



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

André Felipe Fuck da Silva

**ANÁLISE DA PERFORMANCE OXIDATIVA DE UM REATOR DE PLASMA FRIO
E SUA RELAÇÃO COM OS PARÂMETROS QUÍMICOS**

FLORIANÓPOLIS

2019

André Felipe Fuck da Silva

**ANÁLISE DA PERFORMANCE OXIDATIVA DE UM REATOR DE PLASMA FRIO
E SUA RELAÇÃO COM OS PARÂMETROS QUÍMICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a
obtenção do título de mestre em química.
Orientador: Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli.

FLORIANÓPOLIS

2019

Ficha de identificação da obra

da Silva, André Felipe Fuck

Análise da performance oxidativa de um reator de plasma frio e sua relação com os parâmetros químicos / André Felipe Fuck da Silva ; orientador, Luís Otávio de Brito Benetoli, 2019.

75 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. Plasma frio. 3. Descoloração. 4. Processos oxidativos avançados. I. de Brito Benetoli, Luís Otávio. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Química. III. Título.

André Felipe Fuck da Silva

**ANÁLISE DA PERFORMANCE OXIDATIVA DE UM REATOR DE PLASMA FRIO
E SUA RELAÇÃO COM OS PARÂMETROS QUÍMICOS**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^ª. Dr^ª. Tatiane de Andrade Maranhão

Universidade Federal de Santa Catarina campus Trindade

Prof. Dr. Alfredo Alberto Muxel

Universidade Federal de Santa Catarina campus Blumenau

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em química.

Prof^ª. Dr^ª. Marcus César Mandolesi Sá

Coordenador do Programa

Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli

Orientador

Florianópolis, 24 de Julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à UFSC e os seus professores, que me deram uma excelente formação e me permitiram desenvolver os conhecimentos para este trabalho.

Agradeço ao professor Bernardo por ter me ensinado um conhecimento crucial para tratar o grande volume de dados do trabalho.

Agradeço ao professor Ivan por ter me emprestado seu multímetro, que foi muito usado neste trabalho.

Agradeço também aos meus pais por ter me educado da melhor maneira possível, me encorajando a seguir o meu sonho de ser cientista, e sempre ter me dado amor.

Agradeço aos meus colegas de laboratório por sempre estar ao meu lado, pelo ambiente motivador e por todas as vezes que me ajudaram.

Agradeço ao pessoal do Polimat e do Labinc pelo auxílio com análises.

Agradeço a todos os meus amigos, principalmente o Natan, o Marcos Scheide, e a Maria Luíza, pelo apoio e motivação, não seria ninguém sem eles.

Agradeço à CAPES por sempre ter pago minha bolsa em dia, o que me permitiu viver uma vida relativamente confortável.

E finalmente, agradeço ao meu orientador, Luís Otávio, por ter feito um excelente trabalho, me colocando no caminho certo para um futuro acadêmico brilhante.

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano”
(Isaac Newton)

“Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas. Muito
conhecimento, com que se sintam humildes”
(Leonardo da Vinci)

RESUMO

Neste trabalho, foi investigado o efeito dos parâmetros operacionais *gap* (distância entre a ponta do eletrodo e a superfície líquida) e temperatura da fase líquida sobre a eficiência oxidativa de um reator de plasma frio alimentado com ar atmosférico, com o intuito de degradar um alvo orgânico. Foram feitas medidas cinéticas de espécies produzidas pelo plasma em fase gasosa e em solução, da descoloração do alaranjado de metila, e foram determinadas as tendências dos parâmetros operacionais sobre os parâmetros cinéticos, relacionando a produção de espécies com a descoloração, e também foi realizada uma caracterização elétrica para medir o consumo energético. Os resultados indicam que a maior influência sobre o valor de potencial de oxirredução (ORP), que mede o quão oxidante é a água ativada por plasma (PAW), é do íon H^+ . Um aumento do *gap* na faixa testada aumenta a produção de espécies reativas em fase gasosa, como $\cdot OH$, $\cdot O$, $\cdot H$, $\cdot NO$, $\cdot NO_2$ e HONO, aumenta a taxa de produção de H^+ , NO_2^- e NO_3^- em solução, o que acarreta em maior taxa de crescimento e valor do platô de ORP, e também aumentou a taxa de descoloração de alaranjado de metila. Esses resultados se encaixam numa tendência de que o aumento do *gap* faz com que ocorra um aumento da produção de espécies reativas, o que faz com que a degradação do alvo orgânico seja mais rápida. As medidas de FTIR indicam que temperatura da fase líquida não altera apreciavelmente a concentração de espécies reativas em fase gasosa, indicando que o plasma produz espécies reativas de maneira constante e relativamente independente da temperatura do meio, e estas espécies gasosas, ao serem solvatadas, afetam as propriedades da solução. Uma diminuição da temperatura acarreta em maior taxa de crescimento e valor do platô de ORP e também a taxa de produção de H^+ , NO_2^- e NO_3^- em solução. Uma temperatura maior favorece a degradação de um alvo orgânico, enquanto que uma menor temperatura favorece o acúmulo de nitrito e nitrato em solução. Finalmente, a caracterização elétrica indica que a potência do reator varia entre 1 W e 2 W, com valores menores para *gaps* maiores, o que indica que o aumento do *gap* faz com que aumente a eficiência energética de produção de espécies reativas.

Palavras-chave: Plasma frio. Descoloração. Processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

In this work, the effect of the operating parameters gap (distance between the electrode tip and the liquid surface) and temperature of the liquid phase on the oxidative efficiency of an cold plasma reactor fed with atmospheric air was investigated in order to degrade an organic molecule target. Kinetic measurements of species produced by the plasma in the gas phase, in solution, and of methyl orange discoloration were made, and the trends of the operating parameters on the kinetic parameters were determined, relating species production to discoloration, and also a electrical characterization was performed to measure energy consumption. The results indicate that the greatest influence on the oxidative potential (ORP) value, which measures how oxidizing plasma-activated water (PAW) is, is from H^+ ion. Increasing the gap in the tested range increases the production of reactive gas phase species such as $\cdot OH$, $\cdot O$, $\cdot H$, $\cdot NO$, $\cdot NO_2$ and HONO, increasing the production rate of H^+ , NO_2^- and NO_3^- in solution, which leads to higher growth rate and value of the ORP plateau, and also increased the methyl orange discoloration rate. These results fit a tendency that an increase of the gap causes an increase in the production of reactive species, which causes the degradation of the organic target to be faster. FTIR measurements indicate that liquid phase temperature does not appreciably change the concentration of gaseous reactive species, indicating that plasma produces reactive species in a constant manner and relatively independent from the medium's temperature, and these gaseous species, when solvated, affect the properties of the solution. A decrease in temperature results in higher growth rate and ORP plateau value and also the production rate of H^+ , NO_2^- and NO_3^- in solution. A higher temperature favors the degradation of an organic target, while a lower temperature favors the accumulation of nitrite and nitrate in solution. Finally, the electrical characterization indicates that the reactor power varies between 1 W and 2 W, with smaller values for larger gaps, which indicates that increasing the gap increases the energy efficiency of reactive species production.

Keywords: Non thermal plasma. Discoloration. Advanced oxidative methods.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de classificação dos POA.....	16
Figura 2: Ilustração do efeito Townsend.....	18
Figura 3: Esquema das interações entre as espécies do plasma frio de ar.....	27
Figura 4: Esquema do reator de plasma frio.....	31
Figura 5: Esquema do reator de plasma configurado para medidas de OES.....	33
Figura 6: Esquema do reator configurado para medidas elétricas.....	34
Figura 7: Esquema do reator de plasma frio configurado para análise de FTIR em fase gasosa.	36
Figura 8: Forma de onda de tensão do plasma em tensões próximas à de ruptura.....	39
Figura 9: Aproximação da região de inversão de negativo para positivo, mostrando vários picos de tensão e corrente. Espectro elétrico feito com 5mm de gap, 200V, e 0,5L/min de fluxo de gás N ₂	40
Figura 10: A: Valores de tensão RMS para vários <i>gaps</i> . B: Valores de tensão RMS para vários <i>gaps</i> . C: Valores de potência RMS para vários <i>gaps</i>	41
Figura 11: Espectro UV-Vis do plasma na ponta do eletrodo, gap 15 mm.....	42
Figura 12: Espectro UV-Vis do plasma na superfície da solução, gap 15 mm.....	43
Figura 13: Curvas de emissão de radical OH para diversos gaps em duas regiões ao longo da coluna de plasma.....	43
Figura 14: A: Efeito do gap sobre a emissão de O em diversas posições da lente. B: Efeito do gap sobre a emissão de H em diversas posições da lente. C: Efeito do gap sobre a emissão de N ₂ * em diversas posições da lente. D: Efeito do gap sobre a emissão de N ₂ ⁺ na ponta.....	46
Figura 15: Efeito do gap sobre a emissão de NO em diversas posições da lente.....	47
Figura 16: Espectro FTIR do gás do plasma.....	48
Figura 17: A: Coleta aos 3 min. B: Coleta aos 40 min.....	49
Figura 18: A: Coleta aos 3 min. B: Coleta aos 40 min.....	50
Figura 19: Curva de ORP, gap 10 mm.....	51
Figura 20: Efeito do gap nas constantes cinéticas de ORP.....	52
Figura 21: Curva de calibração de ORP vs pH.....	53
Figura 22: Exemplo de curvas de ORP, gap 15mm e 40°C.....	53
Figura 23: Exemplo de corrida cinética de [H ⁺] com modelo de duas retas.....	54
Figura 24: Corridas cinéticas de ORP para diversos gaps a 25°C, com ampliação da região do platô.....	55

Figura 25: Comparação entre a produção de H_2O_2 e o aumento do ORP sem H^+ , gap 5mm..	55
Figura 26: Ampliação da região do platô da curva de ORP sem H^+	56
Figura 27: A: Corridas cinéticas de $[H^+]$ para diversos <i>gaps</i> . B: Evolução temporal de $[H^+]$ <i>gap</i> 5 mm.....	58
Figura 28: Influência do <i>gap</i> sobre as constantes de ordem zero de H^+	58
Figura 29: Evolução temporal do ORP em diversas temperaturas e ampliação da região do platô.....	59
Figura 30: Ampliação da região do platô.....	60
Figura 31: A: Corridas cinéticas de $[H^+]$ para diversas temperaturas. B: Evolução temporal de $[H^+]$ 10 °C.....	61
Figura 32: A: Constantes de ordem zero de H^+ vs temperatura. B: Gráfico de Arrhenius.....	62
Figura 33: Corridas cinéticas de (A) ORP e (B) pH em várias faixas de tamponamento.....	63
Figura 34: A: Corridas cinéticas de $[NO_3^-]$ para diversos <i>gaps</i> . B: Influência do <i>gap</i> nas constantes cinéticas.....	64
Figura 35: Corridas cinéticas de $[NO_2^-]$ em vários <i>gaps</i>	65
Figura 36: A: Corridas cinéticas de $[NO_3^-]$ em várias temperaturas. B Gráfico de Arrhenius de k de NO_3^-	66
Figura 37: Corridas cinéticas de $[NO_2^-]$ para diversas temperaturas.....	67
Figura 38: Gráfico de Arrhenius de nitrito gap 15 mm.....	68
Figura 39: Estruturas do alaranjado de metila.....	69
Figura 40: Superfície de resposta para degradação de alaranjado de metila para <i>gap</i> e temperatura.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de algumas das espécies encontradas no plasma.....	20
Tabela 2: Variáveis padrão do reator de plasma.....	30
Tabela 3: Relação dos experimentos para a matriz Doëhlert. Os valores descritos se referem a número de replicatas em cada condição experimental.....	37
Tabela 4: Absorvâncias de NO ₂ , NO e HONO em diversos gaps e tempos.....	49
Tabela 5: Absorvâncias de NO ₂ , NO e HONO em diversas temperaturas e tempos.....	50
Tabela 6: Parâmetros da equação de velocidade de primeira ordem.....	52
Tabela 7: Efeito do gap sobre as constantes cinéticas de H ⁺	57
Tabela 8: Efeito da temperatura nas constantes cinéticas de H ⁺	61
Tabela 9: Influência do <i>gap</i> sobre as constantes de ordem zero de produção de NO ₃ ⁻	64
Tabela 10: Influência do gap sobre as constantes cinéticas de primeira ordem de NO ₂ ⁻	65
Tabela 11: Constantes cinéticas de nitrato vs temperatura.....	66
Tabela 12: Constantes cinéticas do nitrito vs temperatura.....	67
Tabela 13: Resumo das tendências nos dados experimentais.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ONU – Organização das Nações Unidas

DE – Desregulador endócrino

POA – Processos oxidativos avançados

ETL – Equilíbrio termodinâmico local

ORP – Potencial de oxirredução

PAW – Água ativada por plasma

CNTP – Condições normais de temperatura e pressão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Processos oxidativos avançados.....	16
2.2 Plasma.....	17
2.2.1 Plasma Frio.....	19
2.3 Química do plasma frio de ar atmosférico.....	20
2.3.1 Radical hidroxila e oxigênio atômico.....	21
2.3.2 Peróxido de hidrogênio.....	22
2.3.3 Radical peroxila.....	23
2.3.4 Espécies em plasma frio contendo nitrogênio.....	23
2.3.5 Atividade redox e íon hidrônio.....	24
2.4 Dinâmica de espécies do plasma frio de ar.....	26
2.5 Degradação de compostos orgânicos por plasma frio.....	27
3 OBJETIVOS.....	28
3.1 Objetivo Geral.....	28
3.2 Objetivos Específicos.....	28
4 METODOLOGIA.....	29
4.1 Materiais e reagentes.....	29
4.1.1 Equipamentos.....	29
4.1.2 O reator de plasma.....	30
4.2 Medidas de ORP e pH.....	31
4.3 Quantificação de nitrito e nitrato.....	32
4.4 Espectroscopia de emissão óptica (OES).....	33
4.5 Medidas elétricas.....	34
4.6 Análises de FTIR da fase gasosa.....	35
4.7 Otimização multivariada de descoloração do alarajado de metila.....	36

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1 Caracterização elétrica.....	38
5.1.1 Análise das formas de onda e a influência da tensão de entrada sobre o plasma...38	
5.1.2 Influência do <i>gap</i> sobre os principais parâmetros elétricos.....	41
5.2 Espectroscopia de emissão óptica.....	42
5.2.1 Efeito do <i>gap</i> sobre a intensidade de emissão de OH.....	43
5.2.2 Efeito do <i>gap</i> sobre a intensidade de O, H, N₂⁺ e N₂*.....	45
5.2.3 Efeito do <i>gap</i> sobre a intensidade de NO.....	46
5.3 Medidas de FTIR.....	47
5.3.1 Influência do <i>gap</i> sobre a absorvância de NO₂, NO e HONO.....	48
5.3.2 Influência da temperatura sobre a absorvância de NO₂, NO e HONO.....	49
5.4 Influência de <i>gap</i> sobre os parâmetros da solução.....	50
5.4.1 Efeito do <i>gap</i> sobre o ORP.....	50
5.4.2 Dependência do valor de ORP com o pH.....	52
5.4.3 Efeito do <i>gap</i> sobre o ORP.....	54
5.4.4 Efeito do <i>gap</i> sobre o ORP sem influência de H⁺.....	56
5.4.5 Efeito do <i>gap</i> na produção de H⁺.....	57
5.5 Dependência com a temperatura.....	59
5.5.1 Efeito da temperatura no ORP.....	59
5.5.2 Efeito da temperatura no ORP sem H⁺.....	60
5.5.3 Efeito da temperatura sobre a produção de íon H⁺.....	60
5.5.4 Relação do ORP com o pH em meio tamponado.....	62
5.6 Medidas de nitrito e nitrato.....	63
5.6.1 Influência do <i>gap</i>.....	63
5.6.2 Efeito da temperatura na produção de nitrato e nitrito.....	65
5.7 Medidas de degradação de alaranjado de metila.....	68
5.8 Relações com <i>gap</i> e temperatura.....	70

6 CONCLUSÃO.....	73
7 REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

Um dos desafios da sociedade contemporânea é o saneamento básico. Segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU), 2,5 bilhões de pessoas vivem sem acesso a banheiros e sistemas de esgoto adequados no mundo todo¹.

A água doce, além de ser essencial para a vida humana, também é usada largamente para irrigação e processos industriais, e sua demanda só tende a aumentar, assim como a produção de efluentes. Estima-se que, em função dos hábitos de consumo, a demanda de água pela humanidade dobra a cada 20 anos².

Estes efluentes, se não tratados adequadamente, tendem a gerar problemas ambientais difíceis e custosos de serem solucionados, e também comprometem a captação de água para consumo. Logo, o tratamento adequado dos efluentes produzidos tanto por unidades domésticas como indústrias é fundamental para garantir o acesso à água potável de qualidade para toda a humanidade no futuro^{2,3}.

Nos dias atuais, o tratamento de efluentes está cada vez mais complexo, devido aos poluentes emergentes, substâncias orgânicas que podem agir como desreguladores endócrinos (DE), como exemplos medicamentos, hormônios, pesticidas, entre outros contaminantes orgânicos presentes em efluentes municipais e industriais. Certos DE podem ser prejudiciais em concentrações na faixa de ppb (ng/L)^{2,3}. As estações de tratamento de esgoto tradicionais não conseguem remover completamente os DE, pois usam predominantemente processos biológicos, que falham em degradar estas substâncias devido a efeitos biocidas ou estruturas químicas complexas não passíveis de biodegradação^{2,3}. Logo, foram desenvolvidos novos métodos químicos para oxidar substâncias químicas nos efluentes, os processos oxidativos avançados (POA)^{3,4}.

Dentre os POA, o plasma frio se destaca pela possibilidade de promover a oxidação completa de compostos orgânicos poluentes usando apenas eletricidade e bombeamento de ar atmosférico. Uma outra vantagem é que o plasma frio pode eliminar bactérias patogênicas pela produção de espécies citotóxicas^{5,6}.

Logo, o plasma frio se apresenta como uma proposta para degradar poluentes emergentes de maneira econômica e eficaz, o que garante uma investigação sobre sua eficácia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processos oxidativos avançados

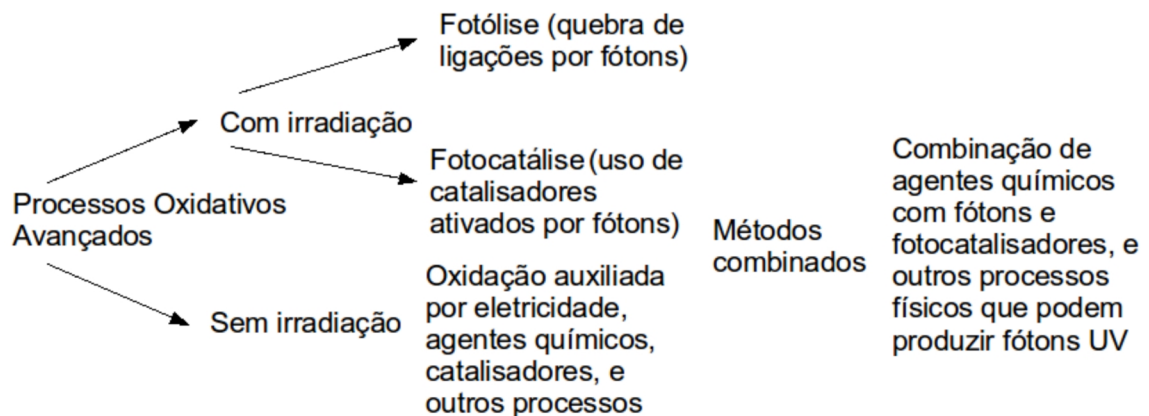
Os processos oxidativos avançados (POA) são técnicas de tratamento de água, usadas na degradação de matéria orgânica em fase aquosa por meio de produção de espécies quimicamente ativas *in situ*, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)^{3,4}.

O radical $\cdot\text{OH}$ é um oxidante potente, com potencial padrão de redução $E_0 = +2,80\text{V}^{4,6,7}$. Este radical reage de maneira rápida e indiscriminada com compostos orgânicos no geral, entre eles poluentes, promovendo sua decomposição. O mesmo pode ser produzido de diversas maneiras, como a introdução de energia química, elétrica ou radiativa⁷.

Os POA podem ser divididos em dois grupos: métodos com e sem irradiação^{4,7}. Os métodos com irradiação são subdivididos em fotólise (quebra de ligações por fótons UV) e fotocatalise (uso de catalisadores ativados por fótons, ou fotocatalisadores)⁷. Alguns exemplos de métodos sem irradiação incluem a ozonização, o processo Fenton e eletrólise⁷.

Estes métodos podem ser acoplados entre si, formando os processos combinados. São usados fótons UV e/ou fotocatalisadores para converter agentes oxidantes mais fracos (H_2O_2 , O_3) em radical $\cdot\text{OH}$ e outras espécies mais oxidantes⁷. Entre os processos combinados, estão os fotoquímicos (UV/ O_3 , UV/ H_2O_2), fotocatalíticos (UV/ TiO_2 , fotofenton) e também o plasma frio⁷.

Figura 1: Esquema de classificação dos POA.



Fonte: Adaptado de (CREMA, 2015)

Como mencionado, dentre os POA, está o plasma frio, que apresenta diversas vantagens, como a capacidade de produzir radical $\cdot\text{OH}$ a partir da água, sem a adição de quaisquer reagentes químicos adicionais, usando apenas gases (inclusive ar atmosférico) e energia elétrica^{5,6}.

2.2 Plasma

O plasma é considerado o quarto estado da matéria. Se for adicionada energia à matéria, um sólido muda para líquido, depois gás, e após receber energia suficiente para que sejam ejetados elétrons das moléculas do gás, é formado o plasma, justificando o título de quarto estado da matéria⁸. Existem diversos modos de gerar um plasma frio, sendo a maneira mais comum por meio de descargas elétricas⁸.

O plasma é caracterizado como um gás com um grau de ionização, que contém elétrons livres, íons, moléculas neutras, espécies excitadas e fótons⁸. Para que um gás ionizado seja considerado plasma, o número de cargas positivas e negativas deve ser o mesmo (quasineutralidade)⁸. O plasma é separado de suas vizinhanças através de uma fronteira que é chamada de *plasma sheath*, que seria a “superfície” do corpo de plasma, podendo ter características diferenciadas do seio. O plasma é considerado a região que não é afetada por suas fronteiras, ou seja, a região do seio ou do interior.

Quando um plasma é formado, o campo elétrico primeiramente acelera os elétrons primários, que são elétrons presentes no meio advindos de diversos fenômenos, como raios cósmicos, radioatividade, efeito fotoelétrico, etc. Estes elétrons primários atingem moléculas presentes no meio, fazendo com que as mesmas ejetem elétrons secundários e se tornem cátions. Os elétrons secundários também são acelerados, promovendo uma cascata de ionização, denominada efeito Townsend⁸. Os cátions também são acelerados em direção ao catodo, impactando o mesmo e ejetando mais elétrons secundários.

até que seja atingido o equilíbrio térmico. Também deve haver um equilíbrio químico entre as espécies do plasma, e há restrições nos gradientes⁸. Quando são satisfeitas essas condições, o plasma segue as principais leis da termodinâmica e sua temperatura é única.

Quando o plasma está em ETL, ele é considerado um plasma térmico. Os plasmas térmicos são de mais alta energia, devido à ineficiência de transferência de energia cinética pelos elétrons, que são muito menos massivos que os íons e moléculas neutras. Como cada colisão transfere uma pequena quantidade de energia, devem haver muitas colisões entre elétrons e partículas pesadas para que exista o equilíbrio. Apenas em valores altos de E/p são observados plasmas térmicos (altos campos elétricos ou baixas pressões)⁸.

2.2.1 Plasma Frio

O plasma frio é um tipo de plasma que não está em ETL, e devido a isso, possui várias características interessantes. Para que não se estabeleça o ETL, a energia deve ser baixa o suficiente para que os elétrons transfiram pouca energia para cada partícula do gás, ou uma quantidade grande de energia ser aplicada em um tempo tão curto que não permita o estabelecimento de equilíbrio térmico⁸.

Devido à ausência de ETL, cada componente do plasma possui a sua própria temperatura. Geralmente, $T_E \gg T_v > T_0 \approx T_R \approx T_I$. É a ausência de equilíbrio termodinâmico que permite que o plasma frio possua características notáveis, como a presença de espécies reativas em um gás na temperatura ambiente, por exemplo⁸.

O plasma frio geralmente é produzido usando descargas elétricas. Dependendo dos ajustes de corrente e tensão, o plasma frio pode existir em regimes específicos. Entre estes regimes está o corona, associado com uma grande intensidade local de campo elétrico, como bordas, pontas e fios finos, que ioniza o ar e produz um brilho característico. Costuma ocorrer em linhas de transmissão de alta tensão.

Outro regime é o de *glow discharge*, que ocorre quando uma corrente elétrica passa em um gás, geralmente em baixas pressões, e é usado em lâmpadas de neônio, fluorescentes e etc. O brilho destas descargas pode ser analisado por espectrometria para obter dados das interações químicas do plasma.

Também há o regime *spark*, que ocorre quando o campo elétrico atinge um valor suficiente para promover a ruptura dielétrica de um material isolante, por exemplo o ar. Uma

descarga *spark* pode evoluir para um arco elétrico se a fonte não limitar a corrente. O arco elétrico é uma forma de plasma térmico⁸.

2.3 Química do plasma frio de ar atmosférico

A composição química do plasma frio é determinada pela atmosfera presente no meio e pelas características da descarga elétrica. No caso do ar atmosférico, há espécies advindas do nitrogênio (N₂), oxigênio (O₂), e do vapor d'água (H₂O).

O plasma pode produzir radicais a partir destas moléculas por ruptura homolítica de ligação, pode produzir íons por ejeção ou absorção de elétrons, e pode produzir moléculas excitadas por diversos mecanismos, como impacto de elétrons, de fótons e outras espécies reativas presentes no meio⁹. As espécies reativas primárias podem reagir entre si para formar espécies secundárias¹⁰. Espécies primárias (por exemplo, radicais ·OH, ·O, ·H) e secundárias (H₂O₂, HNO₂, etc) diferem por sua estabilidade. Normalmente, efeitos de longo prazo causados por plasma frio estão relacionados à presença de espécies secundárias, de tempo de meia vida muito maior que o apresentado por espécies primárias. As características da descarga elétrica, definidas por geometria do reator e da fonte, influenciam a distribuição de energia dos elétrons, que afeta a composição química do plasma⁸.

Os parâmetros mais importantes para reações em fase plasma são a energia de ionização (IE)¹¹, que representa a dificuldade de retirar um elétron da espécie; elétron afinidade (EA)¹², que representa a tendência da espécie ganhar um elétron, com um valor positivo indicando que o ganho de elétron é favorável; e energia de ligação, que representa a dificuldade de romper uma ligação em moléculas.

Na tabela 1 estão esquematizados os parâmetros de algumas das principais espécies encontradas no plasma.

Tabela 1: Parâmetros de algumas das espécies encontradas no plasma.

Espécie	Energia de ionização /eV	Elétron afinidade /eV	Energia de ligação /eV
O ₂	12,07	0,451	5,15
N ₂	15,58	-	9,79
Ar	15,76	-	-
·O	13,62	1,461	-
·N	14,53	-	-

H ₂ O	12,62	-	(HO-H) 5,11
·OH	13,02	1,828	(O-H) 4,40

Fontes: (CRC Handbook of Chemistry 95th edition, 2014), (Riesta-Kiracofe et al., 2002)

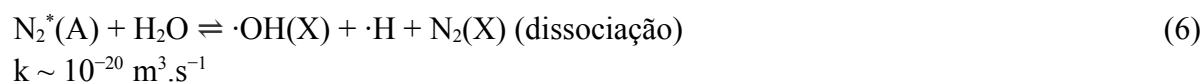
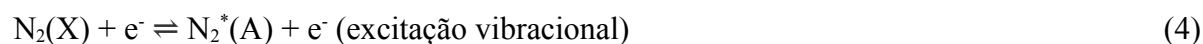
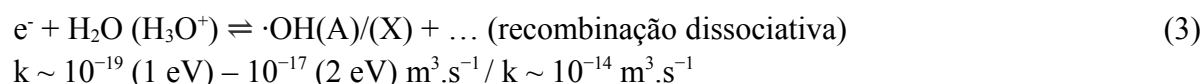
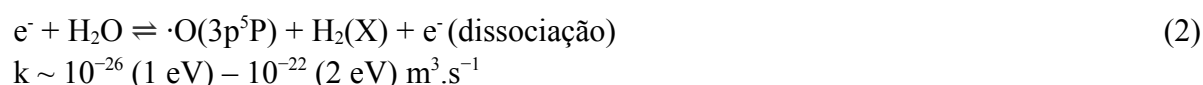
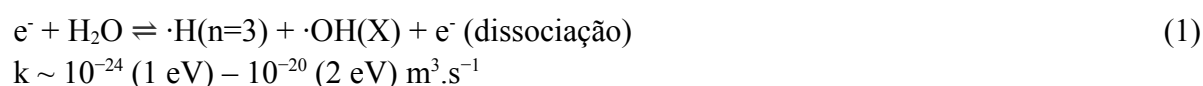
Pode ser observado que geralmente, é mais fácil romper uma ligação química que ionizar a espécie. Alguns gases, como O₂, podem dificultar a formação do plasma por captura de elétrons.

No plasma, todas as espécies, como íons, radicais e moléculas neutras podem estar vibracionalmente, rotacionalmente e eletronicamente excitadas, e estas energias podem contribuir para reações. A energia vibracional das espécies pode ser medida pela T_v e a energia rotacional por T_r . Estes parâmetros podem ser medidos pela análise de linhas de emissão^{8,13}.

2.3.1 Radical hidroxila e oxigênio atômico

O radical hidroxila (·OH) é a espécie mais reativa presente no plasma frio, com um elevado potencial padrão de redução ($E^0 = +2,80 \text{ V}$)^{10,13}. Outra importante espécie é o oxigênio atômico (·O), que pode tanto agir como oxidante direto ($E^0 = +2,42 \text{ V}$)⁹ quanto como intermediário na produção de radical ·OH¹³.

Estas espécies podem ser formadas no plasma pelas seguintes reações, nas quais o valor de energia do elétron está entre parênteses^{10,13,14}:





$$k \sim 2.2 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Há dois tipos de mecanismo de produção de radical $\cdot\text{OH}$. O primeiro é o mecanismo de ionização, no qual um elétron de alta energia interage com uma molécula gasosa presente no meio, fazendo com que um elétron seja ejetado da mesma, produzindo um cátion e propagando o plasma^{8,13,14}. Este cátion reage com moléculas de água, formando H_2O^+ , que reage com H_2O para formar H_3O^+ e $\cdot\text{OH}$. Este mecanismo também é responsável pela propagação da avalanche de elétrons e a acidificação da solução reacional com os íons H_3O^+ .

O outro mecanismo é a quebra homolítica de ligações. Neste caso, o elétron de alta energia ou molécula excitada provoca a ruptura da ligação, formando dois radicais. No plasma de ar, são formados radicais $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{H}$ a partir de H_2O , e radicais $\cdot\text{O}$ a partir de O_2 e $\cdot\text{OH}$. Os radicais $\cdot\text{O}$ podem reagir com H_2O , formando 2 radicais $\cdot\text{OH}$ por radical $\cdot\text{O}$. O radical $\cdot\text{H}$ pode reagir com H_2O para formar radical $\cdot\text{OH}$.

A magnitude das constantes de velocidade indica a importância do mecanismo.

2.3.2 Peróxido de hidrogênio

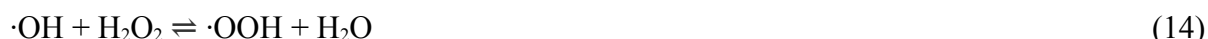
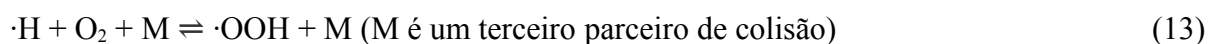
O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é uma espécie secundária do plasma e um oxidante de poder médio ($E^\circ = 1,68 \text{ V}$). No plasma frio, é formado pela combinação de dois radicais hidroxila. O peróxido de hidrogênio pode ser formado em fase gasosa e em fase líquida. Isso permite que seja usado como uma maneira indireta de estimar a produção de radicais $\cdot\text{OH}$. Porém, esta reação consome os radicais $\cdot\text{OH}$ no meio sem que eles oxidem a matéria orgânica presente na água¹⁵.



A importância do peróxido de hidrogênio, além de ser um indicador de produção de $\cdot\text{OH}$, reside no fato de ser uma molécula mais estável, que pode se acumular e persistir em solução mesmo após o fim do tratamento com plasma, mantendo uma atividade oxidante por um tempo longo. No caso do plasma que contém nitrogênio, em meio ácido, o H_2O_2 reage rapidamente com o nitrito (NO_2^-), outra espécie secundária persistente advinda do N_2 , para formar o peroxinitrito (ONOO^-)¹⁵.

2.3.3 Radical peroxila

O radical peroxila ($\cdot\text{OOH}$), também uma espécie secundária de ocorrência natural em sistemas expostos ao plasma, é formado segundo os seguintes mecanismos:

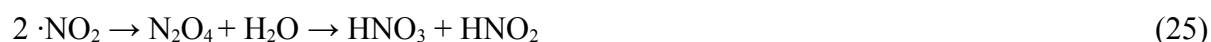
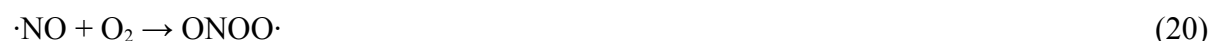


Este radical pode participar tanto na oxidação direta de poluentes ($E^\circ = 1,63 \text{ V}$)¹⁵ quanto na formação de outras espécies secundárias, entre elas as nitrogenadas, como o peroxinitrito, descrito posteriormente¹⁵.

2.3.4 Espécies em plasma frio contendo nitrogênio

Quando há nitrogênio presente na atmosfera do plasma, podem ocorrer várias reações interessantes de produção de espécies oxidantes e citotóxicas¹⁵.

A seguir, estão esquematizadas algumas reações do plasma contendo N_2 . Estas reações foram estudadas primeiro na química atmosférica¹⁵.



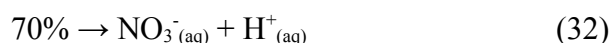
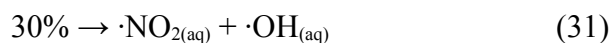
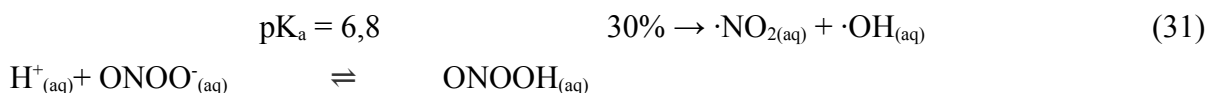
O nitrogênio presente na atmosfera pode ser oxidado por radicais $\cdot\text{O}$ advindos de decomposição da água ou oxigênio molecular, formando óxido nítrico ($\cdot\text{NO}$) (modelo Zeldovich)¹⁵. O $\cdot\text{NO}$ possui um tempo de vida na faixa de segundos, e é solúvel em água (74 mL/L CNTP). O óxido nítrico possui um efeito citotóxico pronunciado, podendo degradar DNA e se ligar em centros metálicos de metaloproteínas¹⁵.

O $\cdot\text{NO}$ pode ser oxidado por oxigênio molecular em uma série de passos, formando dióxido de nitrogênio ($\cdot\text{NO}_2$), que reage com água para produzir ácidos nítrico e nitroso. O dióxido de nitrogênio é tóxico e oxidante, contribuindo para os efeitos do plasma.

Tanto o $\cdot\text{NO}$ quanto o NO_2 podem reagir com diversas espécies oxigenadas para formar ácido peroxinitroso/peroxinitrito ($\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$), conforme reações a seguir. Esta espécie química também pode ser formada pela reação entre H_2O_2 e HNO_2 ¹⁵.



O peroxinitrito é uma espécie importante na química do plasma frio com nitrogênio, com um potencial de oxidação elevado (ONOO^- ; $E^\circ = 2,44 \text{ V}$) (ONOOH ; $E^\circ = 2,05 \text{ V}$)¹⁵. Apresenta um pK_a em torno de 6,8, então sua atividade oxidante dependerá do pH. Em meio aquoso ácido, esta espécie sofre isomerização para ácido nítrico, com 70% de rendimento e quebra homolítica em NO_2 e $\cdot\text{OH}$ com 30% de rendimento, conforme esquematizado a seguir¹⁶.



As espécies estáveis da sequência de reações envolvendo o nitrogênio no plasma frio são o nitrito (NO_2^-) e o nitrato (NO_3^-), e as mesmas são acumuladas na solução reacional. O nitrito pode sofrer desproporcionamento, gerando $\cdot\text{NO}$ e NO_3^- , sendo um segundo mecanismo de produção de NO_3^- a partir de NO_2^- , sem a formação do peroxinitrito:



2.3.5 Atividade redox e íon hidrônio

O potencial de oxirredução (ORP) é uma variável físico-química que pode ser medida usando um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho. Este potencial representa a força eletromotriz criada pela presença de espécies químicas com atividade redox em solução, e representa o quão oxidante ou redutora está a solução testada¹⁷.

O ORP é uma variável muito usada em controle de qualidade de água. O valor de ORP da água pura é em torno de +250 mV a +300 mV^{18,19}. Valores superiores a +500 mV são nocivos para bactérias devido ao estresse oxidativo. O ORP aumenta com a diminuição do pH, pois várias reações redox dependem de íons H⁺¹⁷.

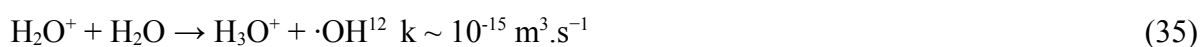
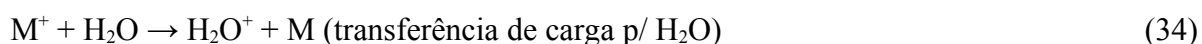
Quando a água é exposta a uma fonte de plasma, seu potencial redox muda apreciavelmente, e dá origem à chamada água tratada por plasma (PAW). Assim, o ORP é um parâmetro que indica a atividade oxidativa de espécies reativas dissolvidas em água que foram produzidas pelo plasma e são capazes de persistir por um longo intervalo de tempo após a aplicação da descarga.

Estudos mostram que quando usado um plasma de oxigênio pra gerar a PAW, o ORP atinge valores em torno de 530 mV após 40 min de exposição de plasma^{18,19}. Esta água é eficaz em matar bactérias devido ao estresse oxidativo que induz nas células. A PAW de O₂ é levemente ácida e perde a acidez com o tempo²⁰. Foi constatado que as espécies ácidas são o ·OOH e ·OOOH, ambas oxidantes potentes que podem levar à morte de bactérias diretamente ou formando outras espécies reativas²⁰. Como estas espécies são relativamente instáveis, elas se decompõem, fazendo com que a solução perca o caráter ácido²⁰.

No caso de plasma de ar atmosférico, a PAW é mais ácida que a de O₂ e a acidez é mais persistente com o tempo²⁰. As espécies ácidas encontradas na PAW são HNO₃, HNO₂, HOONO, entre outras¹⁵.

O íon hidrônio (H⁺) é uma espécie que tipicamente é gerada pela adição de ácidos de Brønsted (HA) em água, que sofrem ionização e geram H⁺ e A⁻. A concentração de H⁺ define a escala de pH. Em fase aquosa, o próton (H que perdeu um elétron, equivalente a H⁺) está solvatado por várias moléculas de água, sendo assim sua fórmula verdadeira é H(H₂O)_n⁺. Se n = 1, é H₃O⁺, que é outra forma comum de representar o hidrônio.

No plasma, o hidrônio pode ser formado em fase gasosa pela reação a seguir, na forma H₃O⁺ e posteriormente solvatado quando entra em contato com a fase líquida. O contrário seria o elétron que foi ejetado para formar um cátion qualquer, M⁺:



No caso de plasma de nitrogênio, as espécies HNO₂ e HNO₃ podem ser geradas tanto em meio gasoso quanto líquido, solvatadas e sofrer ionização, gerando hidrônio¹⁵.

2.4 Dinâmica de espécies do plasma frio de ar

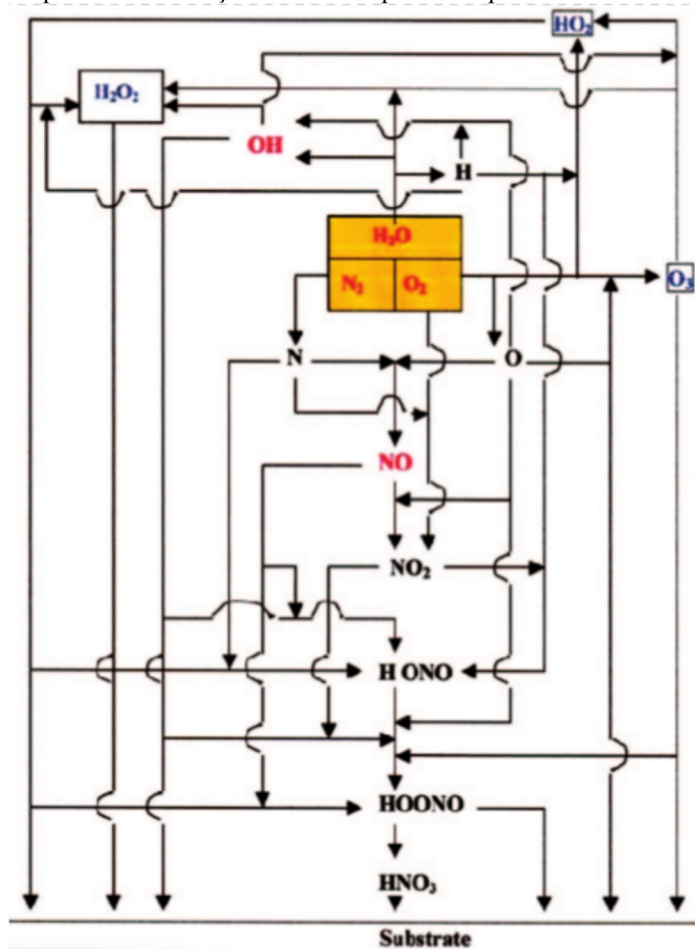
Conforme tratado em seções anteriores, o plasma frio de ar produz uma multitude de espécies reativas, que podem reagir entre si até formar produtos com uma estabilidade mais elevada.

O plasma injeta energia nas principais espécies presentes no meio, como N_2 , O_2 e H_2O , levando à formação de espécies primárias, e esse tipo de funcionamento leva a uma produção constante com o tempo, se refletindo em uma cinética de ordem zero⁹.

Como o número de espécies é elevado e elas podem reagir entre si, as reações podem acontecer tanto na fase gasosa quanto na líquida e a química do plasma frio de ar é muito complexa. Porém, todas estas reações tendem a levar à formação de HNO_2 e HNO_3 , que se acumulam em solução, conforme o esquema da figura 3.

Neste esquema, as matérias-primas para produção de espécies (N_2 , O_2 e H_2O) estão em laranja. Setas saem dos reagentes (ex. H_2O) e levam aos produtos formados (ex. $\cdot OH$), sendo que no caso de mais de um reagente, as setas dos reagentes se juntam, indicando que várias espécies participam da formação do produto. As espécies reativas reagem entre si e também com o substrato, que seria por exemplo a solução contendo poluentes.

Figura 3: Esquema das interações entre as espécies do plasma frio de ar.



Fonte: (Brisset et al., 2008).

2.5 Degradação de compostos orgânicos por plasma frio

O plasma frio é utilizado para degradar uma série de compostos orgânicos, tanto em fase líquida quanto gasosa. Entre as substâncias degradadas, está o fenol²¹, corante irganol 1051²², alaranjado de metila²³, azul de metileno^{6,24,25}, e ibuprofeno²⁶. Essa capacidade de degradação de substâncias orgânicas com estruturas diversas, entre elas poluentes emergentes, é devido à produção de radicais $\cdot\text{OH}$ e outras espécies reativas, que degradam compostos orgânicos em geral de maneira rápida e indiscriminada, permite que o plasma frio seja uma ferramenta versátil para descontaminação de efluentes²⁷.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Determinar as condições operacionais de um reator de plasma frio que afetam a concentração de espécies reativas e levam um poluente aquoso modelo ser oxidado no menor tempo.

3.2 Objetivos Específicos

- (i) Realizar uma caracterização elétrica do reator de plasma frio para estimar a influência do *gap* sobre a potência elétrica do reator de plasma e obter formas de onda de corrente e tensão para a descarga;
- (ii) Medir as espécies gasosas presentes no plasma *in situ* e determinar a relação com o *gap* e posição da sonda (ponta e superfície da água);
- (iii) Fazer medidas *ex situ* da atmosfera gasosa produzida pelo plasma, variando o *gap* de descarga e temperatura em função do tempo de coleta.
- (iv) Realizar corridas cinéticas monitorando ORP e pH para condições operacionais fixas, variando o *gap* de descarga e a temperatura, para determinar a tendência das constantes cinéticas;
- (v) Relacionar a produção e concentração de íon H_3O^+ com a variável potencial de oxirredução (ORP);
- (vi) Usar a relação entre ORP e pH para estimar a contribuição de outras espécies em solução para o valor de ORP;
- (vii) Obter corridas cinéticas para a formação de nitrito e nitrato e determinar a relação com o *gap* e temperatura;
- (viii) Aplicar uma abordagem de otimização multivariada para a cinética de descoloração do corante alaranjado de metila, com o *gap* e temperatura como variáveis a serem otimizadas, para estimar a performance de oxidação do reator.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho são de grau analítico (P.A.) e foram utilizados sem purificação.

Os reagentes utilizados foram:

- Fosfato de Hidrogênio Dissódico (Na_2HPO_4) (Nuclear).
- Dihidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4) (Nuclear).
- Fosfato de sódio (Na_3PO_4) (Nuclear).
- Ácido fosfórico (H_3PO_4) (Nuclear).
- Ácido clorídrico (HCl) (Nuclear).
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Nuclear).
- Nitrito de sódio (NaNO_2) (Quimibras).
- Nitrato de sódio (NaNO_3) (Nuclear).
- Azida de sódio (NaN_3) (Fisher).
- Alaranjado de metila (Sigma Aldrich).

4.1.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho encontram-se no laboratório de Físico-Química Orgânica e de Superfícies (laboratório 214), e no Labinc do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Os equipamentos usados foram:

- Espectrofotômetro UV-Vis modelo 8452A (Hewlett Packard).
- Variador de tensão (Sociedade Técnica Paulista S.A).
- Transformador de alta tensão 12 kV.(Neonena 12 kV).
- pHmetro modelo TEC-2 (Tecnal).
- Banho termostaticado (ThermoHaake).
- Banho termostaticado com refrigeração (Micro Química)
- Medidor de ORP (Instrutherm)

- Espectrômetro UV-Vis-IR Ocean Optics OES HR+C3302 equipado com fibra óptica para amostragem e lente colimadora
- Osciloscópio (Tektronix)
- Sonda de alta tensão (Tektronix)
- Sonda de corrente de indução para alta tensão (Tektronix)
- Espectrômetro FTIR IRPrestige-21 (Shimadzu)

4.1.2 O reator de plasma

Como apresentado na figura 4, o reator de plasma é composto por um tubo de vidro equipado com camisa termostalizada na qual circula água. Neste, são inseridas as tampas superior e inferior, construídas em teflon.

Na tampa de baixo é posicionado o eletrodo inferior, um tubo de aço inox que também serve de entrada de gás. Na tampa de cima, há um furo central para inserção do eletrodo superior, um furo para amostragem e outro furo para escape de gases. O eletrodo superior é feito de tungstênio com 2% de tório. A distância entre a ponta do eletrodo superior e a superfície da solução é definida como o *gap*, conforme ilustrado na figura 4.

Para alimentação do reator, foi utilizado um transformador de letreiro neon com 12 kV de tensão elétrica nominal ao alimentar com 220 V e 30 mA. Os terminais do transformador neon foram ligados aos eletrodos superior e inferior. Por utilizar corrente alternada, não há polaridade fixa.

As medidas cinéticas foram feitas em tempos padronizados de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 minutos. A solução reacional utilizada consistia em 100 mL de água deionizada quando não especificado. A seguir estão listadas as variáveis padrão do reator de plasma. Quando não especificadas, as variáveis utilizadas foram as da tabela 2.

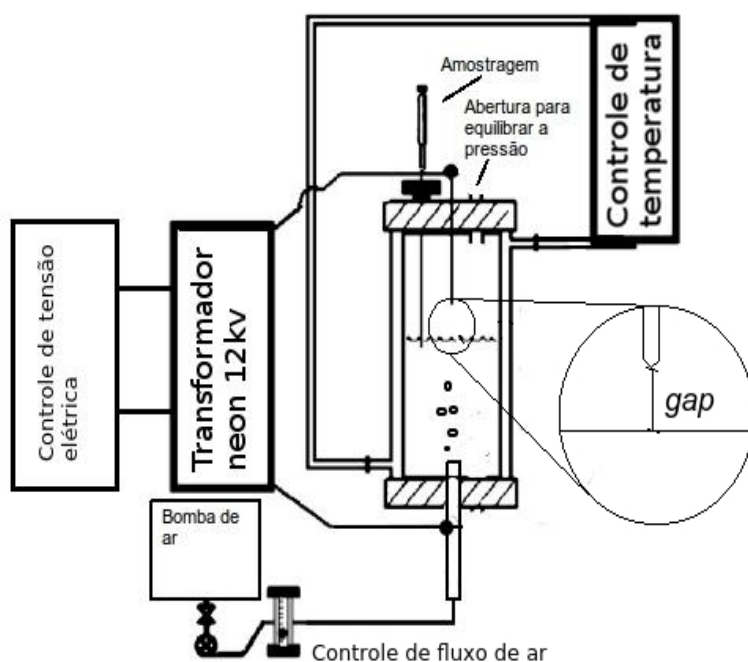
Tabela 2: Variáveis padrão do reator de plasma.

Tensão de entrada /V	200
Fluxo de ar /L min ⁻¹	0,1
<i>Gap</i> /mm	15
Temperatura /°C	25

Fonte: O próprio autor.

Para as medidas cinéticas, cada experimento foi realizado em triplicata, e para cada tempo de coleta foi feita uma média dos três pontos medidos, fornecendo um ponto médio com desvio padrão. Esses pontos compõem uma corrida cinética média, a qual é usada para fazer comparações e fazer modelos cinéticos com o programa Origin 9.0, que fornece parâmetros das equações como uma média e desvio padrão.

Figura 4: Esquema do reator de plasma frio.



Fonte: Adaptado de (Benetoli, 2012)

4.2 Medidas de ORP e pH

Para a medição, a alimentação elétrica foi desligada, logo após foram retirados 20 mL da solução reacional, adicionados em um béquer sob agitação magnética e os eletrodos de pH e ORP foram inseridos. Após as medidas a solução foi devolvida ao reator, e a alimentação elétrica acionada.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Para cada experimento foram obtidas três curvas: a curva de ORP medido em função do tempo, a de $[H^+]$ calculado a partir da curva de pH medido em função do tempo, e ORP sem H^+ pelo cálculo da influência do H^+ no ORP e subtração desse valor no ORP medido. Estes valores foram então usados para gerar

uma curva média, na qual em cada valor de tempo foi feita média e desvio padrão. As curvas médias foram utilizadas para fazer comparações e modelagem cinética.

Para as investigações sobre o efeito do pH sobre o ORP foram utilizados 100 mL de tampão fosfato de sódio 0,1 M nos pHs 2, 7 e 12. Os tampões foram preparados com concentrações aproximadamente iguais do ácido e da base conjugada. No pH 2, foram 0,1 M de H_3PO_4 e 0,1 M de NaH_2PO_4 , no pH 7, 0,1 M de NaH_2PO_4 e 0,1 M de Na_2HPO_4 , e no pH 12, 0,1 M de Na_2HPO_4 e 0,1 M de Na_3PO_4 .

4.3 Quantificação de nitrito e nitrato

A espectroscopia de absorção UV foi usada para a determinação de nitrito e nitrato formados pelo plasma. Para isso, o espectrofotômetro UV-Vis modelo 8452A (Hewlett Packard) foi empregado conforme metodologias já descritas^{28,29}. O nitrato foi medido pela sua banda centrada em 302 nm, e o nitrito, na forma de ácido nitroso, foi medido simultaneamente em 4 bandas: 347 nm, 358 nm, 372 nm e 386 nm.

Para amostragem da solução reacional contendo nitrito e nitrato, foram preparados 2 mL de solução contendo 0,1 M de tampão fosfato de sódio pH 2 e 1 mL da solução reacional. As amostras foram misturadas no momento da coleta e medidas imediatamente para evitar a degradação do ácido nitroso em meio ácido.

Como há uma leve sobreposição da banda do nitrito, mais sensível (com maior absorvidade molar), na banda do nitrato em 302 nm, foi usada a curva de calibração do nitrito em 372 nm e 386 nm, as mais distantes da banda do nitrato, para estimar a interferência do nitrito em 302 nm, mediante uma curva que relaciona a absorvância em 372 nm e 386 nm com a absorvância em 302 nm do nitrito. Ambas estimativas apresentaram resultados próximos, então foi subtraída a média da interferência em 302 nm do nitrito, fornecendo resultados mais precisos de concentração de nitrato. Foi observado que as concentrações obtidas nos quatro comprimentos de onda monitorados para o nitrito são idênticas, indicando que há pouca ou nenhuma interferência da banda do nitrato nas bandas do nitrito.

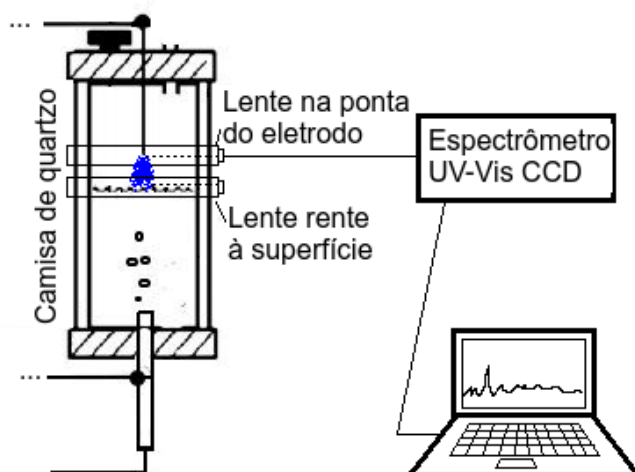
Devido à retirada de 1 mL de amostra a cada medida, foi feita uma compensação para o efeito de retirada de volume, multiplicando o resultado pelo quociente do volume do reator no momento da medida e do volume inicial, o que fornece uma melhor relação linear.

O plasma age como uma fonte de energia que independe de volume, então esta correção age para retirar o efeito de um volume menor devido às retiradas sucessivas de amostra, 16 retiradas de 1 mL.

4.4 Espectroscopia de emissão óptica (OES)

Para as medidas de OES foi utilizado o espectrômetro UV-Vis-IR Ocean Optics HRC3302. O reator de plasma foi montado com um tubo de quartzo substituindo o vidro. A sonda de UV-Vis foi fixada no tubo usando um cilindro de acrílico com três parafusos de fixação de nylon, no qual foi fixada uma lente colimadora que transmite a luz por fibra óptica até o espectrômetro (figura 5). Estas medidas foram feitas simultaneamente com as medidas elétricas.

Figura 5: Esquema do reator de plasma configurado para medidas de OES.



Fonte: O próprio autor.

As medidas foram feitas com tensão de entrada (variac) de 200 V, fluxo de 0,1 L min⁻¹, e *gaps* 5 mm, 10 mm e 15 mm. Foi fixada a lente em direção ao plasma, numa posição um pouco acima da superfície da solução para os espectros mencionados adiante como “na superfície”, e com a lente em direção à ponta do eletrodo para os espectros identificados como “na ponta”.

Para variar o *gap* com a lente “na ponta”, foi mudada a altura da coluna de água, e para os espectros “na superfície”, foi mudada a altura do eletrodo. Isso garante que a lente não mude de posição durante os experimentos.

Para normalizar as intensidades dos espectros, os valores medidos foram divididos pelo tempo de exposição da medida, que é registrado pelo instrumento.

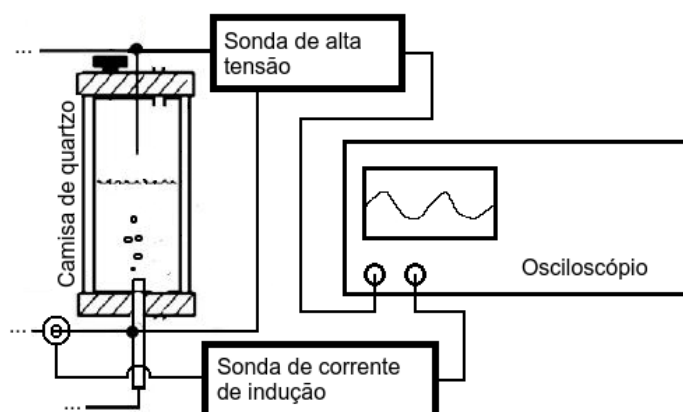
Para atribuição das linhas e bandas espectrais, foram consultadas referências que fizeram espectros de plasma frio de ar, identificando as bandas pelo seu comprimento de onda e morfologia³⁰.

No caso de espectros que não possuíam linha base elevada, foram usados os valores das bandas, diretamente ($\cdot\text{OH}$, N_2^* , N_2^+ , $\cdot\text{NO}$). Por outro lado, para as espécies em regiões de linha base elevada ($\cdot\text{O}$ e $\cdot\text{H}$), foi feita a subtração da linha base usando a média de 2 comprimentos de onda na base do pico para gerar uma linha base média, a qual foi subtraída da intensidade no pico, fornecendo apenas a altura do pico.

4.5 Medidas elétricas

O reator foi montado com uma sonda de alta tensão (Tektronix, P6015A), fixada em paralelo entre o eletrodo superior e o inferior. Para medida de corrente, foi inserida uma sonda de corrente (TektronixP6022) por indução em um fio conectado em série com o eletrodo inferior ao transformador de alta tensão. As medidas foram feitas simultaneamente com as medidas de OES, então seguirão o mesmo esquema de nomes pela posição da sonda de OES.

Figura 6: Esquema do reator configurado para medidas elétricas.



Fonte: O próprio autor.

4.6 Análises de FTIR da fase gasosa

O reator de plasma frio foi montado com uma tubulação de gás que leva a uma cela de análise com janelas de NaBr, conforme ilustrado na figura 7. O gás de alimentação do plasma frio é injetado a partir da tampa inferior (1), atravessa a solução (2) e chega até a região da descarga (3). Após contato com o plasma, o gás flui pelo orifício superior (4), passa por mangueiras até uma torneira de três saídas (5), uma delas sendo o escape (6) e a outra levando para a cela (7). A saída da cela também tem uma torneira para cortar o fluxo de gás quando necessário (8).

As condições das análises foram 200 V de tensão de entrada, fluxo de ar de 0,1 L min⁻¹, e para análise em função do *gap*, foi usada a temperatura de 25 °C, com *gaps* 5 mm, 10 mm e 15 mm. Para análise em função da temperatura, foi usado o *gap* 15 mm e temperaturas de 10°C, 25°C e 40°C, para coincidir com as condições das outras medidas.

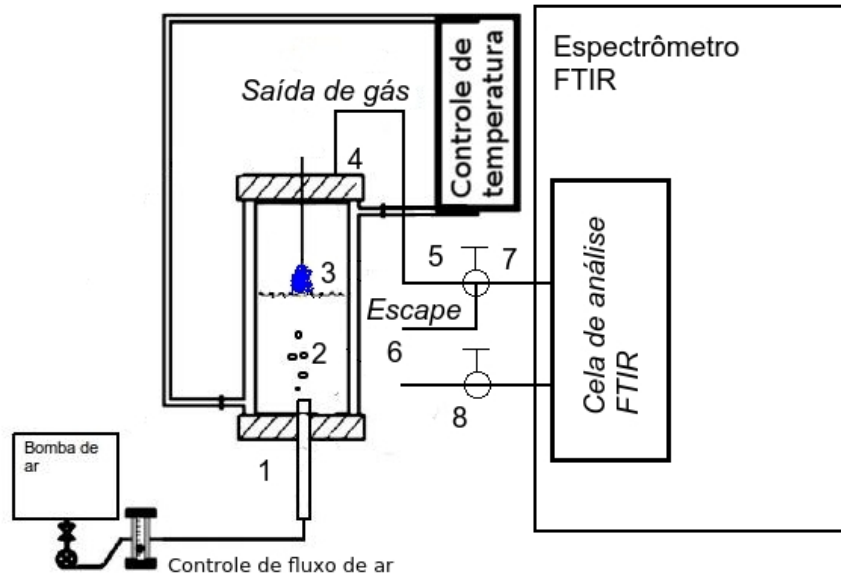
Para as análises, primeiramente o reator recebeu 100 mL de água deionizada, e foi purgada a cela com ar que passou pelo reator com o plasma desligado por 10 minutos, após foram fechadas as torneiras e coletado o espectro do branco, que foi subtraído dos espectros para que apenas restasse um espectro do que foi produzido pelo plasma e eliminando o espectro do ar sem tratamento de plasma.

Após isso, o plasma foi ligado e o fluxo de gás circulou pela cela por 3 minutos, então as torneiras foram fechadas, desviando o fluxo para o escape e prendendo a atmosfera na cela, permitindo a análise.

Aos 40 minutos de exposição ao plasma, as torneiras foram novamente abertas e foi deixado circular o fluxo por 3 minutos pela cela, logo após a análise foi realizada conforme o mesmo procedimento.

A atribuição das bandas dos espectros foi feita por comparação com outros trabalhos que realizaram medidas similares³¹.

Figura 7: Esquema do reator de plasma frio configurado para análise de FTIR em fase gasosa.



Fonte: Adaptado de (Benetoli, 2012).

4.7 Otimização multivariada de descoloração do alaranjado de metila

O planejamento experimental multivariado consiste em estabelecer uma série de experimentos em que são controladas duas ou mais variáveis. Neste planejamento, é determinada uma variável resposta, que será medida em diversos experimentos conforme o planejamento. Usando as variáveis como eixos em um plano n -dimensional, são controladas $n-1$ variáveis usando uma resposta³².

São usadas técnicas matemáticas para determinar uma superfície de resposta polinomial conforme a variável de controle, e com os parâmetros da equação da superfície, podem ser extraídas as influências das variáveis isoladas e em combinação sobre o parâmetro resposta.

As vantagens do planejamento multivariado são a possibilidade de medir influências sinérgicas entre as variáveis que são difíceis de detectar com planejamento univariado, a possibilidade de economizar experimentos, apelo visual das superfícies de resposta e possibilidade de encontrar condições otimizadas para o parâmetro controle³².

O planejamento por matriz Döehlert é um planejamento experimental multivariado no qual as n variáveis a serem otimizadas ocupam n eixos cartesianos e mais um eixo para a variável de resposta, formando um sistema cartesiano de $n+1$ eixos.

Os pontos indicam as condições experimentais e a resposta, localizados no sistema cartesiano. Há um ponto central que é feito em triplicata e são dispostos pontos ao redor em um padrão de hexágono regular, de maneira que fiquem na mesma distância do ponto central.

Com os pontos e as respostas, pode ser feito um ajuste polinomial em $n+1$ dimensões, que resolvido para o ponto de resposta mais alta, indica a condição ótima. Os fatores polinomiais também indicam relações sinérgicas entre as variáveis e o tamanho do efeito de cada variável.

Para os experimentos de descoloração, foi utilizada uma solução de 100 mL alaranjado de metila de concentração 0,5 mM em água deionizada. A otimização multivariada por matriz Doehlert para a temperatura e o *gap* foi empregada utilizando constantes de ordem zero como resposta.

A seguir, é apresentado na tabela 3 os valores das variáveis utilizados durante os experimentos.

Tabela 3: Relação dos experimentos para a matriz Doehlert. Os valores descritos se referem a número de replicatas em cada condição experimental.

Temp. /°C	Gap /mm				
	5	7,5	10	12,5	15
10	-	1	-	1	-
25	1	-	3	-	2
40	-	1	-	1	-

Fonte: O próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização elétrica

O reator de plasma é alimentado por um transformador de neon, projetado para que forneça uma diferença de potencial no secundário ou saída (V_2) de 12 kV e corrente de 30 mA quando alimentado com tensão primária (ou de entrada) (V_1) de 220 V, indicando que a impedância do transformador é 400 Ohms e potência nominal 360 VA. A tensão de saída segue a fórmula:

$$V_2 = 54,5 V_1 \quad (36)$$

O transformador de neon é, por sua vez, alimentado por um autotransformador variável (variac). O variac forneceu 200 V para o transformador de neon em todos os experimentos, exceto quando mencionado outro valor, fornecendo uma tensão no secundário V_2 de 10,9 kV e corrente de 27,2 mA nominal. Logo, a potência é 296,48 VA.

Como todos os transformadores, ele opera com corrente alternada, fornecendo ciclos de tensão senoidais de 60 Hz. As tensões reportadas são valores RMS (do inglês *root mean square*), que indica que esta corrente alternada possui o mesmo efeito que uma corrente contínua com o mesmo valor de tensão sobre uma carga puramente resistiva idêntica.

5.1.1 Análise das formas de onda e a influência da tensão de entrada sobre o plasma

Inicialmente, quando a tensão aplicada não é suficiente para criar um canal condutivo de plasma, o reator age como um capacitor. Enquanto a tensão sobe no ciclo, cargas começam a se movimentar, gerando um acúmulo nas pontas dos eletrodos e na superfície da solução. Esta movimentação de cargas gera uma corrente capacitiva que é adiantada em relação à tensão.

No caso de um reator de plasma com eletrodo em fase líquida, quando a tensão aplicada se aproxima da tensão de ruptura dielétrica, começam a ocorrer descargas elétricas inconstantes pela formação de canais de plasma e posterior extinção. Estes canais se formam quando o acúmulo de carga na ponta do eletrodo gera um campo elétrico intenso o suficiente para gerar avalanches de elétrons intensivos o suficiente para ionizar o ar, gerando cátions que são atraídos ao cátodo, impactam o mesmo e ejetam mais elétrons secundários⁸,

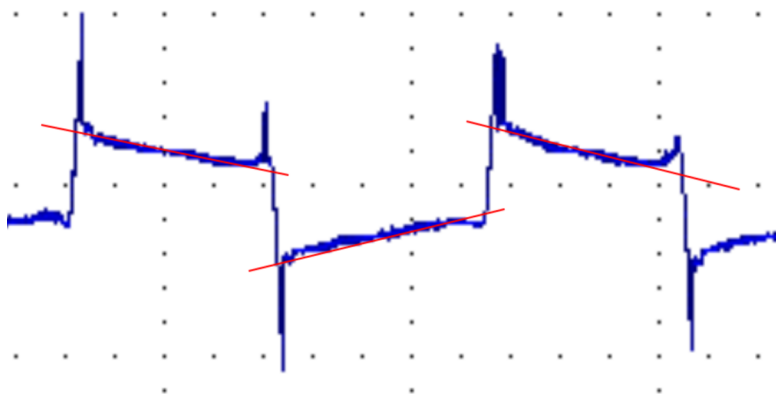
formando um canal de plasma e permitindo que as cargas circulem, o que se reflete em um aumento rápido ou pulso da corrente⁸. Observando a forma de onda, há uma mistura de senoides normais com senoides deformadas como as da figura 8. A deformação da forma de onda indica que o plasma foi gerado naquele ciclo. Quando o plasma é formado, há produção de espécies iônicas que aumentam a condutividade da fase aquosa presente³³. No caso de água deionizada, este pequeno aumento inicial de condutividade é suficiente para fazer com que o plasma seja formado mais facilmente, com uma frequência de disparo cada vez maior até ser observado em todos os ciclos. Isto aumenta a produção de íons em solução, de modo que a condutividade da mesma se eleva até que passe a ser condutora.

Como pode ser observado na figura 8, quando a tensão aplicada excede ligeiramente a tensão de ruptura, o plasma é formado em todos os ciclos. A forma de onda então é composta, da esquerda para a direita, por um aumento de tensão até o valor de ruptura, seguido de uma queda de tensão, formando um pico de tensão acompanhado de pico de corrente, seguido de um platô até a extinção do plasma, que aparece como um pico à esquerda. Estes picos possuem uma dV/dt elevada, o que favorece a aceleração de elétrons, que pode ser observada como picos de corrente na figura 9.

O platô tem uma inclinação negativa, indicando que a queda de tensão fica menor com o tempo. Isso pode ser um indicativo de que a condutividade do canal de plasma está aumentando devido ao aumento da ionização, que gera cátions e elétrons livres e produz um efeito de resistência negativa característico de plasmas (figura 8).

Figura 8: Forma de onda de tensão do plasma em tensões próximas à de ruptura.

Gap 5mm, tensão aplicada = 5,45 kV. Notar o platô inclinado.



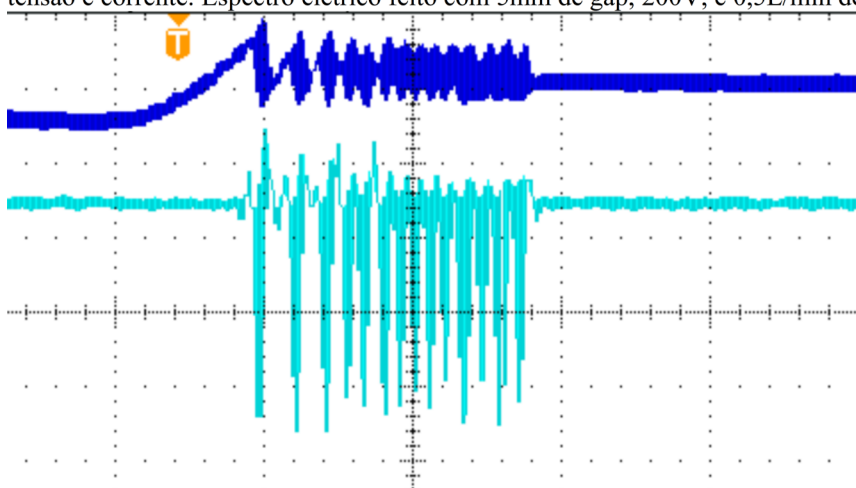
Fonte: O próprio autor.

À medida que a tensão aplicada aumenta, a dV/dt também aumenta, o que favorece a aceleração dos elétrons.

Os picos inicial e final do ciclo tendem a diminuir de intensidade e aumentar em número, e o platô fica mais baixo e plano em tensões aplicadas mais elevadas (figura 9).

Isso ocorre porque a medida que as partículas do plasma impactam a superfície do líquido, este tem seu grau de ionização aumentado devido a um acúmulo de carga, fazendo com que a diferença de potencial entre o eletrodo e a superfície diminua até um valor em que o plasma se extingue³³. Quando isso ocorre, a superfície deixa de ser ionizada e as cargas se dispersam pelo líquido, permitindo que o plasma dispare novamente. Conforme a onda senoide que alimenta o primário chega perto do valor máximo, a dV/dt diminui até zero, fazendo com os elétrons não sejam acelerados com tanta força e permitindo uma corrente baixa constante. Essa fase de corrente constante é indicada pelo platô da forma de onda (figura 9). O plasma entra em um regime no qual o platô não possui inclinação. Neste caso, a ionização é máxima, assim como a condutividade, e é limitada pela impedância do transformador. Sem a impedância para limitar a corrente, seria formado um plasma térmico e a corrente alcançaria facilmente dezenas de milhares de ampères, com a diferença de potencial na ordem de 10V e um plasma extremamente condutor e quente (estes valores são típicos de uma fonte para solda)⁸.

Figura 9: Aproximação da região de inversão de negativo para positivo, mostrando vários picos de tensão e corrente. Espectro elétrico feito com 5mm de gap, 200V, e 0,5L/min de fluxo de gás N₂.



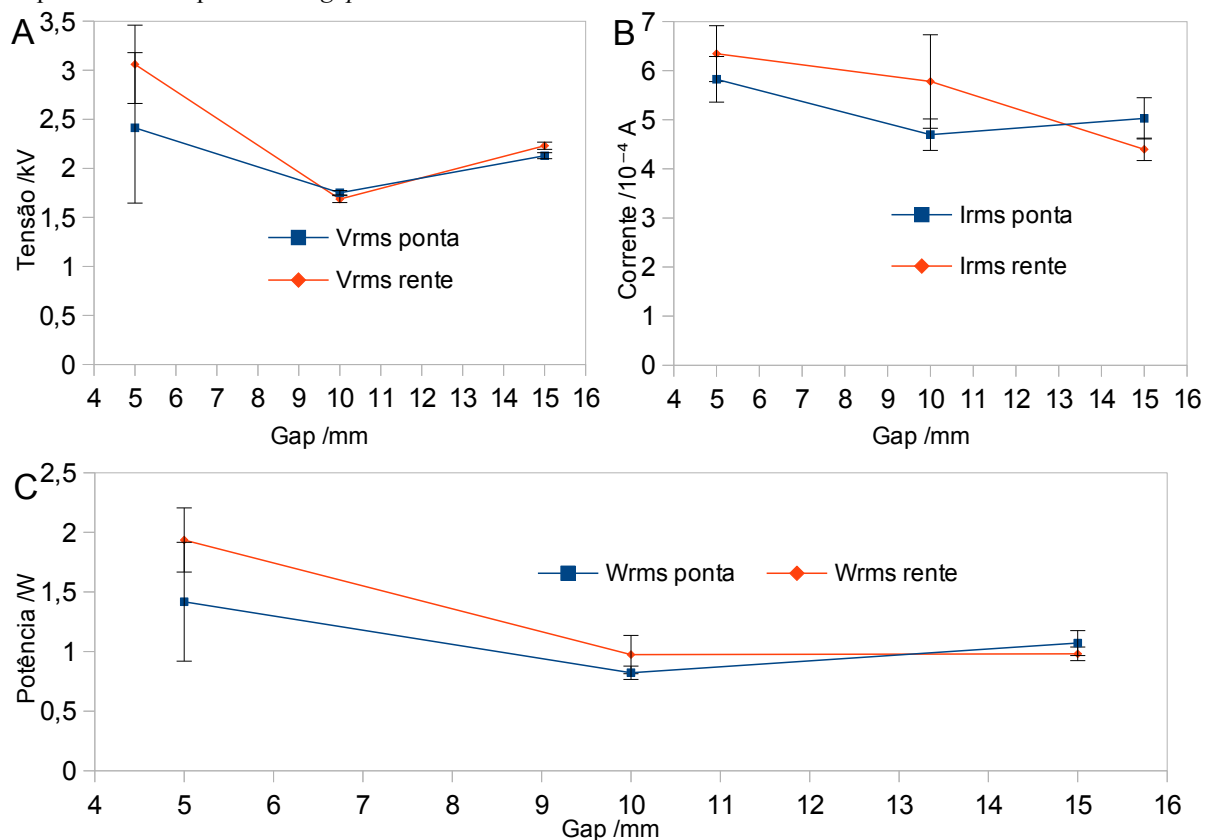
Fonte: O próprio autor.

5.1.2 Influência do *gap* sobre os principais parâmetros elétricos

Como as medidas elétricas foram realizadas simultaneamente com as de OES, duas séries de medidas independentes foram empregadas, na ponta e sobre a superfície.

Conforme a figura 10, a tensão RMS forma uma curva em “u” (A), enquanto que a corrente RMS tende a ser levemente decrescente com o aumento do *gap* (B). Isso faz com que a curva de potência RMS (C), que é o produto das duas curvas anteriores, diminua de *gap* 5 mm para 10 mm e permaneça constante para 15 mm. Conforme será demonstrado em seções posteriores, a eficiência de geração de espécies de longa vida como NO_3^- , NO_2^- e H^+ tende a aumentar com o aumento do *gap*. Como as potências mudam relativamente pouco com o *gap*, e a tensão elétrica de entrada permaneceu a mesma durante os experimentos, o fator mais significativo na geração de espécies reativas é a eficiência que o *gap* maior proporciona, devido ao maior caminho que as espécies devem percorrer até chegar na solução, aumentando a geração de espécies secundárias.

Figura 10: A: Valores de tensão RMS para vários *gaps*. B: Valores de tensão RMS para vários *gaps*. C: Valores de potência RMS para vários *gaps*.

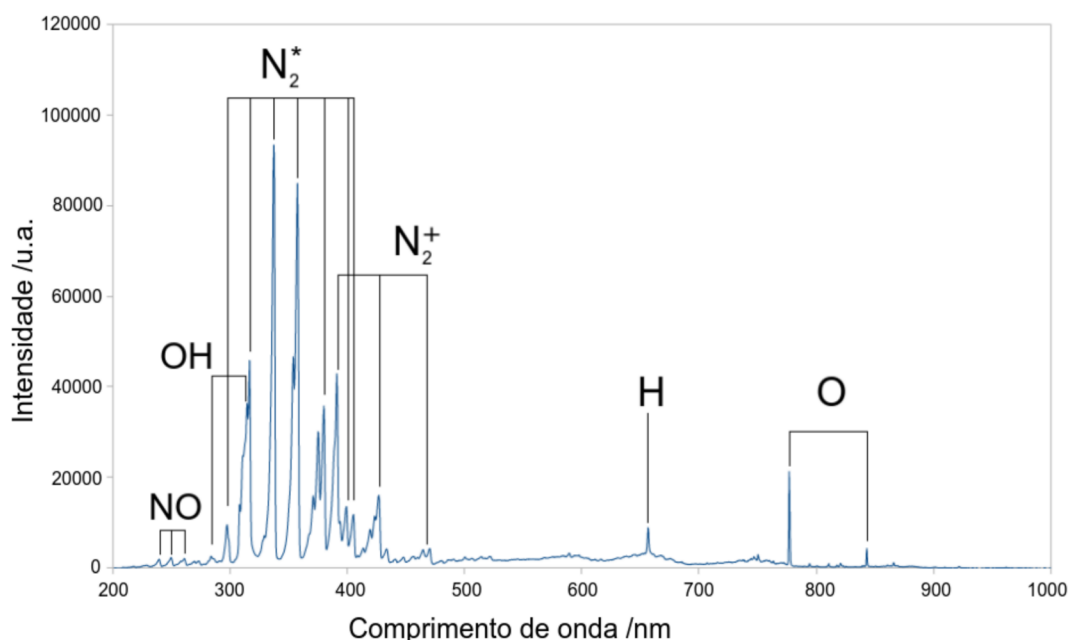


Fonte: O próprio autor.

5.2 Espectroscopia de emissão óptica

Foram tomados espectros de duas regiões ao longo da coluna de plasma, a região da ponta do eletrodo e a região de interface plasma/líquido. Os espectros da região da ponta mostram uma elevada intensidade de emissão de espécies energéticas quando comparados aos espectros na superfície. Entre estas espécies estão: OH(A-X), $N_2^*(C-B)$, $N_2^+(B-X)$, $\cdot NO$, $\cdot O$ e $\cdot H$ (figura 11).

Figura 11: Espectro UV-Vis do plasma na ponta do eletrodo, gap 15 mm.

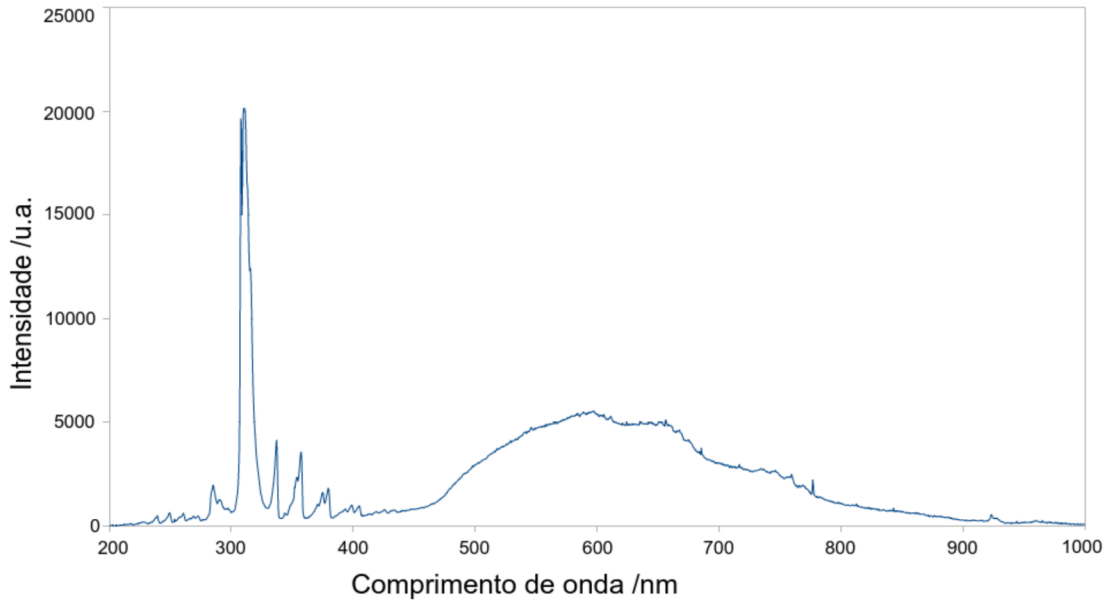


Fonte: O próprio autor.

Já os espectros na região da superfície apresentam uma intensidade mais baixa das espécies $N_2^*(A-X)$, $\cdot O$ e $\cdot H$. A intensidade das bandas de emissão de $\cdot OH(A-X)$ são equivalentes às da ponta. Não são observadas as bandas características de N_2^+ . Há uma banda larga centrada em torno de 600 nm, causada por emissão de $N_2^*(B-A)$, conferindo uma cor amarela alaranjada ao plasma (figura 12).

O espectro na ponta do eletrodo pode ser interpretado como um indicativo da produção de espécies reativas primárias, enquanto que os espectros na superfície representam o plasma após as espécies sofrerem reação entre si para formar espécies secundárias.

Figura 12: Espectro UV-Vis do plasma na superfície da solução, gap 15 mm.

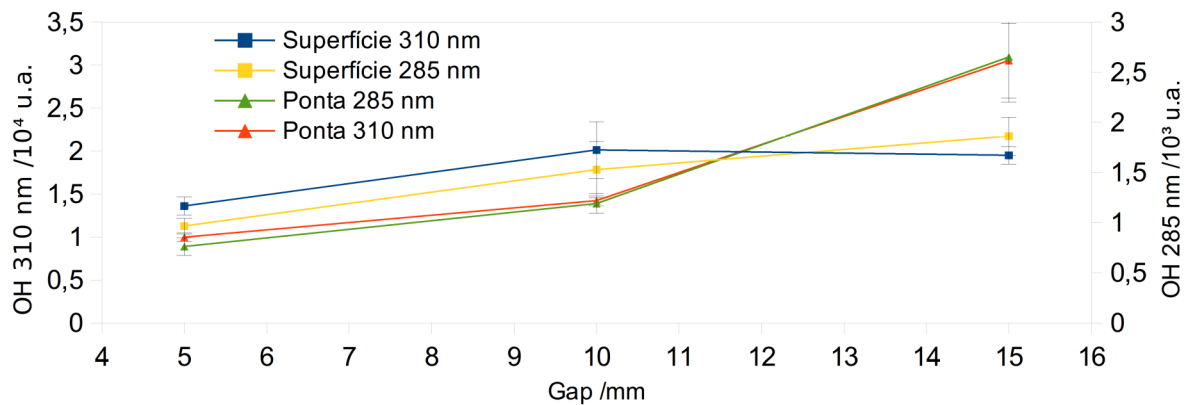


Fonte: O próprio autor.

5.2.1 Efeito do *gap* sobre a intensidade de emissão de OH

A intensidade de emissão para a espécie $\cdot\text{OH}$ foi medida nos comprimentos de onda de 285,1 nm, devido ao menor potencial de interferências de emissões de N_2^* , e 310 nm devido à maior intensidade (figura 13).

Figura 13: Curvas de emissão de radical OH para diversos gaps em duas regiões ao longo da coluna de plasma.



Fonte: O próprio autor.

Ao aplicar ANOVA *one way* para os espectros na superfície, foi constatado que há um efeito significativo do *gap* na intensidade de emissão de $\cdot\text{OH}$ ($p = 6,98 \cdot 10^{-4}$). Aplicando o teste HSD *post-hoc*, não houve diferença significativa entre aos valores de 10 mm e 15 mm ($p = 0,988$), porém houve diferença significativa entre os valores de 5 mm e 10 mm ($p = 1,43 \cdot 10^{-3}$), e 5 mm e 15 mm ($p = 1,84 \cdot 10^{-3}$). Ou seja, houve aumento do *gap* 5mm para o *gap* 10 mm porém este valor não mudou de *gap* 10 mm para 15 mm.

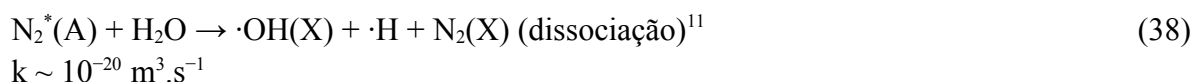
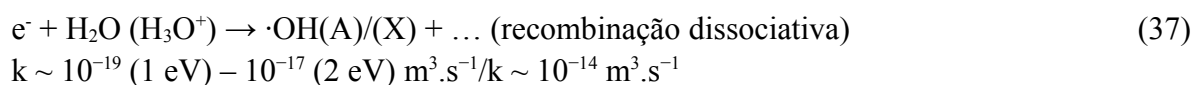
Já no caso dos espectros na ponta, o ANOVA indica que há um efeito significativo do *gap* na intensidade de emissão de $\cdot\text{OH}$ ($p = 5,53 \cdot 10^{-8}$). O teste HSD *post-hoc* indica que não há diferença significativa entre o *gap* 5 mm e 10 mm ($p = 0,05211$), porém houve diferença significativa entre *gap* 15 mm e 5 mm ($p < 1 \cdot 10^{-5}$) e 15 mm e 10 mm ($p < 1 \cdot 10^{-5}$).

Ao aplicar ANOVA entre as medidas na ponta e na superfície para o mesmo *gap*, todos apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$), o que indica que as regiões apresentam perfis de espécies reativas diferenciados.

As intensidades de OH na superfície são maiores, com exceção do *gap* 15 mm, no qual os valores na ponta são mais intensos que na superfície. Uma hipótese para isso é que, conforme discutido em sessão posterior (seção 5.5.2), as concentrações de $\cdot\text{O}$ e $\cdot\text{H}$ na ponta são mais elevadas para o *gap* 15 mm, levando a uma maior formação de $\cdot\text{OH(A-X)}$.

Na ponta, a intensidade aumenta com o *gap* devido à maior tensão elétrica de pico que é alcançada antes de ocorrer uma descarga, fazendo com que os elétrons sejam acelerados com mais energia, resultando em maior formação de $\cdot\text{OH(A-X)}$. A diferença brusca ao aumentar o *gap* de 10 mm para 15 mm pode ser um indicativo de mudança de regime do plasma. Um indicativo disso seria o fato que ao aumentar o *gap*, o plasma passa de filamentos azuis (*gap* 5 mm) para um canal amarelado difuso com brilho azul nas extremidades (*gap* 15 mm). Pode se dizer que o *gap* 15 mm foi o mais eficiente em produzir radicais $\cdot\text{OH}$ devido à maior intensidade na ponta, que representa a produção.

Na superfície da água, a concentração de umidade é maior devido à vaporização causada pelo plasma, que é a matéria-prima para a formação do radical $\cdot\text{OH}$, o que leva a maior produção, conforme as seguintes reações:



5.2.2 Efeito do gap sobre a intensidade de O, H, N₂⁺ e N₂*

Conforme apresentado na figura 14, foram medidas as intensidades de $\cdot\text{O}$ atômico em 777nm, $\cdot\text{H}$ atômico em 656 nm, N₂⁺ em 390 nm e N₂* em 337 nm, respectivamente. A intensidade das linhas de $\cdot\text{O}$ e $\cdot\text{H}$ foi calculada com subtração de linha base, pois esta varia de uma condição para outra.

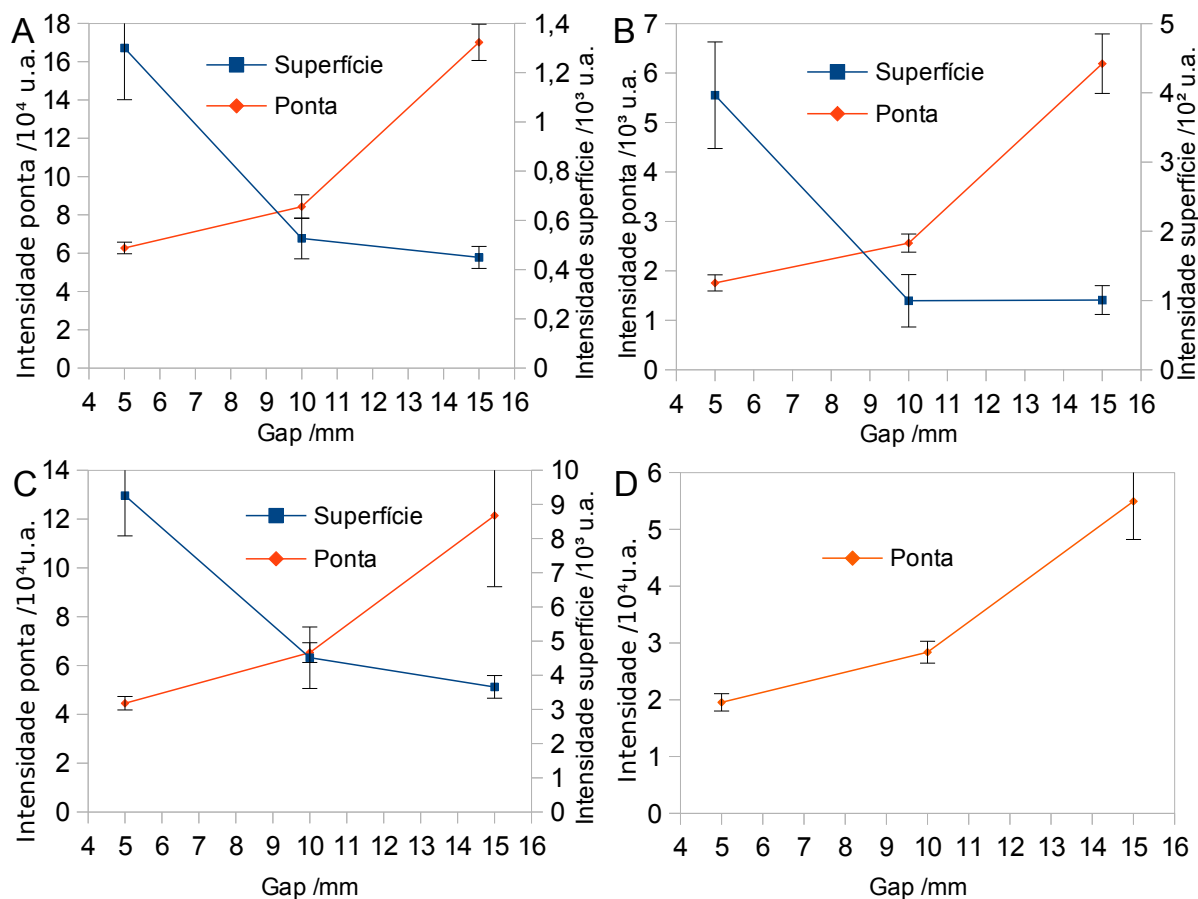
Ao aplicar ANOVA sobre os dados, todos apresentam o mesmo resultado de que há efeito significativo do *gap* ($p < 0,05$), e que ao aplicar o teste *post-hoc*, no caso da ponta, não há diferença significativa entre *gaps* 5 mm e 10 mm, e no caso da superfície, entre os *gaps* 10 mm e 15 mm ($p > 0,05$). No caso dos outros pares de grupos, houve diferença significativa ($p < 0,05$).

Os gráficos destas espécies demonstram a mesma tendência de aumento da intensidade de emissão com o aumento do *gap* no caso de espectros na ponta, e diminuição com o aumento do *gap* rente à superfície (figura 14 A, B e C).

A explicação para esse comportamento é que como são produzidas maiores quantidades de todas as espécies reativas na ponta com o aumento do *gap*, a velocidade de reação para formação de espécies secundárias também aumenta, fazendo com que mais espécies sofram reação até chegar na superfície da solução, fazendo com que sua concentração e logo sua emissão diminua. Conforme será mostrado na seção que trata de FTIR, a concentração de NO₂ produzida aumenta com o *gap*, corroborando esta hipótese. Outro fator para maior formação de espécies secundárias é o *gap*, que determina o percurso das espécies partindo da ponta até chegar até a superfície da solução. Um percurso maior permite mais tempo para que reações ocorram.

No caso do N₂⁺ (figura 14 D), as bandas espectrais foram observadas somente na ponta, como fica claro a partir dos espectros de OES (figuras 11 e 12). A tendência observada é a mesma dos casos anteriores, onde o aumento da intensidade das bandas na ponta acompanha o aumento do *gap*. Isto indica que em *gaps* maiores há maior ionização e por consequência, maior quantidade de elétrons livres, que podem levar a maior formação de espécies reativas, especialmente na região da ponta. Pode se dizer que o *gap* 15 mm foi mais eficiente em produzir todas as espécies devido aos espectros na ponta, que indicam a produção de espécies primárias, enquanto os espectros rentes indicam que as espécies primárias sofrem reação mais extensivamente para formar espécies secundárias.

Figura 14: A: Efeito do gap sobre a emissão de O em diversas posições da lente. B: Efeito do gap sobre a emissão de H em diversas posições da lente. C: Efeito do gap sobre a emissão de N_2^* em diversas posições da lente. D: Efeito do gap sobre a emissão de N_2^+ na ponta.



Fonte: O próprio autor.

5.2.3 Efeito do *gap* sobre a intensidade de NO

O \cdot NO foi medido em 249 nm (figura 15). Ao aplicar ANOVA sobre os dados na ponta, houve um efeito significativo do *gap* sobre a intensidade de NO ($p = 1.78 \cdot 10^{-7}$). O teste *post-hoc* indica que houve diferença significativa entre todos os valores ($p < 0,05$).

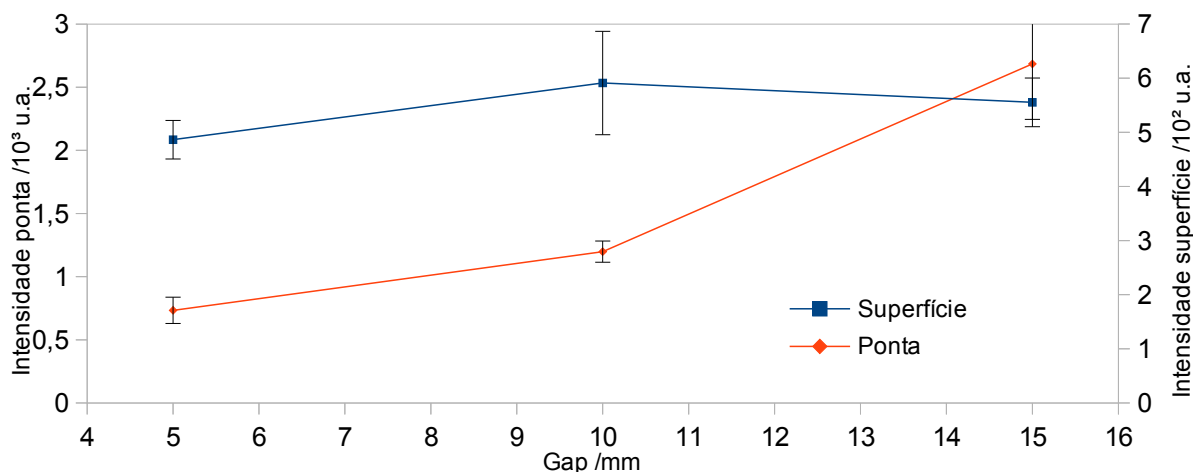
Já no caso dos valores da superfície, não houve efeito significativo do *gap* sobre a intensidade de NO ($p = 0,067$).

No caso da ponta, há uma tendência de aumento da intensidade com o *gap*, assim como as outras espécies, sendo que o *gap* 15 mm produziu maiores quantidades de \cdot NO. Na superfície da solução, os valores são aproximadamente constantes. O \cdot NO é intermediário em

uma série de reações que levam à formação de nitrito, e o nitrito pode se desproporcionar a $\cdot\text{NO}$, então há um equilíbrio entre o $\cdot\text{NO}$ e outras espécies nitrogenadas tanto em fase gasosa quanto em solução. Um possível motivo para a concentração de $\cdot\text{NO}$ não mudar na superfície é o fato de que em *gaps* menores, há menos nitrito em solução para formar $\cdot\text{NO}$ e menos produção de espécies reativas que podem consumir o $\cdot\text{NO}$, enquanto em *gaps* maiores, há mais nitrito e maior produção de espécies reativas, entre elas o $\cdot\text{NO}$. Como o aumento de espécies é proporcional, a concentração do $\cdot\text{NO}$ permanece estacionária na superfície, porém nos *gaps* maiores haverá maiores quantidades de espécies nitrogenadas acumuladas, como NO_2 , NO_2^- e NO_3^- .

Em termos líquidos, o efeito de se elevar o *gap* é o de aumentar a concentração de $\cdot\text{NO}$ na ponta do eletrodo, enquanto a concentração próxima a interface permanece a mesma devido à reação com outras espécies reativas que também são produzidas em maior quantidade na ponta. Esse $\cdot\text{NO}$ pode reagir com $\cdot\text{O}$ atômico e $\cdot\text{OH}$, levando às espécies secundárias de nitrogênio NO_2 e HONO . Esse comportamento poderá ser melhor explorado a partir do monitoramento da concentração de NO_2^- e NO_3^- em solução, e a concentração de espécies nitrogenadas em fase gasosa por FTIR, como será visto adiante.

Figura 15: Efeito do *gap* sobre a emissão de NO em diversas posições da lente.



Fonte: O próprio autor.

5.3 Medidas de FTIR

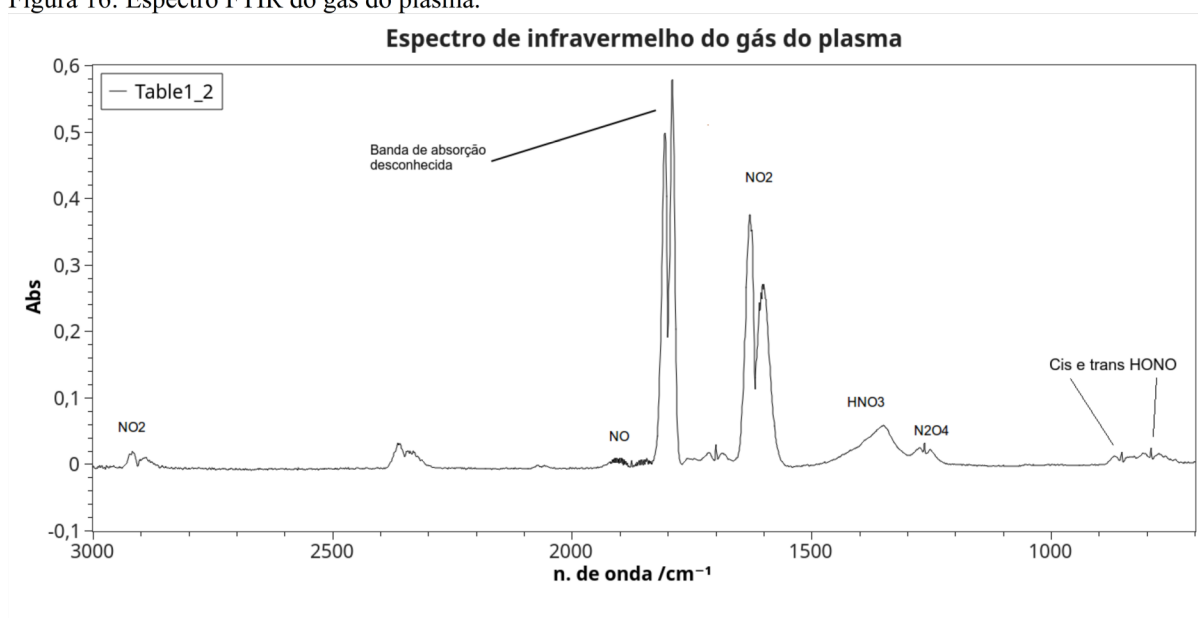
Os gases produzidos durante os experimentos foram analisados. Os espectros de FTIR demonstram principalmente a presença de NO_2 , NO , e HONO (ácido nitroso) em fase

gasosa. Há também contribuições de HNO_3 e N_2O_4 no espectro, porém nesta região há muita interferência, dificultando a análise das mesmas (figura 16).

Foram coletados espectros em 3 min e 40 min de exposição ao plasma para verificar o efeito da presença de nitrito e nitrato em solução sobre a concentração de espécies. Os 40 minutos foram escolhidos devido ao fato que nesse tempo, as concentrações de nitrito já atingiram o platô em todas as condições, conforme será discutido posteriormente (sessão 5.6).

O NO_2 foi medido pela banda em 1630 cm^{-1} , o NO em 1880 cm^{-1} , e o HONO em 790 cm^{-1} , os dois últimos com desconto de linha base.

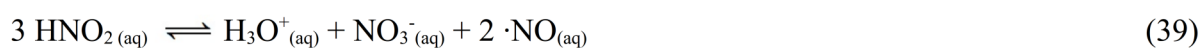
Figura 16: Espectro FTIR do gás do plasma.



Fonte: O próprio autor.

5.3.1 Influência do *gap* sobre a absorvância de NO_2 , NO e HONO

Todas as espécies tendem a aumentar a absorvância, e por consequência, sua concentração com o aumento do *gap* (Figura 17 e tabela 4). Comparando 3 minutos com 40 minutos, as concentrações das espécies tendem a aumentar, exceto no *gap* 15 mm para o NO , que permanece aproximadamente constante. Isso indica que a formação de espécies é maior após o nitrito em solução atingir o seu valor de equilíbrio, devido à desproporcionamento em meio ácido a $\cdot\text{NO}$, que pode reagir para formar HONO e $\cdot\text{NO}_2$ ¹⁵.



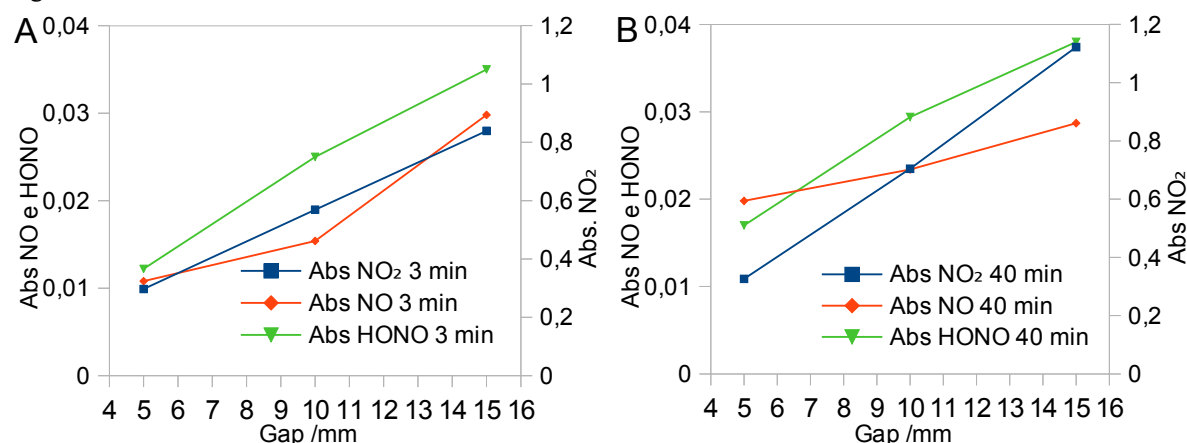
Os valores de NO_2 se alinham com a tendência da produção de nitrato em solução, conforme será discutido em sessão posterior (sessão 5.6): maiores valores para maiores *gaps*. O *gap* 15 mm foi o mais eficiente em produzir as três espécies medidas.

Tabela 4: Absorvâncias de NO_2 , NO e HONO em diversos *gaps* e tempos

Gap /mm	Abs NO_2	Abs NO_2	Abs NO	Abs NO	Abs HONO	Abs HONO
	3 min	40 min	3 min	40 min	3 min	40 min
5	0,2971	0,3264	0,0108	0,0198	0,0122	0,0170
10	0,5688	0,7043	0,0154	0,0234	0,0250	0,0294
15	0,8392	1,1223	0,0298	0,0287	0,0350	0,0380

Fonte: O próprio autor.

Figura 17: A: Coleta aos 3 min. B: Coleta aos 40 min.



Fonte: O próprio autor.

5.3.2 Influência da temperatura sobre a absorvância de NO_2 , NO e HONO

No geral, a variação da composição do gás com a temperatura foi menos pronunciada do que com o *gap* (tabela 5 e figura 18).

No caso do NO_2 em 40 min, há uma diminuição com o aumento de temperatura. No caso das outras medidas, parecem oscilar próximo a um valor médio com pequena variação, o que pode indicar que a temperatura não afeta muito a produção de espécies nitrogenadas em fase gasosa.

No caso das outras espécies, há um máximo em 25°C . Os valores destas espécies em fase gasosa dependem tanto da produção pelo plasma quanto da sua solubilidade na água e possíveis variações na densidade do gás com a temperatura, dificultam sua análise. Os valores em 40 min de NO_2 , principal espécie que dá origem ao nitrito e nitrato em solução,

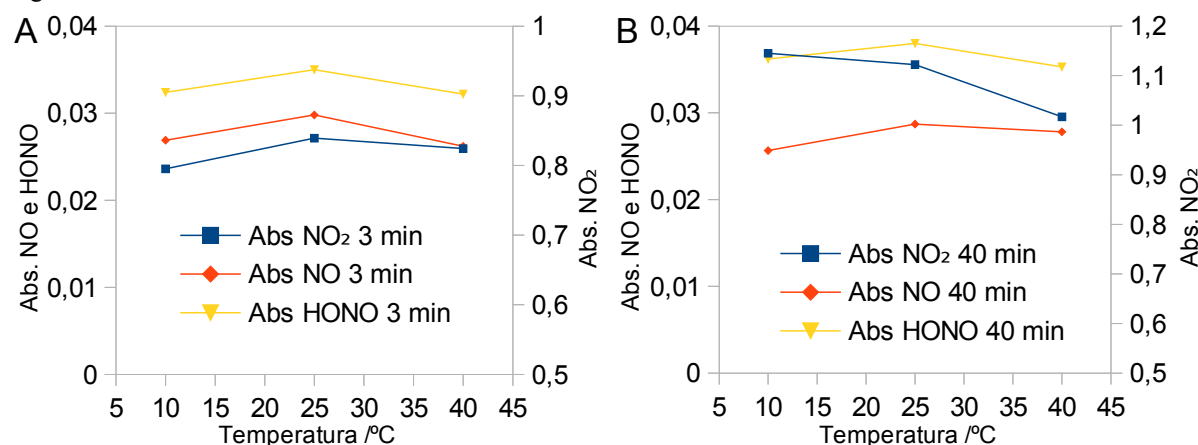
parecem se alinhar com a tendência de aumento de produção de nitrato com diminuição de temperatura, conforme discutido em seção posterior (sessão 5.6).

Tabela 5: Absorvâncias de NO₂, NO e HONO em diversas temperaturas e tempos.

T /°C	Abs NO ₂	Abs NO ₂	Abs NO	Abs NO	Abs HONO	Abs HONO
	3 min	40 min	3 min	40 min	3 min	40 min
10	0,7951	1,1450	0,0269	0,02565	0,0324	0,0362
25	0,8392	1,1223	0,0298	0,0287	0,0350	0,0380
40	0,8242	1,0169	0,0262	0,0278	0,0322	0,0353

Fonte: O próprio autor.

Figura 18: A: Coleta aos 3 min. B: Coleta aos 40 min.



Fonte: O próprio autor.

5.4 Influência de *gap* sobre os parâmetros da solução

5.4.1 Efeito do *gap* sobre o ORP

Nesta etapa foi estudada a influência de variações de *gap* sobre os valores de ORP em função do tempo de exposição da água deionizada ao plasma.

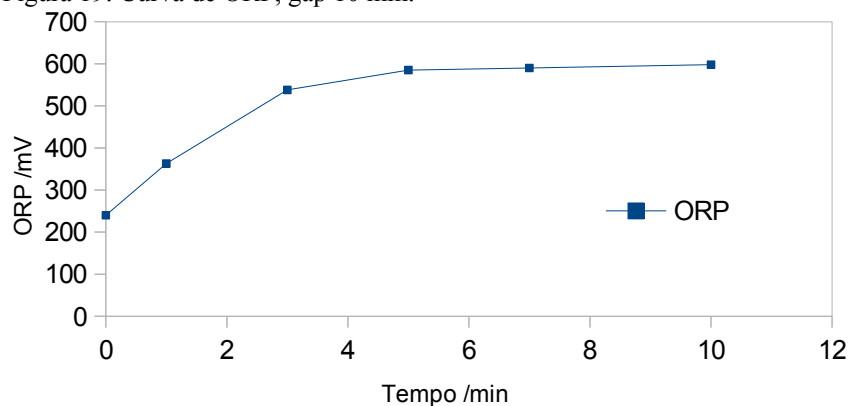
Em todas as condições testadas, o potencial de ORP cresce de um valor inicial entre 200 a 300 mV, que corresponde ao da água deionizada pura, até um valor de equilíbrio, caracterizado por um platô. O valor do platô foi semelhante em todos os experimentos, sendo que a média dos valores de platô ($\mu\theta$) de todas as corridas foi 606 ± 12 mV (figura 19). A ANOVA indica que não há diferença significativa entre os platôs das condições testadas ($p > 0,05$).

O modelo exponencial de primeira ordem foi ajustado satisfatoriamente às curvas experimentais:

$$\text{ORP}(t) = y_0 - A \cdot \exp(-t_0 \cdot t) \quad (40)$$

Na equação, y_0 representa o valor do platô, A representa a diferença entre o valor do platô e o valor inicial de ORP, e t_0 é a constante de velocidade de primeira ordem. Valores maiores de t_0 indicam menor tempo para atingir o platô de ORP. Todas as corridas forneceram um bom ajuste ($R^2 > 0,98$). Na tabela 6 são reportados os parâmetros cinéticos nas diversas condições estudadas e na figura 20 a relação entre gap e t_0 . Conforme pode ser observado, os valores de y_0 tendem a ser próximos, indicando que o platô é o mesmo para todos os $gaps$, conforme explicado anteriormente. A ANOVA indica que há uma diferença significativa entre os valores de t_0 dos $gaps$ ($p = 2,7 \cdot 10^{-5}$) com a tensão de entrada constante, e entre os valores de t_0 variando a tensão com gap constante ($p = 0,042$). Os valores de t_0 aumentam de maneira linear ($R^2 = 0,96$) com o aumento do gap , e também aumentam com o aumento da tensão de entrada. Porém, a tensão de entrada teve um efeito relativamente pequeno se comparado com o do gap . Foi fixada a tensão de entrada padrão de 200 V devido ao fato que a mesma é suficiente para que ocorra formação de plasma estável em todos os $gaps$ estudados. Valores de tensão baixos falham em produzir uma descarga com $gaps$ maiores e valores de tensão maiores produzem aquecimento excessivo do reator.

Figura 19: Curva de ORP, gap 10 mm.

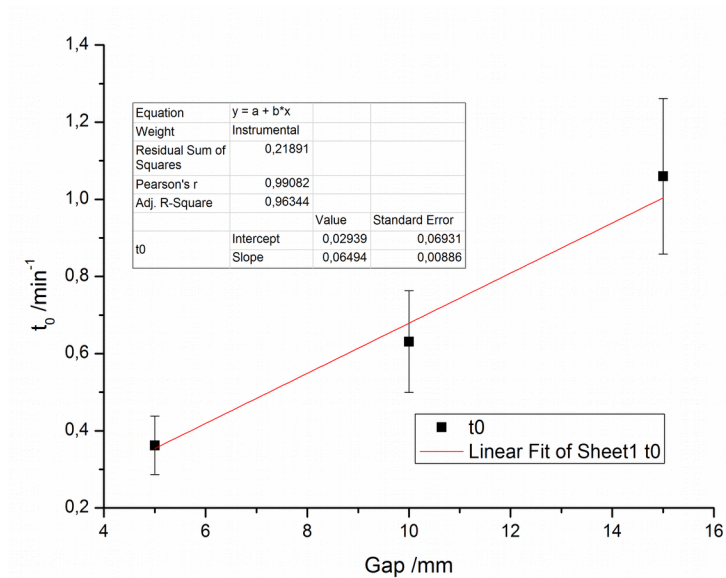


Fonte: O próprio autor.

Tabela 6: Parâmetros da equação de velocidade de primeira ordem

Tensão /V	150	200	200	200
Gap /mm	5	5	10	15
A /mV	320±52	333±36	332±58	286±46
y ₀ /mV	606±14	621±27	601±4	602±6
t ₀ /min ⁻¹	0,230±0,082	0,362±0,076	0,631±0,132	1,059±0,202

Figura 20: Efeito do gap nas constantes cinéticas de ORP.



Fonte: O próprio autor.

5.4.2 Dependência do valor de ORP com o pH

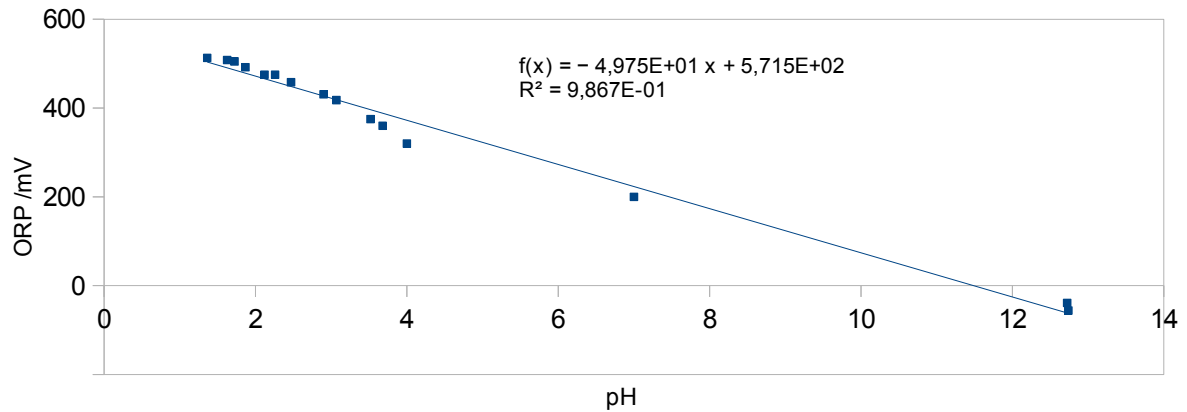
Para modelar o efeito do pH sobre o ORP, foi feita uma curva de calibração por adição de ácidos (HCl e H₂SO₄) e bases (NaOH) à água deionizada, sob agitação magnética (figura 21). A curva forneceu um bom ajuste linear ($R^2 > 0,98$). A seguir a equação:

$$\text{ORP devido } H^+ / \text{mV} = - 49,75 \text{ mV} * \text{pH} + 571,5 \text{ mV} \quad (41)$$

Utilizando os dados de pH e a curva de calibração anteriormente citada, foram calculados valores de ORP que indicam a influência do íon H₃O⁺ sobre o valor de ORP da solução, gerando a curva que daqui em diante será chamada de ORP devido H⁺. Ao subtrair este valor da curva de ORP medido, é obtida a curva ORP sem H⁺. Na figura 22, a curva azul são os valores de ORP medidos, e a curva laranja são os valores de ORP devido H⁺

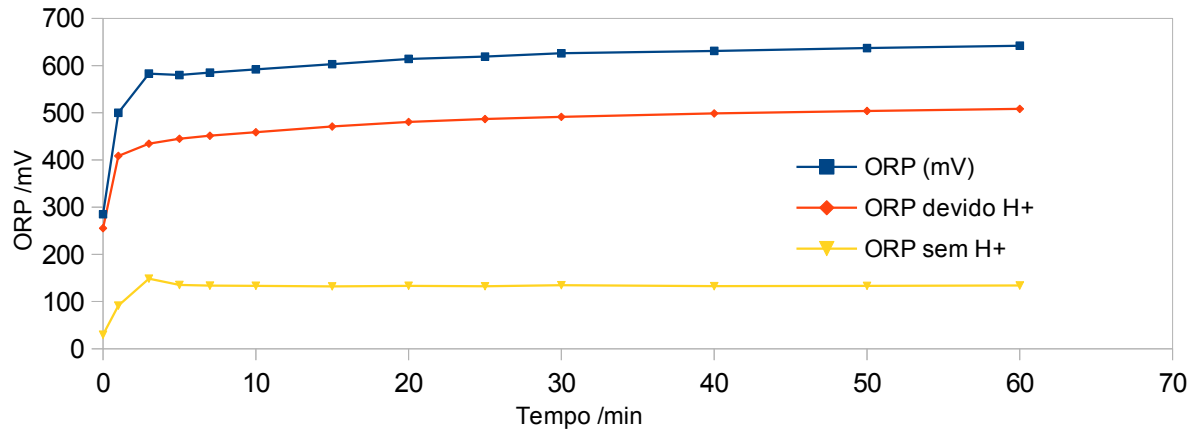
calculados. Pode ser observado que a maioria da contribuição da curva de ORP é do íon H^+ . Ao subtrair estas curvas, é gerada a curva amarela, que representa o ORP das outras espécies oxidantes. Segundo a equação de Nernst, em um sistema redox no qual participam íons H^+ , é possível isolar a influência do pH como uma contribuição linear sobre o valor de ORP, o que justifica o fato da curva de calibração de ORP e pH ser linear.

Figura 21: Curva de calibração de ORP vs pH.



Fonte: O próprio autor.

Figura 22: Exemplo de curvas de ORP, gap 15 mm e 40°C.



Fonte: O próprio autor.

Realizaram-se corridas cinéticas de 60 minutos nas quais eram monitorados simultaneamente o ORP e o pH. Basicamente, como pode ser visualizado na figura 22, há um rápido aumento do ORP nos primeiros minutos, após o qual há uma região de platô, que sofre uma ligeira elevação com o tempo provocada pelo acúmulo de íons H^+ .

Após subtrair a influência de íons H^+ , a curva de ORP sem H^+ também apresenta um aumento rápido nos primeiros minutos, seguido de um decaimento para o platô, indicando um “salto” inicial. O platô desta curva não apresenta elevação gradual como na curva de

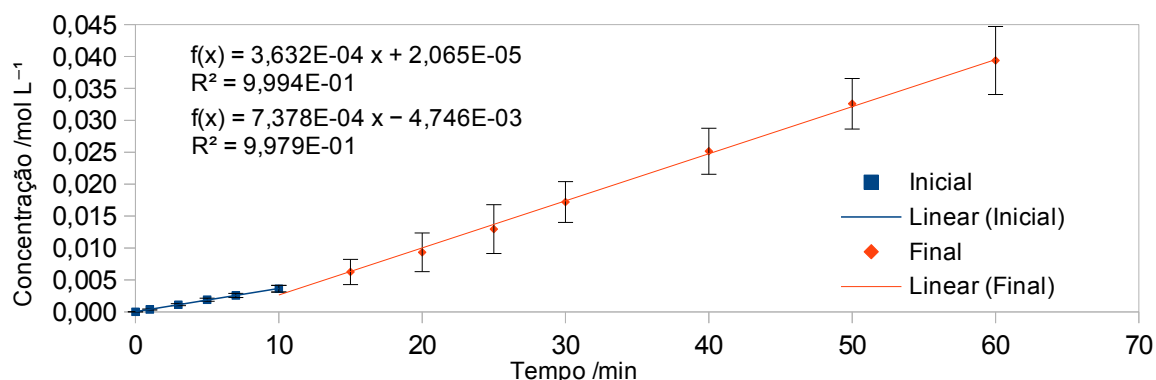
ORP, indicando que inicialmente são produzidas espécies reativas que rapidamente entram em equilíbrio, e que essa elevação no platô da curva de ORP é provocada pelo acúmulo de íons H^+ .

As curvas de pH foram transformadas em curvas de $[H^+]$ pelo uso da fórmula clássica:

$$pH = -\log([H^+]) \quad (42)$$

Estas curvas apresentam um perfil de ordem zero, com uma mudança de inclinação (logo, de constante de velocidade) que acontece em um tempo determinado e reproduzível nas mesmas condições, conforme a figura 23. Esta mudança de constante de velocidade aparece como função de um período de indução inicial e pode indicar uma mudança de mecanismo.

Figura 23: Exemplo de corrida cinética de $[H^+]$ com modelo de duas retas.

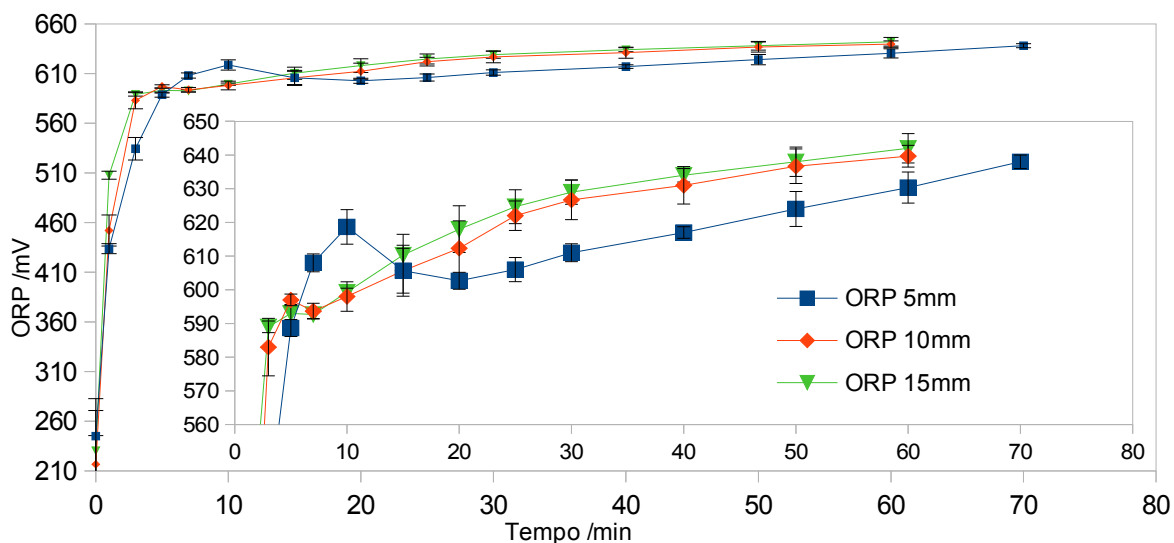


Fonte: O próprio autor.

5.4.3 Efeito do *gap* sobre o ORP

O aumento do *gap* faz com que o ORP chegue no platô em um tempo menor, resultando num patamar mais elevado. É possível observar também (figura 24) um salto do valor de ORP nos minutos iniciais. Esse salto inicial é mais pronunciado em *gaps* menores, conforme pode ser observado no gráfico ampliado. Um possível motivo para isto é que nos *gaps* menores há um maior acúmulo inicial de espécies oxidantes, porém, como os *gaps* maiores produzem mais íons H^+ (conforme será discutido na seção 5.4.5), o valor de ORP em *gaps* maiores supera aqueles de *gap* menor com o passar do tempo. O motivo disso é que as espécies reativas iniciais sobrevivam por tempo mais longo devido ao plasma produzir menor quantidade de espécies em *gap* menor, tornando a autodegradação destas espécies mais lenta.

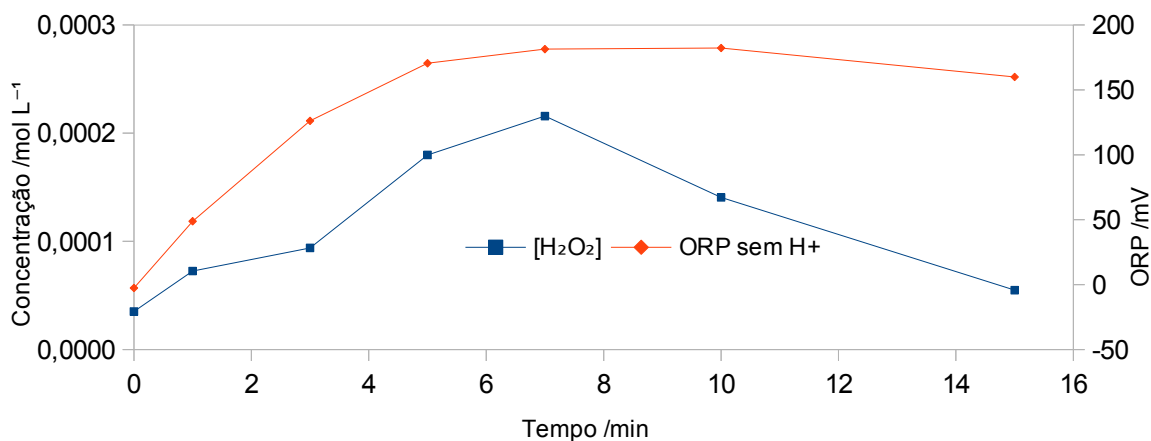
Figura 24: Corridas cinéticas de ORP para diversos gaps a 25°C, com ampliação da região do platô



Fonte: O próprio autor.

Para testar essa hipótese, uma corrida cinética de H_2O_2 para o *gap* de 5 mm em condições padrão foi planejada, usando o método do metavanadato³⁴. A comparação entre a curva de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e ORP sem H^+ foi realizada. A curva de ORP sem H^+ foi usada (figura 25), pois ela mede apenas as espécies que não são H^+ .

Figura 25: Comparação entre a produção de H_2O_2 e o aumento do ORP sem H^+ , *gap* 5mm.



Fonte: O próprio autor.

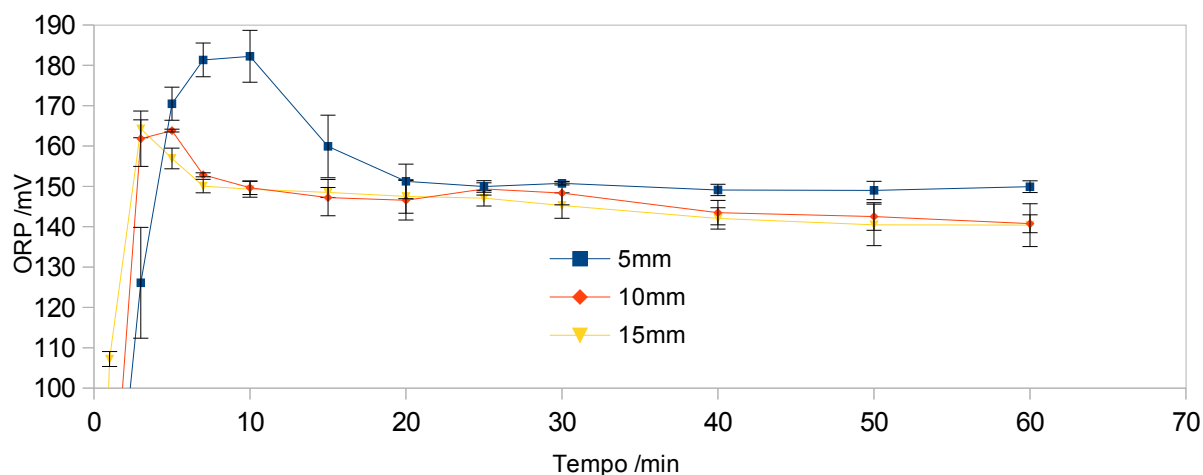
O crescimento do H_2O_2 parece coincidir com o salto inicial, mas o decaimento não coincide. Isso pode ser evidência que o H_2O_2 foi consumido para formar outra espécie com certa atividade oxidativa, que também se degrada até atingir um valor de equilíbrio. O motivo para que o H_2O_2 possa se acumular no início e desaparecer depois é a combinação de produção menor de nitrito (discutido na seção 5.6) e de H^+ . Em pHs menos ácidos, a

degradação do H_2O_2 pelo NO_2^- , é mais lenta, pois a reação ocorre em meio ácido³⁵. Conforme o NO_2^- , H_2O_2 e H^+ se acumulam, a reação se torna favorável e a formação de H_2O_2 passa a ser mais lenta que o seu consumo. Como o *gap* 5 mm foi o que produziu H^+ de maneira mais lenta, o H_2O_2 teve mais tempo para se acumular e causar o salto inicial.

5.4.4 Efeito do *gap* sobre o ORP sem influência de H^+

Nas curvas de ORP sem H^+ , é observado que o aumento do *gap* faz com que seja atingido o platô mais rápido, porém o patamar fica ligeiramente menor comparado com aquele de *gaps* menores (figura 26). Isso pode indicar que o balanço (representado pelo patamar) entre degradação e produção de espécies reativas é mais favorecido para produção em *gaps* menores, porém a produção (inclinação inicial) é mais baixa, fazendo com que o ORP de equilíbrio seja um pouco maior e atingido mais lentamente. No caso de 5 mm, houve um salto inicial que durou cerca de 10 minutos e depois o ORP tendeu ao platô. Foi observado que a diferença entre as condições é majoritariamente devido à produção de H^+ , no caso do ORP.

Figura 26: Ampliação da região do platô da curva de ORP sem H^+ .



Fonte: O próprio autor.

5.4.5 Efeito do *gap* na produção de H⁺

A concentração de H⁺ subiu linearmente para todas as condições (figura 27 A e tabela 7), seguindo uma cinética de ordem zero. Ocorreu um aumento na produção de H⁺ em todos os experimentos, dependente de tempo, resultando em dois valores observados para a constante de velocidade, k_i para a etapa inicial e k_f a partir da mudança de velocidade. Os tempos de mudança foram 30 minutos no caso de 5 mm, 20 min no caso de 10 mm e 10 min no caso de 15 mm, conforme pode ser observado nos modelos com duas retas (figura 27 B, C e D).

A ANOVA indica que há uma diferença significativa entre os valores dos *gaps* para a k_i ($p = 8 \cdot 10^{-8}$) e k_f ($p = 7 \cdot 10^{-8}$). No caso de k_f , o teste HSD *post hoc* indica que não há diferença significativa entre os *gaps* 10 mm e 15 mm ($p = 0,30$), enquanto para os outros casos houve diferenças significativas ($p < 0,05$).

Na figura 28, a relação entre constantes de ordem zero inicial (antes do aumento de velocidade) e final (após) são evidenciadas. O efeito do aumento de *gap* 5 mm para 10 mm é mais pronunciado do que de 10 mm para 15 mm, para ambas as constantes. Isso pode indicar que há um valor máximo de eficiência.

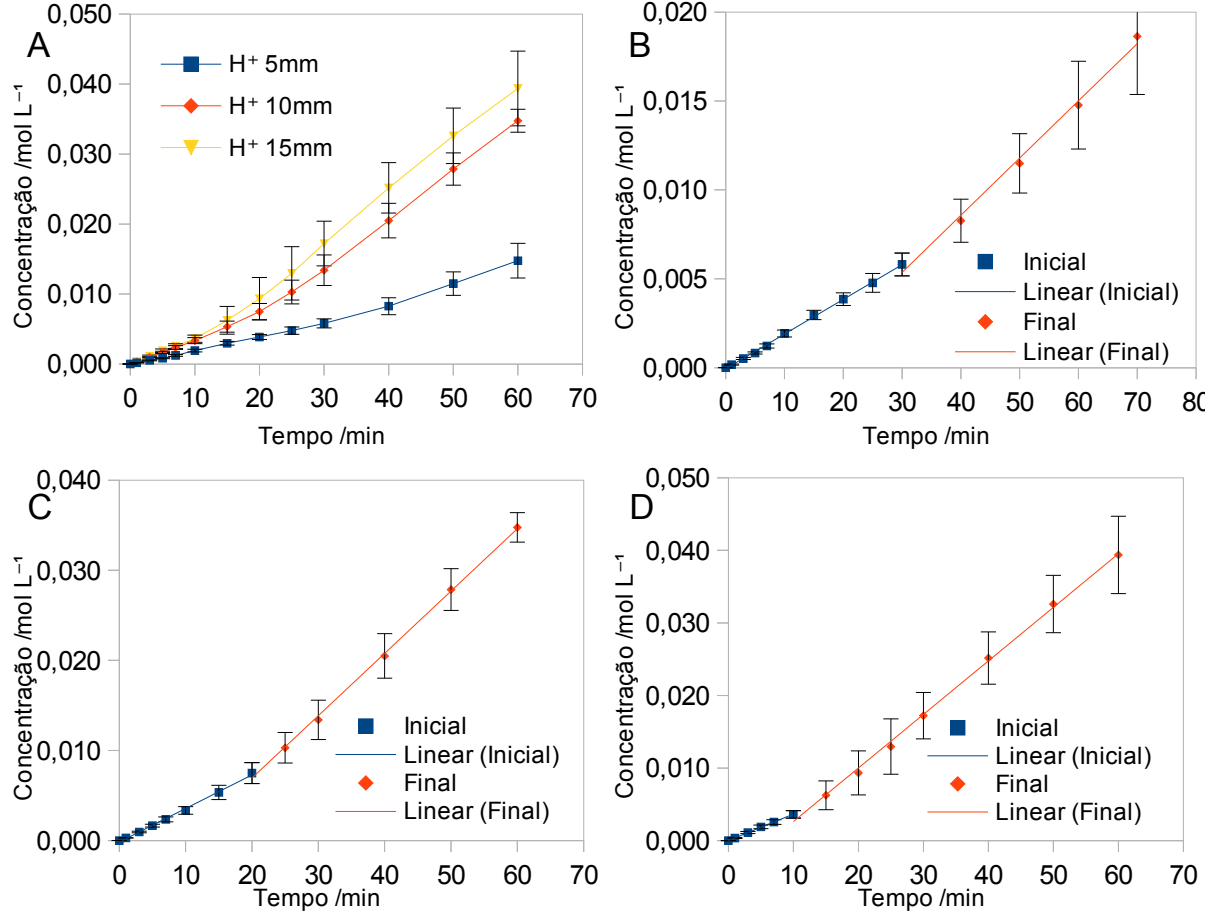
Tabela 7: Efeito do *gap* sobre as constantes cinéticas de H⁺.

<i>Gap</i> /mm	kH^+ inicial / 10^{-4} mol L ⁻¹ min ⁻¹	kH^+ final / 10^{-4} mol L ⁻¹ min ⁻¹	Tempo de mudança /min
5	1,820 ± 0,043	2,984 ± 0,151	30
10	3,196 ± 0,097	6,850 ± 0,109	20
15	3,699 ± 0,032	7,049 ± 0,175	10

Fonte: O próprio autor.

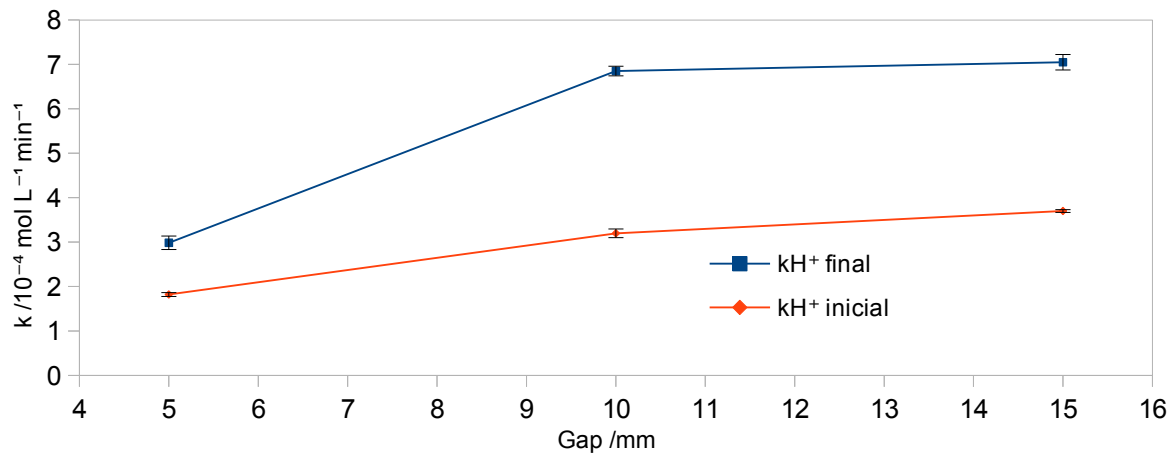
Figura 27: A: Corridas cinéticas de $[H^+]$ para diversos *gaps*. B: Evolução temporal de $[H^+]$ *gap* 5 mm.

C: Evolução temporal de $[H^+]$ *gap* 10 mm. D: Evolução temporal de $[H^+]$ *gap* 15 mm.



Fonte: O próprio autor.

Figura 28: Influência do *gap* sobre as constantes de ordem zero de H^+ .



Fonte: O próprio autor.

5.5 Dependência com a temperatura

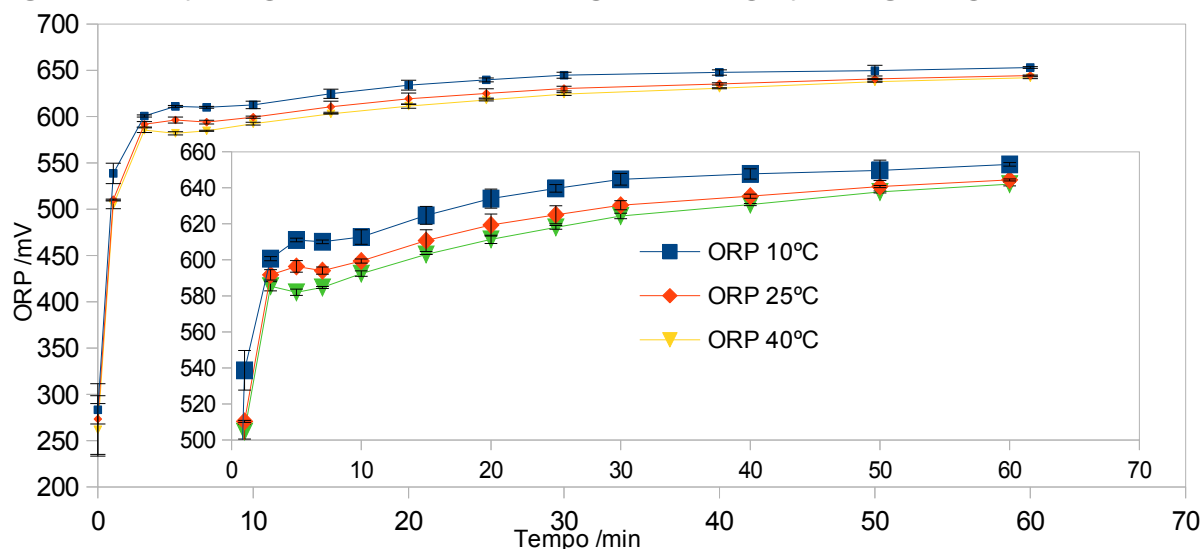
Para estes experimentos, foi escolhido o *gap* que obteve melhores resultados nos experimentos variando *gap*, o 15 mm, devido à sua produção maior de H^+ , sua capacidade de atingir o platô de ORP mais rapidamente e manter o patamar mais elevado.

Usando as condições fixas de tensão de entrada 200 V, fluxo de ar $0,1 \text{ L min}^{-1}$ e *gap* 15 mm, foram feitos experimentos com 10°C , 25°C e 40°C , mantidos constantes por meio de um banho termostaticado. As temperaturas da solução reacional em cada experimento foram medidas e os valores de pH corrigidos. As temperaturas lidas dentro do reator eram em torno de 5°C acima do ajuste do banho, sendo que estas foram utilizadas para a correção de pH com temperatura.

5.5.1 Efeito da temperatura no ORP

Conforme pode ser observado nas figuras 29 A e B, em temperaturas baixas os valores de ORP tendem a ser ligeiramente maiores. Isso é devido à maior produção de H^+ em temperaturas baixas, conforme seção posterior (seção 5.5.3).

Figura 29: Evolução temporal do ORP em diversas temperaturas e ampliação da região do platô

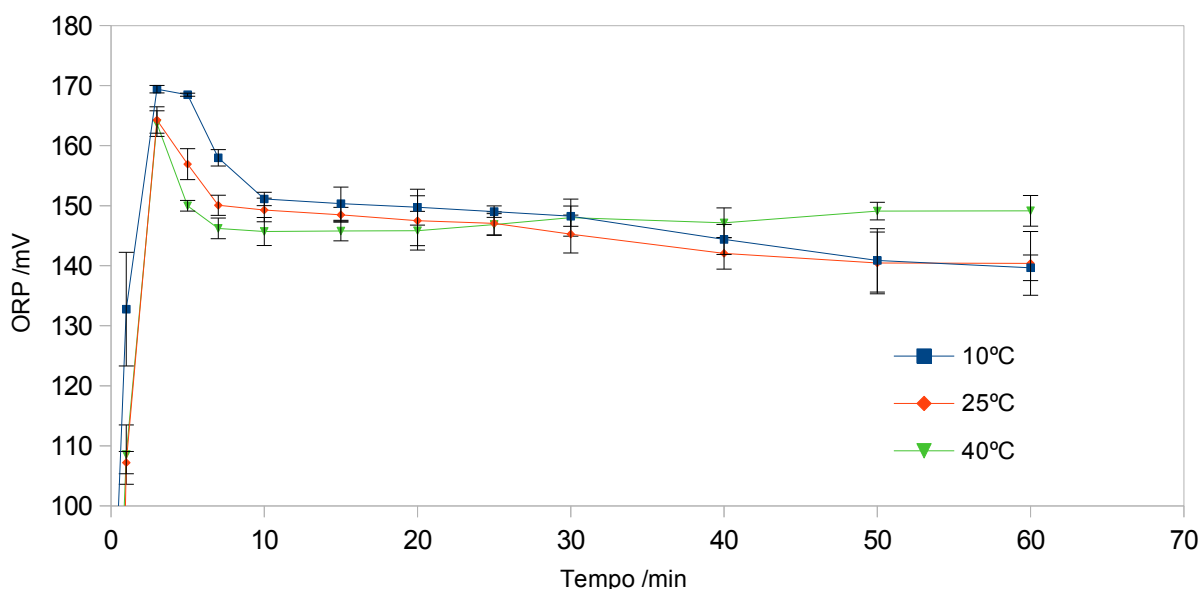


Fonte: O próprio autor.

5.5.2 Efeito da temperatura no ORP sem H^+

Ao se subtrair a influência do íon H^+ , as curvas revelam um crescimento inicial pronunciado seguido de decaimento rumo a um platô, indicativo de um salto inicial no qual há maior concentração de espécies reativas (figura 30). Após aproximadamente 30 minutos, os valores de 40 °C superam os das outras temperaturas. Em 10 °C e 25 °C, o platô tem uma leve inclinação negativa, enquanto que em 40°C é inclinado positivamente. Isso indica que em temperaturas mais altas, as espécies reativas mantêm uma atividade oxidativa mais elevada em tempos mais longos (figura 30).

Figura 30: Ampliação da região do platô.

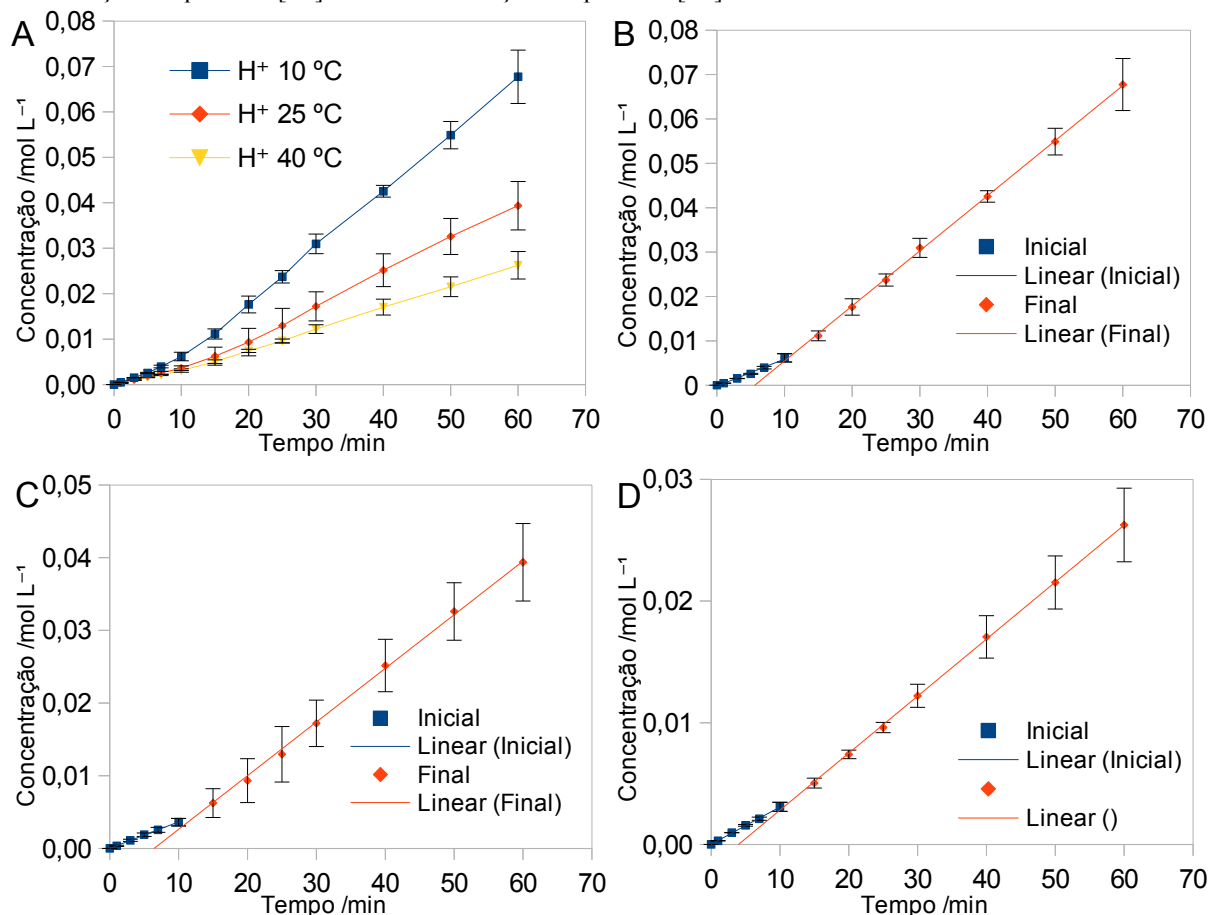


Fonte: O próprio autor.

5.5.3 Efeito da temperatura sobre a produção de íon H^+

O aumento de temperatura diminui a produção de H^+ (figura 31 A). Assim como nos ensaios sobre variação de *gap*, a produção de H^+ segue uma cinética de ordem zero com mudança de velocidade dependente de tempo, resultando em dois valores observados para a constante de velocidade, k_i para a etapa inicial e k_f a partir da mudança de velocidade (figura 31 B, C, e D e tabela 8). Essa mudança foi em 10 minutos para as três temperaturas estudadas, indicando que esse tempo de mudança depende do *gap* mas não da temperatura.

Figura 31: A: Corridas cinéticas de $[H^+]$ para diversas temperaturas. B: Evolução temporal de $[H^+]$ 10 °C. C: Evolução temporal de $[H^+]$ 25 °C. D: Evolução temporal de $[H^+]$ 40°C.



Fonte: O próprio autor.

Tabela 8: Efeito da temperatura nas constantes cinéticas de H^+ .

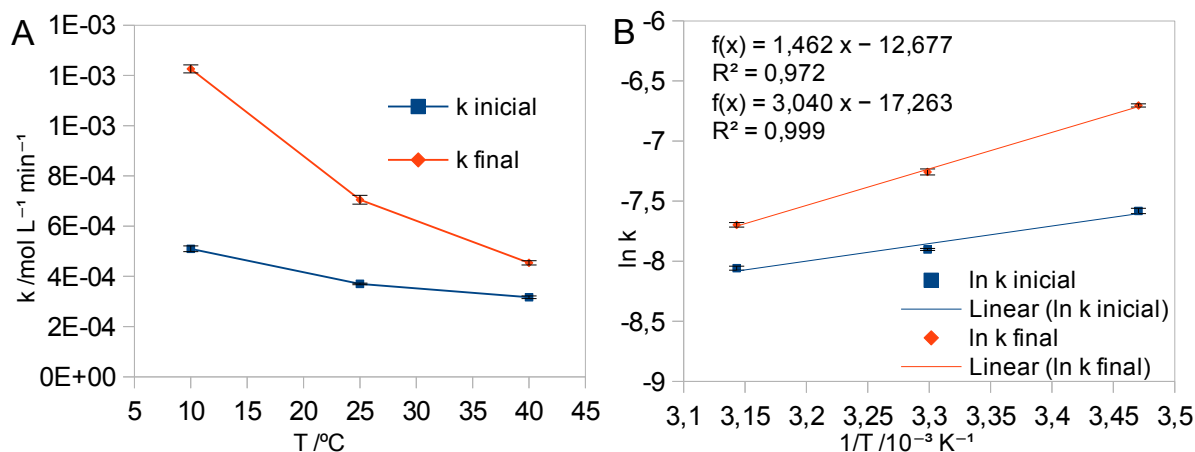
Temperatura /°C	k_i H^+ inicial / 10^{-4} $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$	k_f H^+ final / 10^{-4} $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$	Tempo de mudança /min
10	$5,096 \pm 0,115$	$12,26 \pm 0,16$	10
25	$3,699 \pm 0,032$	$7,049 \pm 0,175$	10
40	$3,166 \pm 0,053$	$4,539 \pm 0,085$	10

Fonte: O próprio autor.

Foram confeccionados gráficos de Arrhenius utilizando as constantes de velocidade de ordem zero k_i e k_f de produção de H^+ (figura 32 A). Os gráficos de Arrhenius para as constantes de velocidade resultaram em uma boa linearidade ($R^2 > 0,97$). Os valores de energia de ativação para k final e inicial foram, respectivamente, $-25,27 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-12,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ (figura 32 B). Isso indica que a constante de velocidade relacionada à etapa final é mais

sensível à temperatura que a inicial. Uma energia de ativação negativa indica que a reação não é elementar, e que a constante de velocidade aumenta com diminuição de temperatura.

Figura 32: A: Constantes de ordem zero de H^+ vs temperatura. B: Gráfico de Arrhenius.



Fonte: O próprio autor.

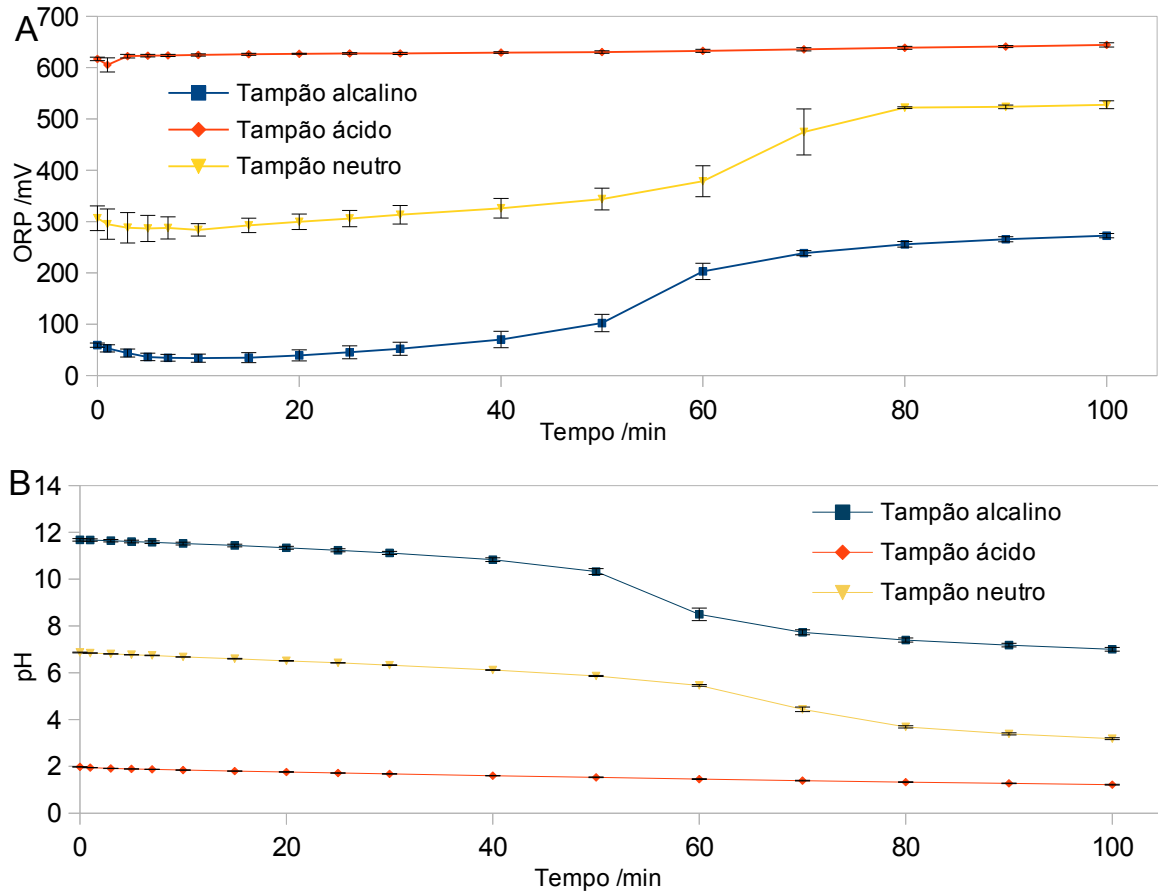
5.5.4 Relação do ORP com o pH em meio tamponado

Para investigar melhor o papel dos íons H^+ sobre o ORP da solução reacional, foram feitos experimentos com tampões fosfato em pH 2, 7 e 12.

Os gráficos (figura 33) demonstram que a contribuição majoritária sobre o ORP está relacionada ao íon H^+ , já que as curvas possuem um formato semelhante. No caso dos tampões neutro e alcalino, o poder tamponante é superado após certo tempo de exposição ao plasma, evidenciado pelo fato de que por vários minutos a mudança de pH e ORP é pequena, e após certo período tanto o pH quanto o ORP sofrem uma mudança grande. No caso do tampão alcalino, o salto resulta em um platô de valor semelhante ao valor inicial do tampão neutro, com o mesmo fenômeno acontecendo quando o tampão neutro é quebrado. Isso tem relação com às 3 faixas de tamponamento do fosfato.

O fosfato, por ser um ácido triprótico, possui 4 estágios de ionização e 3 constantes ácidas. Isso permite que o mesmo aja como um tampão em três faixas de pH diferentes. Ao se quebrar um tampão fosfato alcalino, o mesmo se transforma num tampão neutro, que após quebrar vira um tampão ácido. Como o plasma age como uma fonte de íons H^+ , as curvas são semelhantes a curvas de titulação. Fica evidenciado que a força de um plasma frio pode ser caracterizada pela velocidade com que o tampão é quebrado.

Figura 33: Corridas cinéticas de (A) ORP e (B) pH em várias faixas de tamponamento.



Fonte: O próprio autor.

5.6 Medidas de nitrito e nitrato

5.6.1 Influência do *gap*

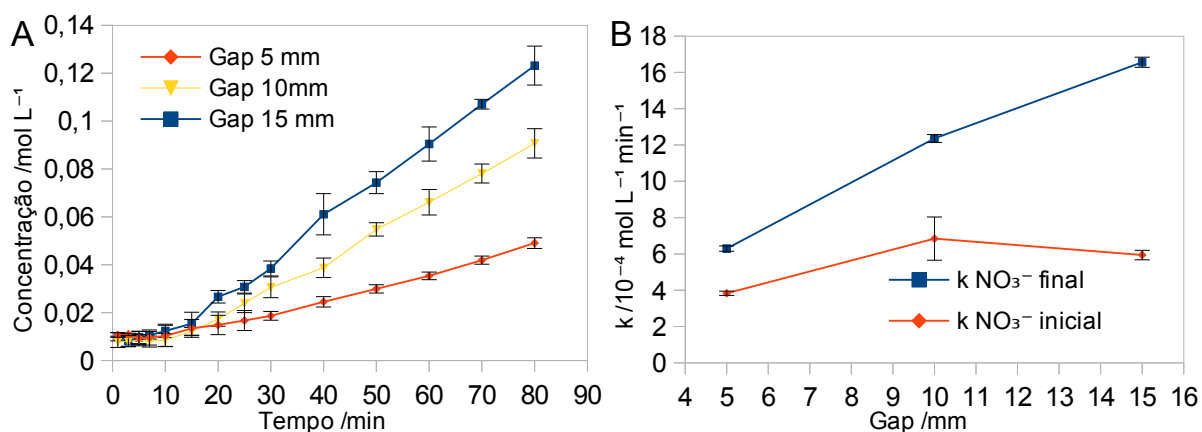
Conforme pode se observar na figura 34 A, a concentração de nitrato aumenta conforme o tempo de exposição da água ao plasma aumenta. A produção segue uma cinética de ordem zero com mudança de velocidade em tempos determinados, semelhante à do H^+ (figura 34). Todos os modelos lineares ajustados resultaram em boa linearidade ($R^2 > 0,98$). Os tempos de mudança de inclinação coincidem com os do H^+ , indicando que o contraíon do H^+ é o nitrato. Os tempos de mudança são: 15 min para o *gap* 15 mm, 20 min para *gap* 10 mm e 30 min para *gap* 5 mm.

Porém, há mais nitrato do que H^+ no final da corrida, indicando que há outras espécies agindo como cátions contraíons, sendo possivelmente tungstênio e/ou ferro ejetados a partir dos eletrodos.

A ANOVA indica que há diferença significativa entre os valores de k_i ($p = 0,005$) e k_f ($p = 6 \cdot 10^{-9}$). O HSD *post-hoc* indica que não há diferença significativa entre os valores de k_i de *gaps* 10 mm e 15 mm ($p = 0,33$), enquanto as outras relações foram significativas ($p < 0,05$).

O aumento do *gap* faz com que a velocidade de produção de nitrato aumente e que a mudança de velocidade ocorra em um tempo menor (tabela 9 e figura 34 B).

Figura 34: A: Corridas cinéticas de $[NO_3^-]$ para diversos *gaps*. B: Influência do *gap* nas constantes cinéticas.



Fonte: O próprio autor.

Tabela 9: Influência do *gap* sobre as constantes de ordem zero de produção de NO_3^- .

Gap /mm	k_i inicial / $10^{-4} mol L^{-1} min^{-1}$	k_f final / $10^{-4} mol L^{-1} min^{-1}$	Mudança de velocidade /min
5	$3,832 \pm 0,121$	$6,295 \pm 0,148$	30
10	$6,842 \pm 1,190$	$12,36 \pm 0,22$	20
15	$5,941 \pm 0,261$	$16,56 \pm 0,28$	15

Fonte: O próprio autor.

No caso do nitrito, sua produção segue uma cinética de primeira ordem, na qual a sua concentração cresce até um determinado patamar, no qual permanece durante o tempo dos experimentos (figura 35). A equação cinética é de primeira ordem:

$$[NO_2^-](t) = y_0 - A \cdot \exp(-t\theta) \quad (43)$$

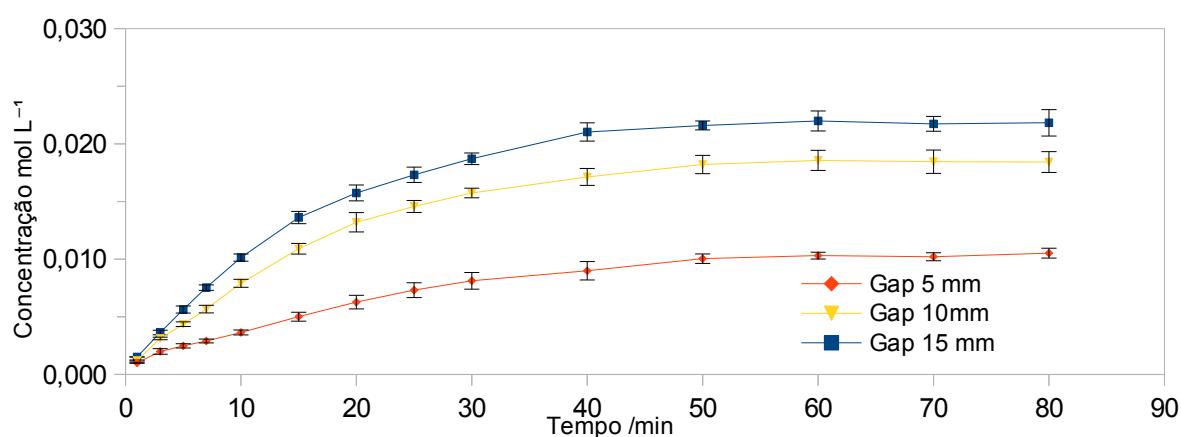
Nesta equação, y_0 representa o valor do patamar, A representa a diferença entre o valor do platô e o valor inicial de concentração (equivalente a $-y_0$ nesse caso), e $t\theta$ é a

constante de velocidade de primeira ordem. Valores maiores de t_0 indicam menor tempo para atingir o patamar de concentração. Para calcular a velocidade no tempo zero V_0 , é feita uma derivada para $t = 0$, sendo:

$$V_0 = A \cdot t_0 \quad (44)$$

O aumento do *gap* faz com que o patamar seja mais elevado e atingido em um menor tempo (y_0 e t_0 crescem com o *gap*) (tabela 10). Todas as corridas forneceram um bom ajuste ($R^2 > 0,98$). O *gap* 15 mm produziu maiores quantidades de nitrito.

Figura 35: Corridas cinéticas de $[\text{NO}_2^-]$ em vários gaps.



Fonte: O próprio autor.

Tabela 10: Influência do gap sobre as constantes cinéticas de primeira ordem de NO_2^- .

Gap /mm	A /mmol L ⁻¹	y_0 /mmol L ⁻¹	t_0 /10 ⁻² min ⁻¹	V_0 /mmol L ⁻¹ min ⁻¹
5	10,72 ± 0,29	11,42 ± 0,30	3,554 ± 0,238	0,381
10	19,13 ± 0,39	19,38 ± 0,41	5,254 ± 0,236	1,01
15	22,35 ± 0,24	22,66 ± 0,25	5,711 ± 0,142	1,28

Fonte: O próprio autor.

5.6.2 Efeito da temperatura na produção de nitrato e nitrito

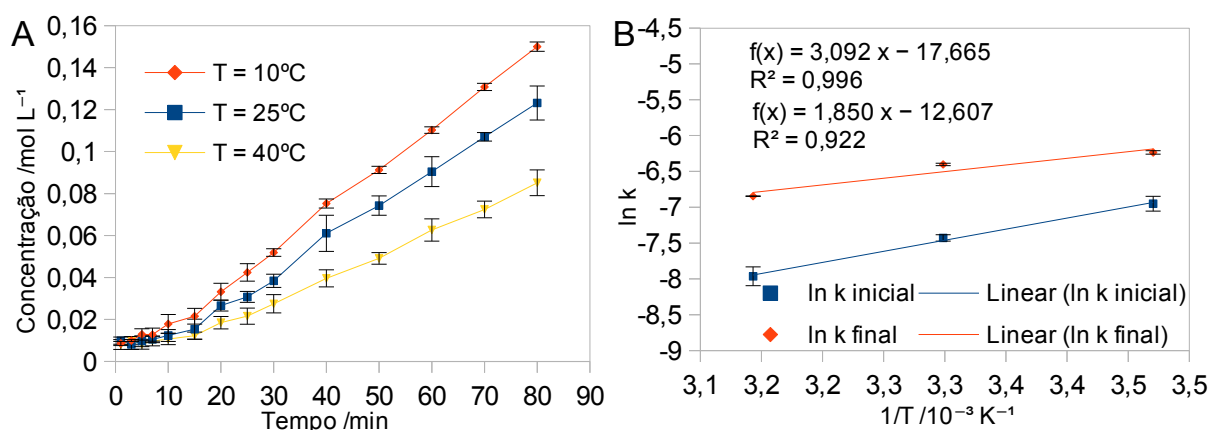
No caso das corridas variando temperatura, uma temperatura maior acarreta em uma produção menor de nitrato (figura 36 A). O nitrato apresenta uma cinética de ordem zero com mudança de velocidade em 15 minutos, e esse tempo de mudança não variou com a temperatura (tabela 11).

Como feito anteriormente para o H^+ , as constantes de velocidade foram usadas na construção de gráficos de Arrhenius (figura 36 B), cujas energias de ativação estimadas

foram $-25,71 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a k_i inicial e $-15,38 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a k_f final, logo a constante de velocidade aumenta com diminuição de temperatura. Uma possível explicação para o fato das energias de ativação serem negativas é que, primeiramente, o valor de E_a se refere a um mecanismo global, não a uma reação elementar, onde a produção do nitrato está relacionada à produção de nitrito, num mecanismo envolvendo múltiplas etapas. Segundo, como a produção de nitrito é maior em temperaturas menores, a produção de nitrato também é maior.

A k_i é mais sensível à temperatura que a k_f , comportamento contrário ao do H^+ . Assim como nas corridas de H^+ , há uma mudança de velocidade em um tempo determinado que não varia com a temperatura e que coincide com a do H^+ , indicando que o nitrato é o contrário do H^+ . Como os valores de $[\text{NO}_3^-]$ são maiores que os de $[\text{H}^+]$, há um déficit de cátions para completar o balanço de cargas. Estes cátions podem ser advindos da ejeção e oxidação de metais dos eletrodos, por exemplo.

Figura 36: A: Corridas cinéticas de $[\text{NO}_3^-]$ em várias temperaturas. B Gráfico de Arrhenius de k de NO_3^-



Fonte: O próprio autor.

Tabela 11: Constantes cinéticas de nitrato vs temperatura

Temperatura /°C	k inicial / $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	k final / $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Mudança de velocidade /min
10	$9,582 \pm 0,986$	$19,58 \pm 0,47$	15
25	$5,941 \pm 0,261$	$16,56 \pm 0,28$	15
40	$3,477 \pm 0,454$	$10,63 \pm 0,04$	15

Fonte: O próprio autor.

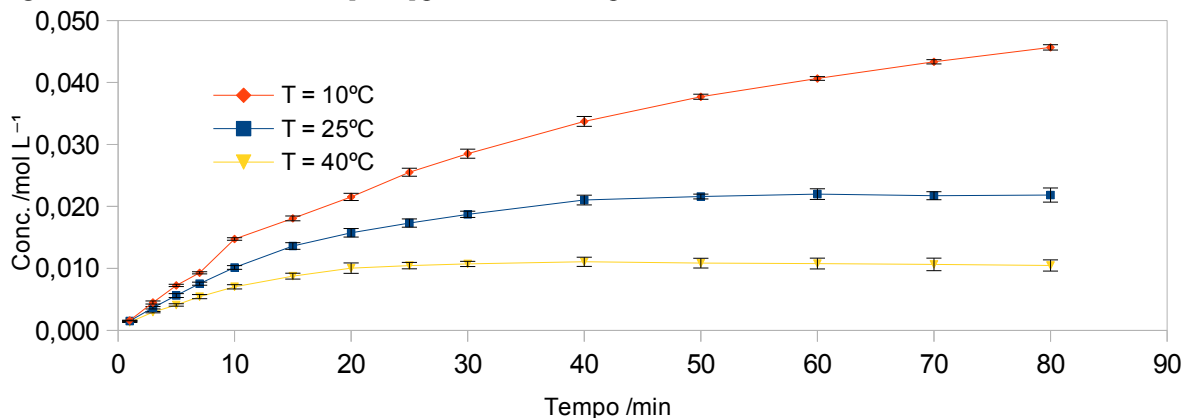
No caso do nitrito, sua produção segue uma cinética de primeira ordem, que atinge um valor limite, de acordo com a equação:

$$[\text{NO}_2^-](t) = y_0 - A \cdot \exp(-t_0 \cdot t) \quad (45)$$

Com o aumento de temperatura, y_0 diminui e t_0 aumenta, indicando que em temperaturas maiores, o nitrito atinge o patamar rapidamente, indicando que é produzido numa taxa maior (representado por t_0), porém é consumido numa taxa maior também, fazendo com que a sua concentração de equilíbrio, representada por y_0 , seja menor. Conforme a figura 38, a E_a é de $+33,40 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que a constante de velocidade é maior em temperaturas maiores. Porém, a velocidade de produção não é necessariamente maior devido à maior constante de velocidade, pois a velocidade também depende de y_0 , e o valor do mesmo é menor em temperaturas mais altas. As velocidades iniciais de produção são próximas, com aumento da velocidade com diminuição da temperatura.

O fato da produção de nitrito aumentar com diminuição da temperatura pode explicar o fato do nitrato ter energia de ativação negativa. Como o nitrato pode ser formado por reação do nitrito, que está em equilíbrio com outras espécies nitrogenadas, como o NO, uma maior concentração de nitrito leva à produção mais rápida de nitrato, fazendo com que a energia de ativação seja negativa pelo mecanismo de pré equilíbrio exotérmico com etapa determinante posterior³⁶.

Figura 37: Corridas cinéticas de $[\text{NO}_2^-]$ para diversas temperaturas.



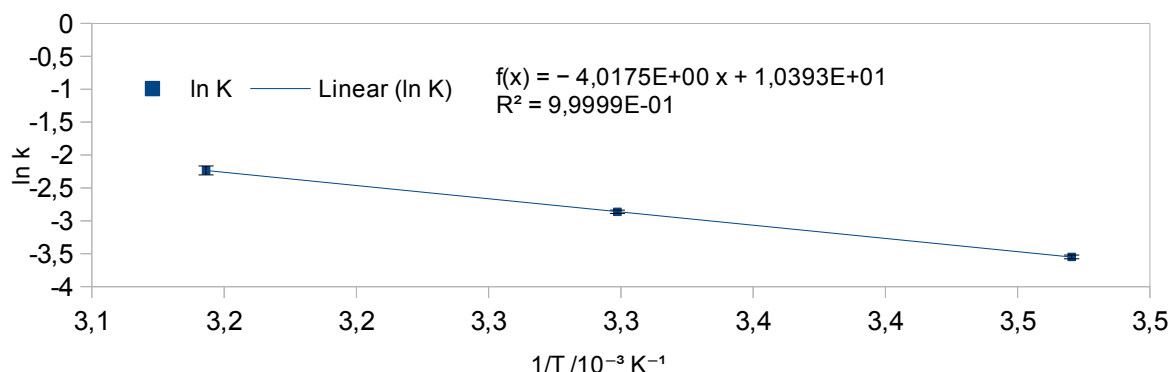
Fonte: O próprio autor.

Tabela 12: Constantes cinéticas do nitrito vs temperatura.

T /°C	A /mmol L ⁻¹	y_0 /mmol L ⁻¹	$t_0 /10^{-2} \text{ min}^{-1}$	V_0 /mmol L ⁻¹ min ⁻¹
10	$49,28 \pm 0,720$	$49,66 \pm 0,76$	$2,876 \pm 0,082$	1,42
25	$22,35 \pm 0,239$	$22,66 \pm 0,25$	$5,711 \pm 0,142$	1,28
40	$11,42 \pm 0,326$	$11,20 \pm 0,13$	$10,71 \pm 0,72$	1,22

Fonte: O próprio autor.

Figura 38: Gráfico de Arrhenius de nitrito gap 15 mm.



Fonte: O próprio autor.

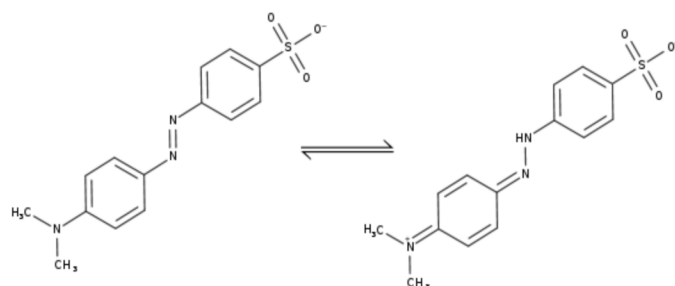
5.7 Medidas de degradação de alaranjado de metila

Nas seções anteriores, diversas condições experimentais relacionadas à exposição de uma descarga de plasma frio em água foram estudadas. Condições como a temperatura e o *gap* de descarga, quando confrontados com medidas de espécies químicas geradas pela descarga forneceram um possível cenário oxidativo para aplicação de reatores e regimes de descarga tal como o empregado neste trabalho. Nesta seção, um corante modelo foi escolhido como alvo orgânico e exposto às condições previamente estudadas. A escolha do alaranjado de metila se deve ao seu fácil monitoramento analítico (UV-Vis), sua rápida descoloração pelo plasma e também o suporte de estudos anteriores realizados em nosso grupo pesquisa²³, assim como por outros grupos³⁷.

A estrutura química do alaranjado de metila é apresentada a seguir (figura 39). A estrutura da esquerda ocorre em pHs acima de 4,4, e a da direita abaixo. Devido ao fato do plasma diminuir o pH abaixo desse valor com facilidade, a estrutura predominante em solução é a da direita. Como o cromóforo possui uma ligação simples nessas condições, é esperado que a degradação seja mais fácil em meio ácido.

Estudos anteriores de nosso grupo de pesquisa mostraram que dois mecanismos competitivos são observados na degradação de alvos orgânicos por plasma frio: *i*) impacto de elétrons de alta energia produzidos pela descarga e *ii*) ataque oxidativo de espécies quimicamente ativas também produzidas pela descarga.

Figura 39: Estruturas do alaranjado de metila.



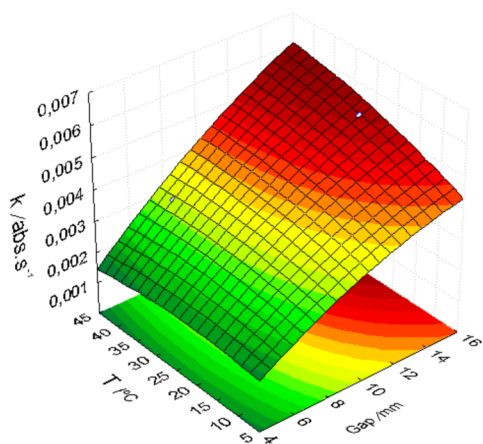
Fonte: O próprio autor.

Após a aplicação do planejamento Doehlert, a ANOVA demonstrou que há uma relação linear significativa entre a constante de ordem zero de degradação e o *gap* ($p = 0,00033$) e a temperatura ($p = 0,031$), enquanto não houve uma relação quadrática com *gap* e temperatura, e nem relações sinérgicas significativas ($p > 0,05$). A equação da superfície de resposta foi $k = 0,000296*(T) + 0,000761*(gap) + 0,003960$, com $R^2 = 0,985$.

Conforme pode ser observado na superfície de resposta (figura 40), *gaps* maiores e temperaturas elevadas favorecem a degradação do alaranjado de metila. Em outros trabalhos de degradação de alaranjado de metila com plasma, foi constatado que uma solução contendo nitrito e peróxido de hidrogênio possui um efeito parecido com o tratamento do plasma²³. Isto indica que a descoloração do alaranjado de metila procede principalmente por mecanismos oxidativos, com a participação do peroxinitrito, que é formado pela reação de H₂O₂ e NO₂⁻.

Como os *gaps* maiores produzem maiores quantidades de espécies oxidantes, a eficiência de degradação do alaranjado de metila também aumentou, o que indica que a degradação é principalmente pelas espécies reativas oxidantes. Já a influência da temperatura é sobre a distribuição de espécies e reatividade na fase líquida.

Figura 40: Superfície de resposta para degradação de alaranjado de metila para gap e temperatura.



Fonte: O próprio autor.

5.8 Relações com *gap* e temperatura

Nas sessões anteriores, os efeitos da temperatura e do *gap* foram apresentadas de maneira isolada. Para um melhor entendimento da química do plasma, as tendências devem ser analisadas de maneira integrada.

Com o aumento do *gap*, a tendência foi de aumento de produção de espécies em fase gasosa, como $\cdot\text{NO}$, $\cdot\text{NO}_2$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{H}$, entre outras. Os espectros OES na ponta indicam as quantidades destas espécies formadas, enquanto os espectros na superfície indicam o perfil químico das mesmas após elas sofrerem reações químicas no caminho entre a ponta e a solução. As principais espécies secundárias formadas, como $\cdot\text{NO}_2$ e HONO, aumentaram suas concentrações com o *gap*, o que corrobora a hipótese dos espectros na superfície. Já a temperatura teve pouco efeito sobre a concentração de espécies em fase gasosa, o que indica que o plasma produz espécies reativas de maneira relativamente independente a variações de temperatura do ambiente, sendo mais afetado por características da descarga, como *gap* e tensão elétrica.

Esse aumento de produção de espécies em fase gasosa com o *gap* levou a uma maior produção de espécies em fase líquida, as principais sendo H^+ , NO_2^- e NO_3^- . A maior produção destas espécies levou a um aumento da atividade oxidativa do plasma, com o ORP chegando em um valor limite de maneira mais rápida. No caso da temperatura, aparentemente a mesma afeta o perfil de espécies como NO_2^- e NO_3^- , que são contraíons de H^+ , os quais apresentam as mesmas tendências de aumento de produção com diminuição da temperatura. Há evidências

tanto nos dados de *gap* quanto de temperatura de que a maior produção de NO_2^- leva a maior produção de NO_3^- . Isso que faz com que o nitrato e o H^+ apresentem uma energia de ativação aparente negativa. Um possível motivo para esses comportamentos é que as temperaturas baixas favorecem a solvatação e estabilização de espécies nitrogenadas, e faz com que o nitrito permaneça mais estável e acumule uma maior concentração, o que faz com que reaja mais rapidamente para produção de NO_3^- em fase aquosa.

Como a energia utilizada pelo plasma variou pouco com o *gap*, a hipótese é que o aumento de produção de espécies é uma combinação de um campo elétrico mais elevado na ponta no momento da formação do plasma, o que é causado pelo aumento da rigidez dielétrica com o aumento do comprimento da coluna gasosa (*gap*), e um maior caminho para que reações produtoras de espécies secundárias ocorram. Tudo isso resulta numa melhor eficiência para degradar uma molécula orgânica escolhida, o alaranjado de metila, com quase 3 vezes de aumento de velocidade de degradação do menor para o maior *gap* estudado.

Já o efeito da temperatura é de mudar a reatividade e distribuição das espécies oxidantes na fase líquida, com uma relação inversa entre acúmulo de espécies em solução e reatividade. Apesar de temperaturas baixas aumentarem a produção de espécies em fase líquida, a degradação é menor, indicando que uma maior reatividade leva a menor acúmulo de espécies. Efeitos de solubilidade e difusão devem ser melhor explorados na avaliação do efeito da temperatura na produção de espécies em fase líquida e degradação de compostos. Na tabela 13 estão resumidas as observações do trabalho.

Tabela 13: Resumo das tendências nos dados experimentais.

Espécie	Gap		Temperatura		Tempo	
	Maior	Menor	Maior	Menor	Maior	Menor
NO_2^-	+	-	-	+	+	-
NO_3^-	+	-	-	+	+	-
H^+	+	-	-	+	+	-
H_2O_2	x	x	x	x	-	+
$\text{O}, \text{H}, \text{N}_2^*, \text{N}_2^+$ ponta	+	-	x	x	x	x
OH, NO ponta	+	-	x	x	x	x
Descoloração alaranjado	+	-	+	-	x	x

Fonte: O próprio autor.

6 CONCLUSÃO

Foram avaliados os parâmetros elétricos do reator de plasma frio, que indicam que a potência consumida pelo reator sofre pouca mudança com o *gap*, sendo que a diferença de potencial, corrente e potência consumida possuem uma leve tendência de decréscimo e estabilização com o aumento do *gap*.

As medidas em fase gasosa *in situ* indicam que um aumento no *gap* faz com que sejam produzidas maiores quantidades das principais espécies reativas na ponta do eletrodo, como $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{NO}$, $\cdot\text{OH}$, N_2^* e N_2^+ . Uma combinação de maiores concentrações dessas espécies e maior caminho de reação faz com que a concentração rente à superfície líquida diminua com o *gap*, o que indica que houve maior produção de espécies secundárias.

Nas medidas *ex situ* foi confirmado que os maiores *gaps* produzem maiores quantidades de espécies secundárias nitrogenadas, como $\cdot\text{NO}_2$, $\cdot\text{NO}$ e HONO. Em relação à temperatura, houve uma variação menor, o que está relacionado ao fato do reator de plasma agir como uma fonte geradora de espécies que age de maneira constante.

Foi estudada a relação entre o potencial oxidativo do plasma e os íons H_3O^+ . Há uma relação linear inversa entre o pH e o ORP, o que permitiu estimar tanto a influência de íons H_3O^+ quanto das outras espécies reativas. A maior parte do valor de ORP obtido nas corridas está diretamente relacionado ao pH.

No caso de ORP e pH, a influência do aumento do *gap* é de aumento da taxa de crescimento de ORP e produção de H^+ do plasma, com leve aumento do platô de ORP. A cinética do H^+ foi de ordem zero com mudança de velocidade em tempos específicos, que também mudavam com o *gap*. A maior parte do aumento de ORP é por maior produção de íons H^+ , cuja produção aumenta com o aumento do *gap*, com uma influência menor de outras espécies oxidantes em meio líquido. A influência da temperatura é a de aumentar a taxa de crescimento de ORP e o valor do platô com diminuição de temperatura, que também leva a um aumento na produção de H^+ . A mudança de velocidade observada é independente da temperatura.

No caso de nitrito e nitrato, um aumento do *gap* faz com que a produção de ambas as espécies aumente, com o nitrito seguindo uma cinética de primeira ordem e o nitrato de ordem zero. Assim como o íon H^+ , houve uma mudança de velocidade para o nitrato, com os tempos coincidindo, o que indica que um dos contraíons do nitrato é o H^+ . Houve uma

discrepância entre os valores de H^+ , NO_2^- e NO_3^- , com excesso de ânions. Isso pode indicar que o déficit de cátions é compensado pela ejeção e oxidação de material metálico dos eletrodos, que formam cátions e garantem a neutralidade elétrica do meio. O efeito de diminuir a temperatura é o de aumentar a produção de nitrito e nitrato. O tempo de mudança de velocidade não muda com a temperatura e coincide com o observado para o H^+ .

Para a descoloração do alaranjado de metila, o efeito do aumento do *gap* foi de aumentar a taxa de descoloração. De modo similar, um aumento de temperatura aumenta a taxa de descoloração.

Há uma tendência de aumento da eficiência de geração de espécies do plasma com o aumento do *gap* que se manifesta como um aumento de produção de várias espécies químicas diferentes medidas por diversos métodos, tanto na fase gasosa quanto na líquida. Essa maior produção de espécies se reflete num efeito maior nas variáveis físico-químicas da solução, como pH e ORP, e também numa degradação maior de uma molécula alvo orgânica.

Com relação à temperatura, há efeitos contrários no sentido que uma maior produção de espécies secundárias não quer dizer necessariamente uma maior degradação de uma espécie química orgânica. Para produção de espécies como nitrito e nitrato, temperaturas baixas são melhores, porém para degradação, temperaturas maiores podem ser desejáveis.

Em futuros trabalhos, podem ser testados outros alvos orgânicos para verificar se há variação das condições ótimas de degradação com a estrutura química. Também, pode ser testada a adição de catalisadores para investigar se há um aumento da degradação de alvos orgânicos. O uso de fontes de excitação mais avançadas, como fontes pulsadas, pode melhorar a eficiência energética do reator.

7 REFERÊNCIAS

1. Assembleia Geral da ONU reconhece saneamento como direito humano distinto do direito à água potável <https://nacoesunidas.org/assembleia-geral-da-onu-reconhece-saneamento-como-direito-humano-distinto-do-direito-a-agua-potavel/> (accessed Nov 11, 2018).
2. Filho, R. W. R.; Luvizotto-Santos, R.; Vieira, E. M. ;*Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology* **2007**, 2, 283.
3. Maldi, C. P.; Moreira, A. J.; Freschi, G. P. G. ;*Acta Brasiliensis* **2019**, 3, 17.
4. Fioreze, M.; Santos, E. P. dos; Schmachtenberg, N. ;*Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental* **2014**, 18.
5. Crema, A. P. S. Estudo das reações de descoloração de corantes em meio aquoso induzidas por plasma frio. Dissertação, UFSC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
6. Benetoli, L. O. de B. DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE REATOR DE PLASMA FRIO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM MEIO AQUOSO. Tese, UFSC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.
7. Brito, N. N.; Marinho Silva, V. B. ;*REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil* **2012**, 3.
8. Fridman, A. *Plasma Chemistry by Alexander Fridman*; 2012.
9. Brisset, J.-L.; Moussa, D.; Doubla, A.; Hnatiuc, E.; Hnatiuc, B.; Kamgang Youbi, G.; Herry, J.-M.; Naïtali, M.; Bellon-Fontaine, M.-N. ;*Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 5761.
10. Lu, X.; Naidis, G. V.; Laroussi, M.; Reuter, S.; Graves, D. B.; Ostrikov, K. ;*Physics Reports* **2016**, 630, 1.
11. Hayes, W. M. *Crc Handbook Of Chemistry And Physics, 95th Edition*; Crc Handbook of Chemistry and Physics; 95th ed.; CRC Press, 2014.
12. Rienstra-Kiracofe, J. C.; Tschumper, G. S.; Schaefer, H. F.; Nandi, S.; Ellison, G. B. ;*Chemical Reviews* **2002**, 102, 231.
13. Verreycken, T.; Schram, D. C.; Leys, C.; Bruggeman, P. ;*Plasma Sources Sci. Technol.* **2010**, 19, 045004.
14. Sonnenfroh, D. M.; Caledonia, G. E.; Lurie, J. ;*The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 2872.
15. Brisset, J.-L.; Hnatiuc, E. ;*Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2012**, 32, 655.
16. Jorolan, J. H.; Buttitta, L. A.; Cheah, C.; Miranda, K. M. ;*Nitric Oxide* **2015**, 44, 39.
17. Copeland, A.; Lytle, D. A. ;*Journal - American Water Works Association* **2014**, 106, E10.
18. Ma, R.; Wang, G.; Tian, Y.; Wang, K.; Zhang, J.; Fang, J. ;*Journal of hazardous materials* **2015**, 300, 643.
19. Zhang, Q.; Liang, Y.; Feng, H.; Ma, R.; Tian, Y.; Zhang, J.; Fang, J. ;*Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102, 203701.
20. Robinson, R. D. Acidity of Plasma Activated Water from Non-equilibrium Plasma Discharges and Identification of Superoxide and Ozonide as the Conjugate Bases of Metastable Plasma Acid - ProQuest, Drexel University, 2018.
21. Marotta, E.; Schiorlin, M.; Ren, X.; Rea, M.; Paradisi, C. ;*Plasma Processes and Polymers* **2011**, 8, 867.

22. Giardina, A.; Tampieri, F.; Marotta, E.; Paradisi, C. ;*Chemosphere* **2018**, *210*, 653.
23. Cadorin, B. M.; Tralli, V. D.; Ceriani, E.; Benetoli, L. O. de B.; Marotta, E.; Ceretta, C.; Debacher, N. A.; Paradisi, C. ;*Journal of Hazardous Materials* **2015**, *300*, 754.
24. Benetoli, L. O. de B.; Cadorin, B. M.; Postiglione, C. da S.; Souza, I. G. de; Debacher, N. A. ;*Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, *22*, 1669.
25. García, M. C.; Mora, M.; Esquivel, D.; Foster, J. E.; Rodero, A.; Jiménez-Sanchidrián, C.; Romero-Salguero, F. J. ;*Chemosphere* **2017**, *180*, 239.
26. Marković, M.; Jović, M.; Stanković, D.; Kovačević, V.; Roglič, G.; Gojgić-Cvijović, G.; Manojlović, D. ;*Science of The Total Environment* **2015**, *505*, 1148.
27. Jiang, B.; Zheng, J.; Qiu, S.; Wu, M.; Zhang, Q.; Yan, Z.; Xue, Q. ;*Chemical Engineering Journal* **2014**, *236*, 348.
28. Wetters, J. H.; Uglum, K. L. ;*Analytical Chemistry* **1970**, *42*, 335.
29. das Graças Gomes, M.; da S.S. Borges, S.; Lopes, L. G. F.; Franco, D. W. ;*Analytica Chimica Acta* **1993**, *282*, 81.
30. Bruggeman, P.; Verreycken, T.; González, M. Á.; Walsh, J. L.; Kong, M. G.; Leys, C.; Schram, D. C. ;*Journal of Physics D: Applied Physics* **2010**, *43*, 124005.
31. Pipa, A. V.; Ropcke, J. ;*IEEE Transactions on Plasma Science* **2009**, *37*, 1000.
32. Ferreira, S.; Santos, W.; M Quintella, C.; B Neto, B.; Bosque-Sendra, J. ;*Talanta* **2004**, *63*, 1061.
33. Zhao, Y. Y.; Wang, T.; Wilson, M. P.; MacGregor, S. J.; Timoshkin, I. V.; Ren, Q. C. ;*IEEE Transactions on Plasma Science* **2016**, *44*, 2084.
34. Nogueira, R. F. P.; Oliveira, M. C.; Paterlini, W. C. ;*Talanta* **2005**, *66*, 86.
35. Lukes, P.; Dolezalova, E.; Sisrova, I.; Clupek, M. ;*Plasma Sources Sci. Technol.* **2014**, *23*, 015019.
36. Atkins, P.; Paula, J. de; Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry*; Eleventh Edition.; Oxford University Press: Oxford, New York, 2017.
37. Jiang, B.; Zheng, J.; Liu, Q.; Wu, M. ;*Chemical Engineering Journal* **2012**, *204–206*, 32.