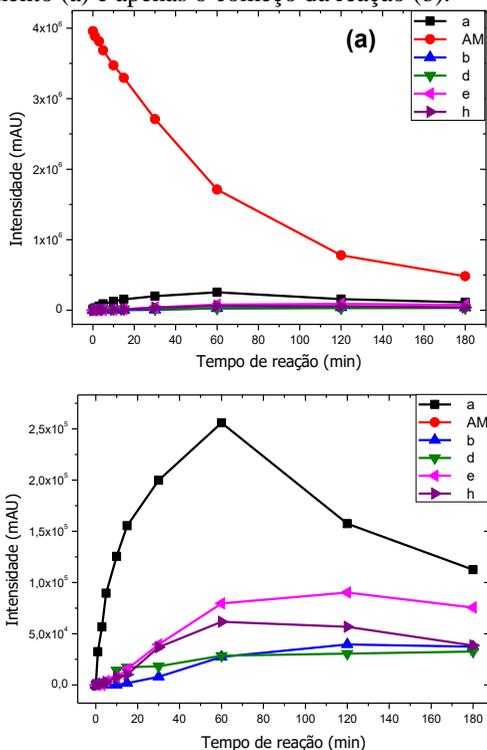
A variação do pH da solução evidenciou uma influência significativa na taxa de descoloração do AM. Nos valores de pH 5, 7, 9 e 12, as diminuições da absorbância do AM ocorreram significativamente mais lentas em relação ao pH 2 para os três gases de trabalho utilizados na formação do plasma (figuras 31, 32 e 33). A figura 87 apresenta o conjunto de cromatogramas obtidos em 466 nm durante a aplicação do plasma frio de N<sub>2</sub> sobre a solução de AM em pH 7.

**Figura 87:** Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM em pH 7 (NaOH/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) pelo plasma frio de N<sub>2</sub>. T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.



Apesar de uma remoção de cor lenta e quase imperceptível nos primeiros 60 min de reação, o conjunto de cromatogramas da figura 87 mostra que o AM é degradado, formando cinco subprodutos: “a”, “b”, “d”, “e” e “h”. Desses cinco subprodutos, três deles (“a”, “b” e “d”) não foram formados nos tratamentos realizados sob pH 2 (HCl/KCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), enquanto dois (“e” e “h”) o foram com um perfil de formação totalmente diferente, indicando uma significativa influência do meio tamponante sobre a degradação do AM. As figuras 88a e 88b mostram o acompanhamento das áreas dos subprodutos formados e do AM.

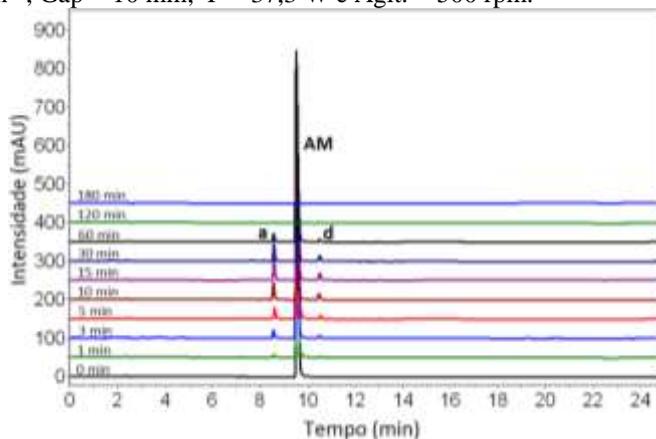
**Figura 88:** Acompanhamento das áreas do AM e dos subprodutos formados durante o tratamento por plasma frio de  $N_2$  evidenciando o tempo total de tratamento (a) e apenas o começo da reação (b).



Na figura 88, percebe-se que, diferentemente do perfil linear de ordem zero obtido em pH 2, a degradação do AM em pH 7 ocorre com perfil exponencial que se adapta a um modelo cinético de ordem 1. Sob pH 7, o subproduto “a” foi majoritariamente formado desde o começo da reação, enquanto que os demais subprodutos apresentaram uma lenta formação até os 120 min de reação, a partir de quando passaram a ser degradados. O subproduto “e”, formado em maior quantidade em pH 2, foi identificado apenas em pequena quantidade sob pH 7. Ademais, apesar de o tempo da reação ter sido estendido para 180 min, o AM não foi totalmente degradado.

A figura 89 apresenta o conjunto de cromatogramas obtidos do tratamento da solução de AM em pH 7 pelo plasma frio de  $O_2$ .

**Figura 89:** Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM em pH 7 ( $\text{NaOH}/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) pelo plasma frio de  $\text{O}_2$ .  $T = 23^\circ\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 37,3 \text{ W}$  e  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$ .

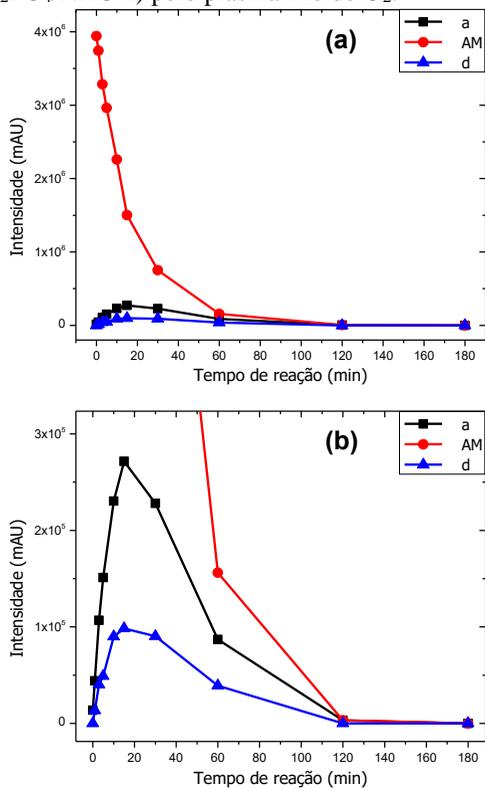


De acordo com a figura 89, a degradação do AM em pH 7 ocorreu com a formação de dois subprodutos: “a” e “d”. O perfil cromatográfico apresentado difere significativamente do perfil oriundo da degradação do AM em pH 2 de  $\text{HCl}/\text{KCl}$  em termos de velocidade e subprodutos formados (figura 68), enquanto que se assemelha consideravelmente com o perfil da degradação em pH 2 de  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  (figura 78).

Essa semelhança no perfil cromatográfico é atribuída à presença do íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (comum aos dois meios tamponantes utilizados), o qual independente do valor de pH (2 ou 7), estaria favorecendo a ocorrência de determinadas reações de degradação e/ou desfavorecendo a ocorrência de outras, e contribuindo para a formação dos subprodutos (“a” e “d”).

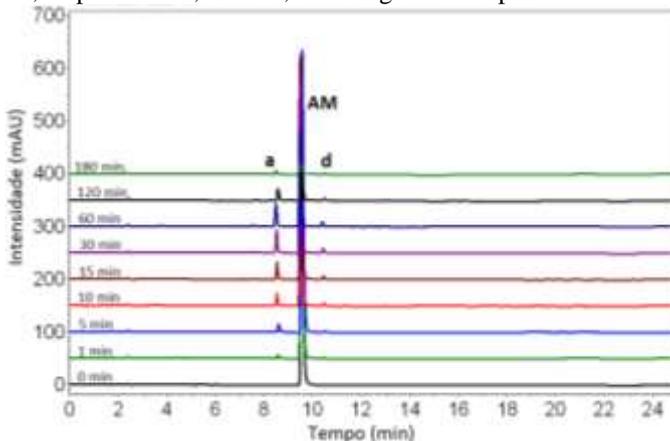
As figuras 90a e 90b mostram o perfil de formação e degradação dos subprodutos “a” e “d” e o perfil exponencial de degradação do AM, o qual se ajusta a um modelo cinético de ordem 1.

**Figura 90:** Conjunto de cromatogramas do tratamento da solução de AM em pH 7 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ ) pelo plasma frio de  $\text{O}_2$ .



A figura 91 apresenta o perfil cromatográfico do tratamento da solução de AM em pH 7 por plasma frio de Ar.

**Figura 91:** Conjunto de cromatogramas para o tratamento da solução de AM em pH 7 (NaOH/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) pelo plasma frio de Ar. T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 37,3 W e Agit. = 500 rpm.

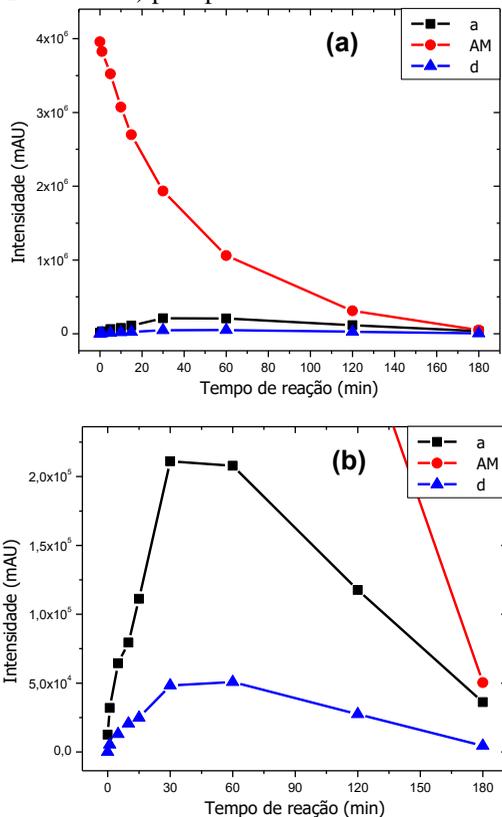


De acordo com a figura 91, o perfil cromatográfico da degradação do AM sob pH 7 por plasma de Ar difere significativamente da degradação do AM em pH 2 de HCl/KCl em termos de velocidade e subprodutos formados (figura 70), enquanto que se assemelha consideravelmente com o perfil da degradação em pH 2 de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (figura 80).

Apesar da semelhança, dos três subprodutos formados em pH 2 de tampão fosfato, apenas o subproduto “e” (molécula de AM com um grupo nitro inserido no anel aromático do grupo amina) não foi formado em pH 7. Esse resultado é consistente, uma vez que a formação do referido subproduto é atribuída à reação do AM com o ácido peroxinitroso (ONOOH), o qual, por sua vez ocorre apenas em meio ácido e com disponibilidade do ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>).<sup>[60]</sup>

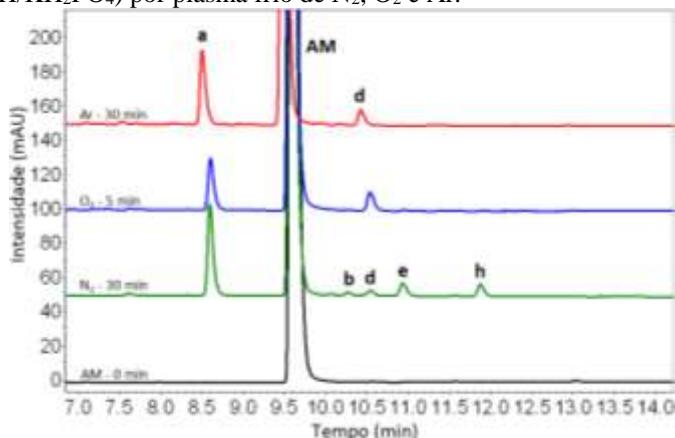
As figuras 92a e 92b mostram o perfil de formação e degradação dos subprodutos “a” e “d” e o perfil exponencial de degradação do AM, o qual também se ajustou ao modelo cinético de ordem 1.

**Figura 92:** Conjunto de cromatogramas do tratamento da solução de AM em pH 7 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ ) pelo plasma frio de Ar.



Para elucidar os diferentes perfis cromatográficos discutidos acima, a figura 93 apresenta um conjunto dos cromatogramas das reações de degradação do AM em pH 7 ( $\text{NaOH}/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) para os três gases de trabalho ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e Ar). O cromatograma em vermelho (Ar – 30 min) apresenta um pequeno retardo para todos os três picos em relação aos demais cromatogramas. Esse retardo no tempo ocorreu como um caso isolado de variação de pressão na coluna cromatográfica.

**Figura 93:** Conjunto de cromatogramas das degradações do AM (pH 7 – NaOH/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) por plasma frio de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar.



A figura 93 revela que os cromatogramas das degradações do AM em pH 7 por plasma frio de O<sub>2</sub> e Ar possuem o mesmo perfil cromatográfico e os mesmos subprodutos formados, os quais, entretanto, se diferenciam significativamente do obtido no tratamento por plasma frio de N<sub>2</sub>.

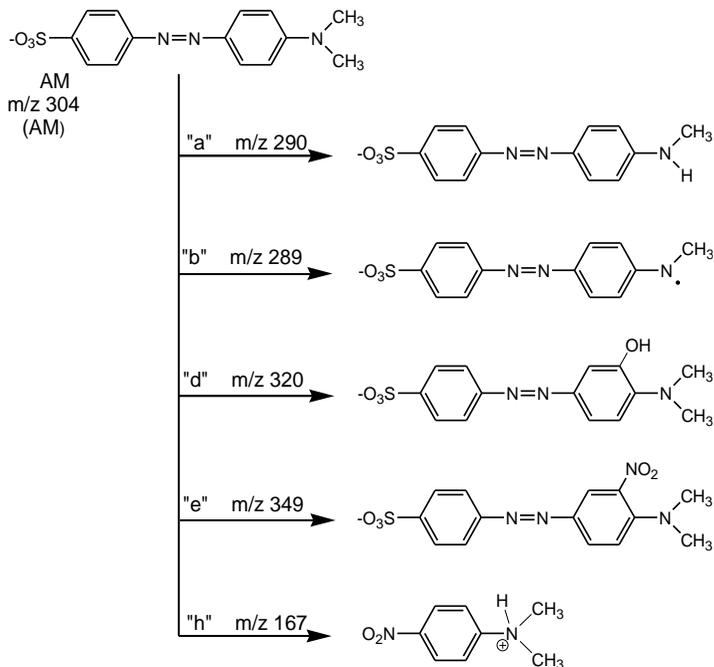
Apesar das diferenças, os subprodutos “a” e “d” foram formados em comum para os três gases plasmogênicos (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar), o que sugere a ocorrência de uma ou mais reações em comum. De acordo com Baiocchi et al. (2002)<sup>[123]</sup> e Comparelli et al. (2005)<sup>[124]</sup> o subproduto “a” (molécula de AM sem uma metila – figura 94) é oriundo de reações de dissociação por elétrons de alta energia ou radiação UV. Já o subproduto “d” (molécula de AM com um grupo hidroxila inserido no anel aromático – figura 94) é atribuído à reação de hidroxilação promovida por radicais hidroxila, conforme reportado por Wang et al. (2009).<sup>[126]</sup>

Já no tratamento por plasma frio de N<sub>2</sub> (figura 93) foram identificados outros três subprodutos: “e” (molécula de AM com um grupo –NO<sub>2</sub> inserido) e o subproduto “h” (meia molécula de AM com um grupo NO<sub>2</sub> no lugar da ligação azo), figura 94. Entretanto, conforme apresentado na figura 88, a formação dos subprodutos “e” e “h” foi pequena em comparação com as aplicações do plasma frio de N<sub>2</sub> em pH 2 (figura 80). Uma vez que esses subprodutos são atribuídos como sendo oriundos da reação do AM com o ácido peroxinitroso (ONOOH),<sup>[86]</sup> a menor formação é atribuída à ínfima produção do ONOOH em pH 7, uma vez que sua produção ocorre preferencialmente em pH 2.

Uma característica notória da aplicação do plasma em pH 7 reside na lenta velocidade de degradação do AM (figuras 88, 90 e 92). Para os três gases plasmogênicos, o perfil de degradação ocorreu de forma exponencial, o qual ajustou-se a um modelo cinético de ordem um. Estima-se que esse perfil seja devido à formação de aglomerados de moléculas de AM que as tornam menos disponíveis para reações de oxidação com espécies químicas oxidantes oriundas do plasma, o que torna as reações de oxidação dependentes da difusão das espécies oxidantes do plasma em direção ao soluto, conforme defendido por Brisset et al (2008).<sup>[56]</sup>

As figuras 94 e 95 apresentam as estruturas moleculares dos subprodutos formados no tratamento da solução de AM por plasma frio de N<sub>2</sub> e por plasma frio de O<sub>2</sub> e Ar, respectivamente. A figura 96 demonstra o espectro MS/MS no modo negativo para o subproduto "b" e o esquema 7 a sua fragmentação.

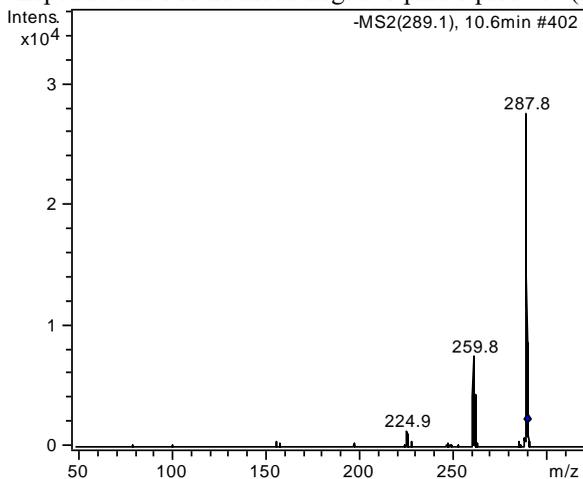
**Figura 94:** Estruturas moleculares dos subprodutos formados durante o tratamento do AM em pH 7 por plasma de N<sub>2</sub>.

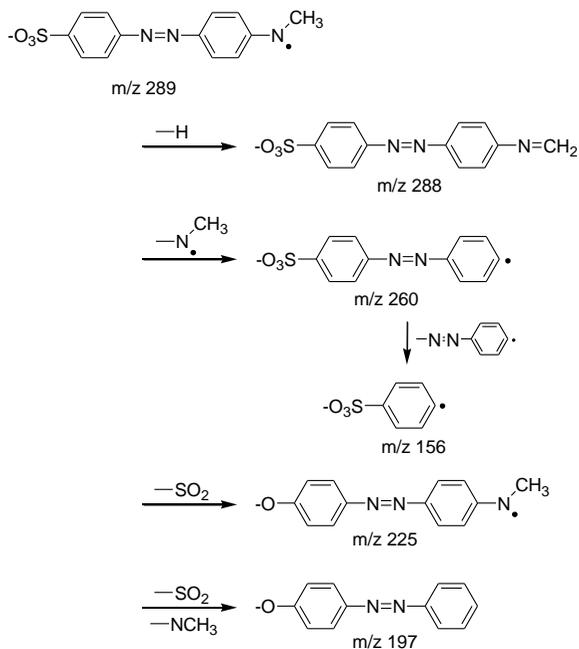


**Figura 95:** Estruturas moleculares dos subprodutos formados durante os tratamentos do AM em pH 7 por plasma de O<sub>2</sub> e Ar.



**Figura 96:** Espectro MS/MS no modo negativo para o pico "b" (m/z 289).



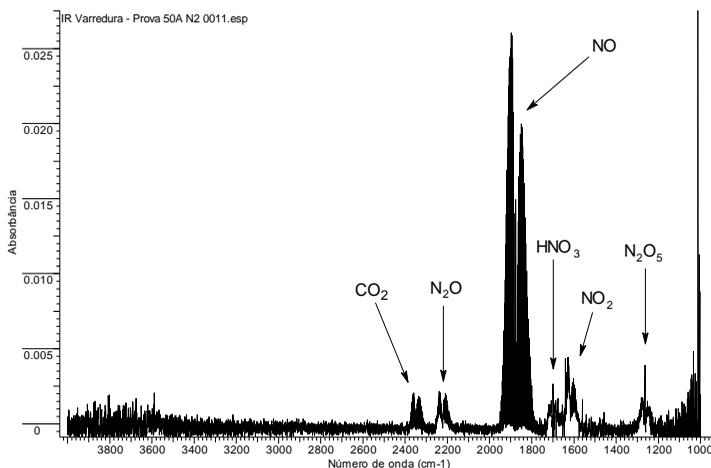


**Esquema 7:** Fragmentação do subproduto “b”.

### 5.6.7 Espécies químicas secundárias em fase gasosa

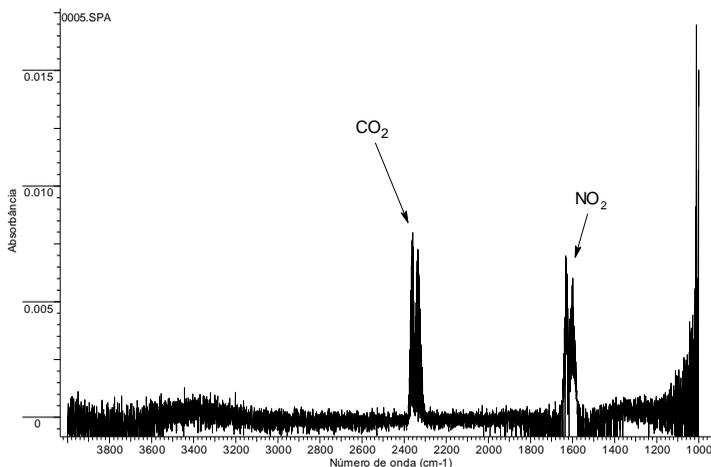
As figuras 97, 98 e 99 apresentam espectros de infravermelho ( $1000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) dos gases de saída do reator de plasma durante a degradação do corante AM em pH 2 ( $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) por plasma frio de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e Ar, respectivamente. Os espectros apresentados foram escolhidos arbitrariamente no tempo de reação de 60 min, apesar de o perfil qualitativo se manter ao longo dos 180 min de tratamento por plasma.

**Figura 97:** Espectro infravermelho da fase gasosa de saída do reator de plasma frio durante a degradação do AM usando  $N_2$  como gás de trabalho.  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 L \text{ min}^{-1}$ ;  $Gap = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 55,5 \text{ W}$  e  $Agit. = 500 \text{ rpm}$ .



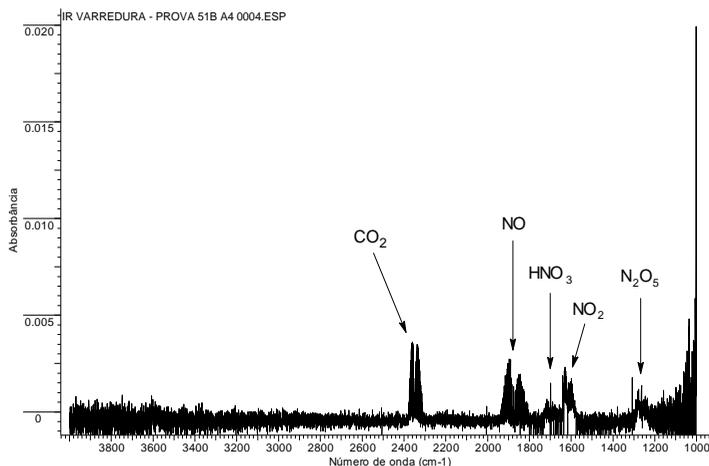
O espectro infravermelho dos gases de degradação por plasma frio de  $N_2$  mostra uma grande quantidade de espécies nitro oxigenadas. O monóxido de nitrogênio  $NO$  ( $1800 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ ), considerado como a molécula formadora das ERN,<sup>[47,63]</sup> apresentou a maior intensidade de absorvância dentre os gases detectados. Sua identificação corrobora com a proposição das reações de formação das espécies  $HNO_2$  e  $HNO_3$  conforme proposto nas reações 52-55.<sup>[86]</sup> O ácido nítrico, o qual indicou produção linear em função do tempo de aplicação do plasma frio de  $N_2$ , também foi identificado na atmosfera gasosa ( $1680 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ ). A identificação dos gases nitro oxigenados  $NO_2$  ( $1550 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $N_2O_5$  ( $1220 - 1260 \text{ cm}^{-1}$ ) reforçam a presença do gás  $O_2$  no reator de plasma frio, estimado em ser oriundo como contaminação e da eletrólise da água pelo eletrodo terra. Ademais, foram também identificados o gás anestésico  $N_2O$  ( $2180 - 2250 \text{ cm}^{-1}$ ) e o  $CO_2$ , que é uma evidência da mineralização do corante orgânico AM.

**Figura 98:** Espectro infravermelho da fase gasosa de saída do reator de plasma frio durante a degradação do AM usando  $O_2$  como gás de trabalho.  $T = 23^\circ C$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ;  $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$ ;  $P = 55,5 \text{ W}$  e  $\text{Agit.} = 500 \text{ rpm}$ .



O espectro de infravermelho obtido do tratamento da solução de AM por plasma frio de  $O_2$  mostra a identificação de apenas duas moléculas gasosas:  $NO_2$  e  $CO_2$ , figura 98. Ozônio, que é uma molécula formada em descargas elétricas com oxigênio,<sup>[49]</sup> possui uma banda de absorção característica na região de  $990 - 1080 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[70]</sup> e não foi identificado no espectro. Entretanto, nessa região do espectro se percebe a formação de uma banda que, por sua vez, não pôde ser claramente identificada devido ao limite espectral da análise realizada. A presença do gás  $NO_2$  confirma a disponibilidade de nitrogênio dentro do sistema reacional, o qual pode ser advindo da molécula de AM que contém três átomos por molécula de corante, ou como contaminante no cilindro de  $O_2$ . Já a presença de  $CO_2$  na fase gasosa é considerada como um indicativo da mineralização do AM.<sup>[73,105]</sup> A figura 99 apresenta o espectro de infravermelho para os gases de saída do reator quando o plasma frio foi formado com Ar.

**Figura 99:** Espectro infravermelho da fase gasosa de saída do reator de plasma frio durante a degradação do AM usando Ar como gás de trabalho. T = 23°C; F = 1,0 L min<sup>-1</sup>; Gap = 10 mm; P = 55,5 W e Agit. = 500 rpm.

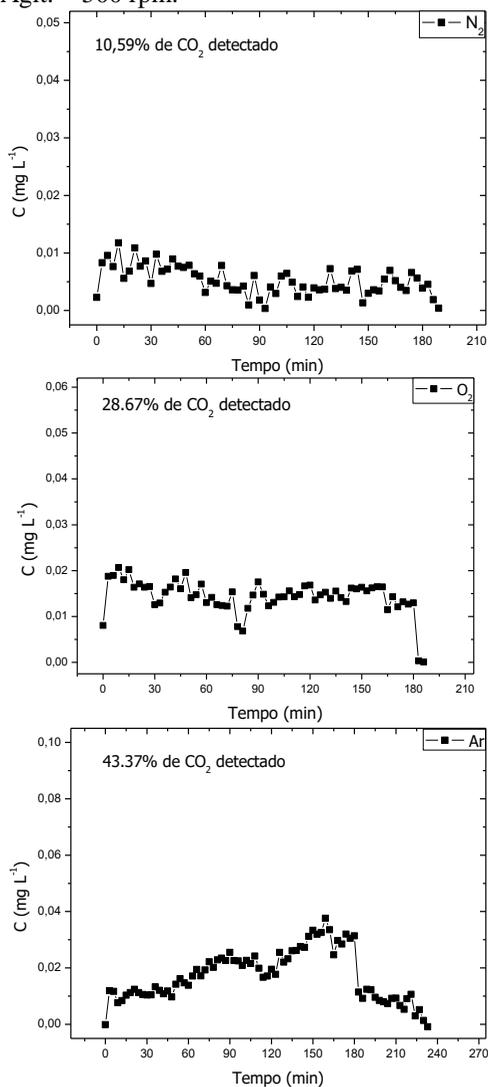


De acordo com a figura 99, o espectro obtido no tratamento por plasma frio de Ar possui uma grande semelhança com o espectro do tratamento por plasma frio de N<sub>2</sub> (figura 97). Das seis moléculas reconhecidas na fase gasosa no tratamento por plasma de N<sub>2</sub>, apenas o óxido nítrico (N<sub>2</sub>O) não foi formado no tratamento com Ar. A presença dessas espécies nitrogenadas está em consonância com a identificação de outras espécies derivadas do nitrogênio, também identificadas no espectro de emissão óptica da figura 45, e com o subproduto “e” revelado na figura 80. A fonte de N<sub>2</sub> para a formação dessas espécies é principalmente atribuída à presença de traços de N<sub>2</sub> como impureza no cilindro de Ar, apesar de poder ser oriunda da molécula de AM, a qual contém três átomos de N<sub>2</sub>.

### 5.6.8 Quantificação do CO<sub>2</sub> produzido pela degradação do AM

A figura 100 apresenta o perfil da concentração de CO<sub>2</sub> quantificado na saída de gases do reator em função do tempo de tratamento por plasma para os três gases de trabalho (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar).

**Figura 100:** Produção de  $\text{CO}_2$  ao longo do tratamento da solução de AM por plasma frio de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e Ar.  $T = 23^\circ\text{C}$ ;  $F = 1,0 \text{ L min}^{-1}$ ; Gap = 10 mm;  $P = 55,5 \text{ W}$  e Agit. = 500 rpm.



A produção de  $\text{CO}_2$  na degradação de compostos orgânicos por plasma indica a real extensão da reação de mineralização: a conversão de carbono orgânico em carbono inorgânico na forma de  $\text{CO}_2$ , água e íons

inorgânicos.<sup>[73,105]</sup> Os resultados vistos na figura 100 mostram uma maior produção de CO<sub>2</sub> no tratamento por plasma frio de Ar (43,37%), seguido por O<sub>2</sub> (28,67%) e N<sub>2</sub> (10,59%). Apesar de três diferentes perfis de mineralização para os três gases utilizados na formação do plasma, a primeira leitura (3 min de reação) indicou a presença de CO<sub>2</sub>, o que sugere que a mineralização ocorre desde o princípio da reação. Para os plasmas de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, a produção de CO<sub>2</sub> se manteve constante ao longo do tempo de tratamento, enquanto que para o plasma de Ar, a produção apresentou um crescimento linear ao longo da reação.

A maior mineralização obtida na aplicação do plasma frio de Ar é atribuída a uma maior produção de radicais •OH, espécie essa que possui reatividade e potencial oxidativo para promover a mineralização de compostos orgânicos a CO<sub>2</sub>.<sup>[73,73,105,120]</sup> Essa atribuição é suportada pela maior banda de emissão do •OH dentre os demais gases utilizados (figura 46).

Já o tratamento da solução de AM por plasma frio de N<sub>2</sub> apresentou a menor produção de CO<sub>2</sub>: apenas 10,59%. Esse resultado é atribuído a uma provável formação preferencial de ERN, as quais não possuem potencial oxidativo significativo para proporcionar reações de mineralização. Conforme mostrado nos resultados de determinação de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (figura 43) e nas diversas espécies gasosas (N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), figura 97, as ERN são formadas em grande quantidade pelo plasma frio de N<sub>2</sub>. Assim, uma parte considerável da energia do plasma de N<sub>2</sub> é consumida na formação de ERN e não na produção de espécies mais oxidantes como o radical •OH. Ademais, essas ERN, como demonstrado na seção 4.5.1, promovem uma série de reações com o AM, as quais não contribuem para a mineralização do corante.

Quando O<sub>2</sub> foi utilizado na formação do plasma frio, a mineralização alcançada foi de 28,67%. Esse valor intermediário entre os resultados obtidos nos tratamentos por plasma de N<sub>2</sub> e de Ar é atribuído a uma formação de radicais •OH não tão expressiva como para o plasma frio de Ar, e à formação das ERO, as quais possuem potencial oxidativo maior que as ERN (tabela 5). As ERO podem promover reações de oxidação e quebra de ligações da molécula de AM, o que contribui para formação de moléculas menores e mais suscetíveis à reação de mineralização pelos radicais •OH.

## 5.7 CONCLUSÕES PARCIAIS

- A reação entre AM e  $\text{HNO}_2$  sem plasma ocorre com a formação de quatro subprodutos: “e”, “h”, “i” e “k”, os quais são todos responsáveis pela coloração amarela com absorção em 416 nm.
- De maneira semelhante, porém com diferente perfil de formação dos subprodutos, a reação entre AM e  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  sem plasma resulta a formação de cinco subprodutos: “e”, “g”, “h”, “i” e “k”, os quais também são responsáveis pela coloração amarela com absorção em 416 nm.
- A reação do AM com a AAP de  $\text{N}_2$  exibiu a formação de três subprodutos: “c”, “e” e “h”. Dos três subprodutos, dois (“e” e “h”) foram identificados nas reações do AM com  $\text{HNO}_2$  (com ou sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), o que mostra que as ERN dominam as reações da AAP de  $\text{N}_2$ .
- A degradação do AM em pH 2 de  $\text{HCl/KCl}$  apresentou três diferentes perfis de taxa de descoloração e de formação de subprodutos para os três gases de trabalho ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e Ar). Todos os subprodutos formados na degradação do AM por plasma frio de  $\text{N}_2$  são os mesmos identificados na reação entre AM e  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $\text{HNO}_2$ , o que mostra o domínio pelas reações com as ERN. Os subprodutos “g”, “i” e “k” são atribuídos a subprodutos clorados e não puderam ser identificados pela técnica utilizada.
- O ajuste do pH pelo sistema tamponante  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  alterou ambas as taxas de descoloração e a formação dos subprodutos para os três gases de trabalho ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e Ar) em relação ao uso de  $\text{HCl/KCl}$ . Os subprodutos “g”, “i”, e “k” (não identificados no uso de  $\text{HCl/KCl}$ ) não foram formados com tampão fosfato, o que corrobora com a proposição de subprodutos clorados.
- A degradação do AM em pH 7 apresentou variação na taxa de descoloração e na formação dos subprodutos para os três gases de trabalho em relação ao pH 2. Sob pH 7 a degradação do AM ocorreu consideravelmente mais lenta e com perfil cinético de ordem 1.
- As análises de infravermelho dos gases liberados durante o tratamento por plasma identificaram a presença de diferentes gases e diferentes concentrações para os três gases de trabalho:  $\text{N}_2$  ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_5$ ),  $\text{O}_2$  ( $\text{CO}_2$  e  $\text{NO}_2$ ) e Ar ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_5$ ).
- A mineralização do AM foi medida em função da produção de  $\text{CO}_2$  durante a reação de degradação segundo a ordem: Ar (43,37%) >  $\text{O}_2$  (28,67%) >  $\text{N}_2$  (10,59%).

CONCLUSÕES



## 6 CONCLUSÕES GERAIS

O reator de plasma frio de descarga elétrica de alta tensão estabilizada por fluxo de gás desenvolvido para o presente trabalho se mostrou eficaz no estudo da degradação do corante AM.

A descarga elétrica possui dois diferentes comportamentos: 1) regime de descarga “luminosa” antes da tensão de ruptura com forma de onda de tensão senoidal e 2) regime de descarga “faísca” após a tensão de ruptura com onda da tensão distorcida. As tensões de ruptura foram diferentes para cada gás de trabalho: 8,6, 7,4 e 2,4 para O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e Ar, respectivamente. O sistema de plasma frio utilizado possui característica de aumento de tensão no reator sem a formação de descarga até a tensão de ruptura, a partir de onde ocorre a formação da descarga com ganho de corrente e consequente queda de tensão.

O estudo da influência dos parâmetros experimentais do reator de plasma frio revelou que a taxa de descoloração do AM é maior em função do aumento da potência elétrica aplicada e da temperatura da solução. Na faixa de temperatura estudada a energia de ativação mensurada através da equação de Arrhenius foi 11,71 kJ mol<sup>-1</sup> (R = 0.967). Por outro lado, a taxa de descoloração do AM foi menor em função do aumento da concentração de AM. Já os demais parâmetros de funcionamento apresentaram valores ótimos de 10 mm para o *gap* de descarga, 1,0 L min<sup>-1</sup> para o fluxo de gás, 500 rpm para a agitação da solução e valor de pH igual a 2.

Os experimentos de descoloração do AM revelaram um perfil cinético de ordem zero em relação à concentração do corante para todos os experimentos realizados em pH 2 para os três gases de trabalho (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar). Por outro lado, quando o pH da solução foi alterado para 7, a descoloração do AM ocorreu com perfil cinético de ordem 1 e de forma mais lenta em relação aos experimentos em pH 2. Ademais, no estudo do valor de pH, constatou-se que quando os experimentos foram realizados em pH 5, 7, 9 e 12 com plasma de N<sub>2</sub>, as constantes cinéticas de ordem 1 apresentaram estatisticamente os mesmos valores. Tal diminuição da taxa de descoloração do AM em valores de pH 5 ou maior é atribuída à menor disponibilidade de moléculas de AM para reações com espécies oxidantes devido à formação de micelas de AM.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi identificado na fase aquosa pra os três gases plasmogênicos segundo a ordem O<sub>2</sub> (9,0 mmol L<sup>-1</sup>) > Ar (4,34 mmol L<sup>-1</sup>) > (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) N<sub>2</sub>. A linear e maior produção em O<sub>2</sub> é atribuída à maior quantidade de ERO contribuindo na formação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O perfil exponencial obtido com Ar sugere uma estagnação na produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

o que é atribuído às reações de consumo por radicais  $\bullet\text{OH}$  formados em grande quantidade. Ao utilizar  $\text{N}_2$ , evidenciou-se claramente um perfil de produção e de degradação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o que é atribuído à formação do ácido peroxinitroso (ONOOH) pela reação de oxidação do  $\text{NO}_2^-$  pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido.

$\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  foram detectados na fase aquosa exposta ao plasma frio de  $\text{N}_2$ , em que  $\text{NO}_2^-$  apresentou claramente um perfil de produção e degradação similar ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ , enquanto que o  $\text{NO}_3^-$  manifestou perfil linear de produção.  $\text{NO}_2^-$  é formado por meio de várias reações iniciadas pelo óxido nítrico (NO), enquanto que a diminuição de sua concentração é atribuída à queda do pH que favorece a formação do ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) e consequente oxidação pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formar o ácido peroxinitroso (ONOOH). O ONOOH, por sua vez, quando não reage, converte-se em sua forma isomérica mais estável: o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Dessa forma, conclui-se que o  $\text{NO}_3^-$  seja formado a partir do  $\text{NO}_2^-$ , como resultado da isomerização do ONOOH.

Análises de EEO revelaram a presença de espécies radicalares  $\bullet\text{H}$  (486,1 nm),  $\bullet\text{OH}$  (305 nm),  $\bullet\text{O}$  (844,6 nm); íons  $\text{Ar}^+$  (440 – 480 nm) e excitadas  $\text{Ar}^*$  (750 nm),  $\text{N}_2^*$  (336 nm) no espectro de emissão do plasma de Ar. A influência do gás plasmogênico mostrou que a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  é maior segundo a ordem  $\text{Ar} > \text{O}_2 > \text{N}_2$  e que a zona de maior produção desses radicais é na interface líquido/plasma, a qual também é a região de maior vaporização de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . A densidade eletrônica seguiu a ordem  $\text{Ar} \approx \text{N}_2 > \text{O}_2$  para a borda descarga, enquanto que para o centro a ordem foi  $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{Ar}$ . A temperatura rotacional, a qual indica a temperatura do gás plasmogênico foi maior conforme a ordem  $\text{N}_2$  ( $889 \pm 148,7$ )  $>$   $\text{O}_2$  ( $856,4 \pm 113,3$ )  $>$   $\text{Ar}$  ( $616,2 \pm 49,2$ ). A presença de átomos de Ar ( $\text{Ar}^*$ ) excitados e de oxigênio atômico formado a partir da dissociação de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  confere uma ideia da ordem de grandeza da energia dos elétrons da descarga (13,08 – 13,33 e 15,9 eV, respectivamente).

Nos experimentos controle para verificar a reação das ERN ( $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ) e do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o AM, verificou-se descoloração total da banda de absorção do AM apenas nas seguintes reações:  $\text{NO}_2^-$  e AM,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NO}_2^-$  e AM e entre  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$  e AM (todas em pH 2).  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NO}_3^-$  (em pH 2), mesmo em altas concentrações, apresentaram descoloração mínima do AM (2,1 e 0,5%, respectivamente). Nas reações com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NO}_2^-$  juntos em pH 2, a descoloração do AM ocorreu com apenas um minuto de reação, o que é atribuído às reações do ácido peroxinitroso ONOOH. Frente aos demais experimentos realizados se atribui ao íon  $\text{NO}_3^-$  a denominação de íon expectador.

A AAP foi constatada para os três gases plasmogênicos. A descoloração total do AM foi obtida apenas na ativação por plasma de  $N_2$ , enquanto que para  $O_2$  e Ar, os valores máximos de descoloração foram de 15 e 41%, respectivamente. Para AAP de  $N_2$ , a reação com o AM é atribuída ao ácido peroxinitroso ONOOH, enquanto que a AAP de  $O_2$  é atribuída às reações diretas e indiretas do  $O_3$  com o  $H_2O_2$ . Já a AAP de Ar carece de resultados complementares para uma melhor explicação, apesar de uma possível atribuição às reações com ERN, devido à presença de  $N_2$  como contaminante no cilindro de Ar.

A análise dos subprodutos em fase líquida da degradação do AM (pH 2 / HCl/KCl) por CLAE mostrou três diferentes perfis cromatográficos para os três gases plasmogênicos. Os subprodutos “e”, “g”, “h”, “i” e “k” foram identificados utilizando  $N_2$  e correspondem aos mesmos subprodutos da reação entre AM e  $H_2O_2 + HNO_2$ , o que mostra o domínio de reações das ERN no tratamento por plasma de  $N_2$ . Nos tratamentos com plasma de  $O_2$  e Ar os perfis cromatográficos foram semelhantes, o que sugere ação de espécie oxidante em comum formada. Os subprodutos “g”, “i” e “k” não puderam ser identificados e são atribuídos a derivados de espécies cloradas.

Ao alterar o sistema tamponante de HCl/KCl para  $H_3PO_4/KH_2PO_4$ , os subprodutos “g”, “i”, “j” e “k” (não identificados no uso de HCl/KCl) não foram formados. Esse resultado mostra o efeito do sistema tamponante e corrobora com a proposição de subprodutos oriundos de reação com derivados do íon cloreto ao usar HCl/KCl para controle do pH.

Em se modificando o pH de 2 para 7 ( $KH_2PO_4/NaOH$ ), a taxa de descoloração do AM passou de ordem zero para ordem 1 e com o aparecimento de outros subprodutos. A alteração da ordem de descoloração, bem como o maior tempo de descoloração da cor são atribuídos à menor disponibilidade das moléculas de AM para reações de oxidação devido à formação de agregados moleculares, os quais ocorrem preferencialmente em valor de pH maior que 3,76, e ao consumo de radicais  $\bullet OH$  em reação com íons carbonato.

Análises de subprodutos em fase gasosa por infravermelho revelaram as seguintes moléculas:  $CO_2$ ,  $N_2O$ , NO,  $HNO_3$ ,  $NO_2$  e  $N_2O_5$  para plasma de  $N_2$ ;  $CO_2$  e  $NO_2$  para plasma de  $O_2$ ; e  $CO_2$ , NO,  $HNO_3$ ,  $NO_2$  e  $N_2O_5$  para plasma de Ar.

A quantificação do  $CO_2$  produzido mostrou que a mineralização do AM seguiu a ordem  $Ar > O_2 > N_2$ . A menor produção de  $CO_2$  para o plasma de  $N_2$  (10,59%) é atribuída à formação de ERN, as quais tem baixo potencial de oxidação. Com plasma de  $O_2$  a produção de  $CO_2$  foi maior

(28,67%) devido à ampla produção de espécies oxidantes (O, O<sub>3</sub>, etc.) contribuindo na quebra de ligações do AM. Já para plasma de Ar, a maior produção (43,37%) é atribuída à maior produção de radicais •OH, o qual é considerado o principal agente de degradação. Experimentos de descoloração seguiram a ordem O<sub>2</sub> > N<sub>2</sub> > Ar, comprovando que descoloração e mineralização são diferentes processos.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. New York: Cambridge University Press, 2008.
2. D'AGOSTINO, R. et. al. **Advanced Plasma Technology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
3. WEINGARTEN, A. et. al. *Observation of nonthermal turbulent electric fields in a nanosecond plasma opening switch experiment*. **Phys. Rev. E.**, v. 59, p.1096–1110, 1999.
4. ELIEZER, S.; ELIEZER, Y. **The Fourth State of Matter: An Introduction to Plasma Science**. Bristol: Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2001.
5. <https://astronomychamber.wordpress.com/tag/aurora-boreal/> (a)  
e <http://www.tfxbrasil.com/2014/06/astronauta-filma-o-momento-de-uma-tempestade-de-raios-a-partir-do-espaco.html>  
(b) (acessados em: 14.07.2015)
6. GERRITY, D. et. al. *An evaluation of a pilot-scale nonthermal plasma advanced oxidation process for trace organic compound degradation*. **Water Res.**, v. 44, p.493–454, 2010.
7. KARRER, S. et. al. *Plasma applications in medicine with a special focus on dermatology*. **J. Eur. Acad. Derm. Ven.**, v. 25, p.1–11, 2011.
8. GARIMELLA, S. V.; GO, D. B.; FISHER, T. S. *Ionic winds for locally enhanced cooling*. **J. App. Phys.**, v. 102, p.053302-1–053302-8, 2007.
9. DA SILVA, R. C. L. et. al. *Surface Modification of Polyester Fabric by Non-Thermal Plasma Treatment*. **12th High-Tech Plasma Processes Conference (HTPP-12)**. Bologna-Italy 2012.

10. CLAIRE, T. et. al. *Atmospheric pressure plasmas: A review. Spectrochim Acta B.*, v. 61, p.2–30, 2006.
11. PERATT, A. L. *Advances in numerical modeling of astrophysical and space plasmas. Astrophys. & Space Sci.*, v. 242, p.93-163, 1996.
12. ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering**, Bristol: Institute of Physics Publishing, 1995.
13. ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**, Porto Alegre: Bookman, 2006.
14. KIEFT, I. E. **Plasma needle: exploring biomedical applications of non-thermal plasmas**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Biomédica)-Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2005.
15. LOCKE, B. R. et al.; *Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p.882-905, 2006.
16. <http://www.sciencemadness.org/plasma> (acessado: 21.07.2015)
17. HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, R. **Fundamentos de Física**, São Paulo: Editora LTC, 2012.
18. LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**, New Jersey : Wiley-Interscience, 2005.
19. FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. *Non-thermal atmospheric pressure discharges. J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 38, p.R1-R24, 2005.

20. RONCHI, G. **Estudos de Descargas de Plasma Contínuas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
21. BRUGGEMAN, P.; LEYS, C. *Non-thermal plasmas in and in contact with liquids*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 42, p.053001-053029, 2009.
22. BENETOLI, L. O. et al. *Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor*. **J. Hazard. Mater.**, v. 237–238, p. 55– 62, 2012.
23. BENETOLI, L. O. et al. *Effect of temperature on methylene blue decolorization in aqueous medium in electrical discharge plasma reactor*. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, p. 1669-1678, 2011.
24. JIANG, B. et al. *Degradation of azo dye using non-thermal plasma advanced oxidation process in a circulatory airtight reactor system*. **Chem. Eng. J.**, v. 204-206, p.32-39, 2012.
25. LUKES, P.; LOCKE, B. R. *Plasmachemical Oxidation Processes in a Hybrid Gas–Liquid Electrical Discharge Reactor*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 38, p.4074–4081, 2005.
26. LUKES, P.; APPLETON, A. T.; LOCKE, B. R. *Hydrogen Peroxide and Ozone Formation in Hybrid Gas–Liquid Electrical Discharge Reactors*. **IEEE Trans. Ind. Appl.**, v. 40, p. 60-67, 2004.
27. KRCMA, F.; STARA, Z.; PROCHAZKOVA, J. *Diaphragm Discharge in Liquids: Fundamentals and Applications*. **J. Phys. Conf. Ser.**, v. 207, n. 1, p.012010-012017, 2010.

28. LEITNERA, N. K. V. et al. *Generation of active entities by the pulsed arc electrohydraulic discharge system and application to removal of atrazine.* **Water. Res.**, v. 39, p.4705-4714, 2005.
29. BOUSSETTA, N. et al. *Scale-up of high voltage electrical discharges for polyphenols extraction from grape pomace: Effect of the dynamic shock waves.* **Innov. Food Sci. Emerg.**, v. 16, p.129-136, 2012.
30. KOGELSCHATZ, U. *Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications.* **Plasma Chem. Plasma P.**, v. 23, p.1-46, 2003.
31. AMJAD, M. et al. *A Simple and Effective Method to Estimate the Model Parameters of Dielectric Barrier Discharge Ozone Chamber.* **IEEE Trans. Instrum. Meas.**, v. 61, p.1676-1683, 2012.
32. KINNARES, V.; HOTHONGKHAM, P. *Circuit Analysis and Modeling of a Phase-Shifted Pulsewidth modulation Full-Bridge-Inverter-Fed Ozone Generator With Constant Applied Electrode Voltage.* **IEEE Trans. Power Electron.**, v. 25, p.1739-1752, 2010.
33. CHAO, S.; ZHIQIANG, M.; YANDONG, C. *Development of a soft-switching power supply for ozone generation based on phase-shifted control.* **Procedia Eng.**, v. 23, p.690-694, 2011.
34. COLT, I. *Operation principle of cylindrical geometry ozone generators.* **U.P.B. Sci. Bull.**, v. 74, p.341-354, 2012.
35. KOROLEV, Y. D. et al. *Low-Current "Gliding Arc" in an Air Flow.* **IEEE Trans. Plasma Sci.**, v. 39, p.3319-3325, 2001.

36. PASCAL, S. et al. *Plasma chemical degradation of phosphorous-containing warfare agents simulants*. **J. Hazard. Mater.**, v. 175, p.1037–1041, 2010.
37. BRISSET, J. L. et al. *Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions*. **Ind.Eng. Chem. Res.**, v. 47, p.5761–5781, 2008.
38. CADORIN, B. M. **Degradação de Corantes Azo por Plasma Frio de Descarga Corona. 2012. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.**
39. LOCKE, B. R.; BURLICA, R.; KIRKPATRICK, M. J.; *Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water*. **J. Electrostat**, v. 64, p.35–43, 2006.
40. DU, C. M.; SUN, Y. W.; ZHUANG, X. F. *The Effects of Gas Composition on Active Species and Byproducts Formation in Gas–Water Gliding Arc Discharge*. **Plasma Chem. Plasma Process.**, v. 28, p.523–533, 2008.
41. SIEMENS, W. *Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnten*. **Annalen der Physik.**, v. 178, p.66 – 122, 1857.
42. <http://ederwed.inflpr.ro/index.html> (acessado em 02.08.2015)
43. SUNKA, P. et al. *Generation of chemically active species by electrical discharges in water*. **Plasma Sources Sci. Technol.**, v. 8, p. 258 – 265, 1999.

44. VAN VELDHUIZEN, E. M. **Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications.** New York: Nova Science, 2000.
45. LOWKE, J. J.; MORROW, R. *Theoretical analysis of removal of oxides of sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators.* **IEEE Trans. Plasma Sci.**, v. 23, p. 661 – 671, 1995.
46. HAYASHI, D. et al. *Influence of gaseous atmosphere on corona-induced degradation of aqueous phenol.* **J. Phys. D: App. Phys.**, v. 33, p. 2769 – 2774, 2000.
47. HONGMIN, Y. et al. *Characteristics of emissive spectrum and the removal of nitric oxide in  $N_2/O_2/NO$  plasma with argon additive.* **J. Envir. Sci.**, v.21, p. 790 – 794, 2009.
48. HILBERT, C. et al.  *$[OH(X)]$  measurements by resonant absorption spectroscopy in a pulsed dielectric barrier discharge.* **J. App. Phys.**, v. 85, p. 7070 – 7075, 1999.
49. PEKÁREK, S. *Non-thermal plasma ozone generation.* **Acta Polytechnica.**, v. 43, p. 47 – 51, 2003.
50. ZHAO, G. B. et al. *Energy consumption and optimal reactor configuration for nonthermal plasma conversion of  $N_2O$  in nitrogen and  $N_2O$  in argon.* **Energy & Fuels.**, v. 18, p. 1522 – 1530, 2004.
51. BIAN, W.; ZHOU, M.; LEI, L. *Formation of active species and by-products in water by pulsed high-voltage discharge.* **Plasma Chem. Plasma Process.**, v. 27, p. 337 – 348, 2007.
52. BRISSET, JL.; HNAUTIC, E. *Peroxynitrite: A Re-examination of the Chemical Properties of Non-thermal Discharges Burning*

- in Air Over Aqueous Solutions. Plasma Chem. Plasma Process.*, v. 32, p. 665-674, 2012.
53. NAITALI, M. et al. *Kinetics and Bacterial Inactivation Induced by Peroxynitrite in Electric Discharges in Air. Plasma Chem. Plasma Process.*, v. 32, p. 675-692, 2012.
54. JIANG, G.; YUAN, Z. *Synergistic inactivation of anaerobic wastewater biofilm by free nitrous acid and hydrogen peroxide. J. Hazard. Mater.*, v. 250-251, p. 91-98, 2013.
55. LOBACHEV, V. L.; RUDAKOV, E. S. *The chemistry of peroxynitrite. Reaction mechanisms and kinetics. Russ. Chem. Rev.* v. 75, p. 375-396, 2006.
56. KENNETT, E. C.; DAVIES, M. J. *Degradation of extracellular matrix by peroxynitrite/peroxynitrous acid. Free Radical Bio. Med.*, v. 45, p. 716-725, 2008.
57. KOPPENOL, W.H. The chemistry of peroxynitrite, a biological toxin. **20th Annual Meeting of the Sociedade Brasileira de Química.** Poços de Caldas-MG-Brazil, 1997.
58. WANG, C.; DEEN, W. *Peroxynitrite delivery methods for toxicity studies. Chem. Res. Toxicol.*, v. 44, p. 32-44, 2004.
59. MEREÉNYI, G. et al. *Direct Determination of the Gibbs' Energy of Formation of Peroxynitrous Acid. Inorg. Chem.*, v. 42, p. 3796-3800, 2003.
60. ANBAR, M.; TAUBE, H. *Interaction of Nitrous Acid with Hydrogen Peroxide and with Water. J. Am. Chem. Soc.* v. 76, p. 6233-6247, 1954.
61. KAMGANG-YOUBI, G. et al. *Evidence of Temporal Postdischarge Decontamination of Bacteria by Gliding Electric*

- Discharges: Application to Hafniaalvei*. **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 73, p. 4791-4796, 2007.
62. ZHANG, Q. et al. *A study of oxidative stress induced by non-thermal plasma-activated water for bacterial damage*. **Appl. Phys. Lett.**, v. 102, p. 203701-1-203701-4, 2013.
63. NAITALI, M. et al. *Combined effects of long life time chemical species during microbial inactivation by atmospheric plasma treated water*. **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 76, p. 7662–7664, 2010.
64. TRAYLOR, M. J. et al. *Long-term antibacterial efficacy of air plasma-activated water*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 44, p. 472001-472004, 2011.
65. MARKOVIC, M. et al. *Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen*. **Sci. Total Environ.**, v. 505, p. 1148-1155, 2015.
66. LIU, Y. N. et al. *Enhanced Degradation of Acid Orange 7 Solution by Non-thermal Plasma Discharge with TiO<sub>2</sub>*. **Plasma Chem. Plasma Process.**, v. 34, p. 1403-1413, 2014.
67. SAHNI, M.; FINNEY, W. C.; LOCKE, B. R. *Degradation of aqueous phase polychlorinated biphenyls (PCB) using pulsed corona discharges*. **J. Adv. Oxid. Tech.**, v. 8, p. 105 – 111, 2005.
68. TALEBIZADEH, P. et al. *The role of non-thermal plasma technique in NO<sub>x</sub> treatment: A review*. **Renew Sust Energ Rev**, v. 40, p.886-901, 2014.
69. HUANG, F. et al. *Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma*. **Chem. Eng. J.**, v. 162, p. 250–256, 2010.

70. ELIASSON, B.; HIRTH, M.; KOGELSCHATZ, U. *Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 20, p. 1421–1437, 1987.
71. GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water**, Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
72. EVANS, F. L. **Ozone in water and wastewater treatment**. Michigan: Ann Arbor Science, 1972.
73. SUBRAHMANYAM, C. et al. *Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor*. **Chem. Eng. J.**, v. 217, p. 41–47, 2013.
74. CHANG, J-S.; LAWLESS, P. A.; YAMAMOTO, T. *Corona discharge processes*. **IEEE Trans. Plasma Sci.**, v. 19, p. 1152 – 1166, 1991.
75. SAWYER, C. N. **Chemistry for environmental engineering**. Londres: McGraw-Hill, 1994.
76. HERRAIZ, T.; GALISTEO, J. *Hydroxyl radical reactions and the radical scavenging activity of beta-carboline alkaloids*. **Food. Chem.**, v. 172, p. 640-649, 2015.
77. VILLA, R. D.; DA SILVAM, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P. *Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios*. **Quim. Nova**. v. 30, p. 1799-1803, 2007.
78. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. *Photochemical processes for water treatment*. **Chem. Rev.**, v. 93, p. 671–698, 1993.
79. HOLME, I. *Recent developments in colorants for textile applications*. **Surf. Coat Int. PT B-C.**, v. 85, p.243-264, 2002.

80. OAKES, J.; GRATTON, P. *Kinetic investigations of the oxidation of Methyl Orange and substituted arylazonaphthol dyes by peracids in aqueous solution.* **J. Chem. Soc., Perkin Trans.**, v. 2, p. 2563-2568, 1998.
81. LIDE, D. R.; **CRC Handbook of Chemistry and Physics.** Florida: Taylor and Francis, 2007.
82. MORITA, T. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes,** São Paulo: Edgar Blucher, 2007.
83. NOGUEIRA, R. F.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. *Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate.* **Talanta.** v. 66, p. 86-91, 2005.
84. CERIANI, E. **Processi d'ossidazione avanzata indotti da plasma non-termico per la purificazione dell'acqua.** 2014. Tese (Doutorado em Química)-Universidade de Padova, Padova, 2014
85. SUN, B. *Characteristics of gas-liquid pulsed discharge plasma reactor and dye decoloration efficiency.* **J. Environ. Sci.**, v. 24, p. 840–845, 2012.
86. CADORIN, B. M. ET al. *Treatment of methyl orange by nitrogen non-thermal plasma in a corona reactor: The role of reactive nitrogen species.* **J. Hazard. Mat.**, v. 300, p. 754–764, 2015.
87. ZHANG, R. et al. *Kinetics of decolorization of azo dye by bipolar pulsed barrier discharge in a three-phase discharge plasma reactor.* **J. Haz. Mat.**, v. 142, p. 105-110, 2007.
88. CHEN, Y.C. et al. *A Discharge Reactor with Water-Gas Mixing for Methyl Orange Removal.* **IJPEST.** v. 2, p. 113-118, 2008.

89. CHENG, Y. et al. *Non-thermal plasma assisted polymer surface modification and synthesis: A review*. **Intern. J. Agric. Biol. Eng.**, v. 7, p. 1-9, 2014.
90. PARVULESCU, V. I.; MAGUREANU, M.; LUKES, P. **Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
91. RUSCIC, B.; FELLER, D.; DIXON, D.A. *Evidence for a lower enthalpy of formation of hydroxyl radical and a lower gas-phase bond dissociation energy of water*. **J. Phys. Chem. A.**, v. 105, p. 1–4, 2001.
92. RUSCIC, B.; WAGNER, A. F.; HARDING, L. B. *On the enthalpy of formation of hydroxyl radical and gas-phase bond dissociation energies of water and hydroxyl*. **J. Phys. Chem. A.**, v. 106, p. 2727–2747, 2002.
93. GHODBANE, H. et al. *Degradation of AB25 dye in liquid medium by atmospheric pressure non-thermal plasma and plasma combination with photocatalyst TiO<sub>2</sub>*. **Open Chem.**, v. 13, p. 325-331, 2015.
94. SUGIARTO, A. T.; OHSHIMA, T.; SATO, M. *Advanced oxidation processes using pulsed streamer corona discharge in Water*. **Thin Solid Films.**, v. 407, p. 174–178, 2002.
95. WANG, H.; LI, J.; QUAN, X. *Decoloration of azo dye by a multi-needle-to-plate high-voltage pulsed corona discharge system in water*. **J. Electrostatics.**, v. 64, p. 416–421, 2006.
96. VIJLDER, M. D. *Structure of the Cybotactic Region*. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.**, v. 79, p. 155-161, 1983.

97. REEVES, R. L.; HARKAWAY, S. A. *Surface Tensions of Aqueous Solutions of Some Azo Dye Sulfonates and Analogs*. **J. Coll. Interf. Sci.**, v. 64, p. 342 – 347, 1978.
98. MOK, Y. S.; JO, J-O.; WHITEHEAD, J. C. *Degradation of an azo dye Orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water*. **Chem. Engin. J.**, v. 142, p. 56–64, 2008.
99. WU, C-H.; KUO, C-Y.; CHANG, C-L. *Decolorization of azo dyes using catalytic ozonation*. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 91, p. 161–168, 2007.
100. LUNG-CHYUAN, C. *Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone*. **Wat. Res.**, v. 34, p. 974-982, 2000.
101. CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**, Oxford: Oxford University Press, 2012.
102. SHIMIZU, A. et al. *Degradation kinetics of azo dye by ozonation in water*. **J. Fac. Sci.Tech., Seikei Univ.**, v.50, p. 1-4, 2013.
103. ZHANG, L.; SUN, B., ZHU, X. *Organic dye removal from aqueous solution by pulsed discharge on the pinhole*. **J. Electrostatics.**, v. 67, p. 62–66, 2009.
104. KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E.; KIM, J.-G. *Microbiological Aspects of Ozone Applications in Food: A Review*. **J. Food Sci.**, v. 66, p. 1242 – 1252, 2001.
105. CHENA, H-W. et al. *Mineralization of reactive Black 5 in aqueous solution by ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of a magnetic catalyst*. **J. Hazardous Mat.**, v. 174, p. 795–800, 2010.

106. MERÉNYI, G. et al. *Reaction of Ozone with Hydrogen Peroxide (Peroxone Process): A Revision of Current Mechanistic Concepts Based on Thermokinetic and Quantum-Chemical Considerations*. **Environ. Sci. Technol.**, v. 44, p. 3505–3507, 2010.
107. POCOSTALES, J. P. et al. *Degradation of Ozone-Refractory Organic Phosphates in Wastewater by Ozone and Ozone/Hydrogen Peroxide (Peroxone): The Role of Ozone Consumption by Dissolved Organic Matter*. **Environ. Sci. Technol.**, v. 44, p. 8248-8253, 2010.
108. ACAR, E.; OZBELGE, T. *Oxidation of Acid Red-151 Aqueous Solutions by the Peroxone Process and its Kinetic Evaluation*. **Ozone: Sci. Eng.**, v. 28, p. 155-164, 2006.
109. AGHAEINEJAD-MEYBODI, A. et al. *Degradation of antidepressant drug fluoxetine in aqueous media by ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: process optimization using central composite design*. **Environ. Technol.**, v. 36, p. 1477-1488, 2015.
110. TANG, Q. et al. *Generation of Reactive Species by Gas-Phase Dielectric Barrier Discharges*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 9839-9846, 2011.
111. GAUNT, L. F.; BEGGS, C. B.; GEORGHIOU, G. E. *Bactericidal Action of the Reactive Species Produced by Gas-Discharge Nonthermal Plasma at Atmospheric Pressure: A Review*. **IEEE Transac. Plasma Sci.**, v. 34, p. 1257-1269, 2006.
112. DE BAERDEMAEKER, F.; SIMEK, M.; LEYS, C. *Efficiency of hydrogen peroxide production by ac capillary*

- discharge in water solution. J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 40, p. 2801–2809, 2007.
113. BRISSET, J. L.; HNATIUC, E. *Peroxynitrite: A Re-examination of the Chemical Properties of Non-thermal Discharges Burning in Air Over Aqueous Solutions. Plasma Chem. Plasma Process.*, v. 32, p. 655-674, 2012.
114. LUKES, P. et al. *Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>2</sub>. Plasma Sources Sci. Technol.*, v. 23, p. 015019, 2014.
115. XU, H. Y. et al. *Discoloration of methyl orange in the presence of schorl and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: kinetics and mechanism. Water Air Soil Pollut.*, v. 224, p. 1740-1751, 2013.
116. BRUGGEMAN, P. et al. *Optical emission spectroscopy as a diagnostic for plasmas in liquids: opportunities and pitfalls. J. Phys. D Appl. Phys.* v. 43, p. 124005, 2010.
117. LIANZHU, Z.; SHUXIA, Z.; XIULAN, M. *Characterization of Nitrogen Glow Discharge Plasma via Optical Emission Spectrum Simulation. Plasma Sci. Technol.* v. 10, n. 4, 2008.
118. UPADHYAY, D. J. et al. *The effect of dielectric barrier discharge configuration on the surface modification of aromatic polymers. J. Phys. D Appl. Phys.* v. 38, p. 922–929, 2005.
119. SARANI, A.; NIKIFOROV, A. Y.; LEYS, C. *Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H<sub>2</sub>O mixtures:*

- Optical emission spectroscopy and temperature measurements. Phys. Plasmas.*, v.17, p. 063504-1 - 063504-1, 2010.
120. ATTRI, P. et al. *Generation mechanism of hydroxyl radical species and its lifetime prediction during the plasma-initiated ultraviolet (UV) photolysis. Sci. Rep.* v. 5, p. 9332, 2015.
121. RIDENTI, M. A. et al. Experimental study of unconfined surface wave discharges at atmospheric pressure by optical emission spectroscopy. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 47, p. 045204, 2014.
122. BUXTON, G. V. et al. *Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals (OH/(O<sup>-</sup>) in aqueous-solution. Phys. Chem.*, v. 17, p. 513–886, 1988.
123. BAIOCCHI, C. et al. *Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV–VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom.*, v. 214, p. 247–256, 2002.
124. COMPARELLI, R. et al. *UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates. Appl. Catal. B Environ.*, v. 60, p. 1–11, 2005.
125. LIAOA, C.-H. et al. *Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. Chemosphere.* v. 44, p. 1193–1200, 2001.

126. GE, M. et al. *Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO/TiO<sub>2</sub> composites*. **Front. Environ. Sci. Engin. China.**, v. 3, p. 271-280, 2009.