

Patrícia de Souza Felipe

**USO DE PIRITA E PIRROTITA COMO CATALISADORES DA
DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO
POR PLASMA FRIO.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador:
Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli

Florianópolis
2017

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

de Souza Felipe, Patrícia
USO DE PIRITA E PIRROTITA COMO CATALISADORES DA
DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR PLASMA FRIO /
Patrícia de Souza Felipe ; orientador, Luís Otávio de
Brito Benetoli, 2017.
96 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, , Programa de Pós-Graduação em
Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. plasma frio, azul de metileno,
catálise, pirita e pirrotita. I. de Brito Benetoli,
Luís Otávio. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Título.

Patrícia de Souza Felipe

**USO DE PIRITA E PIRROTITA COMO CATALISADORES DA
DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO
POR PLASMA FRIO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de **Mestre em Química** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em química

Florianópolis, 29 de Setembro de 2017.

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Luís Otávio de Brito Benetoli, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Alessandra Smaniotto, Dr.^a
Instituto Federal De Educação, Ciência e Tecnologia do
Rio Grande do Sul (IFRS)

Prof. Alfredo Alberto Muxel, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos amigos
que fiz pelo caminho.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Luís Otávio de Brito Benetoli e Nito Angelo Debacher, pelo suporte e oportunidade da realização deste trabalho. Essencialmente pelo apoio durante três anos, período de iniciação científica e nesses dois anos de mestrado.

Aos membros da banca pelo aceite do convite, Prof.^a Dr.^a Alessandra Smaniotto, Prof. Dr. Alfredo Alberto Muxel.

Ao meu irmão Rodrigo, e seus filhos Kaio e Sophia, pelo apoio e incentivo.

Aos meus colegas do grupo de estudos em plasma e interfaces (LAB 214) em especial a Anna S. Crema, e Alex Roger Teixeira, muito obrigado pela amizade nesses três anos de LAB.

A Karla Oliveira Ortiz, a amiga que fiz no primário; obrigada pela amizade, apoio e críticas sinceras que recebo desde os 7 anos de idade.

As amigas; Angélica C. Cenci, Crislaine Simão, Dalila Lovato, Ligia Souza e Yonara Soares. Pelo apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Adailton Bortoluzzi pelas análises de difração de raios X.

A Professora Dra. Roseli Peralta e sua aluna Alana (LabINC), pelas análises de ATR.

Ao Departamento de Engenharia Química, em nome da Professora Dra. Regina Peralta e sua aluna Gidiane Scaratti (LEMA), pelas análises de carbono orgânico total.

A Elis Amaral Rosa (CEBIME), pelas análises de massas.

À UFSC e à CAPES pelo apoio financeiro e estrutural.

A todos vocês, muito obrigada.

“Estradas? Para onde vamos não precisamos de estradas.”

(De volta pro Futuro, 1985)

RESUMO

O aumento da necessidade de água limpa no mundo motiva o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes. Entre estas novas tecnologias ambientalmente amigáveis, destaca-se a tecnologia do plasma frio. Em trabalhos anteriores do grupo de plasma do departamento de química da UFSC, a utilização de reator de plasma frio com catalisadores em meio aquoso tem demonstrado maior eficiência no processo de degradação, o que motivou estudar a influência de partículas minerais na degradação do azul de metileno (AM) em meio aquoso, em diferentes frações de sulfetos contendo ferro como, pirrotita, pirita e sulfato de ferro. A pirita (FeS_2) e pirrotita (FeS) em meio aquoso liberam íons Fe^{2+} , que sofrem oxidação em contato com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) produzido pelo plasma, levando ao aumento da produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), principal agente oxidante dos processos oxidativos avançados, e que conduz a degradação de corantes. Todavia, a influência dos minérios (pirita e pirrotita) na degradação do corante ainda não é bem conhecida e motiva a realização desta pesquisa. A partir dos experimentos apresentados neste trabalho, tais como perfil de descoloração da solução de azul de metileno com e sem adição de catalisadores, pirita e pirrotita; concentração máxima de peróxido de hidrogênio produzido pelo sistema na presença desses minerais, teor de íons férricos e ferrosos liberados no processo, entre outros, foi possível levantar fortes indicativos sobre o processo ocorrer via catálise homogênea. Para as condições avaliadas neste trabalho pôde-se concluir que houve mineralização de 65% pelo efeito do plasma com adição de pirrotita, e 71% quando condições de pós descarga foram avaliadas.

Palavras-chave: plasma frio, azul de metileno, catálise, pirita, pirrotita.

ABSTRACT

The increased need for clean water in the world motivates the development of new technologies for effluents treatment. Among these new environmentally friendly technologies, the non thermal plasma technology stands out. In previous works of the plasma group from UFSC chemistry department, the use of non thermal plasma reactor using catalysts in aqueous medium have demonstrated greater efficiency in the degradation process, and have motivated the study of the influence when using mineral particles in the degradation of methylene blue (MB) in aqueous medium, in different portions of sulphides containing iron - such as pyrrhotite, pyrite and iron sulphate. Pyrite (FeS_2) and pyrrhotite (FeS) in aqueous media release Fe^{2+} ions that oxidize when in contact with hydrogen peroxide (H_2O_2) that is produced by plasma, leading to an increase in the production of hydroxyl radicals (OH), the main oxidizing agent of the advanced oxidative processes, that leads to the degradation of dyes. However, the influence of ores (pyrite and pyrrhotite) on the degradation of the dye is still not well known and motivates this research. From the experiments presented in this work, such as discoloration profile of the methylene blue solution with and without addition of catalysts, pyrite and pyrrhotite, the maximum concentration of hydrogen peroxide produced by the system in the presence of these minerals, the content of ferric and ferrous ions released in the process, among others, it was possible to raise strong indications about the process occurring through homogeneous catalysis. For the conditions evaluated in this work it was possible to conclude that there were mineralization of 65% by the effect of the plasma with addition of pyrrhotite, and 71% when post discharge conditions was evaluated.

Keywords: Non Thermal Plasma, methylene blue, catalysis, pyrite, pyrrhotite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aurora Boreal.....	22
Figura 2: Plasma artificial.....	22
Figura 3: Representação da molécula de azul de metileno	27
Figura 4: Espectro de absorção no UV-Vis do Azul de Metileno.....	27
Figura 5: Energias de ativação de reações não catalisadas e catalisadas.....	29
Figura 6: Mecanismo plausível para a catálise por plasma.....	31
Figura 7: Cristais de Pirita.....	32
Figura 8: Cristais de Pirrotita.....	32
Figura 9: (a) Câmara cilíndrica; (b) Tampa do reator.....	34
Figura 10: Diagrama do sistema de plasma frio para degradação de compostos orgânicos catalisada por sulfetos de ferro. (1) Reator; (2) fonte de alimentação; (3) variador de tensão primária; (4) gás de alimentação; (5) barra magnética; (6) agitador magnético; (7) banho termostatzado.....	35
Figura 11: 153 mg – fração menor que 0,105 mm de Pirita (a), fração maior – entre 2,00 mm e 2,83 mm de Pirita (b), fração menor que 0,105 mm de pirrotita (c), fração maior – entre 2,00 mm e 2,83 mm de pirrotita (d).....	38
Figura 12: Curva de calibração para o azul de metileno.....	40
Figura 13: Curva de calibração para o peróxido de hidrogênio.....	42
Figura 14: Curva de calibração para determinação de ferro total.....	44
Figura 15: Curva de calibração para determinação de Fe^{3+}	45
Figura 16: perfil de tensão.....	51
Figura 17: Perfil de onda para o AM tratado por plasma.....	52
Figura 18: Perfil de onda para o AM tratado por plasma sob efeito da adição de 300mg de pirrotita.....	52
Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura – Pirita sem tratamento via plasma.....	53
Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura – Pirrotita sem tratamento via plasma.....	54
Figura 21: Difratograma pirita sem tratamento (a); após 60 min de tratamento com plasma (b).....	55
Figura 22: Difratograma pirrotita sem tratamento (a); após 60 min de tratamento com plasma (b).....	56
Figura 23: Teor de Fe^{2+} e Fe^{3+} a partir de 300 mg de Pirita em água sem tratamento por plasma.....	57
Figura 24: Teor de Fe^{2+} e Fe^{3+} a partir de 153 mg de Pirita (a), a partir de 300 mg de Pirita (b).....	59
Figura 25: Teor de Fe^{2+} e Fe^{3+} a partir de 153 mg de Pirrotita (a), a partir de 300 mg de Pirrotita (b).....	60
Figura 26: Perfis de pH (condição padrão, com pH inicial da solução de AM igual a 7,0); os catalisadores foram adicionados e após 30 min foi aplicado o plasma.....	62

Figura 27: Perfis de condutividade (condição padrão, com pH inicial da solução de AM igual a 7,0); os catalisadores foram adicionados e após 30 min foi aplicado o plasma.	62
Figura 28: Perfis de degradação C_t/C_0 vs tempo (condição padrão) para o AM em pH 7,0 e pH 3,0.....	64
Figura 29: Perfis C_t/C_0 vs tempo para a descoloração do AM; condição padrão com pH 7,0 (natural); diferentes granulometrias – fração menor ($< 0,105$ mm) e fração maior (2,00 a 2,83 mm) ; com adição de pirita (a), com adição de pirrotita (b)	66
Figura 30: Perfis de descoloração C_t/C_0 vs tempo para o AM em pH 3,0; com adição de pirita (a), com adição de pirrotita (b).....	67
Figura 31: Cubetas contendo AM , (condição padrão com adição de 300 mg de pirrotita) tratado com plasma frio	68
Figura 32: Perfis de descoloração C_t/C_0 vs tempo para o AM, condição padrão com adição de sulfato de ferro, pH inicial 7,0 (natural)	69
Figura 33: Evolução temporal da concentração de peróxido de hidrogênio em água tratada por plasma de O_2	70
Figura 34: Concentração de peróxido de hidrogênio produzida através de água tratada por plasma sob efeito de Pirita (153mg) (a), Pirrotita (153mg) (b).....	71
Figura 35: Perfil cinético de descoloração do AM em condições de pós-descarga (condição padrão com contração de AM alterado para 10mg L^{-1}).....	73
Figura 36: Cinética de descoloração pós-descarga do AM (condição padrão com contração de AM alterado para 10mg L^{-1}) na presença de 153 mg de pirita (a), e de 153 mg de pirrotita (b).....	74
Figura 37: Espectros de infravermelho – AM.....	75
Figura 38: Espectros de infravermelho – Pirrotita	76
Figura 39: Possível rota de degradação do azul de metileno por plasma frio sob adição de pirrotita como catalisador	79
Figura 40: Percentual de mineralização do azul de metileno via tratamento por plasma sob adição de pirrotita como catalisador ,	81

APÊNDICE

Figura A1: Espectro de massas de água utilizada para preparar as soluções	89
Figura A2: Espectro de massas para a água sob adição de FeS	89
Figura A3: Espectro de massas da solução de azul de metileno	90
Figura A4: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 5 minutos por plasma	90
Figura A5: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 5 minutos por plasma analisada após 24 horas	91
Figura A6: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 15 minutos por plasma	91
Figura A7: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 15 minutos por plasma analisada após 24 horas	92
Figura A8: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 30 minutos por plasma	92
Figura A9: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 60 minutos por plasma	93
Figura A10: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 5 minutos por plasma com adição de FeS	93
Figura A11: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 5 minutos por plasma com adição de FeS analisada 24 hs pós tratamento	94
Figura A12: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 15 minutos por plasma com adição de FeS	94
Figura A13: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 15 minutos por plasma com adição de FeS analisada 24 hs pós tratamento	95
Figura A14: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 30 minutos por plasma com adição de FeS	95
Figura A15: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 60 minutos por plasma com adição de FeS	96
Figura A16: Espectro de massas MSMS para espécie de m/z 329	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de metileno

CL₅₀ - concentração média letal

COT – Carbono orgânico total

ESI – Ionização por Electrospray (do inglês “electrospray ionization”)

NTP – plasma frio/plasma não térmico (do inglês Non thermal Plasma)

POA – Processos oxidativos avançados

λ máx - comprimento de onda de máxima absorção

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 Objetivos	20
1.1.1 Objetivo geral.....	20
1.1.2 Objetivos específicos	20
2 DESENVOLVIMENTO	21
2.1 Processos oxidativos avançados	21
2.2 Plasma frio	21
2.3 Processo fenton	24
2.4 Corantes.....	26
2.5 Catálise	28
2.6 Sulfetos minerais como catalisadores.....	31
3. PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1 Materiais e reagentes	33
3.2 Equipamentos.....	33
4. O REATOR E SISTEMA ELÉTRICO	34
4.1 O reator.....	34
4.2 O sistema elétrico	35
5. METODOLOGIA	36
5.1 Obtenção das formas de onda de tensão e corrente	36
5.2 Fracionamento das amostras de pirita e pirrotita	37
5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
5.4 Perfil de pH e condutividade da solução de azul de metileno e de água tratada por plasma frio.....	39
5.5 Curva de calibração azul de metileno.....	39
5.6 Testes de degradação do azul de metileno.....	40
5.6.1 Degradação do azul de metileno por plasma frio	40
5.6.2 Na presença de sulfetos como fonte de ferro.....	41
5.6.3 Na presença de sulfato de ferro como fonte de ferro solúvel	41
5.7 Curva de calibração de peróxido de hidrogênio	41
5.8 Estudo da formação de peróxido de hidrogênio pelo plasma	43
5.9 Curva de calibração : Ferro total	43
5.10 Curva de calibração: Íons férricos.....	44
5.11 Concentração de íons férricos e ferrosos formados no processo	45
5.12 Estudo do efeito de pós-descarga	47
5.13 Caracterização das fases sólida e líquida antes e após a exposição ao plasma frio e aos catalisadores	47
5.13.1 Difratometria de raios-X	47
5.13.2 Espectrometria de infravermelho no modo Refletância Total Atenuada - ATR	48
5.13.3 Espectrometria de massas ESI-MS.....	48
5.14 Carbono orgânico total (COT).....	49

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6.1 Formas de onda de tensão e corrente	51
6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
6.3 Difratometria de raios-x	54
6.4 Concentração de Fe ³⁺ e Fe ²⁺ formado no processo	57
6.5 Perfil de pH e condutividade da solução de azul de metileno e de água deionizada expostas ao plasma frio.	61
6.6 Testes de degradação do azul de metileno	64
6.6-1 Na ausência de minerais	64
6.6-2 Na presença de minerais: efeito da granulometria	65
6.6-3 Na presença de sulfetos como fonte de ferro	66
6.6-4 Na presença de uma fonte de ferro solúvel.	68
6.7 Concentração de peróxido de hidrogênio formado pelo plasma	69
6.8 Estudos do efeito de pós-descarga na degradação do corante	72
6.9 Caracterização das fases sólida e líquida antes e após a exposição ao plasma frio e aos catalisadores.	75
6.9-1 Espectrometria de Infravermelho	75
6.9-2 Espectrometria de massas com Ionização por Eletronspray	77
6.10 Carbono orgânico total (TOC)	80
7. CONCLUSÕES	83
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
9. APÊNDICE	89

1. INTRODUÇÃO

O estado de Santa Catarina destaca-se no setor têxtil cuja atividade produz efluentes contaminados por corantes de difícil degradação, levantando preocupação no que tange à busca por novas tecnologias para sua descontaminação. Pesquisas apontam que a cada dia aumenta a necessidade de água limpa em todo o mundo, fato que tem motivado o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes.

As moléculas de corantes dispersos em água bloqueiam a luz e reduzem o nível de oxigênio dissolvido na água. Corantes podem também aumentar a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) do corpo de água contaminada (Ahmad et al 2015)

Os processos de descoloração via adsorção dos poluentes em materiais adsorventes, como carvão ativo, geram resíduos sólidos, transferindo o problema da fase líquida para a sólida. Já o tratamento via plasma frio promove a descoloração dos poluentes e, em sinergia com íons ferrosos provenientes de sulfetos minerais, atuando como catalisadores, o processo pode levar à mineralização, e os sulfetos podem ser recuperados ao fim do tratamento.

A degradação do corante azul de metileno (AM) por plasma frio ocorre por duas vias: impacto de elétrons de alta energia com as moléculas do corante e também por degradação oxidativa por meio da reação de adição de radicais $\cdot\text{OH}$ a estrutura do AM, ambos efeitos do plasma frio amplificados pela presença da pirita (Benetoli et al, 2012). Todavia, o modo como minérios de ferro influenciam a degradação de compostos orgânicos por plasma frio, ainda não é bem estabelecida e motiva a realização do presente projeto de pesquisa. Nesta direção buscou-se avaliar o papel das catálises heterogênea e homogênea quando o corante AM é degradado pela ação do plasma frio na presença de sulfetos contendo ferro.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

- Estudar o efeito da pirita (FeS_2), pirrotita (FeS), íons férricos (Fe^{3+}) e ferrosos (Fe^{2+}) na degradação do azul de metileno em meio aquoso ativado por plasma frio.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Comparar a velocidade de degradação do AM pelas diferentes fontes de íons Fe^{2+} ;
- Comparar o efeito do tamanho de partícula dos minerais sobre a degradação do AM;
- Investigar o efeito da adição de uma fonte de ferro solúvel ao processo de degradação do AM, e comparar com as fontes minerais parcialmente solúveis;
- Caracterizar a fração líquida via ESI-MS e COT;
- Caracterizar a fração sólida antes e após a exposição ao plasma, utilizando as espectroscopia na região do infravermelho e difratometria de raios X.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Nos processos oxidativos avançados (POA), ocorre a geração de espécies de alto poder oxidante, como o radical hidroxila (OH) e o peróxido de hidrogênio. Estas espécies possibilitam a mineralização de poluentes de difícil degradação, transformando-os em CO_2 e água, em pouco tempo (Teixeira et al., 2004).

Os POA, em sua maioria, utilizam a combinação de oxidantes fortes (O_3 e/ou H_2O_2), catalisadores (íons de metais de transição ou fotocatalisadores) e irradiação (ultravioleta (UV), ultra-som (US) (Huang et al., 1993). Dentre os processos oxidativos avançados, pode-se destacar o plasma frio e o processo FENTON.

Como exemplos de processos de oxidação avançada, destaca-se, entre outras as pesquisas, ozonização (Malik et al, 2002), foto-catálise via TiO_2 (Lukes et al, 2005), alumina e sílica gel (Malik, 2003) e a catálise homogênea (Grymonpré et al, 2001) e heterogênea (Grymonpré et al, 2003).

Uma tecnologia que pode ser utilizada em uma grande variedade de processos industriais, independentemente de o efluente tratado estar em fase sólida, líquida ou gasosa, é o plasma frio, também chamado de plasma não térmico (NTP). O plasma frio tem sido aplicado com êxito no tratamento de efluentes industriais, nos quais os métodos tradicionais de tratamento apresentam limitações. Como exemplo de métodos tradicionais, temos a utilização de materiais adsorventes e tratamento biológico. A associação do plasma frio em diferentes processos oxidativos avançados promove uma melhor eficiência na degradação de poluentes, incrementando a geração de espécies ativas.

2.2 PLASMA FRIO

O principal processo que ocorre numa descarga de plasma é a ionização, que significa a conversão de átomos neutros ou moléculas em elétrons e íons positivos. O termo plasma foi introduzido pela primeira vez por Irving Langmuir (1928), pois o gás ionizado lembrava o plasma sanguíneo (Fridman, 2008).

Estima-se que 99% do universo visível seja constituído por plasma. Como exemplo de plasmas naturais temos os raios (descargas elétricas) em um dia de tempestade e a Aurora Boreal (Figura 1). O plasma frio também pode ser gerado artificialmente de maneiras

diversas (Figura 2), sendo a mais comum, por meio de descargas elétricas (Fridman, 2008).



Figura 1: Aurora Boreal

Fonte: Imagem de Sebastian Saarloos; Alasca, em 10 de abril de 2015; disponível no site da NASA

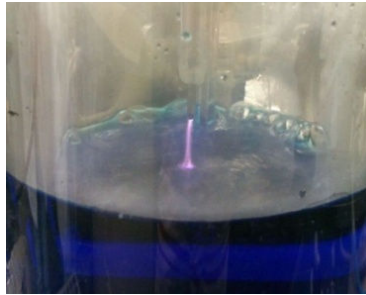


Figura 2: Plasma artificial

Fonte: Elaboração da autora

O plasma se mostra atrativo em relação às tecnologias convencionais devido à grande densidade de energia. Os plasmas são capazes de produzir concentrações muito altas de espécies energéticas quimicamente ativas. Os sistemas de plasma frio podem estar longe do equilíbrio térmico, fornecendo concentrações extremamente elevadas das espécies quimicamente ativas, enquanto mantém a temperatura do meio circundante próxima a temperatura ambiente (Fridman, 2008).

Em qualquer gás, a temperatura no plasma é determinada pelas energias médias das partículas presentes no plasma (neutras e carregadas) e seus graus de liberdade relevantes (translação, vibração, rotacional e aquelas relacionadas à excitação eletrônica). Nas descargas elétricas comuns à geração de plasma em laboratório, a energia do campo elétrico é acumulada primeiramente pelos elétrons (partículas leves) e posteriormente, é transferida para as partículas mais pesadas (átomos e moléculas) por meio de colisões. Os elétrons recebem energia do campo elétrico durante o seu percurso livre médio e, como os elétrons são muito mais leves do que as partículas pesadas, após a colisão com uma partícula pesada, perdem apenas uma pequena porção dessa energia. É por isso que a temperatura do elétron no plasma frio é muito mais elevada do que a das partículas pesadas (Fridman, 2008).

Os elétrons são os primeiros a obter energia a partir de campos elétricos, por causa de sua baixa massa, em seguida, devido à alta mobilidade, transmitem a energia para todos os outros componentes do

plasma, fornecendo energia para ionização, excitação, dissociação, outros processos químicos (Fridman, 2008). É essa elevada diferença entre a energia dos elétrons e das demais partículas que torna o plasma frio extremamente eficaz na ativação de sistemas que se encontram em estado de equilíbrio termodinâmico. O sistema de plasma frio aplicado em meio aquoso produz espécies primárias tais como elétrons de alta energia, átomos, moléculas altamente excitadas, íons, radicais, fótons e partículas neutras; nesse meio, os elétrons tem muito mais energia do que as partículas gasosas neutras, caracterizando o plasma como “frio”.

Conforme discutido em Benetoli et al (2012), as descargas elétricas de alta tensão, geradas abaixo ou acima de uma superfície aquosa, são capazes de ativar quimicamente um sistema em equilíbrio termodinâmico, que dependendo do gás utilizado para gerar o plasma, produz uma ampla gama de espécies químicas reativas, entre as quais, as ditas primárias $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$ e as secundárias H_2O_2 , HO_2 , O_2 , O_3 , NO_2^- e NO_3^- . Estas espécies podem ser convenientemente direcionadas para a degradação de compostos orgânicos e consequentemente levar a mineralização ou remoção de contaminantes aquosos (corante, fenóis, aminas aromáticas, etc.) presentes numa fase líquida. A concentração e a natureza destas espécies oxidantes dependem de vários fatores, como a quantidade de energia adicionada ao sistema, a atmosfera gasosa sob a qual é induzida a descarga (por exemplo, Ar, O_2 , N_2 , ar), bem como pH, a condutividade e a temperatura da fase aquosa.

Dentre as várias espécies oxidantes em meio aquoso, produzidas em um sistema de plasma frio, destacam-se os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Estas duas espécies, produzidas em meio gasoso e em solução, têm um elevado potencial de oxidação, sendo 2,85 V para o $\cdot\text{OH}$ e 1,78 V para H_2O_2 , tornando-as capazes de degradar um grande número de poluentes orgânicos (Benetoli, 2011).

No trabalho de Benetoli et al, 2011, é destacado que a geração de H_2O_2 em reatores de plasma frio em meio aquoso é dependente de diversos parâmetros, tais como a composição do gás (O_2 , N_2 , Ar, etc), fluxo de gás, potência elétrica aplicada e a geometria do eletrodo. No entanto, a taxa e eficiência de formação de H_2O_2 não é necessariamente dependente do material de que é constituído o eletrodo.

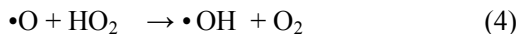
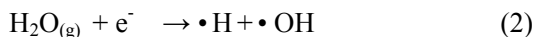
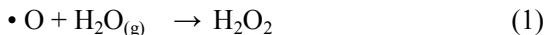
2.3 PROCESSO FENTON

O processo Fenton, no qual o peróxido de hidrogênio reage com íons ferrosos, gerando radicais hidroxila, foi descoberto há cerca de 100 anos, mas sua aplicação como um processo oxidante para tratar poluentes orgânicos tóxicos só passou a ser realizada no final da década de 1960 (Huang et al. 2010). A reação de Fenton causa a dissociação do peróxido de hidrogênio, um oxidante forte, levando à formação de radicais hidroxila altamente reativos, que atacam e destroem os poluentes orgânicos (Neyens e Baeyens, 2003)

O peróxido de hidrogênio pode ser aplicado a vários processos químicos, porém a oxidação somente por H_2O_2 não é eficaz para poluentes recalcitrantes, tais como compostos aromáticos altamente clorados e compostos inorgânicos. Os sais metálicos, por exemplo, sais de ferro, ozônio e luz UV podem ativar H_2O_2 para formar ainda mais radicais hidroxila, podendo levar à mineralização, ou seja, conversão da molécula orgânica em CO_2 e H_2O (Neyens e Baeyens, 2003)

O processo Fenton homogêneo se baseia na formação do radical hidroxila ($\bullet OH$), a partir da combinação de um sal de ferro com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Em contrapartida existe o processo Fenton heterogêneo, que consiste na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um sólido contendo ferro, que atua como catalisador nesse processo (Franco, 2010).

O tratamento via plasma gera *in situ* o peróxido de hidrogênio, conforme equação 1 (a seguir), onde os átomos de oxigênio radicalares formados por impacto de moléculas de O_2 com elétrons de alta energia do plasma, reagem com as moléculas de água que estão em fase gasosa para formar H_2O_2 . Pela equação 2 os elétrons energéticos oriundos do plasma reagem com as moléculas de água e formam radicais hidroxila. Pela equação 3, átomos de hidrogênio reagem com oxigênio gasoso formando a espécie HO_2 , que pode reagir com átomos de hidrogênio e oxigênio levando à formação de $\bullet OH$, como pode ser visto pelas equações 4 e 5 (Zhao et al, 2016).



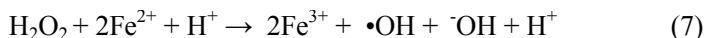
Fonte: adaptada de ZHAO et al (2016)

O peróxido de hidrogênio tem sido apontado em trabalhos como de Zhao et al (2016) como fonte indicadora de radicais hidroxila, pois acredita-se que o peróxido seja formado através de reações de dimerização deste radical, conforme equação 6.



Fonte: adaptada de ZHAO et al (2016)

Os efeitos observados de redução de pH e oxidação, quando uma solução é exposta ao plasma são interpretados como consequências diretas da formação de radicais $\bullet\text{OH}$, estas reações ocorrem na interface gás-líquido. As espécies ativas do plasma reagem impactando o poluente que se encontra na superfície do líquido (Doubla, 2003). Assim que há formação dos radicais $\bullet\text{OH}$, estes são consumidos para a formação de peróxido de hidrogênio. Quando presentes no meio reacional, os íons Fe^{2+} iniciam e catalisam a decomposição de H_2O_2 , resultando na formação de radicais hidroxila, este processo envolve uma sequência de reações complexas em solução aquosa que pode ser simplificada pela equação 7 (Doubla, 2003).

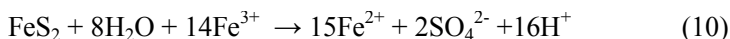
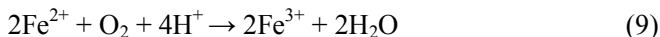
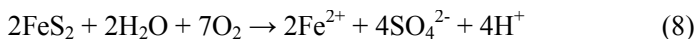


Fonte: Extraída de Doubla, 2003

Estudos como os de Neyens e Baeyens (2003) mostraram que no processo Fenton níveis de pH mais ácidos, perto de 3, torna-o mais eficiente quando em excesso de íons ferrosos. Essas condições propiciam a adição dos radicais $\bullet\text{OH}$ aos anéis aromáticos ou heterocíclicos dos poluentes em água. A decomposição de H_2O_2 necessita de meio ácido, como indicado pela presença de íons H^+ , para produzir a quantidade máxima de radicais $\bullet\text{OH}$.

Kong et al (2015) cita que há uma série de reações complexas que podem ocorrer após a adição de pirita liberando radicais livres e oxidantes, tais como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), relatados como principais responsáveis pela degradação de vários poluentes orgânicos.

Os sulfetos minerais, como a pirita e a pirrotita podem servir como fonte de ferro no processo Fenton. As reações de oxidação da pirita em solução podem ser representadas pelas equações 8, 9 e 10.



Fonte: SUN et al. 2015; GARRELS, R. M.; THOMPSON, M. E. 1960.

2.4 CORANTES

Como destaca Ahmad et al (2015), em 50 anos, desde a descoberta por Perkin do primeiro corante sintético, a mauveína (fórmula $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_4$ – massa molar 391,49 g mol⁻¹), houve uma crescente demanda de novos corantes sintéticos, seguindo a taxa de crescimento da industrialização.

Vários corantes orgânicos sintéticos são usados na indústria têxtil. Segundo Tichonovas et al, (2013) aproximadamente 1 milhão de toneladas destes corantes são produzidos anualmente.

O azul de metileno (Figura 3) é um corante catiônico, heteroaromático, solúvel em água, de massa molar 319,83 g mol⁻¹, possui carga positiva descentralizada tendo o cloreto como contra íon. O espectro no visível (Figura 4) apresenta uma banda de máxima absorção em 668 nm e um ombro em 610 nm.

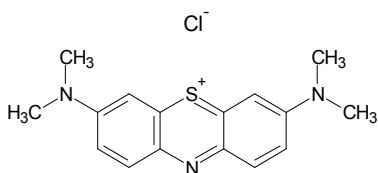


Figura 3: Representação da molécula de azul de metileno

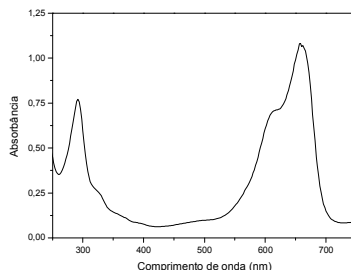
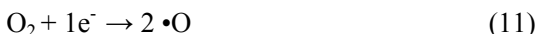


Figura 4: Espectro de absorção no UV-Vis do Azul de Metileno
Fonte: Elaboração da autora

Como destaca Huang et al, (2010), o azul de metileno não é facilmente degradado por métodos convencionais aplicados a águas residuais, como exemplo, tem-se a utilização de materiais adsorventes, devido à sua estabilidade molecular.

Em um processo de tratamento por plasma frio no qual o gás oxigênio é utilizado, há formação de O_3 , um importante oxidante e demais radicais, elétrons livres, entre outros, que desencadeia uma série de reações de decomposição que geram radicais $\bullet OH$ (Huang et al, 2010).

Há formação de ozônio no meio quando o gás de trabalho é o oxigênio, as etapas de formação do O_3 via plasma podem ser exemplificadas nas reações 11 e 12.



Fonte: Shimizu et al, 2012

As espécies primárias ($HO\bullet$, e $O\bullet$) são formadas por impacto de elétrons, já as secundárias (HO_2 , e O_3) são formados por reações envolvendo os radicais primários (Pârvulescu, Magureanu, e Lukes, 2012).

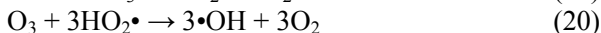
Sabe-se que o plasma produz espécies quimicamente ativas, sendo os potenciais de oxidação (reações 13 a 17) dessas espécies geralmente superiores aos potenciais padrão médios correspondentes aos compostos orgânicos, que normalmente são pequenos ($E_0 < 0,5 V$), logo, os compostos orgânicos são suscetíveis a oxidantes fortes. O radical

$\text{OH}\cdot$ é o oxidante mais forte que pode existir em ambiente aquoso, sua alta reatividade causa um tempo de vida muito curto de cerca de 200 μs na fase gasosa e menor ainda em solução aquosa. (Pârvulescu, Magureanu, e Lukes, 2012).

Reações	E^0	
$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,85 V	(13)
$\bullet\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,42 V	(14)
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07 V	(15)
$\text{HO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,70 V	(16)
$\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	1,51 V	(17)

Fonte: Pârvulescu, Magureanu, e Lukes, 2012

Nas reações 18, 19 e 20 é possível ver as reações que representam a participação indireta do ozônio no processo de geração de espécies quimicamente ativas. Pela equação 20 pode-se verificar que a reação do ozônio com radicais hidroperoxil (formados no plasma) gera radicais hidroxilas no meio reacional (Huang et al, 2010).



Fonte: Huang et al, 2010

2.5 CATÁLISE

Em 1836, Berzelius observou que algumas substâncias aumentavam a velocidade com que uma reação ocorria, sem ser consumidas no processo tal processo foi chamado catálise (Upadhyay, 2007). Anos depois, em 1895, Ostwald apresentou a definição que usamos atualmente, na qual catalisadores são substâncias capazes de aumentar a velocidade de uma reação química sem serem consumidos, proporcionando um mecanismo de reação alternativo, que necessita de menos energia para a formação de produtos (Van Leeuwen 2006).

Dessa forma, sob a ação dos catalisadores as reações necessitam de menor energia para ocorrer (Figura 5), aumentando o número de colisões efetivas entre as moléculas, bem como a sua energia cinética. Assim o efeito dos catalisadores é puramente cinético.

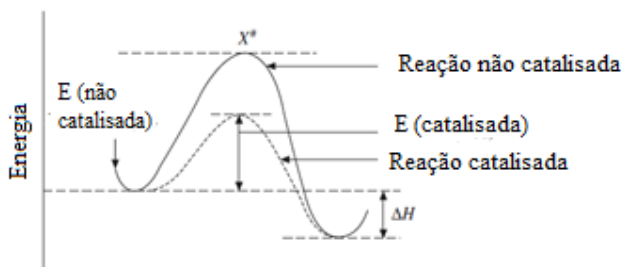


Figura 5: Energias de ativação de reações não catalisadas e catalisadas.
 Fonte: Extraída de Upadhyay, 2007

Van Leeuwen (2006) descreve a importância da cinética como sendo uma das questões chave da catálise, juntamente com a seletividade e estabilidade do catalisador. Na catálise, o catalisador interage com os reagentes formando produtos intermediários, facilitando a formação dos produtos.

A atividade do catalisador é uma medida do seu efeito sobre a velocidade de uma dada reação. Esta atividade pode ser expressa, de forma prática, pela velocidade relativa da reação química catalítica, em comparação com a velocidade da reação não catalisada (Van Leeuwen 2006).

Van Leeuwen (2006) descreve também que a catálise homogênea ocorre quando o catalisador e os reagentes estão dispersos em uma mesma fase. A catálise homogênea apresenta alta atividade catalítica, pois todos os sítios catalíticos estão acessíveis aos reagentes, o catalisador está solubilizado no meio reacional. As principais desvantagens desse tipo de catálise é a dificuldade de separação do catalisador do produto final, podendo haver problemas na recuperação do catalisador e purificação do produto.

No caso da catálise heterogênea, o catalisador se encontra em uma fase separada dos demais reagentes, a reação química ocorre na superfície do catalisador e a sua velocidade será, em princípio, proporcional à área exposta ativa do catalisador (Van Leeuwen, 2006).

A catálise heterogênea é um fenômeno superficial, ou seja, a reação ocorre na superfície do catalisador e é altamente dependente da área disponível. Além disso, estão envolvidas ao menos três etapas: adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, na qual ocorre a formação de uma ligação química entre os reagentes e catalisador, seguindo da reação entre as espécies adsorvidas no catalisador e

posteriormente ocorre a dessorção, na qual há liberação dos produtos formados e reagentes que não foram consumidos. A vantagem da catálise heterogênea é a fácil recuperação e reutilização do catalisador. Os catalisadores heterogêneos exibem em geral menor atividade, pois somente os sítios na superfície estão acessíveis aos reagentes. Além disso, pode haver desativação dos sítios ativos por uma aglomeração das partículas.

Pârvulescu, Magureanu, e Lukes, (2012) apontam que são numerosos os processos catalíticos que em sinergia com o plasma, apresentam maior eficiência. Dessa forma, os tipos de catalisadores que podem ser utilizados nesses processos são diversos. O uso de sólidos como catalisadores ocasiona a presença de grânulos catalíticos ou não catalíticos. Reações que são catalisadas por um sólido em um processo heterogêneo tem uma etapa essencial de adsorção dos reagentes na superfície sólida. O catalisador sólido atua como um reservatório para as espécies redox, papel que não é facilmente desempenhado em sistemas homogêneos (Van Leeuwen, 2006).

Em atmosfera contendo oxigênio, o processo de degradação via plasma se inicia com a geração de ozônio e demais radicais, elétrons livres, e assim por diante. Devido ao efeito do plasma, ocorrem mudanças na estrutura de catalisador, como dispersão de metal, grau de redução de metal, área de superfície, entre outros. O catalisador deve ser capaz de interagir com as espécies reativas gerando estruturas ativas superficiais. Essa etapa seria puramente superficial. Depois disso, o catalisador poderá induzir reações de oxidação, levando à mineralização do poluente, ou formar novas ligações químicas com a síntese de novas moléculas, a etapa final seria a completa dessorção dos produtos da reação. (Pârvulescu, Magureanu, e Lukes, 2012).

Kim, Ogata e Futamura (2008) apontam dois modelos de reação superficial que desempenham papel fundamental na catálise heterogênea em plasma (Figura 6). No modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH), ambos os reagentes, por exemplo, um radical gerado por plasma e um composto orgânico são adsorvidos no catalisador e depois migram para um local ativo, formando intermediários, que ao fim do processo fornecem o produto da reação, CO_2 e CO . No modelo Eley-Rideal (ER), ocorrem reações entre um reagente adsorvido no catalisador e um reagente na fase gasosa.

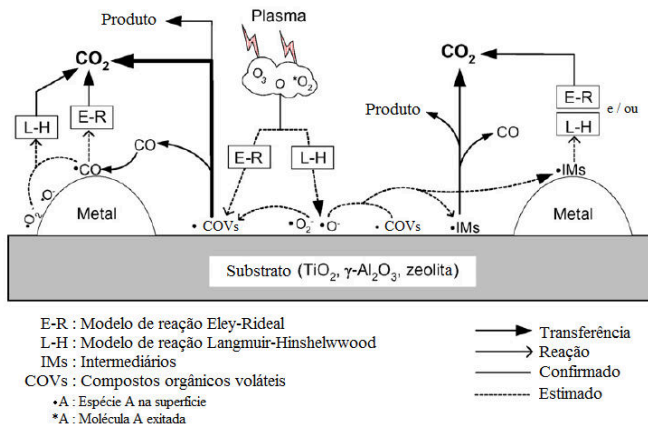


Figura 6: Mecanismo plausível para a catálise por plasma

Fonte: Extraído de Kim, Ogata e Futamura (2008)

Sabendo dos vários efeitos que o plasma pode inferir ao catalisador sólido, neste trabalho buscou-se averiguar indicativos que permitissem avaliar se a degradação do AM ocorre via catálise homogênea ou catálise heterogênea.

2.6 SULFETOS MINERAIS COMO CATALISADORES

Neste trabalho, foram utilizados sulfetos de ferro como catalisadores, a pirita (Figura 7) e a pirrotita (Figura 8). Dentre os rejeitos da mineração de carvão, destaca-se a pirita e a pirrotita, a pirita é conhecida popularmente como ouro de tolo. É comum estes rejeitos serem depositados em aterros presentes na própria indústria. Esses aterros geram problemas ambientais, pois com ação da chuva esses sulfetos causam a acidificação do solo. O uso da pirita e/ou pirrotita como catalisador, na degradação de resíduos da indústria têxtil, traz um fim mais nobre e comercial a estes minerais.



Figura 7: Cristais de Pirita

Fonte: Retirado do banco de cristalografia da UNESP



Figura 8: Cristais de Pirrotita

Fonte: Retirado do banco de cristalografia da UNESP

Há tempo é explorado o poder catalítico de sulfetos minerais na química e em processos químicos como no trabalho de Yokoyama et al (1985), no qual o autor chama a atenção para alguns sistemas catalíticos de ferro-enxofre utilizados na liquefação de carvão em plantas industriais durante a segunda Guerra Mundial. Até os dias de hoje, como pode ser observado no trabalho de Morse et al. (2017), ainda é explorada a seletividade para hidrogenação de nitrobenzenos substituídos catalisada pela pirita.

Estudos como de Khataee, Gholami, e Vahid, (2016) apresentam o uso de pirita como catalisador com base no processo Fenton heterogêneo. Os autores descrevem que o processo Fenton deve ser realizado em condição ácida, capaz de impedir a precipitação do hidróxido de ferro. No caso do Fenton homogêneo, a recuperação do catalisador, bem como a sua separação das águas residuais é de difícil operação. A catálise heterogênea apresenta algumas limitações em relação à homogênea incluindo a presença de poucos sítios ativos na superfície do catalisador.

Todavia, a eficiência catalítica bem como o estudo da sinergia entre o plasma frio e os sulfetos minerais ainda é desconhecido e motiva o presente estudo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

A pirita (FeS_2) foi obtida da Mina Esperança, Carbonífera Metropolitana, Siderópolis (SC). Todos os outros reagentes eram de grau analítico, adquirido das empresas Vetec, Nuclear e Synth. Em especial, a pirrotita (FeS), reagente analítico, foi adquirido da empresa Merck. Água deionizada foi utilizada em todas as soluções preparadas. Oxigênio gasoso (O_2) foi adquirido da White Martins Gases Industriais Ltda (Brasil).

3.2 EQUIPAMENTOS

A disposição para a execução desta pesquisa o laboratório de físico-química orgânica e de superfícies (laboratório 214) e o laboratório de química fina contam com infraestrutura básica para o desenvolvimento de pesquisa em plasma. Os laboratórios, bem como a central de análises da UFSC, possuem os seguintes equipamentos que foram utilizados no presente projeto de pesquisa.

- Regulador de tensão VARIAC - JNG modelo TDGC2 – 3kVa
- Transformador: modelo-17kV, Neonena
- Espectrofotômetro UV-Vis: 8452A Diode Array, Hewlett Packard; e Espectrofotômetro Digital, Mod. IL-226 - Kazuaki
- pHmetro: MICRONAL B470
- Condutivímetro: W120 BEL Engineering
- Micropipetas: LabMATE soft (100 - 1000 μL), Discovery e Comfort (100 - 1000 μL), Digipet (100 – 1000 μL).
- Chapa de aquecimento e agitação: MQAMA- 301 Microquímica Ind. e Com. Ltda
- Banho termostático MQBTZ99-20 Microquímica Ind. e Com. Ltda
- Vórtex – warmnest VX-38
- Moinho vibratório de bolas : modelo KM1, marca MLW
- Peneiras de Granulometria: diversas malhas. marca Telastem peneiras para análise LTDA.; GRANU TEST.
- Espectrofotômetro de infravermelho, disponível na central de análises do departamento de química da UFSC (modelo FTLA

2000, marca ABB) e no LabInc (Perkin Elmer Spectrum 100 FT IR).

- Difrátometrometria de Raio X, disponível na central de análises do departamento de química da UFSC (modelo Cade – 4 , marca: Enraf – Nonius)

4. O REATOR E SISTEMA ELÉTRICO

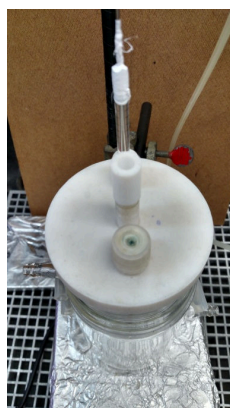
Os experimentos foram realizados utilizando um reator de plasma frio de descargas elétricas de alta tensão, sobre a superfície da água e de acordo com técnicas empregadas em estudos anteriores. Uma versão semelhante do reator que foi empregado pode ser visto em Benetoli et al, 2011 e 2012.

4.1 O REATOR

O reator cilíndrico (Figura 9 - a) consiste de uma câmara de vidro de borossilicato com uma camisa para resfriamento. O reator é fechado por uma tampa de teflon (Figura 9 - b) que possui uma entrada para o gás, bem como entrada para um eletrodo pontiagudo constituído de uma liga de tungstênio com 2% de tório. A tampa possui também um septo de teflon para retirada de amostra e uma saída de gás. A capacidade volumétrica do reator é de 500 mL, cujas dimensões são: 8,3 cm de diâmetro da camisa interna e 11,4 cm de profundidade.



(a)



(b)

Figura 9: (a) Câmara cilíndrica; (b) Tampa do reator

4.2 O SISTEMA ELÉTRICO

O sistema elétrico (Figura 10) é composto de um variador de tensão primária, para ajustes da tensão de entrada e de um transformador de alta tensão. A vazão de gás utilizado foi de 0,1 L/ min, todo sistema foi mantido a 20°C e a agitação constante de 110 rpm.

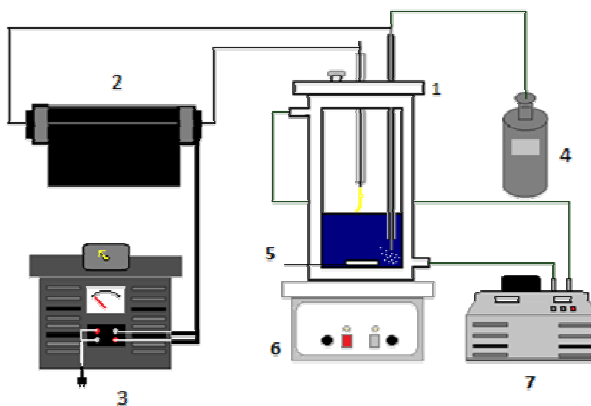


Figura 10: Diagrama do sistema de plasma frio para degradação de compostos orgânicos catalisada por sulfetos de ferro. (1) Reator; (2) fonte de alimentação; (3) variador de tensão primária; (4) gás de alimentação; (5) barra magnética; (6) agitador magnético; (7) banho termostático.

5. METODOLOGIA

O grupo de plasma frio e térmico do departamento de química da UFSC tem avaliado o papel da pirita e da pirrotita como catalisadores capazes de serem ativados por plasma frio, processo altamente eficiente na degradação e mineralização de compostos orgânicos. As análises ocorreram em triplicatas na condição padrão referida na tabela 1.

Tabela 1: Condição padrão

Concentração da solução de corante (não tamponada)	20 mg L ⁻¹
pH	3,0
Agitação	110 rpm
Fluxo de O ₂	0,1 L·min ⁻¹
<i>Gap</i> de descarga (entre a superfície da água e a ponta do eletrodo)	10 mm
Tensão de entrada (tensão primária);	230 V
Transformador de alta tensão	17 kV
Adição de pirita (FeS ₂) e pirrotita (FeS)	153 mg
Fração de sulfetos	< 0,105 mm

No trabalho de Benetoli (2011), foram estudados os perfis de degradação usando 130 mg L⁻¹, 715 mg L⁻¹ e 1300 mg L⁻¹ de pirita, onde o volume de solução tratada foi de 100 mL. Com base no referido trabalho, não foi avaliado o efeito da fração granulométrica e decidiu-se fixar a concentração de pirita em 715 mg L⁻¹. No presente trabalho, utilizaram-se bateladas de 200 mL de solução que leva 143 mg de catalisador para manter a mesma concentração. Como se planejou avaliar o perfil de descoloração comparando as diferentes frações granulométricas decidiu-se manter a concentração de 765 mg L⁻¹ de sulfeto mineral. Com essa massa foi possível seguir um padrão para as frações maiores, da qual foi possível utilizar dois grânulos e obter a massa desejada de 153 mg.

Qualquer alteração desses parâmetros será reportada no texto e salvo casos especiais, a condição será descrita como “padrão”.

5.1 Obtenção das formas de onda de tensão e corrente

As análises foram feitas de maneira semelhante às descritas em Benetoli (2011). Adaptando a análise, as medidas elétricas foram realizadas em 230 V (ajuste de tensão primária), adicionando ao reator

um volume de 200 mL de solução de AM (20 mg L^{-1}). Para as medidas de tensão, uma ponteira de alta tensão (Tektronix P6015A, atenuação de 1000:1) foi conectada em paralelo aos terminais do reator e o sinal correspondente obtido no osciloscópio (Tektronix MDO 3012). A corrente foi medida através de uma ponteira Tektronix, P6022, conectada em série com os terminais do reator. Os valores de tensão e corrente obtidos são apresentados como valores eficazes e foram estimados a partir das formas de onda de tensão e corrente (Benetoli 2011). Foi repetida a análise utilizando 200 mL de solução de AM, adicionando 300 mg de pirrotita.

5.2 Fracionamento das amostras de pirita e pirrotita

A fim de estudar o efeito da adição de pirita (FeS_2) e pirrotita (FeS) sobre a degradação do azul de metileno em meio aquoso ativado por plasma frio, os experimentos foram conduzidos com a utilização dos sulfetos com diferentes granulometrias.

Foram utilizadas as frações como ilustradas na Figura 11. As amostras foram fracionadas em moinho vibratório de bola (modelo KM1, marca MLW), em seguida passaram por peneiras de malha (modelo Granutest, marca Telastem), foram utilizadas diversas malhas, a fim de obter frações dos minérios na faixa de granulometria de 2,83 mm até menor que 0,105 mm.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 11: 153 mg – fração menor que 0,105 mm de Pirita (a), fração maior – entre 2,00 mm e 2,83 mm de Pirita (b), fração menor que 0,105 mm de pirrotita (c), fração maior – entre 2,00 mm e 2,83 mm de pirrotita (d)

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A fim de caracterizar a superfície dos sulfetos minerais foram analisadas as amostras dos catalisadores, pirita e pirrotita, sem tratamento por plasma, para isso utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. Foi feita a amostragem dos sulfetos de fração menor que 0,105 mm, sem tratamento via plasma.

5.4 Perfil de pH e condutividade da solução de azul de metileno e de água tratada por plasma frio

Para as análises do perfil de pH e condutividade da solução de azul de metileno, procede-se da seguinte forma: 200 mL da solução de AM (20 mg L^{-1}) são transferidas para o reator, em atmosfera de O_2 onde são adicionados 153 mg de minério. Em uma primeira etapa, sem a ação do plasma frio, são retiradas alíquotas de 10,0 mL do reator, em intervalos de cinco minutos durante meia hora, efetua-se a leitura de cada alíquota em pHmetro e condutivímetro pré-calibrados. Depois de efetuadas as leituras, a alíquota é devolvida ao reator. Na segunda etapa, com a ação do plasma frio, são retiradas alíquotas de 10,0 mL do reator, nos intervalos de 1; 3; 5; 7; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50 e 60 minutos, efetuando-se a leitura de cada alíquota em pHmetro e condutivímetro e depois de efetuadas as leituras o volume das alíquotas são devolvidas ao reator.

Para as análises do perfil de pH e condutividade em água, procede-se de maneira semelhante ao descrito anteriormente, mas utilizando 200 mL de água deionizada no lugar da solução de azul de metileno. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

5.5 Curva de calibração azul de metileno

Preparou-se uma solução de trabalho com concentração de AM 20 mg L^{-1} para construção da curva de calibração (Figura 12), sendo feitas diluições da solução estoque. A leitura da absorbância foi realizada usando um Espectrofotômetro UV-Vis.

A lei de Beer-Lambert foi utilizada para determinar o coeficiente de absorvidade molar do AM.

Lei de Beer-Lambert

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

Na qual A é absorvância; ϵ é o coeficiente de absorvidade molar, c é a concentração molar e l é o caminho óptico (1 cm). Obteve-se um coeficiente de absorvidade molar de $70743 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

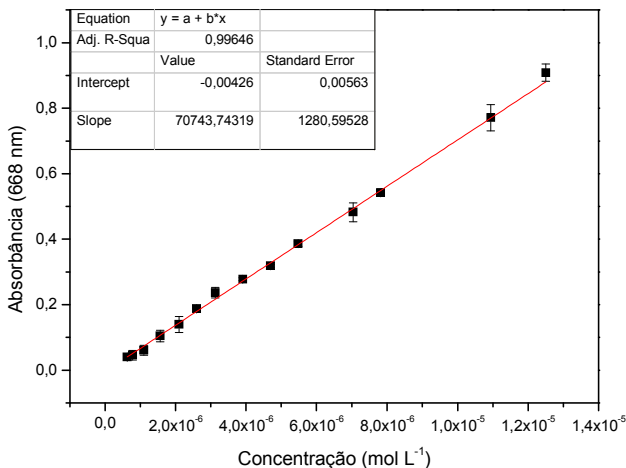


Figura 12: Curva de calibração para o azul de metileno.

5.6 Testes de degradação do azul de metileno

A concentração de corante utilizada nestes testes foi de 20 mg L^{-1} , o pH inicial desta solução foi ajustado para 3,0 com auxílio de uma solução de ácido sulfúrico. Foi analisada a degradação do azul de metileno em pH 7 e pH 3,0. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

5.6.1 Degradação do azul de metileno por plasma frio

Procedeu-se da seguinte forma: 200 mL da solução de AM foram transferidas para o reator, em atmosfera de O_2 . A fim de saturar a atmosfera com o gás de trabalho, deixa-se o gás fluir durante cinco minutos e após, é ligado o sistema elétrico onde alíquotas de 1,0 mL são retiradas do reator nos intervalos de 1; 3; 5; 7; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50 e 60 minutos. É feita a diluição de $750 \mu\text{L}$ dessa amostra nas respectivas cubetas, seguindo da leitura de absorvância das alíquotas em cada tempo em um espectrofotômetro de UV-Vis e a concentração do corante

determinada a partir da curva de calibração, considerando o fator de diluição para as alíquotas.

5.6.2 Na presença de sulfetos como fonte de ferro

Para os estudos da degradação do corante via plasma frio com catalisador, procede-se de maneira semelhante à descrita no item 5.6.15.6.1, porém, adicionando 153 mg de minério (pirita ou pirrotita) ao reator contendo 200 mL da solução de AM e mantendo o sistema sob agitação constante. Também foram feitos testes de degradação utilizando 300 mg de sulfetos. Todas as alíquotas passavam por centrifugação (20 s, a 2000 rpm), antes de efetuar a leitura da absorbância.

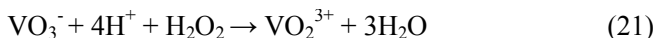
5.6.3 Na presença de sulfato de ferro como fonte de ferro solúvel

Para os estudos da degradação do corante via plasma frio na presença de uma fonte de ferro solúvel, sem adição de minerais, usou-se um sal de ferro II, o sulfato ferroso. De modo a determinar a concentração de ferro solúvel a ser preparada a primeira etapa do estudo envolveu a medida da quantidade de ferro que a pirita e pirrotita liberam em solução, usando método da 1-10 fenantrolina (descrito logo adiante). Na segunda etapa, foram preparadas soluções de sulfato ferroso de mesma concentração determinada na primeira etapa e assim, procede-se de maneira semelhante a descrita no item 5.6.15.6.1.

Foi mensurado previamente a concentração de ferro II solubilizado através do uso de 153 mg de pirrotita, obtendo-se a média de $1,91 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, considerando o teor de ferro II a partir do valor de equilíbrio. Em 200 mL foi necessário usar 1,696 mg de íons ferrosos provenientes da solubilização de 8,44 mg de sulfato. Para obter essa concentração transferiu-se para o reator 850 μL de uma solução $0,0359 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato. Em uma tentativa de evidenciar o efeito catalítico da adição do sulfato de ferro, foi repetido o teste, usando 100 mg de sulfato.

5.7 Curva de calibração de peróxido de hidrogênio

A concentração de H_2O_2 produzida através da exposição da água deionizada ao plasma frio foi determinada através do método vanadato (VO_3^-), que reage com peróxido segundo a equação abaixo;



O íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido reagem formando uma solução vermelha ($\lambda_{\text{max}} = 456 \text{ nm}$) que pode ser acompanhada usando espectrofotometria de UV-Vis, devido à formação do cátion peroxovanádio (VO_2^{3+}) (Benetoli, 2011).

Baseado no método descrito por Oliveira et al (2001), a solução de vanadato de amônio foi preparada dissolvendo-se 1,17g NH_4VO_3 em 2,80 mL de H_2SO_4 (18 mol L^{-1}) e completando-se o volume até 100 mL com água. A solução de peróxido foi preparada através da diluição de 3,0 mL de H_2O_2 concentrado ($11,79 \text{ mol L}^{-1}$, previamente padronizada) avolumado em um balão de 10 mL, resultando em uma solução de 3 mol L^{-1} , em seguida foi transferido 100 μL dessa solução em um balão de 50 mL, obtendo uma solução com concentração de $6.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, da qual foram feitas as diluições para a construção da curva de calibração (Figura 13). Obteve-se um coeficiente de absortividade molar de $365,28 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ com r^2 de 0,999.

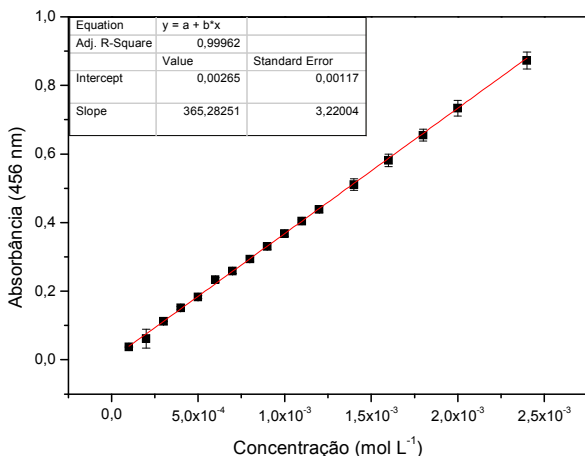


Figura 13: Curva de calibração para o peróxido de hidrogênio

5.8 Estudo da formação de peróxido de hidrogênio pelo plasma

Para determinar a concentração de peróxido de hidrogênio formado no processo, 200 mL de água foram transferidos para o reator em atmosfera de O_2 . Com a ação do plasma frio, são retiradas alíquotas de 2,0 mL do reator, nos intervalos de 1; 3; 5; 7; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50 e 60 minutos, cada alíquota foi transferida para cubeta contendo 1,0 mL de vanadato e logo em seguida efetua-se a leitura da absorbância usando espectrofotômetro UV-Vis. Foram considerados os fatores de diluição.

Para as análises da concentração de peróxido de hidrogênio formado pelo plasma na presença de sulfetos minerais, procede-se de maneira semelhante ao descrito anteriormente, mas utilizando além de 200 mL de água deionizada, 153 mg de minério (pirita e pirrotita). As alíquotas passavam por centrifugação (20 s, a 2000 rpm), antes de efetuar a leitura da absorbância.

5.9 Curva de calibração: Ferro total

Para determinação de ferro (II), determinou-se primeiramente a quantidade de ferro total em meio líquido usando-se o método com a 1-10 fenantrolina, no qual todo ferro solubilizado é levado para o estado Fe^{2+} . Ao final da análise, foi subtraído da concentração de ferro total a concentração de Fe^{3+} (determinado pelo método do tiocianato, descrito a seguir) para obter a concentração de Fe^{2+} .

A 1-10 fenantrolina ($C_{12}H_8N_2$) em meio aquoso é combinada com íons ferrosos formando um complexo vermelho – alaranjado, com λ_{max} em 510 nm.

A concentração de íons ferrosos (Fe^{2+}) foi determinada conforme método da 1-10 fenantrolina, adaptado de 3500FeD, APHA(1995).

- Solução de hidroxilamina: em um balão de 100 mL, dissolver-se 10 g de hidroxilamina ($NH_2OH.HCl$), completa-se com água destilada;
- Solução tampão de acetato de sódio (pH = 3,6): em balão de 100 mL, transfere-se 0,31 g de acetato de sódio, em 10 mL de água, 1,6 mL de ácido acético glacial concentrado. Completa-se com água;

- Solução de 1-10 fenantrolina: em um balão de 100 mL, dissolve-se 0,1 g de 1-10 fenantrolina, completa-se com água destilada;
- Solução de sulfato ferroso de amônio ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): transfere-se para um balão de 100 mL, 2 mL de ácido sulfúrico concentrado, 0,14 g de sulfato ferroso de amônio, completa-se com água destilada. Esta solução tem 200 mg L^{-1} em ferro.

A partir de diluições da solução de 200 mg L^{-1} de ferro amoniacal, foi construída a curva de calibração (Figura 14), obteve-se um coeficiente de absorvidade molar de $9581 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, com r^2 de 0,999.

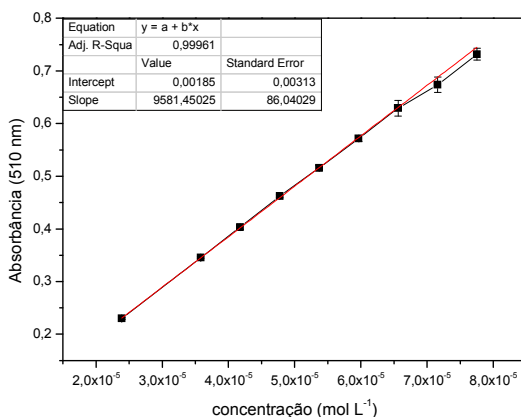


Figura 14: Curva de calibração para determinação de ferro total.

5.10 Curva de calibração: Íons férricos

Para determinação de ferro (III) usou-se o método do tiocianato. O ferro solubilizado é oxidado e reage com o ligante SCN^- , formando um complexo vermelho-alaranjado. Já o Fe (II) não reage com tiocianato.

A concentração de íons férricos (Fe^{3+}) foi determinada a partir das diluições das seguintes soluções.

- Solução de tiocianato de sódio: em um balão de 100 mL, dissolve-se 0,81 g de NaSCN , completa-se com água destilada;

- Solução de cloreto férrico: transfere-se para um balão de 100 mL, 2,5 mL de ácido clorídrico concentrado, 0,121 g de FeCl_3 , completa-se com água destilada.
Esta solução tem $4,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em ferro.

A partir de diluições da solução de cloreto férrico, foi construída a curva de calibração (Figura 15), obteve-se um coeficiente de absorvidade molar de $6347 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, com r^2 de 0,999.

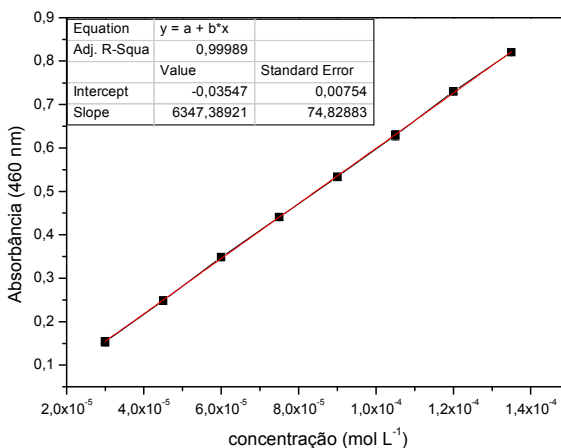


Figura 15: Curva de calibração para determinação de Fe^{3+}

5.11 Concentração de íons férricos e ferrosos formados no processo

Para determinar a concentração de íons férricos e íons ferrosos, liberados a partir da pirita foram previamente preparados 24 tubos de ensaio 12 contendo os padrões para análise de ferro total (pelo método, todo ferro solubilizado é levado a Fe^{2+}) e 12 contendo os padrões para análise de Fe^{3+} .

- Para análise de ferro total: 1000 μL de 1-10 fenantrolina, 500 μL da solução tampão e 500 μL da solução de Hidroxilamina;
- Para análise de Fe^{3+} : 1500 μL da solução de tiocianato, 500 mL de água.

Foram transferidos para o reator 200 mL de água, foi adicionada a fração de pirita. Com a ação do plasma frio, foram retiradas alíquotas de 2,0 mL do reator, nos intervalos de 1; 3; 5; 7; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50 e 60 minutos. Cada alíquota foi dividida da seguinte maneira: 1,0 mL foi transferido para o tudo contendo padrão para análise de Fe^{2+} e 1,0 mL foi transferido para o tudo contendo padrão para análise de Fe^{3+} . Foi necessário centrifugar as amostras por 20 s à 2000 rpm. Ao final da análise, a leitura da absorbância foi realizada coletando o sobrenadante. Posteriormente foi considerado o fator de diluição para cada alíquota, usando a curva de calibração. Foi subtraído da concentração de ferro total a concentração de Fe^{3+} para obter a concentração de Fe^{2+} . Este mesmo processo foi repetido usando 153 mg e 300 mg de pirita.

Para análise da concentração de íons férrico e íons ferrosos liberados a partir da pirrotita foi necessário alterar o fator de diluição.

- Para análise de ferro total: 1500 μL de 1-10 Fenantrolina, 500 μL da solução tampão e 1000 μL da solução de hidroxilamina;
- Para análise de Fe^{3+} : 1500 μL da solução de tiocianato, 1500 mL de água.

Prossegue-se com análise, mas agora retirando alíquotas de 1,0 mL do reator. Cada alíquota foi dividida da seguinte forma: 500 μL foi transferido para o tudo contendo padrão para análise de Fe^{2+} e 500 μL foi transferido para o tudo contendo padrão para análise de Fe^{3+} . Foi repetido usando 153 mg e 300 mg de pirrotita. Posteriormente, foi considerado o fator de diluição para cada alíquota e usando a curva de calibração determinou-se a concentração dos íons férricos.

O fundamento desta análise se dá quando o ferro proveniente dos sulfetos é solubilizado, os íons ferrosos reagem com ligante 1-10 fenantrolina, um íon para três moléculas de fenantrolina. Nesse método todo ferro é levado para o estado bivalente, sendo possível quantificar a concentração de ferro total. Já os íons férricos provenientes da oxidação dos íons ferrosos liberados no meio, reagem com o ligante SCN^- , o Fe(II) não reage com tiocianato. Os dois complexos formados são vermelho-alaranjado.

5.12 Estudo do efeito de pós-descarga

Pelo efeito de pós-descarga supõe-se que após o tratamento via plasma, o meio reacional ainda permanece enérgico, o que favorece a degradação do poluente. O tratamento via plasma se torna ainda mais interessante, pois após o tratamento via plasma o processo de degradação continua.

Para avaliar o efeito de pós-descarga, alteraram-se algumas condições. A concentração do corante usado foi de 10 mg L^{-1} , usou-se essa concentração afim de evitar a diluição das amostras, pois quando diluídas cessam as reações pós descarga. O pH inicial foi ajustado para 3,0 com auxílio de uma solução de ácido sulfúrico. Fez-se a análise utilizando 153 mg de cada catalisador (pirita e pirrotita), a fim de evitar o excesso de sólido disperso no meio e consequentemente diminuindo o tempo de centrifugação.

Procedeu-se da seguinte forma: 200 mL da solução de AM (10 mg L^{-1}) foram transferidas para o reator, em atmosfera de O_2 . É ligado o sistema elétrico e alíquotas de 2,0 mL são retiradas do reator nos intervalos de 1; 3; 5; 7; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50 e 60 minutos. Sem fazer diluição, cada uma destas amostras é transferida para uma cubeta, seguindo da leitura de absorbância. A fim de avaliar o efeito de pós descarga, ou seja se há variação da absorbância após o tratamento via plasma, seguiu-se com a análise via UV-VIS de cada amostra após 15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas e 24 horas.

5.13 Caracterização das fases sólida e líquida antes e após a exposição ao plasma frio e aos catalisadores

A fração sólida remanescente do tratamento via plasma foi seca em dessecador e analisada por difratometria de raios-x e espectrometria na região do infravermelho. A fase líquida foi reservada em tubos falcon e analisadas por espectrometria de massas.

5.13.1 Difratometria de raios-X

Foram analisadas quatro amostras: pirita sem tratamento, pirrotita sem tratamento, pirita pós-tratamento e pirrotita pós-tratamento de degradação do corante por plasma frio. Procedeu-se da seguinte forma: 200 mL de água foram transferidas para o reator em atmosfera de O_2 sob adição de pirita e pirrotita, as amostras tratadas via plasma em água foram coletadas após 60 minutos de tratamento e centrifugadas,

separou-se então o sobrenadante reservando as amostras sólidas em microtubos. Após secagem, as amostras foram analisadas via difratometria de Raios X.

O difratômetro de raios X disponível na central de análises do departamento de química da UFSC (modelo Cade – 4 , Marca: Enraf – Nonius) usa uma fonte de Molibdênio e monocromador de grafite para efetuar a coleta de dados difratométricos em temperatura ambiente (Menezes, F. et al. 2007).

5.13.2 Espectrometria de infravermelho no modo Refletância Total Atenuada - ATR

As amostras foram coletadas do reator e centrifugadas, separou-se o sobrenadante, reservando as amostras sólidas em eppendorfs. Após secagem em dessecador, as amostras foram analisadas e os espectros na região de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR, no modo Refletância Total Atenuada (ATR). Foram analisadas quatro amostras: pirrotita sem tratamento por plasma, pirrotita em contato com AM sem tratamento via plasma, pirrotita usada na degradação de AM recuperada pós 60 minutos e finalmente, também foi analisado o corante azul de metileno puro.

As amostras foram preparadas através de prensagem no caminho óptico do equipamento para leitura do percentual de transmitância de luz (%T). Foi utilizado o espectrômetro do Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia - Labinc (Perkin Elmer Spectrum 100 FT IR).

5.13.3 Espectrometria de massas ESI-MS

Investigaram-se os subprodutos formados durante o processo usando a espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI). Foi utilizado o equipamento alocado no laboratório Central De Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) -UFSC.

Procedeu-se da seguinte forma: preparou-se 200 mL da solução de AM 10 mg L^{-1} cujo pH inicial desta solução foi ajustado para 3,0 com auxílio de uma solução de ácido sulfúrico e a solução foi transferida para o reator, em atmosfera de O_2 . A fim de saturar a atmosfera com o gás de trabalho, deixa-se o gás fluir durante cinco minutos, após, é ligado o sistema elétrico. Após 5 minutos, foi retirado do reator duas alíquotas de 40 mL, filtradas em membrana milipore e

transferidas para tubos Falcon. Uma delas foi congelada com nitrogênio líquido, a fim de cessar a reação, a outra alíquota foi deixada em temperatura ambiente durante 24 horas a fim de avaliar o efeito de pós-descarga. Foi repetido esse processo para obter alíquotas com 15 minutos de tratamento. Outras bateladas foram feitas para os tempos 30 e 60 minutos, mas agora sem separar amostra para avaliar tempo de pós descarga. Foi repetida a mesma amostragem tratando o corante na presença de 153 mg de pirrotita.

5.14 Carbono orgânico total (COT)

As análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas em um analisador Shimadzu modelo TOC-VCPH equipado com um amostrador automático ASI-V, que usa um detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). O equipamento encontra-se no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC no laboratório LEMA (CREMA, 2015).

Procedeu-se da seguinte forma: 200 mL da solução de AM 40 mg L⁻¹ foi preparada e o pH inicial desta solução foi ajustado para 3,0 com auxílio de uma solução de ácido sulfúrico. A solução foi transferida para o reator em atmosfera de O₂. A fim de saturar a atmosfera com o gás de trabalho, deixa-se o gás fluir durante cinco minutos e após, é ligado o sistema elétrico. Em 30 minutos foi retirado do reator duas alíquotas de 40 mL reservadas em tubo falcon. Uma delas foi congelada com nitrogênio líquido, a fim de cessar a reação a outra alíquota foi deixada em temperatura ambiente durante 24 horas a fim de avaliar o efeito de pós-descarga. Foi repetido esse processo para obter alíquotas com 60 minutos de tratamento.

Para explorar o efeito da pirrotita sob a degradação do corante, foi repetido o mesmo procedimento, porém adicionando 300 mg de pirrotita ao reator.

Foram analisadas oito amostras. Preparadas em quatro bateladas independentes de 200 mL de corante, retiradas alíquotas de 40 mL para análise. Foi explorado o efeito de pós-descarga.

O uso de uma solução 40 mg L⁻¹ de AM deve-se ao limite de detecção do equipamento. As amostras foram neutralizadas no dia da análise e filtradas em membranas millipore. As amostras foram colocadas em vials dentro do amostrador automático onde ocorre a injeção das amostras no aparelho.

Um branco (água e pirrotita) foi analisado e a análise de COT mostrou um teor de carbono orgânico (CO) de 2,44 mg L⁻¹. Esse teor foi

subtraído dos valores obtidos para as amostras na qual foi utilizado pirrotita como catalisador. Esse teor de $2,44 \text{ mg L}^{-1}$ pode ser explicado pelo fato do reagente ser sintético.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Formas de onda de tensão e corrente

Os perfis de onda foram obtidos com auxílio de osciloscópio. O perfil apresentado na Figura 16 representa o comportamento elétrico da tensão aplicada entre os eletrodos do reator de plasma frio. Assim que o sistema é ligado na rede elétrica, observa-se um perfil de onda senoidal, com tensão média de 10,3 kV e corrente média de 6,17 mA na frequência da rede (60 Hz). Essas condições se mantêm até segundos antes da formação do plasma e qualquer acréscimo de energia faz com que as primeiras microdescargas (visíveis a olho nu) sejam observadas.

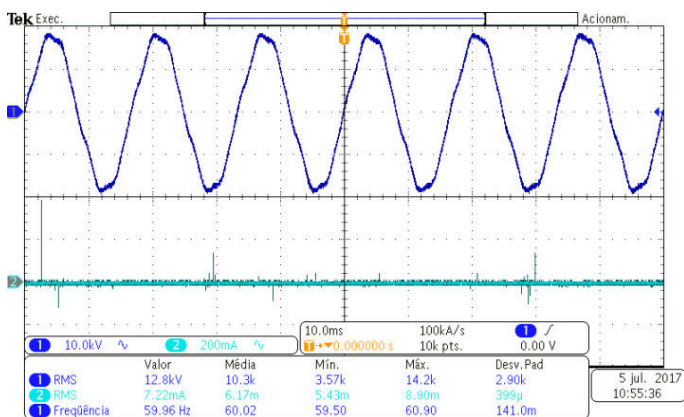


Figura 16: perfil de tensão

Assim que o gás é ionizado é possível ver a formação de microdescargas no interior do reator e pelo osciloscópio observa-se a deformação da forma da onda senoidal para uma onda semelhante à quadrada. Foram obtidos os perfis de onda em uma tensão primária de 230 V, isto é, a tensão de entrada que alimenta a fonte de alta tensão geradora do plasma. No perfil de onda para o azul de metileno tratado com plasma (Figura 17) a tensão média é de 3,02 kV e corrente média de 5,87 mA. No perfil para o azul de metileno tratado com plasma sob efeito de 300 mg de pirrotita (Figura 18), a tensão média é de 1,74 kV e corrente média de 5,60 μ A. Para fins de cálculo, potência de trabalho era de aproximadamente 9,74 mW.

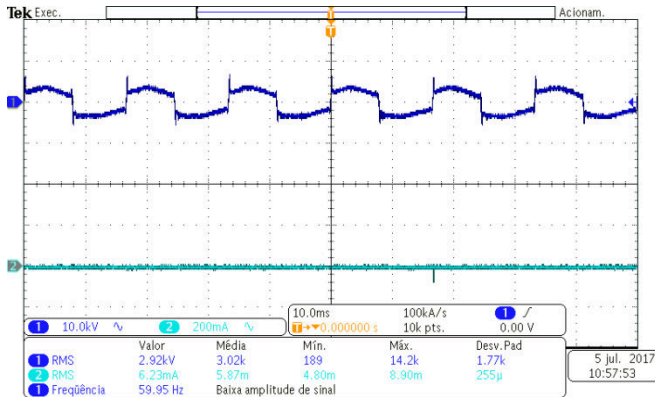


Figura 17: Perfil de onda para o AM tratado por plasma

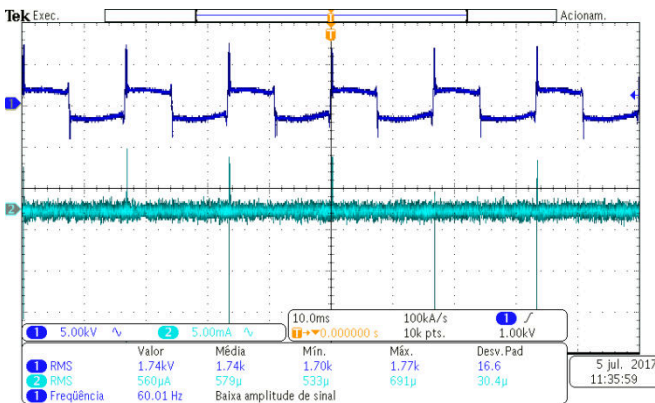


Figura 18: Perfil de onda para o AM tratado por plasma sob efeito da adição de 300mg de pirrotita

O aumento da tensão primária faz com que aumente a energia dos elétrons acelerados, aumentando a condutividade elétrica do meio. Quando ocorre a descarga elétrica, a passagem dos elétrons gera íons e elétrons secundários gerando uma queda de tensão. Essa diferença de potencial entre os eletrodos se mantém posteriormente em equilíbrio e é acompanhada da deformação da onda de senóide para quadrada. Também é possível observar os picos de tensão e corrente elevados

durante as inversões de polaridade, correspondendo as avalanches de elétrons formadores do plasma frio.

6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura mostram a superfície fraturada dos sulfetos utilizados neste trabalho.

A pirita natural (Figura 19 - a e b), rejeito da mina carbonífera, apresenta pontos de clivagem correspondendo a um sólido cristalino, como pode ser confirmado através de difratometria de Raios X (a seguir).

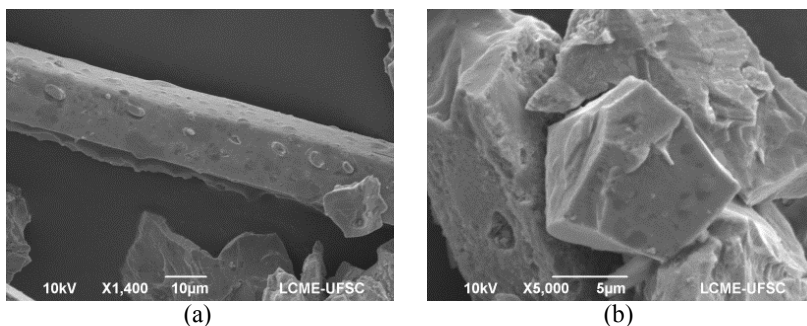


Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura – Pirita sem tratamento via plasma

Por outro lado, a Pirrotita (Figura 20 - a e b), reagente sintético obtido da empresa Merck, possui características de um sólido amorfo, como pode ser confirmado através de difratometria de Raios X

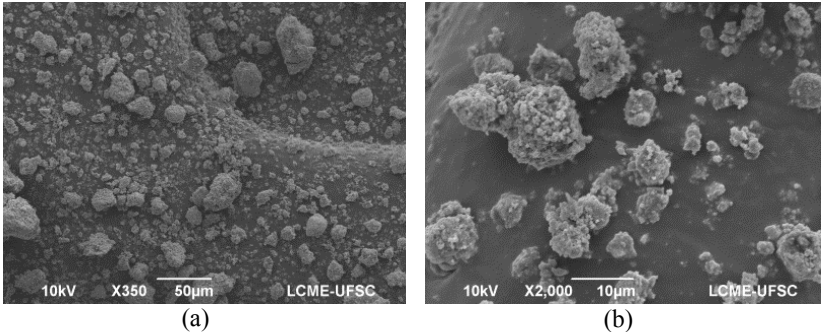
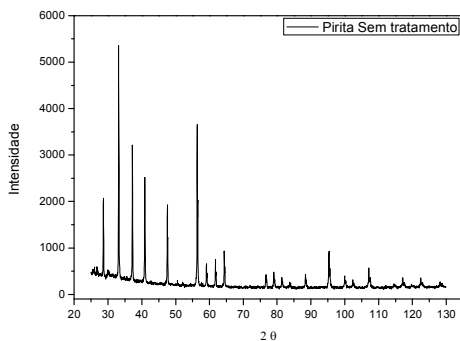


Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura – Pirrotita sem tratamento via plasma

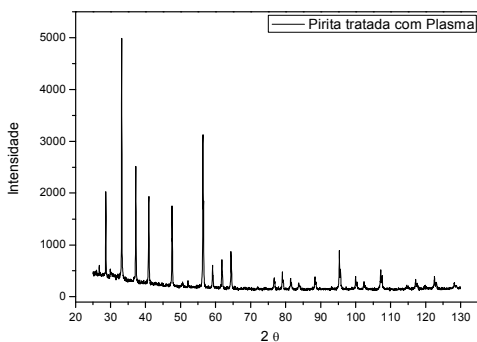
6.3 Difratoimetria de raios-x

Cada composto possui famílias de planos característicos. Os planos de difração são características únicas de cada cristal. Os difratogramas permitem a caracterização de vários parâmetros dos compostos. A forma do espectro obtido se relaciona ao arranjo estrutural e é uma característica intrínseca de cada composto.

Os difratogramas da pirita natural (Figura 21- a) e pirita exposta ao plasma (Figura 21- b) apresentam sinais bem definidos, características compatíveis com o ordenamento cristalino deste mineral.



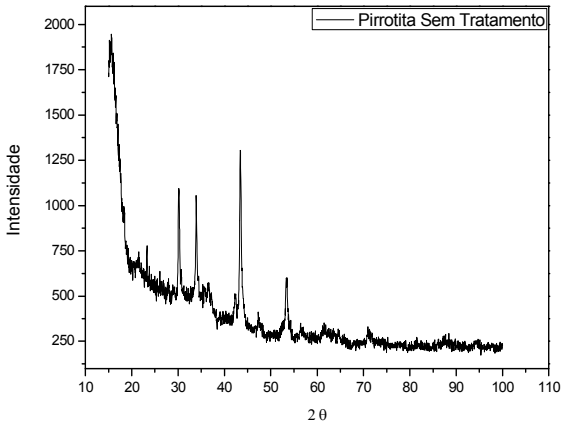
(a)



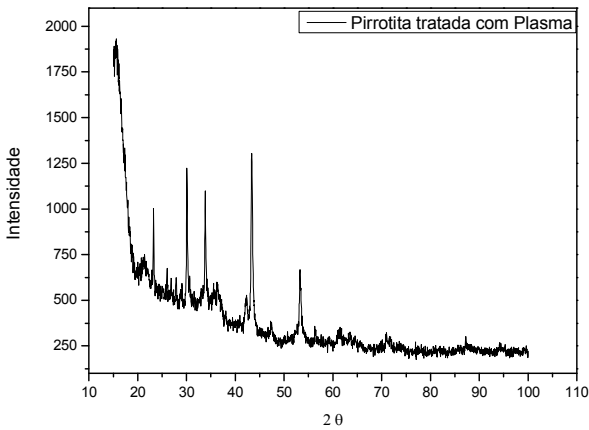
(b)

Figura 21: Difratograma pirita sem tratamento (a); após 60 min de tratamento com plasma (b)

Os difratogramas da pirrotita pura (Figura 22 - a) e da pirrotita exposta ao plasma (Figura 22 - b) indicam que a estrutura do material é em grande parte amorfa, que pode ser vista pelo deslocamento da linha base, baixa intensidade dos sinais e ausência de família de planos.



(a)



(b)

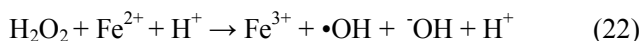
Figura 22: Difratoograma pirrotita sem tratamento (a); após 60 min de tratamento com plasma (b)

Tanto no caso da pirita quanto no da pirrotita é possível observar (pela comparação das figuras) que não houve alterações do perfil dos difratogramas, indicando que a estrutura do material é mantida

mesmo quando expostas em meio fortemente oxidante, gerado pelo plasma frio.

6.4 Concentração de Fe^{3+} e Fe^{2+} formado no processo

A concentração de íons ferrosos foi obtida a partir da subtração da concentração de ferro total dos íons férricos. A geração de íons Fe^{3+} ocorre a partir da oxidação dos íons Fe^{2+} provenientes dos sulfetos de ferro (pirita e pirrotita). A reação de oxidação é proveniente do processo fenton, no qual os íons Fe^{2+} reagem como o peróxido de hidrogênio que foi produzido *in situ* pelo o plasma.



Na Figura 23 e figura 24 é possível ver que em três minutos em água sem o plasma é alcançado um valor de equilíbrio. O plasma atua aumentando a concentração de ferro no meio tirando o sistema do equilíbrio.

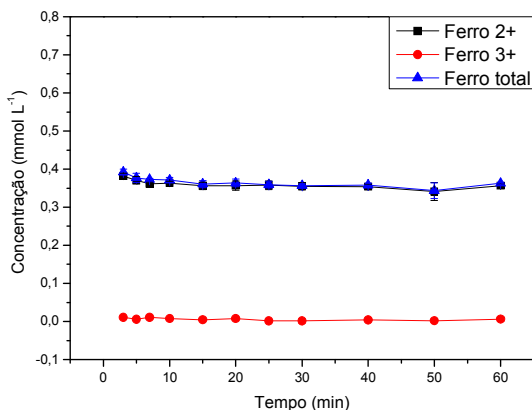


Figura 23: Teor de Fe^{2+} e Fe^{3+} a partir de 300 mg de Pirita em água sem tratamento por plasma

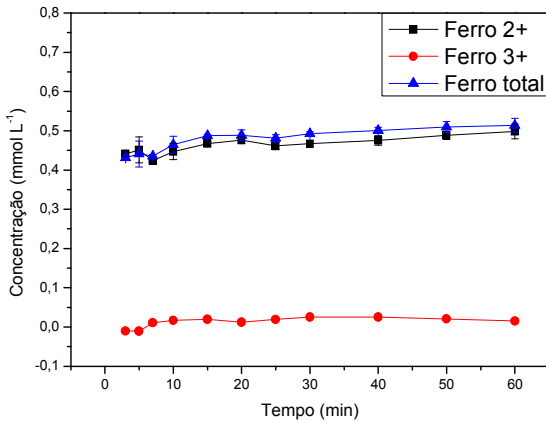
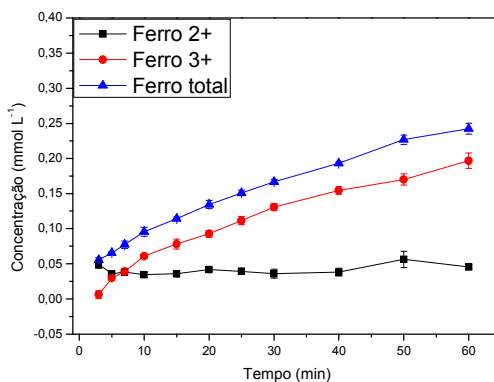
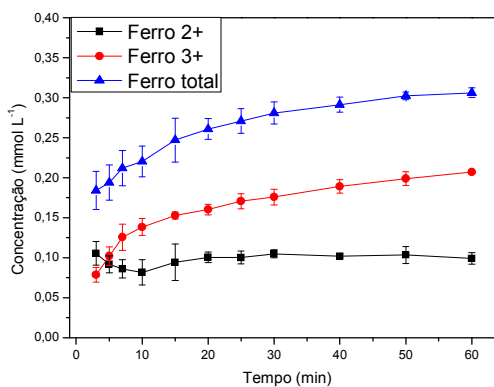


Figura 24: Teor de Fe^{2+} e Fe^{3+} a partir de 300 mg de Pirrotita em água sem tratamento por plasma

Foram analisadas as concentrações de ferro liberadas a partir da adição de 153 mg de pirita (Figura 25 - a) e 300 mg de pirita (Figura 25 - b). Sob a adição de pirita, obteve-se em 60 min o máximo de Fe^{3+} ; com concentração de $0,197 \text{ mmol L}^{-1}$ para a adição de 153 mg de pirita e $0,621 \text{ mmol L}^{-1}$ para a adição de 300 mg de pirita. Para os íons ferrosos é possível observar uma tendência de equilíbrio, que pode indicar a lixiviação de ferro através da pirita. Obteve-se a concentração de $0,041 \text{ mmol L}^{-1}$ utilizando 153 mg de pirita e $0,096 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando 300 mg de pirita considerando equilíbrio.



(a)

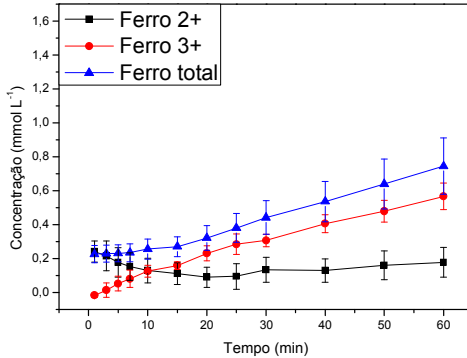


(b)

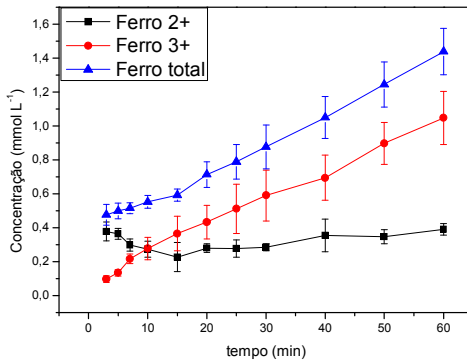
Figura 25: Teor de Fe^{2+} e Fe^{3+} a partir de 153 mg de Pirita (a), a partir de 300 mg de Pirita (b)

Foram analisadas as concentrações de ferro liberadas a partir da adição de 153 mg de pirrotita (Figura 26- a) e 300 mg de pirrotita (Figura 26- b). Sob a adição de pirrotita, também foi obtido em 60 min o máximo de Fe^{3+} com concentração de $0,567 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,047 \text{ mmol L}^{-1}$ respectivamente. Para os íons ferrosos também é possível observar uma tendência de equilíbrio, que pode indicar a lixiviação de ferro através do

sulfeto. Obteve-se a concentração de $0,144 \text{ mmol L}^{-1}$ utilizando 153 mg de pirrotita e $0,316 \text{ mmol L}^{-1}$ utilizando 300 mg de pirrotita.



(a)



(b)

Figura 26: Teor de Fe^{2+} e Fe^{3+} a partir de 153 mg de Pirrotita (a), a partir de 300 mg de Pirrotita (b)

Para melhor exemplificar vê-se na tabela 2, com o plasma há oxidação de íons ferrosos, dessa forma a concentração de Fe^{3+} aumenta, o plasma age retirando Fe^{2+} da estrutura do mineral, quando isso ocorre existe a formação de íons sulfato atuando como contra íon.

Tabela 2 – Concentrações de íons ferrosos e férricos

	Pirita (300 mg)		Pirrotita (300 mg)	
	Sem ação do plasma	Com ação do plasma (60 min)	Sem ação do plasma	Com ação do plasma (60 min)
Fe^{2+} (mmol L ⁻¹)	0,359	0,099	0,463	0,391
Fe^{3+} (mmol L ⁻¹)	0,006	0,612	0,013	1,047

Era esperado nessas análises que o maior teor de sulfeto liberasse mais íons em solução. É interessante notar a tendência observada para a lixiviação dos íons ferrosos na presença do plasma. Também digno de nota são as concentrações observadas no tempo zero, que indicam a quantidade de ferro liberado na ausência do plasma. Na presença do plasma, a concentração de Fe^{3+} aumenta com o tempo de exposição para todos os casos.

6.5 Perfil de pH e condutividade da solução de azul de metileno e de água deionizada expostas ao plasma frio.

Foram obtidos os perfis de pH e condutividade iônica em função do tempo de exposição ao plasma frio para os sistemas estudados: (i) água deionizada; (ii) solução de azul de metileno; (iii) solução azul de metileno na presença dos catalisadores e; (iv) água deionizada na presença de catalisadores.

Obtiveram-se os seguintes perfis apresentados nas Figura 27 e Figura 28. Nos primeiros trinta minutos, monitorava-se o pH e a condutividade sem ação do plasma. Após 30 minutos, a descarga de plasma frio foi então acionada e como pode ser observado o pH diminui enquanto a condutividade iônica do meio aumenta com o aumento tempo de exposição ao plasma, comportamento comum a todos sistemas estudados. Isto se deve ao efeito do plasma sobre a água, ser capaz de

produzir íons H^+ no meio, sendo o contra íon possivelmente os íons sulfato.

Nos trinta minutos iniciais, sem ação do plasma, é possível aferir que somente a adição do mineral já é suficiente para alterar o pH do meio, mantendo em equilíbrio em um valor médio de pH igual a 4,0.

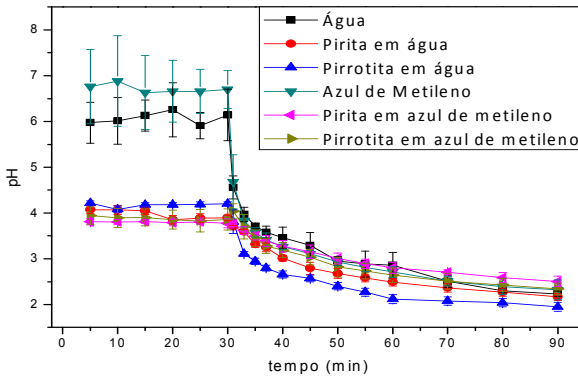


Figura 27: Perfis de pH (condição padrão, com pH inicial da solução de AM igual a 7,0); os catalisadores foram adicionados e após 30 min foi aplicado o plasma.

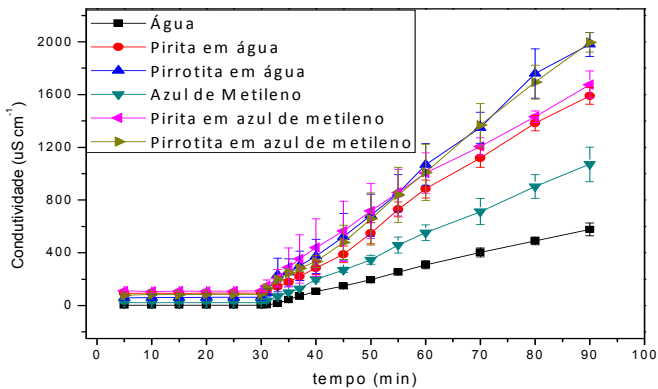


Figura 28: Perfis de condutividade (condição padrão, com pH inicial da solução de AM igual a 7,0); os catalisadores foram adicionados e após 30 min foi aplicado o plasma.

Os perfis mostram a diminuição acentuada no pH, causada pela produção de íons H^+ em solução. Ao fim do tratamento com plasma o pH do meio fica muito ácido, em torno de 2,0. Já o aumento acentuado da condutividade deve-se a formação dos íons H^+ além de inúmeros outros íons também formados pelo plasma. Interessante notar que após 90 minutos de tratamento a condutividade observada nas soluções contendo minerais é maior do que àquela relacionada a solução de azul de metileno e água pura. Uma possível explicação para este comportamento é a formação de íons sulfato na presença dos minerais quando expostos ao plasma frio, que pode ter contribuído para o valor adicional observado nos perfis.

Ao fim do tratamento com plasma o pH do meio fica muito ácido, em torno de 2,0 para futuras aplicações dessa água resultante do tratamento via plasma é necessário uma etapa de neutralização.

6.6 Testes de degradação do azul de metileno

6.6-1 Na ausência de minerais

Na Figura 29 são apresentados os perfis de descoloração (C_t/C_0 vs tempo) comparando o efeito da degradação do azul de metileno em dois diferentes ajustes iniciais de pH: (i) 7,0; (ii) pH 3,0. O aqui chamado pH natural da solução de AM se refere ao pH inicial da solução, que neste estudo ficou em torno de 7,0. O pH 3,0 foi ajustado com ácido sulfúrico antes do tratamento via plasma.

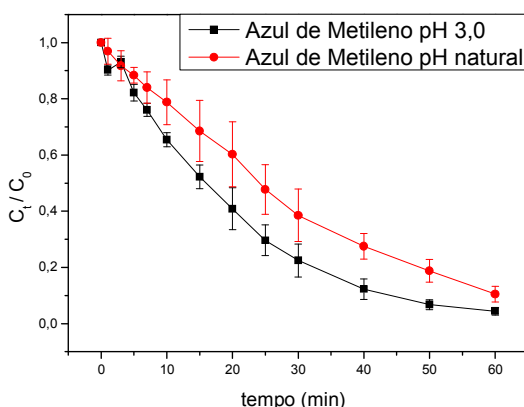


Figura 29: Perfis de degradação C_t/C_0 vs tempo (condição padrão) para o AM em pH 7,0 e pH 3,0

Em trabalhos como o de HUANG, et al (2010), discute-se que a concentração de oxidantes tem um efeito significativo na degradação do corante. Quanto maior a concentração de espécies oxidantes, maior a taxa de degradação.

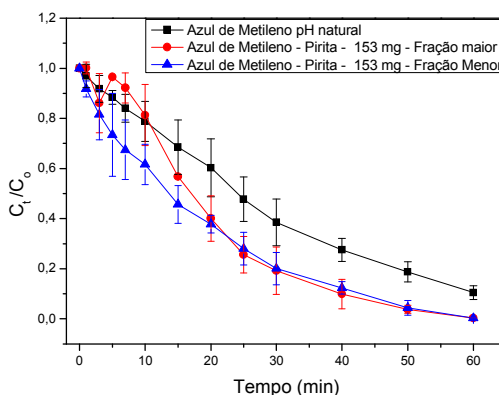
Com base no perfil de descoloração foi decidido seguir os estudos ajustando o pH inicial da solução de AM para 3,0, pois supõe que assim pudéssemos diminuir o consumo de parte da energia depositada ao sistema que acaba sendo direcionada a formação de íons H^+ em solução, como fica evidente na figura 26, o pH final dos sistemas estudados fica entre 2 e 3. Uma vez disponível essa energia pode ser aproveitada na geração de espécies oxidantes. Ainda é bem conhecido que o pH ótimo para ocorrência do processo Fenton é em torno de 3,5.

6.6-2 Na presença de minerais: efeito da granulometria

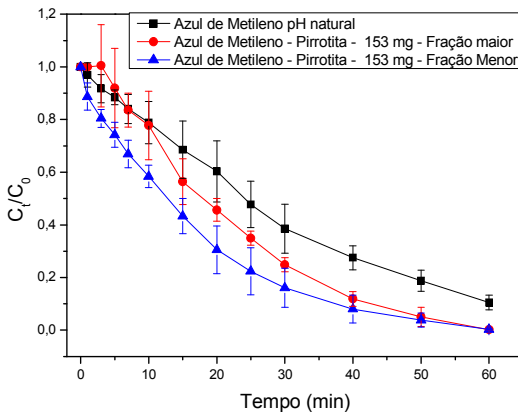
Este teste teve como objetivo avaliar qual granulometria dos minérios utilizados apresentaria melhor eficiência durante o processo de descoloração do corante.

Foram utilizados os sulfetos de ferro pirita e pirrotita. As frações foram obtidas como descrito no item 5.2. Foram utilizadas a fração menor que 0,105 mm e fração maior com granulometria entre 2,00 mm e 2,83 mm.

Para o teste de descoloração do corante sob efeito de sulfetos é possível observar que o perfil de descoloração do AM utilizando as diferentes granulometrias de pirita (Figura 30 - a) se manteve igual. No caso da pirrotita (Figura 30 - b), a fração menor se mostrou mais eficiente. O melhor resultado utilizando as frações menores era esperado, visto que quanto menor as dimensões das partículas, maior é a área total exposta.



(a)



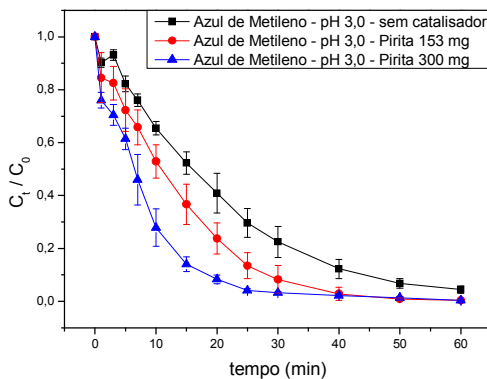
(b)

Figura 30: Perfis C_t/C_0 vs tempo para a descoloração do AM; condição padrão com pH 7,0 (natural); diferentes granulometrias – fração menor ($< 0,105$ mm) e fração maior (2,00 a 2,83 mm); com adição de pirita (a), com adição de pirrotita (b)

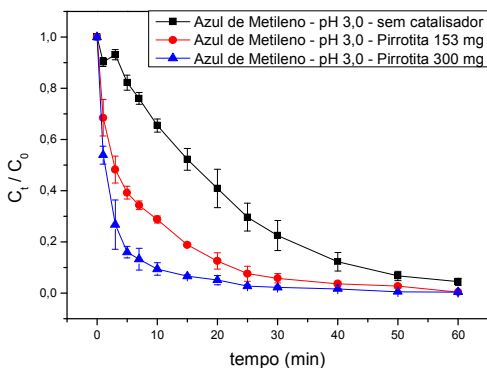
6.6-3 Na presença de sulfetos como fonte de ferro

Nos estudos onde houve a adição de sulfeto de ferro como catalisador observou-se que depois de 60 minutos havia deslocamento da linha base no espectro de UV-VIS, a solução apresentava uma coloração amarelada, cor essa, decorrente da presença do ferro solúvel. Para fins de cálculo, foi descontado um valor médio de 0,06 dos valores de absorvância relacionados à presença do ferro para o cálculo das concentrações.

Com base nos perfis de descoloração construídos (Figura 31 - a) (Figura 31 - b), o uso de sulfetos minerais acoplados a técnica de plasma frio se mostrou mais eficiente na descoloração do azul de metileno do que o uso isolado do plasma frio. Dentre os testes realizados, o melhor resultado foi obtido usando 300 mg de pirrotita, no qual em 25 minutos de tratamento já se alcançou 0,03 na razão C_t/C_0 . Comparativamente, usando 300 mg de pirita obteve-se 0,03 na razão C_t/C_0 em 50 minutos de tratamento.



(a)



(b)

Figura 31: Perfis de descoloração C_t/C_0 vs tempo para o AM em pH 3,0; com adição de pirita (a), com adição de pirrotita (b)

Foi possível observar a variação da intensidade da coloração em função do tempo de tratamento via plasma (Figura 32). A solução inicial é fortemente azul e é descolorida em função do tempo de exposição ao plasma frio.

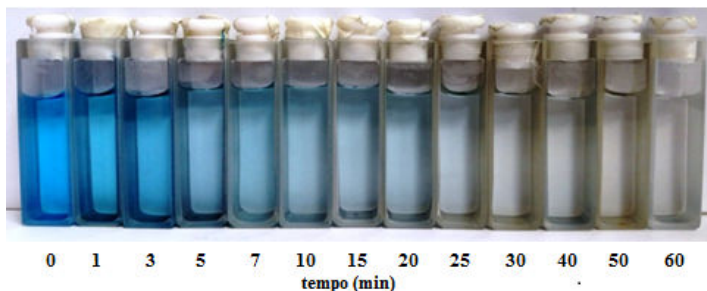


Figura 32: Cubetas contendo AM, (condição padrão com adição de 300 mg de pirrotita) tratado com plasma frio

6.6-4 Na presença de uma fonte de ferro solúvel.

Neste teste foi possível avaliar o efeito da adição de sulfato de ferro como catalisador homogêneo. A ideia central foi comparar o efeito catalítico de diferentes formas de ferro na descoloração da solução contendo o corante. Inicialmente, a quantidade de ferro II liberada a partir de 153 mg de pirrotita foi determinada e correspondeu a uma concentração média de $1,91 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, considerando o teor de ferro II no equilíbrio.

O perfil de descoloração do AM no qual foi utilizado 153 mg de pirrotita em comparação com o perfil de descoloração do AM no qual foi utilizado 8,44 mg de sulfato de ferro (Figura 33) não foi obtida uma grande variação, o que corrobora para que o processo catalítico seja via catalise homogênea. Em uma tentativa de evidenciar o efeito catalítico da adição do sulfato de ferro, foi repetido o teste, usando 100 mg de sulfato e o perfil obtido nesse caso mostrou que o tratamento foi mais eficiente que aquele em que foi utilizado 153 mg de pirrotita.

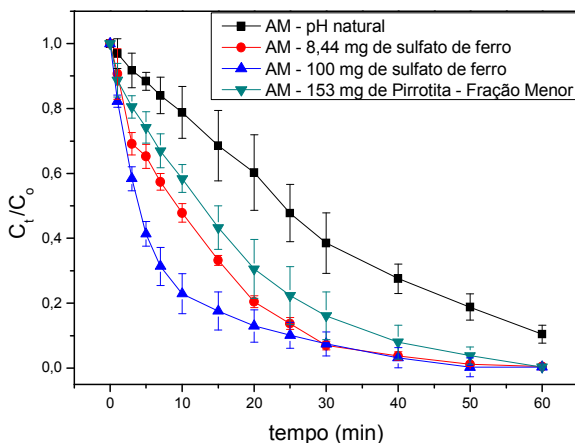


Figura 33: Perfis de descoloração C_t/C_0 vs tempo para o AM, condição padrão com adição de sulfato de ferro, pH inicial 7,0 (natural)

Ainda que o uso de sulfato de ferro seja interessante do ponto de vista catalítico, seu uso se torna bastante limitado, uma vez que, o uso dessa fonte de íons ferrosos tornaria necessárias etapas adicionais de tratamento para eliminação desses íons, visando à recuperação do catalisador e posterior descarte ou reuso da solução resultante.

6.7 Concentração de peróxido de hidrogênio formado pelo plasma

A concentração de peróxido de hidrogênio em água deionizada tratada pelo plasma (Figura 34) para o sistema estudado a concentração máxima de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi de aproximadamente $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em 40 minutos. O decréscimo da concentração de peróxido de hidrogênio se deve por impurezas de todo tipo, visto que a estabilidade desde é afetada ainda que algumas dessas impurezas estejam presentes em concentrações muito baixas e no plasma em si a quantidade de outras espécies é enorme, além disso, o decréscimo está relacionada à diminuição do pH do meio causando a degradação da espécie H_2O_2 em H_2O e O_2 .

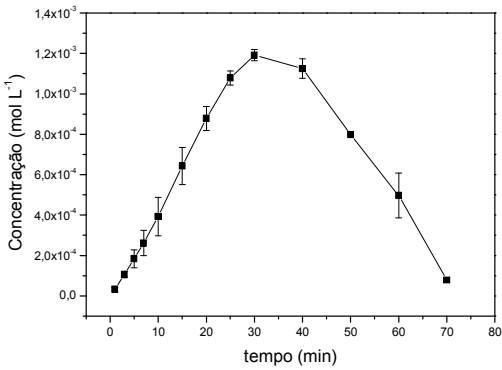
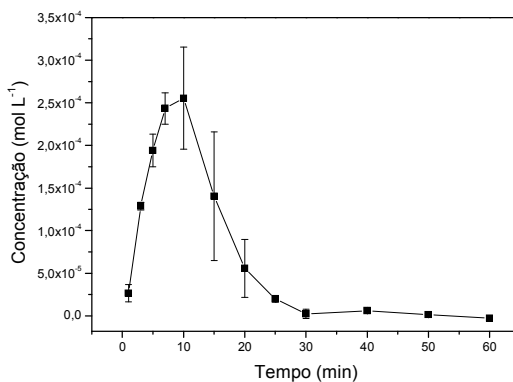
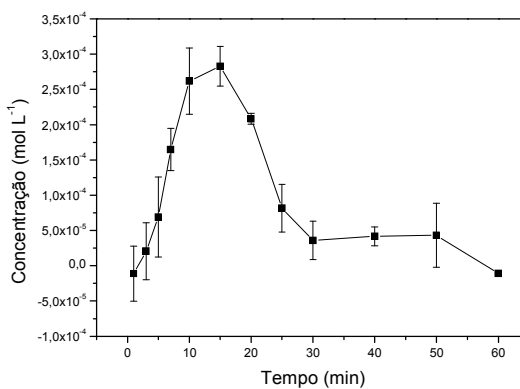


Figura 34: Evolução temporal da concentração de peróxido de hidrogênio em água deionizada tratada por plasma de O₂.

Os perfis de concentração de peróxido de hidrogênio em água tratada pelo plasma sob efeito de pirita (Figura 35 - a) e pirrotita (Figura 35 - b) foram obtidos com adição de 153 mg de sulfetos. Nos dois perfis é possível analisar que o máximo de peróxido formado foi deslocado, para 10 minutos quando se adicionou pirita e em 15 minutos quando se adicionou pirrotita. Também nota-se que a concentração máxima diminuiu, sendo aproximadamente $2,56 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sob efeito da pirita e $2,83 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sob efeito da pirrotita.



(a)



(b)

Figura 35: Concentração de peróxido de hidrogênio produzida através de água tratada por plasma sob efeito de Pirita (153mg) (a), Pirrotita (153mg) (b)

Em comparação ao teor de peróxido produzido sem adição de sulfetos, houve diminuição da concentração de peróxido, que pode ser explicada pela reação de oxidação dos íons ferrosos, pelo processo Fenton, no qual o peróxido produzido pelo plasma é consumido.

6.8 Estudos do efeito de pós-descarga na degradação do corante

Pelo efeito de pós-descarga supõe-se que após o tratamento via plasma, o meio reacional ainda permanece enérgico o que favorece a degradação do poluente. O tratamento via plasma se torna ainda mais interessante, pois após o tratamento via plasma o processo de degradação continua.

Avaliou-se que seria melhor investigar o efeito de pós-descarga no início do tratamento, visto que partindo de 10 mg L^{-1} de corante, o efeito do plasma e dos catalisadores é maior e ao final do tratamento a concentração do corante se torna muito baixa, dificultando a observação da variação de absorbância.

Amostras foram retiradas do reator em intervalos de tempo pré-definidos e deixadas em cubetas vedadas e livres da ação direta do plasma. Para todas estas amostras, a evolução temporal das absorbâncias foi acompanhada durante o período de 24 horas. A Figura 36 apresenta os perfis cinético (C_t/C_0 vs tempo) obtidos para a descoloração pós-descarga do azul de metileno, no qual foi acompanhado a absorbância das alíquotas retiradas nos tempos de 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 minutos.

A partir dos perfis é possível ver que houve uma queda na razão C_t/C_0 mais acentuada nas alíquotas de retiradas em 3, 5, 7 e 10 minutos. Essa observação pode ser explicada pelo fato do corante se encontrar em concentrações maiores nesses tempos menores que 10 minutos. Como partimos de uma solução 10 mg L^{-1} nestes experimentos, a partir de 10 minutos a razão C_t/C_0 da solução tratada já é muito baixa em virtude da ação direta do plasma e muito pouco resta para sofrer a ação indireta das espécies químicas oxidativas de longo tempo de meia vida oriundas do plasma, o que caracteriza o efeito pós-descarga.

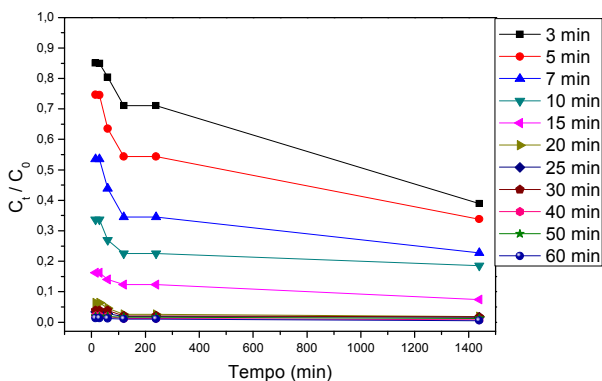
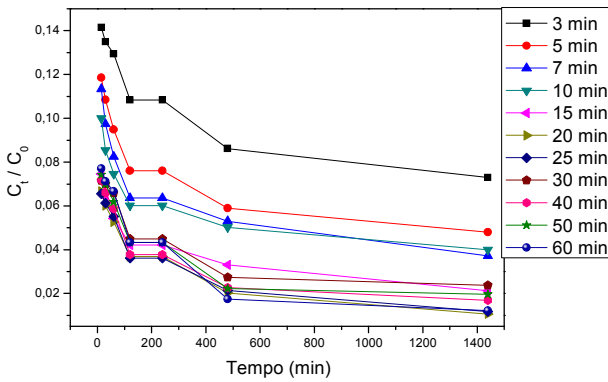
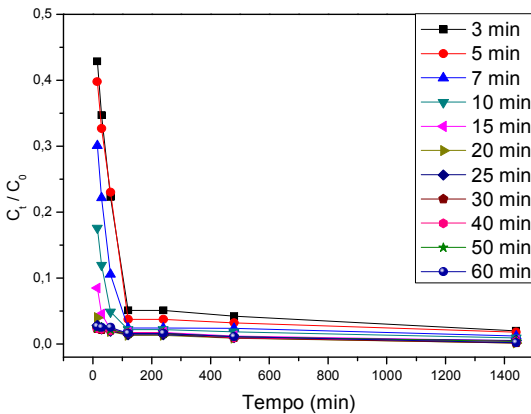


Figura 36: Perfil cinético de descoloração do AM em condições de pós-descarga (condição padrão com contração de AM alterado para 10mg L^{-1}).

Na segunda etapa destes experimentos, foi estudado o perfil cinético de descoloração do corante sob efeito de pirita (Figura 37 - a) e da pirrotita (Figura 37 - b) em condições de pós-descarga. É possível ver que houve uma queda na razão C_t/C_0 mais acentuada nas alíquotas de 3, 5 e 7 minutos. Com uso dos sulfetos como catalisadores, a razão C_t/C_0 cai a valores muito próximos de zero, particularmente nos experimentos onde a pirrotita foi utilizada.



(a)



(b)

Figura 37: Cinética de descoloração pós-descarga do AM (condição padrão com concentração de AM alterado para 10mg L^{-1}) na presença de 153 mg de pirita (a), e de 153 mg de pirrotita (b)

A grande implicação destes resultados reside na possibilidade de aplicação do plasma frio no tratamento de efluentes industriais. Esses resultados mostram que uma vez que o meio reacional seja ativado pelo contato com o plasma por alguns poucos minutos, muitas das espécies

químicas oxidativas formadas diretamente pela descarga podem sobreviver estavelmente por um tempo prolongado, como HO_2 , O_3 entre outras, estas podem, principalmente na presença da pirrotita, continuar atuando na descoloração da solução alvo mesmo muito tempo depois de cessada a descarga.

6.9 Caracterização das fases sólida e líquida antes e após a exposição ao plasma frio e aos catalisadores.

6.9-1 Espectrometria de Infravermelho

O espectro de infravermelho do azul de metileno (Figura 38) apresenta bandas bem definidas, em comparação aos espectros obtidos tratando a pirrotita (Figura 39) que mostra que não há efeito de adsorção do azul de metileno no sulfeto durante o tratamento via plasma. A adsorção do azul de metileno em pirrotita (e pirita) é desprezível.

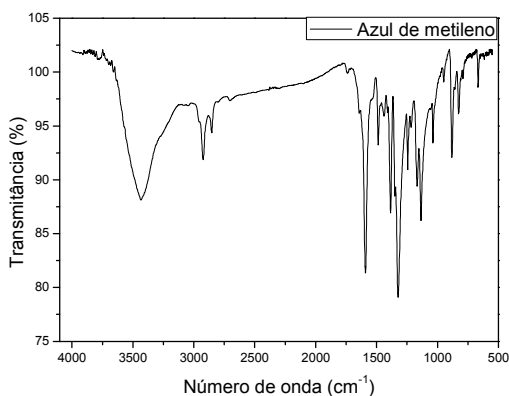


Figura 38: Espectros de infravermelho – AM

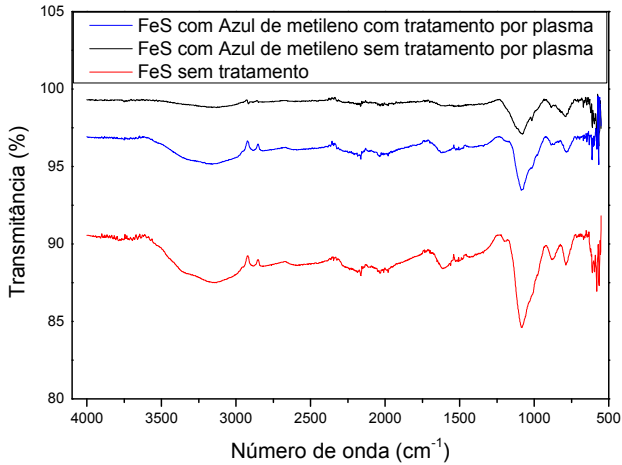


Figura 39: Espectros de infravermelho – Pirrotita

Com base no trabalho de Khataee, Gholami, e Vahid (2016), que fizeram análise de FT-IR de pirrotita, pode-se indicar pelo espectro obtido da pirrotita (Figura 39) que a região entre 781 cm^{-1} a 1087 cm^{-1} apresenta bandas representando as vibrações Fe-S. A partir dessas análises não é possível evidenciar adsorção do AM nesses espectros.

6.9-2 Espectrometria de massas com Ionização por Eletronspray

Os produtos da degradação do AM foram analisados através da técnica de ionização por eletronspray, operando em modo positivo. Com base nos os espectros de massas (9. APÊNDICE) foram analisados os produtos intermediários e finais detectados em solução. Também foi proposta uma rota de clivagem (

Figura 40) que culmina na degradação do azul de metileno.

Com base no trabalho de Benetolli (2011), a rota de clivagem do AM pode ocorrer via: (i) impacto de elétrons de alta energia (

Figura 40 - A), na qual são apresentados sinais referentes à diminuição da massa molecular do corante, ou (ii) hidroxilações sucessivas ao anel (

Figura 40 - B) na qual ocorre aumento da massa molecular até sua completa desestabilização e abertura, resultando em possíveis fragmentos de massa menor.

Os dados obtidos para água utilizada no preparo das soluções do corante (Figuras A1 e A2) apresentam contaminantes de intensidade elevada referentes aos sinais de m/z 163, m/z 284,33, m/z 307, m/z 353 e m/z 381. Esses sinais foram desconsiderados nas análises referentes aos espectros para as soluções tratadas.

Os espectros de massas mostram que inicialmente há um sinal bem intenso, de $m/z = 284,12$ (Figura A3), referente ao corante. Tanto para o tratamento via plasma quanto para aquele em que há presença do catalisador, pôde ser observada uma atenuação proporcional ao ruído do sinais m/z 284 já em 30 (Figura A8) e 15 (Figura A12) minutos de tratamento, respectivamente. Fica claro que o tratamento por plasma frio utilizando pirrotita é capaz de acelerar o processo de degradação do corante. Também é possível observar que os sinais referentes aos possíveis produtos de degradação do corante também foram atenuados ao nível da água de partida, indicando claramente que o corante foi reduzido a produtos de massa menor que m/z 150 e também produtos de mineralização, como será demonstrado na próxima seção deste trabalho.

A partir de 5 minutos, tanto no tratamento com plasma frio quanto no plasma frio com adição de pirrotita é possível observar (Figuras A4, A6, A8, A10, A12) a presença de um sinal intenso de massa m/z 329, aqui atribuído ao possível ataque do percarbonato ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$) formado em solução pelo plasma.

A presença do grupamento CO e OH pode ser corroborada pelo padrão MS/MS obtido para a fragmentação da espécie m/z 329 (Figura A16). A formação de carbonato quando exposto ao plasma frio já é

conhecida e a sua reação com peróxido de hidrogênio formado concomitantemente durante a exposição ao plasma pode levar a formação de espécies oxidantes muito reativas, que podem atacar a estrutura do corante.

As soluções expostas ao plasma frio por 5 e 15 minutos (tanto na presença quanto na ausência do mineral) foram deixadas por 24 h em temperatura ambiente e então analisadas. Os resultados mostram (Figuras A5, A7, A11 e A13) que o sinal m/z 329 foi completamente atenuado, indicando mais uma vez, que a presença de espécies oxidantes de longo tempo de vida geradas pelo plasma frio são capazes de atuar por várias horas após o plasma ser desligado.

De modo geral, são observados sinais referentes à diminuição da massa molecular do corante conforme o tempo de tratamento aumenta. Esse padrão de fragmentação para o azul de metileno indica a perda do grupo $-CH_3$, isso é observado pelos sinais de m/z 170, m/z 198 e m/z 269 e (Figuras A4, A5 e A6). Também podem ser observados sinais $m/z = 316$ e 332 , típicos de hidroxilações do anel. Os sinais de menor m/z indicam a degradação do corante em estruturas de baixo peso molecular, possivelmente ácidos orgânicos e estruturas correlatas, além de produtos inorgânicos (SO_4^{2-} , CO_2^{3-} , etc.), que podem ser produzidos a partir da abertura dos anéis do AM.

Pelos testes de degradação monitorados por espectroscopia UV-Vis, pode-se dizer que após 60 min de reação há remoção de cor da solução inicial. Denota-se, entretanto, que a descoloração é simplesmente um processo de remoção de cor, podendo haver a geração de espécies ainda mais tóxicas que o corante de partida. Por outro lado, no processo de mineralização há a conversão da molécula inicial em gás carbônico e água. De modo geral, é possível notar que espécies de massa molecular elevada ($> m/z$ 150) não são capazes de permanecer estáveis em meio fortemente oxidativo, tal qual àquele gerado pelo plasma. Nota-se nas Figuras A9 e A15 que após 60 minutos de exposição ao plasma frio, a solução remanescente apresenta sinais de m/z de menor magnitude da água de partida.

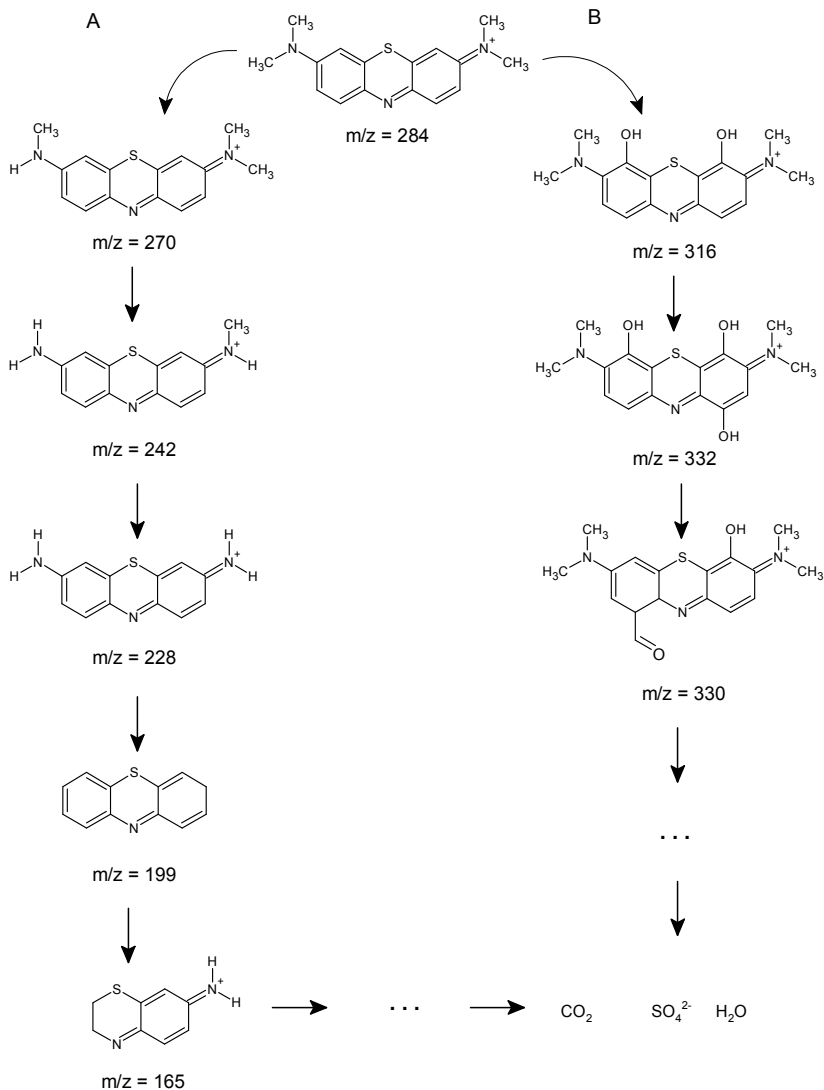


Figura 40: Possível rota de degradação do azul de metileno por plasma frio sob adição de pirrotita como catalisador

6.10. Carbono orgânico total (TOC)

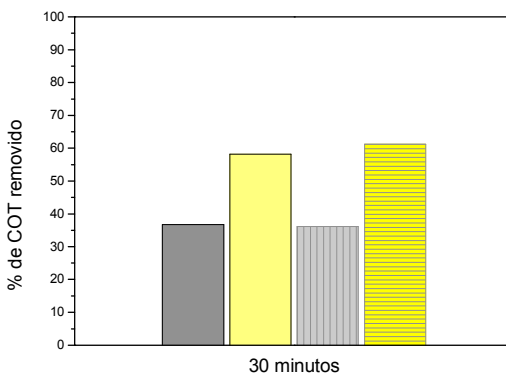
No tratamento via plasma, além da descoloração dos corantes está também envolvida a degradação dos fragmentos aromáticos, que demanda mais energia para uma completa mineralização do corante. Ao contrário do processo de descoloração, que pode ocorrer a uma velocidade muito rápida, a mineralização da solução de corante pode levar um tempo relativo mais longo (Zhang, et al. 2007).

A degradação do azul de metileno foi confirmada através da análise de carbono orgânico total (COT), onde o teor de COT foi obtido pela diferença entre o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI). Utilizou-se a análise de carbono orgânico total a fim de se avaliar o teor de mineralização na degradação do azul de metileno, pode-se ser calculada através da seguinte fórmula:

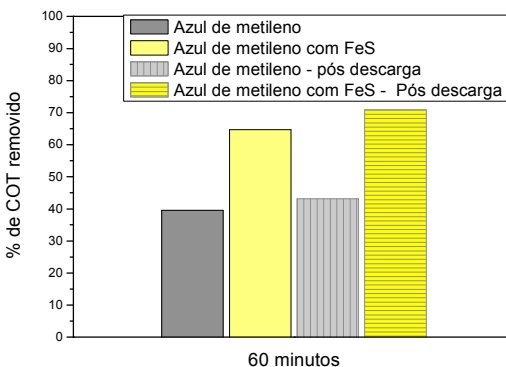
$$\% \text{ COT removido} = [1 - (\text{COT}_t / \text{COT}_0)] \times 100$$

Onde: COT_t é carbono orgânico no tempo qualquer e COT_0 é carbono orgânico total no tempo zero.

A Figura 41 – a e Figura 41 – b, apresentam os resultados de %COT removido para as soluções de azul de metileno tratadas por plasma durante 30 e 60 minutos nas seguintes condições: (i) solução azul de metileno, (ii) solução de azul de metileno na presença de pirrotita; (iii) solução de azul de metileno tratada por plasma e deixada sob ação pós-descarga por 24 h; e (iv) solução de azul de metileno tratada por plasma na presença de pirrotita e deixada sob ação pós-descarga por 24 h.



(a)



(b)

Figura 41: Percentual de mineralização do azul de metileno via tratamento por plasma sob adição de pirrotita como catalisador, em 30 min (a) , em 60 min (b)

Após 30 min de tratamento via plasma frio é possível ter uma redução do teor de carbono orgânico total de 37%, portanto, apesar das soluções ficarem incolores com esse tempo de tratamento via plasma, a oxidação total não é atingida. Com o uso de pirrotita como catalisador, há uma eficiência na remoção do corante de 58,13%, o interessante é que com a análise de COT pode-se observar a veracidade do efeito pós-descarga, no qual a amostra retirada em 30 minutos de tratamento foi

analisada 24 horas após o tratamento. Foi obtido um percentual de remoção de 61,25% naquela em que se adicionou pirrotita, enquanto para a amostra usando somente o plasma não mostrou variação.

O mesmo efeito é ainda mais pronunciado com 60 minutos de tratamento via plasma, foi possível uma redução do teor de carbono orgânico total de 40% para o AM tratado via plasma. Com o uso de pirrotita como catalisador, há uma eficiência na remoção do corante de 64,72%, também pode-se observar a veracidade do efeito pós-descarga, no qual a amostra retirada em 60 minutos de tratamento foi analisada 24 horas após o tratamento. Foi obtido um percentual de remoção de 70,90% naquela em que se adicionou pirrotita, enquanto para a amostra usando somente o plasma obteve-se 43%, não mostrou variação significativa em comparação com a amostra na qual não se avaliou este efeito.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliado o efeito catalítico de minerais de ferro no processo de degradação do corante azul de metileno por plasma frio. Para avaliar este efeito foram realizados testes de descoloração via uv-vis, DRX, ESI-MS, entre outros.

Nos testes em que foram avaliadas as diferentes frações de minerais o melhor resultado foi alcançado quando utilizaram-se frações de granulometria menores que 0,105 mm, comprovando o que era esperado, pois quanto menor as dimensões das partículas, maior é a área total exposta.

Com auxílio de um osciloscópio foi possível determinar alguns parâmetros elétricos do sistema, como a tensão média de 10,3 kV, corrente média de 6,17 mA, frequência de rede de 60 Hz. No perfil para o azul de metileno tratado com plasma sob efeito de 300 mg de pirrotita, a tensão média é de 1,74 kV e corrente média de 5,60 μ A. Para fins de cálculo a potência de trabalho era de aproximadamente 9,74 mW.

Para os perfis de pH e condutividade, o pH diminui enquanto a condutividade iônica do meio aumenta com o aumento tempo de exposição ao plasma, comportamento comum a todos sistemas estudados. Isto se deve ao efeito do plasma sobre a água ser capaz de produzir íons H^+ no meio sendo o contra íon possivelmente os íons sulfato.

Pela espectroscopia de infravermelho, não foi evidenciado a adsorção do azul de metileno na pirita e na pirrotita primeiro indicativo de que a degradação do corante ocorre via catálise homogênea, além disso via DRX não houve modificação na estrutura dos sulfetos, antes e pós tratamento via plasma. Outro indicativo de catálise homogênea é a dispersão dos íons ferrosos devido ao efeito do plasma. O ferro proveniente dos sulfetos foram lixiviados de tal maneira que foi possível mensurar a concentração de íons ferrosos e férricos e, dessa forma supõe-se que tanto o catalisador quanto o corante se encontravam em uma mesma fase, caracterizando catálise homogênea.

Tanto a pirita quanto a pirrotita apresentaram efeito catalítico. A pirrotita mostrou um melhor resultado nos perfis de descoloração obtidos via espectroscopia de UV-VIS. Um forte indicativo de que o processo ocorre via catálise homogênea, pode ser verificado na construção do perfil de descoloração do corante, agora comprovada degradação do AM no qual foi utilizado 153 mg de pirrotita em comparação com o perfil de degradação do AM no qual foi utilizado 8,44 mg de sulfato de ferro (Figura 33). Foi então verificada, uma

grande semelhança o que corrobora para acreditarmos que o processo catalítico seja via catálise homogênea. Essas são discussões preliminares a cerca do tipo de processo catalítico que ocorre na degradação do AM via plasma frio com FeS e FeS₂ como catalisadores.

Para as condições avaliadas neste trabalho pôde-se concluir que houve mineralização de 65% pelo efeito do plasma com adição de pirrotita, e 71% quando condições de pós descarga foram avaliadas, o que é bastante satisfatório.

Perspectivas Futuras

O uso da pirita como catalisador na degradação de resíduos industriais traz um fim mais nobre e comercial a este mineral. Partindo dessa problemática é valido dar sequência a estudos como os demonstrados no presente trabalho, sendo pela otimização do sistema de plasma frio, aperfeiçoamento do reator e da geometria dos eletrodos e da busca por novas fontes de ferro que poderiam ter efeito catalítico, bem como evoluir na pesquisa do efeito pós-descarga, e efetuar análise de toxicidade. A química de plasma ainda é bem complexa, um campo de estudo que ainda tem muito a ser desbravado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, Akil et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. **RSC Advances**, v. 5, n. 39, p. 30801-30818, 2015.

Benetoli, L. O. D. B. "Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso." Tese de Doutorado, (2011).

BENETOLI, Luís O. de B. et al. Effect of temperature on methylene blue decolorization in aqueous medium in electrical discharge plasma reactor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 9, p. 1669-1678, 2011.

COTTET, Leila et al. Produção de nanotubos de carbono hidrofílicos a partir de negro de carbono tratado por plasma frio em meio líquido. 2015.

DE BRITO BENETOLI, Luís Otávio et al. Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. **Journal of hazardous materials**, v. 237, p. 55-62, 2012.

DOUBLA, A. et al. Post-discharge plasma-chemical oxidation of Iron (II) complexes. **Journal of applied electrochemistry**, v. 33, n. 1, p. 73-77, 2003.

FRANCO, Maraisa Silva. **Estudo da Otimização do Processo H₂O₂/UV para o Descoramento de um Efluente de Indústria Têxtil**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FRIDMAN, Alexander. **Plasma chemistry**. Cambridge university press, 2008.

GARRELS, R. M.; THOMPSON, M. E. Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. **American Journal of Science**, v. 258, p. 57-67, 1960.

GRYMONPRÉ, David R. et al. Suspended activated carbon particles and ozone formation in aqueous-phase pulsed corona discharge reactors. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 42, n. 21, p. 5117-5134, 2003.

GRYMONPRÉ, David R. et al. The role of Fenton's reaction in aqueous phase pulsed streamer corona reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 82, n. 1, p. 189-207, 2001.

HUANG, C. P.; DONG, Chengdi; TANG, Zhonghung. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste management**, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

HUANG, Fangmin et al. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 250-256, 2010.

KHATAEE, Alireza; GHOLAMI, Peyman; VAHID, Behrouz. Heterogeneous sono-Fenton-like process using nanostructured pyrite prepared by Ar glow discharge plasma for treatment of a textile dye. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 29, p. 213-225, 2016.

KIM, Hyun-Ha; OGATA, Atsushi; FUTAMURA, Shigeru. Oxygen partial pressure-dependent behavior of various catalysts for the total oxidation of VOCs using cycled system of adsorption and oxygen plasma. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 4, p. 356-367, 2008.

KONG, Linghao; HU, Xingyun; HE, Mengchang. Mechanisms of Sb (III) oxidation by pyrite-induced hydroxyl radicals and hydrogen peroxide. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 6, p. 3499-3505, 2015.

LUKES, P. et al. Degradation of phenol by underwater pulsed corona discharge in combination with TiO₂ photocatalysis. **Research on chemical intermediates**, v. 31, n. 4, p. 285-294, 2005.

MALIK, Muhammad Arif et al. Synergistic effect of pulsed corona discharges and ozonation on decolorization of methylene blue in water. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 11, n. 3, p. 236, 2002.

MALIK, Muhammad Arif. Synergistic effect of plasmacatalyst and ozone in a pulsed corona discharge reactor on the decomposition of organic pollutants in water. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 12, n. 4, p. S26, 2003.

MENEZES, Fabrício Gava et al. Reações de 1, 2-dicloro-4, 5-dinitrobenzeno com aminas. Monossustituição de nitro e dissustituição de cloro e nitro. **QUÍMICA NOVA**, v. 30, n. 2, p. 356, 2007.

MORSE, James R. et al. Bulk iron pyrite as a catalyst for the selective hydrogenation of nitroarenes. **Chemical Communications**, v. 53, n. 35, p. 4807-4810, 2017.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous materials**, v. 98, n. 1, p. 33-50, 2003.

OLIVEIRA, Mirela C. et al. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, p. 188-190, 2001.

PÂRVULESCU, Vasile I.; MAGUREANU, Monica; LUKES, Petr (Ed.). **Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids**. John Wiley & Sons, 2012.

RAU, Martinho et al. Avaliação paleoambiental da Lagoa do Ribeirão, Paulo Lopes, utilizando indicadores geoquímicos. 2013.

SHIMIZU, Tetsuji et al. The dynamics of ozone generation and mode transition in air surface micro-discharge plasma at atmospheric pressure. **New Journal of Physics**, v. 14, n. 10, p. 103028, 2012.

SUN, Heyun et al. Study of the kinetics of pyrite oxidation under controlled redox potential. **Hydrometallurgy**, v. 155, p. 13-19, 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. Caderno temático volume 03-Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química**, 2004.

TICHONOVAS, Martynas et al. Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 9-19, 2013.

UPADHYAY, Santosh K. **Chemical kinetics and reaction dynamics**. Springer Science & Business Media, 2007.

VAN LEEUWEN, Piet WNM. **Homogeneous catalysis: understanding the art**. Springer Science & Business Media, 2006.

YOKOYAMA, Shinichi et al. Catalytic activity of various iron sulphides in coal liquefaction. **Fuel**, v. 65, n. 2, p. 164-170, 1986.

ZHANG, Jinlong et al. Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 6, p. 715-726, 2010.

ZHANG, Ruobing et al. Kinetics of decolorization of azo dye by bipolar pulsed barrier discharge in a three-phase discharge plasma reactor. **Journal of Hazardous materials**, v. 142, n. 1, p. 105-110, 2007.

ZHAO, Yi Yi et al. Hydroxyl Radicals and Hydrogen Peroxide Formation at Nonthermal Plasma–Water Interface. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 44, n. 10, p. 2084-2091, 2016.

9. APÊNDICE

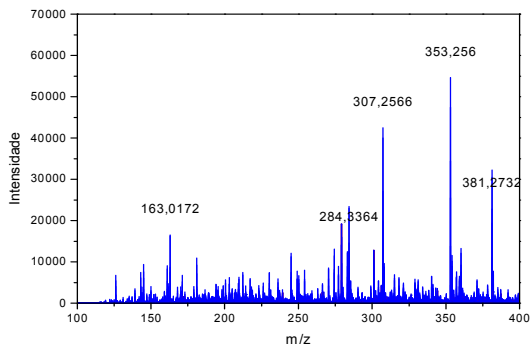


Figura A1: Espectro de massas de água utilizada para preparar as soluções

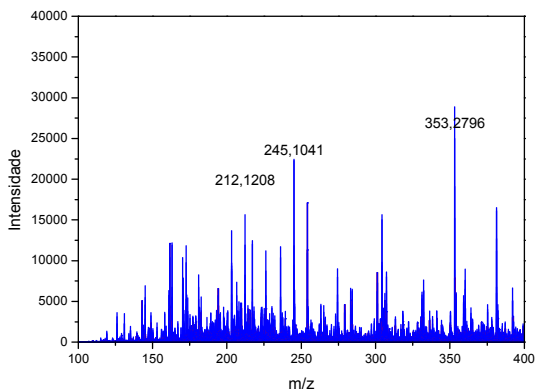


Figura A2: Espectro de massas para a água sob adição de FeS

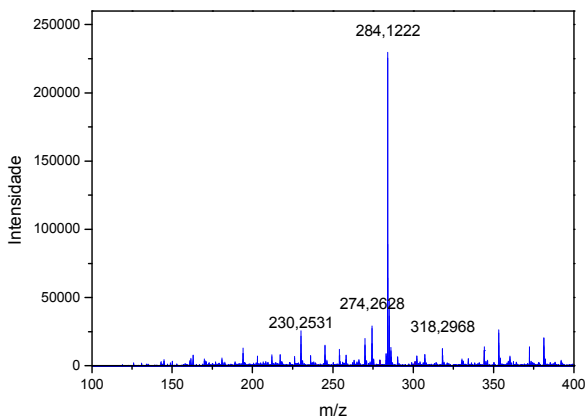


Figura A3: Espectro de massas da solução de azul de metileno

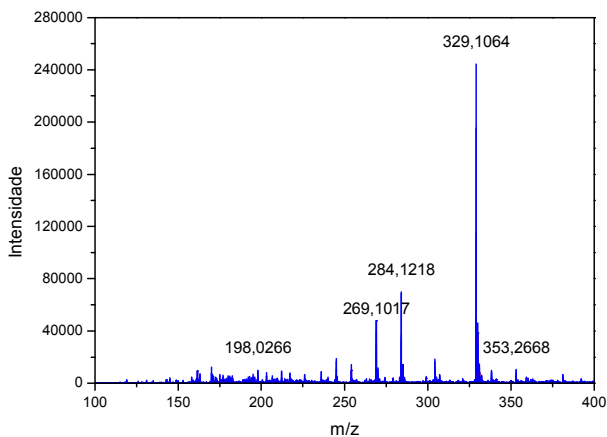


Figura A4: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 5 minutos por plasma

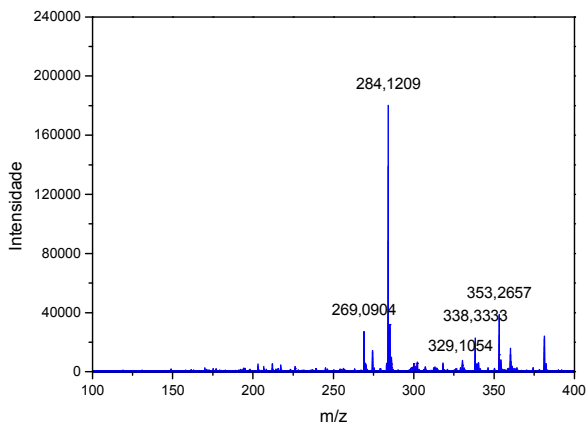


Figura A5: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 5 minutos por plasma analisada após 24 horas

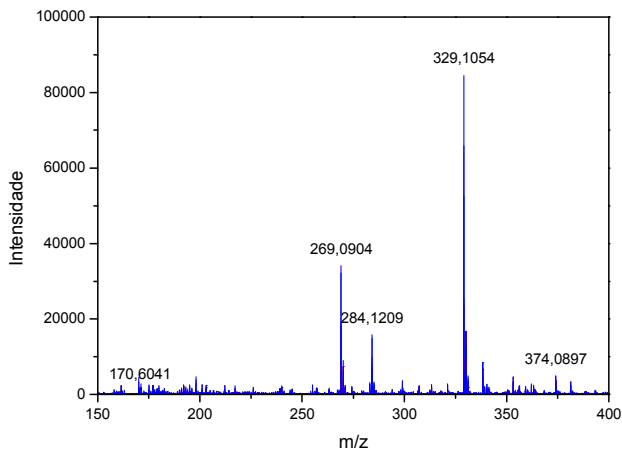


Figura A6: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 15 minutos por plasma

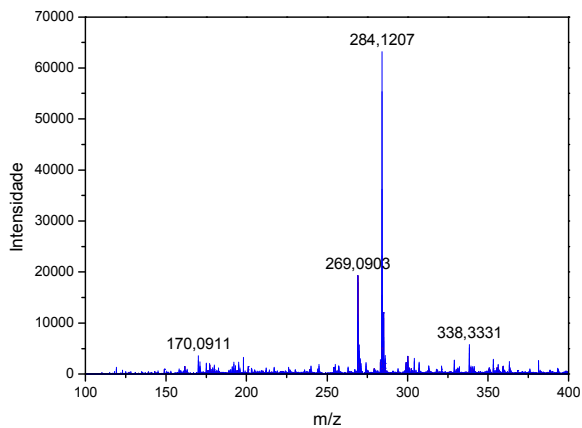


Figura A7: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 15 minutos por plasma analisada após 24 horas

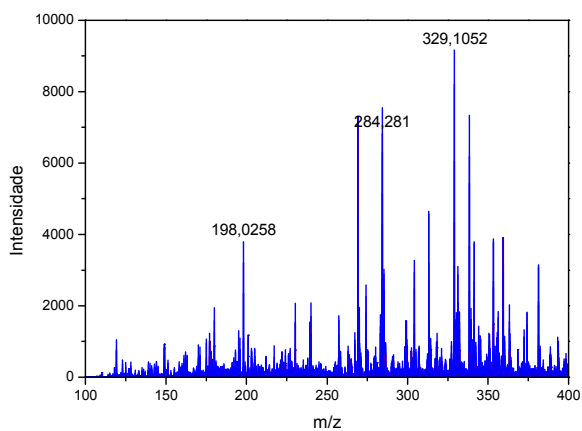


Figura A8: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 30 minutos por plasma

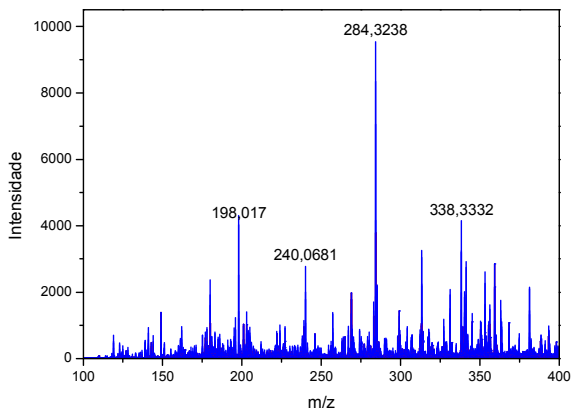


Figura A9: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 60 minutos por plasma

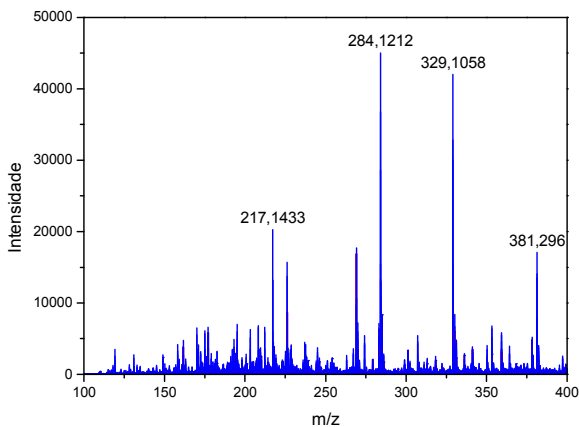


Figura A10: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 5 minutos por plasma com adição de FeS

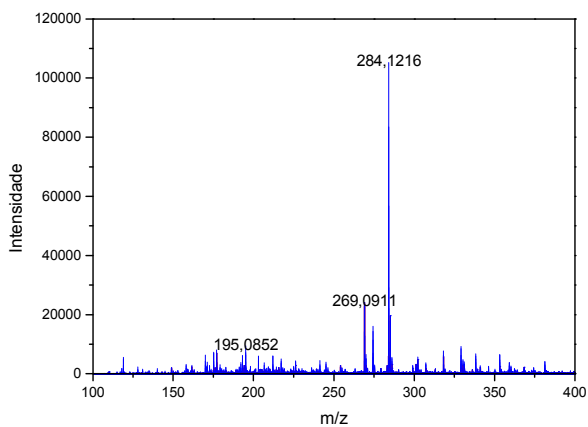


Figura A11: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 5 minutos por plasma com adição de FeS analisada 24 hs pós tratamento

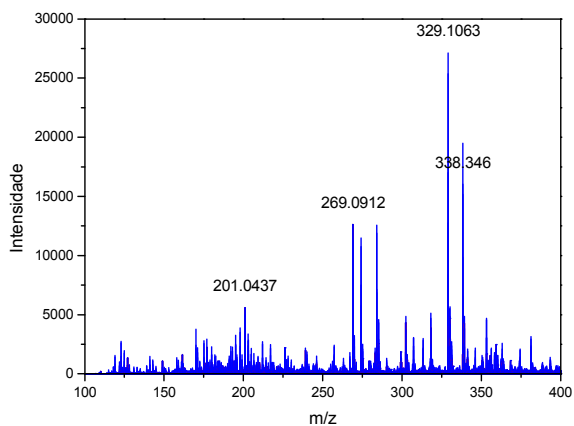


Figura A12: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 15 minutos por plasma com adição de FeS

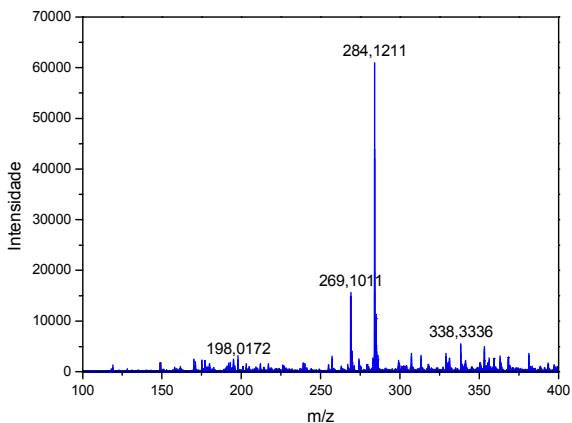


Figura A13: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 15 minutos por plasma com adição de FeS analisada 24 hs pós tratamento

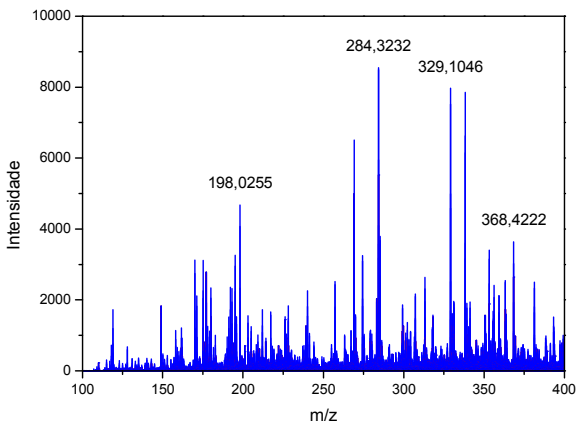


Figura A14: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 30 minutos por plasma com adição de FeS

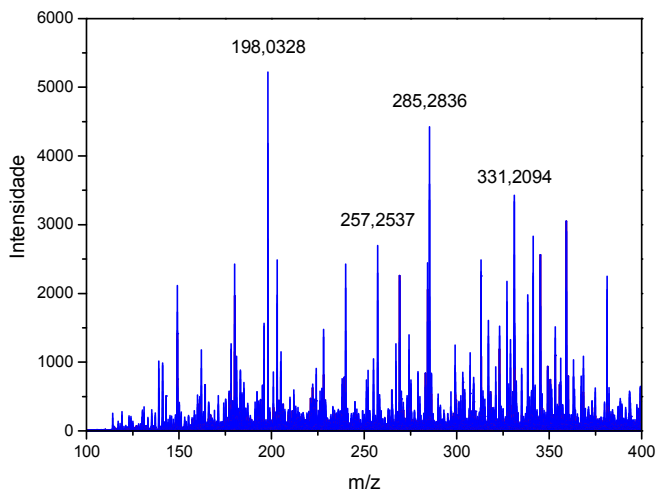


Figura A15: Espectro de massas da solução de azul de metileno tratada durante 60 minutos por plasma com adição de FeS

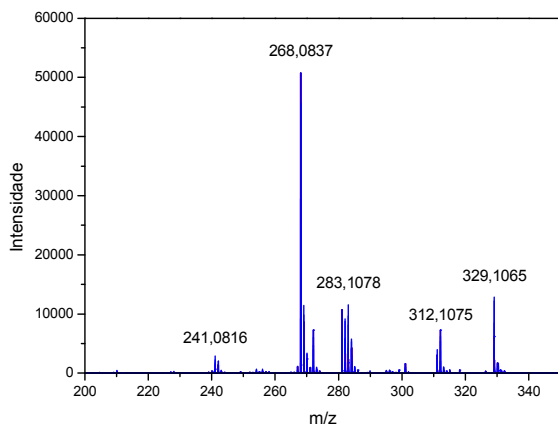


Figura A16: Espectro de massas MSMS para espécie de m/z 329