

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

Luís Otávio de Brito Benetoli

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE REATOR DE
PLASMA FRIO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE
METILENO EM MEIO AQUOSO**

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

Orientador: Prof. Dr. Nito A. Debacher

Co-orientador: Prof. Dr. Ivan G. de Souza

Florianópolis

2011

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

B465d Benetoli, Luís Otávio de Brito
Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na
degradação do corante azul de metileno em meio aquoso [tese] /
Luís Otávio de Brito Benetoli ; orientador, Nito Angelo
Debacher. - Florianópolis, SC, 2011.

1 v.: il., grafs., tabs.

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

Inclui referências

1. Química. 2. Luminescência. 3. Descargas elétricas. 4.
Azul de metileno. 5. Processos químicos. I. Debacher, Nito
Angelo. II. Universidade Federal de Santa Catarina Programa de
Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Luís Otávio de Brito Benetoli

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE REATOR DE
PLASMA FRIO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE
METILENO EM MEIO AQUOSO**

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

Florianópolis, 25 de Novembro de 2011.

Prof. Almir Spinelli, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nito A. Debacher,
Orientador
DQ-UFSC

Prof.^a Dr.^a Regina P. M.
Moreira,
Enq-UFSC

Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia,
DQ-UDEL

Prof.^a Dr.^a Anelise L. V. Cubas
Enq-UNISUL

Prof. Dr. Carlos A. P. Almeida,
DQ-UNICENTRO

Dr. Eduardo Pinheiro de Souza
DQ-UFSC

Em memória do Prof Jen-Shih Chang,
por toda sabedoria, conhecimento e
amor dedicados a pesquisa.

&

Aos meus pais, pelo apoio
incondicional ao longo de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Meus mais sinceros agradecimentos ao Prof. Nito A. Debacher, por fomentar boas ideias e pela oportunidade de realização desse trabalho.

Ao Prof. Chang, mais um desses mestres que trazem luz onde há trevas, mesmo depois de sua partida.

Sou grato aos membros da banca por aceitar o meu convite. Sou especialmente grato ao grande Prof. Dimas A. Zaia, por aceitar ser o relator desse trabalho e também por ter despertado o espírito científico do qual eu tanto precisei durante esse trabalho.

À minha namorada Juliana Dreyer, pela ajuda na leitura desse trabalho e por todo apoio nos momentos mais difíceis dessa tese, mas acima de tudo, por aguentar os meus devaneios químicos noturnos, com muita paciência e o bom humor que lhe é peculiar.

A todos os amigos do laboratório 214 e 216, e em especial a Vanessa, Bruno, Xispito, Cascão e Eduardo, pelo companheirismo, troca de conhecimento e os incontáveis momentos de divertimento que tornaram esse trabalho um grande prazer.

A Chorumela's Brewer Company e aos meus nobres confrades Alfredo e Cascão, pelo apoio e as incontáveis discussões.

Aos amigos da McMaster: Makoto Kanemaru, Helena O. Li e Marshall Knab, pelo companheirismo, hospitalidade e ajuda durante àquela saudosa etapa do trabalho.

A Gracie e ao Jadir da secretária de pós graduação em química, que não mediram esforços para que esse trabalho fosse concluído.

Ao Departamento de Engenharia Física da McMaster University, por permitir que uma importante etapa desse trabalho fosse realizada em suas dependências.

Ao Instituto de Eletrônica de Potência (INEP), em nome do Prof. Arnaldo J. Perin, Cícero Postiglione e Joabel Moia, pelas medidas elétricas realizadas.

A Central de Análises do Departamento de Química da UFSC e ao Gilson, pelas análises de ESI-MS.

Ao Prof. Reginaldo Geremias, do Departamento de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em Curitiba, SC, pelas análises de toxicidade aguda.

Ao Departamento de Engenharia Química, em nome da Professora Regina Peralta e sua aluna Daniele de Bem, pelas análises de COT.

Ao LABINC-UFSC, pelas análises de FT-IR.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de doutorado e demais financiamentos através da imprescindível taxa de bancada.

Boas idéias passam por três fases:

- isso não vai dar certo;
- pode até dar certo, mas não vale a pena;
- eu sabia que isso ia dar certo o tempo todo!

(Arthur C. Clarke)

RESUMO

A crescente necessidade de água limpa ao redor do mundo tem motivado o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de água. O plasma frio é uma destas tecnologias emergentes e pode ser aplicado eficientemente em uma ampla variedade de ambientes e processos industriais, tanto em fase aquosa quanto gasosa, e é considerado uma tecnologia verde, menos agressiva aos ecossistemas do que as tecnologias convencionais. Nesta tese, um reator de plasma frio de descargas elétricas tipo ponta-plano, onde a superfície da água comporta-se como eletrodo plano, foi construído para o tratamento de poluentes orgânicos em fase aquosa. A emissão de radiação UV pela descarga de plasma foi dependente da tensão aplicada ao reator e varia pouco com a condutividade iônica do meio. A produção de espécies primárias do processo de descarga foi estudada por espectroscopia de emissão óptica. Os resultados mostraram que radicais ($\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}$, $\bullet\text{OH}$, etc.), assim como espécies atômicas (Ar^* , Ar^+ , etc.) e moleculares (N_2^* , N_2^+ , etc.) são formados no plasma quando Ar e ar atmosférico são utilizados como gás de alimentação. As variáveis experimentais do reator foram estudadas e mostraram que a degradação do AM em fase aquosa aumenta quando a potência elétrica aplicada ao reator aumenta, o pH inicial é próximo da neutralidade, a condutividade iônica é baixa, o *gap* de descarga é ajustado em 10 mm e é independente do fluxo de gás N_2 . Com as variáveis estabelecidas, foi investigado o efeito da temperatura da solução sobre a degradação do AM. Os resultados mostraram um aumento da porcentagem inicial de degradação do corante com o aumento da temperatura da solução de 4 para 28 °C, mas de 28 para 37 °C não houve alteração. Entretanto, quando a temperatura foi elevada para 47 °C, a porcentagem de degradação inicial do corante diminuiu. A formação de peróxido de hidrogênio em água durante o tratamento por plasma diminuiu com o aumento da temperatura de 4 para 47 °C. A reação de degradação ocorreu por um complexo mecanismo onde processos de zero e primeira ordem ocorreram numa mesma temperatura, seguindo ordem zero no início do processo e primeira ordem com o progresso da reação. A energia de ativação envolvida no processo de primeira ordem foi de 13,09 kJ mol⁻¹ e para a destruição do H_2O_2 no reator foi de 9,30 kJ mol⁻¹. A degradação do AM também foi estudada usando três diferentes gases de alimentação (N_2 , Ar e O_2) e foi pouco influenciada pelo gás utilizado quando a corrente elétrica aplicada ao reator foi a mesma para os diferentes gases. Após 60 minutos de descarga, a geração de H_2O_2 em água aumentou na ordem:

$N_2 < Ar < O_2$. Usando O_2 como gás de alimentação, a pirita foi adicionada ao reator em meio ácido e resultou em um acentuado aumento da degradação do corante, sugerindo que esse mineral pode atuar como um catalisador tipo Fenton. O conteúdo de carbono orgânico total da solução de AM diminuiu levemente com o tempo de tratamento por plasma, mas na presença de pirita a diminuição foi acentuada. Os bioensaios de toxicidade aguda usando o microcrustáceo *Artemia* sp. mostraram que a solução tratada por plasma frio não é tóxica quando Ar, O_2 e O_2 -pirita são empregados. Por fim, as análises de espectrometria de massas com ionização por eletronspray indicaram que a degradação do corante ocorre via impacto de elétrons de alta energia gerados pelo plasma assim como por hidroxilação sucessiva nos anéis benzênicos das moléculas de corante.

Palavras-chave: plasma frio, descargas elétricas, azul de metileno, degradação.

ABSTRACT

The increase in the need for clean water worldwide has motivated the development of new technologies for water cleaning. Non-thermal plasma is one of these emergent technologies and it can be efficiently applied to a large variety of environmental and industrial processes, in both the aqueous and gaseous phase, and it can be considered as a green technology, that is, less harmful to ecosystems than conventional technologies. In this work a point-to-plate electrical discharge non-thermal plasma reactor, in which the aqueous surface behaves as the plate electrode, was built and has been used in organic pollutants abatement in aqueous phase. The UV light emission by the plasma discharge was strongly dependent on the power applied to the reactor and slightly depends on the ionic conductivity adjustments of the water phase. The primary species produced during the discharge process was studied by optical emission spectroscopy (OES). The results showed that radicals ($\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}$, $\bullet\text{OH}$, etc) as well as atomic (Ar^* , Ar^+ , etc) and molecular (N_2^* , N_2^+ , etc) species were formed in the plasma discharge when Ar and air were used as feeding gases. Some of the experimental parameters applied to the reactor was studied and showed that the MB degradation increases when the electrical power applied to the reactor increased, the pH adjustment was close to the neutrality, the ionic conductivity was lower, the discharge gap was adjust in 10 mm, and it did not dependent on the gas flow. After choosing the experimental parameters, the effect of bath solution temperature on MB degradation in the plasma reactor was investigated. The results showed an increase in the initial percentage of dye degradation with an increase in the bath solution temperature from 4 to 28 °C, but from 28 to 37 °C there was no change. However, when the temperature was raised to 47 °C the initial dye degradation percentage decreased. The hydrogen peroxide (H_2O_2) formation in water during the plasma treatment decreased as the bath temperature increased from 4 to 47 °C. The dye degradation reaction occurred via a complex mechanism where zero- and first-order processes took place at the same temperature, following zero-order in the initial step and first-order with the progress of the reaction. The activation energy (Arrhenius equation) involved in the first-order process was 13.09 kJ mol⁻¹ and for H_2O_2 destruction it was 9.30 kJ mol⁻¹. The MB degradation in aqueous phase by electrical discharge non-thermal plasma over water was also studied using three different feeding gases: N_2 , Ar, and O_2 . The results showed that the dye degradation rate did not strongly depend on the feeding gas when the electrical current

was kept the same for all gases. The H_2O_2 formation in water increases according to $\text{N}_2 < \text{Ar} < \text{O}_2$. Using O_2 as feeding gas, pyrite was added to the reactor in acid medium resulting in an accentuated increase of the dye degradation, which suggests that pyrite acts as a Fenton-like catalyst. The total organic carbon (TOC) content of the dye solution slightly decreased as the plasma treatment time increases, but in the presence of pyrite catalyst the TOC removal increased substantially. The acute toxicity test using *Artemia* sp. microcrustacean showed that the treated solution is not toxic when Ar, O_2 and O_2 /pyrite were employed. Electrospray ionization mass spectrometry analysis (ESI-MS) of the treated samples indicated that the dye degradation occurs via high energy electron impact as well as successive hydroxylation in the benzene rings of the dye molecule.

Keywords: Non-thermal plasma. Electrical discharge. Methylene blue. Degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático resumido dos princípios gerais da descarga de plasma frio.....	34
Figura 2: Descarga do tipo ponta-plano em fase aquosa ilustrando os modos correnteza (a), misto faísca-correnteza (b) e faísca (c).....	37
Figura 3: Gráfico característico de corrente versus tensão para a transição entre a eletroquímica e as descargas elétricas: zona da eletroquímica clássica, <i>AB</i> ; zona da corrente de saturação, <i>BC</i> ; zona de instabilidade, <i>CD</i> ; e zona de efeito dos eletrodos, <i>DE</i>	38
Figura 4: Forma de onda <i>CA</i> típica de um sistema DBD.....	40
Figura 5: Gráfico de corrente versus tensão mostrando as subclassificações das descargas.....	40
Figura 6: Gráfico típico de tensão versus corrente para descargas em pressão atmosférica do tipo de ponta-ponta/plano (<i>A</i>); esquema ilustrado mostrando a transição temporal entre os modos de descarga (<i>B</i>).....	42
Figura 7: Esquema dos processos de oxidação em um reator híbrido com atmosfera de oxigênio.....	48
Figura 8: Esquema de configuração de reatores e eletrodos. <i>A</i>) reator corona em fase líquida tipo ponta-plano; <i>B</i>) reator corona em fase líquida tipo ponta-plano com <i>gap</i> na fase gasosa; <i>C</i>) reator de descarga luminosa tipo ponta-plano simples; <i>D</i>) reator de descarga luminosa tipo plano-plano; <i>E</i>) reator de descarga luminosa tipo múltiplas pontas-plano.....	50
Figura 9: Esboço geral da interação do gás de alimentação e das espécies primárias e secundárias presentes na descarga de plasma frio com o alvo a ser tratado.....	55
Figura 10: Evolução temporal da concentração de um soluto orgânico exposto a descarga de plasma frio.....	56
Figura 11: Direções do FIE (vento corona) na fase gasosa em presença de uma fase líquida num reator de descarga <i>CA</i> corona tipo ponta-plano em pressão atmosférica.....	58
Figura 12: Fórmulas estrutural (<i>A</i>) e espacial (<i>B</i>) do azul de metileno.....	63
Figura 13: Espectro UV-Vis da solução aquosa do corante AM (20 mg L ⁻¹) empregado nessa tese.....	64
Figura 14: Ligações correspondentes as energias de ligações mostradas na tabela 7.....	67
Figura 15: O suporte acrílico (<i>A</i>) e a vista lateral do aparato acrílico preso ao reator (<i>B</i>).....	79

Figura 16: Vista lateral do reator de plasma frio para o tratamento de poluentes aquosos.....	86
Figura 17: Diagrama esquemático do sistema UFSC.....	87
Figura 18: O sistema UFSC-Mc-PP, com destaque no incremento de um resistor de alta tensão (1 M Ω) no circuito elétrico.....	88
Figura 19: Os três sistemas empregados: sistema UFSC (A), sistema UFSC-Mc-PP (B) e sistema UFSC-Mc-CEF (C).....	89
Figura 20: Eletrodos de alta tensão empregados. Em (A), o eletrodo oco usado no sistema UFSC-Mc-CEF e em (B), o eletrodo ponta usado nos sistemas UFSC e UFSC-Mc-PP.....	90
Figura 21: Tensão de disparo do plasma frio para diferentes gases (<i>gap</i> = 10 mm; $C_{AM} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 5,4; $\kappa = 1,4 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$; fluxo = 0,1 L min^{-1}).....	92
Figura 22: Descarga de plasma obtida para (A) o ar atmosférico no sistema UFSC-Mc-PP ($V_{RMS} = 1618 \text{ V}$; fluxo de ar = 10 L h^{-1} ; $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$); (B) Ar no sistema UFSC-Mc-PP ($V_{RMS} = 2850 \text{ V}$; fluxo Ar = 10 L h^{-1} ; $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$); (C) ar atmosférico no sistema UFSC-Mc-CEF ($V_{RMS} = 1765 \text{ V}$; fluxo de ar = 80 L h^{-1} ; $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$); e (D) Ar no sistema UFSC-Mc-CEF ($V_{RMS} = 2741 \text{ V}$; fluxo de Ar = 80 L h^{-1} ; $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$).....	94
Figura 23: Evolução dos modos de descarga do plasma frio em função do aumento da tensão elétrica aplicada ao reator UFSC usando O ₂ [(A), (B) e (C)], N ₂ [(D), (E) e (F)] e Ar [(G), (H) e (I)] como gás de alimentação e glicerol como fase líquida (<i>gap</i> de descarga = 10 mm; Em (C), (F), e (I) a tensão aplicada é mínima e em (A), (D) e (G) a tensão é máxima para cada gás utilizado, respectivamente; nos outros casos a tensão aplicada é intermediária).....	95
Figura 24: Formas de onda de tensão (laranja) e corrente (azul) para o sistema UFSC.....	96
Figura 25: Formas de onda de tensão e corrente típicas para o sistema UFSC-Mc-PP usando ar atmosférico como gás de alimentação do plasma frio.....	98
Figura 26: Características de tensão e corrente para o sistema UFSC utilizando Ar (A); N ₂ (B); O ₂ (C) e ar atmosférico (D) em diferentes <i>gaps</i> de descarga.....	101
Figura 27: Efeito do fluxo de N ₂ sobre os parâmetros elétricos do reator UFSC.....	102
Figura 28: Efeito do fluxo de ar atmosférico sobre os parâmetros elétricos do reator UFSC-Mc-CEF.....	103
Figura 29: Emissão de radiação UV-A em 365 nm em função da tensão aplicada em diferentes ajustes de condutividade da água para o reator	

UFSC-Mc-PP usando ar atmosférico como gás de alimentação do plasma frio.....	108
Figura 30: Emissão de radiação UV-B em 254 nm em função da tensão aplicada em diferentes ajustes de condutividade da água para o reator UFSC-Mc-PP usando ar atmosférico como gás de alimentação do plasma frio.....	109
Figura 31: Emissão de radiação UV-A em 365 nm em função da tensão aplicada em diferentes ajustes de condutividade da água para o reator UFSC-Mc-PP usando Ar como gás de alimentação do plasma frio....	110
Figura 32: Emissão de radiação UV-B em 254 nm em função da tensão aplicada em diferentes ajustes de condutividade da água para o reator UFSC-Mc-PP usando Ar como gás de alimentação do plasma frio.....	111
Figura 33: Espectro de emissão óptica do reator UFSC-Mc-PP utilizando ar atmosférico como gás de alimentação.....	113
Figura 34: Espectro de emissão óptica do reator UFSC-Mc-PP utilizando Ar como gás de alimentação.....	113
Figura 35: Efeito da tensão elétrica aplicada ao reator (com $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$) e da condutividade da água (com $V_{\text{RMS}} = 3380 \text{ V}$, para o ar; e $V_{\text{RMS}} = 1493 \text{ V}$, para o Ar) sobre as linhas de emissão quando ar (A e B) e Ar (C e D) são utilizados.....	114
Figura 36: Exemplo de simulação do espectro de emissão óptico para o sistema N_2 (C-B).....	115
Figura 37: Efeito da potência elétrica aplicada ao reator de plasma frio sobre a degradação do AM em função do tempo de tratamento.....	119
Figura 38: Efeito do ajuste do <i>gap</i> de descarga sobre a degradação do AM por plasma frio em função do tempo de tratamento.....	120
Figura 39: Efeito do fluxo do gás de alimentação (N_2) na degradação do AM por plasma frio em função do tempo de tratamento.....	122
Figura 40: Perfil de pH e condutividade obtidos em função do tempo de descarga por plasma frio em água deionizada.....	124
Figura 41: Efeito do ajuste da condutividade inicial da solução na degradação do AM por plasma frio.....	125
Figura 42: Efeito do pH inicial da solução de AM sobre a degradação do corante por plasma frio em função do tempo de tratamento.....	126
Figura 43: Efeito do aumento da porcentagem de etanol na solução de AM sobre a degradação do corante por plasma frio em função do tempo de tratamento.....	127
Figura 44: Porcentagem de degradação do AM em diversas temperaturas, de 4 a 47 °C, no reator de plasma frio.....	130

Figura 45: Regiões cinéticas de ordem zero e primeira em escala direta (A) e escala logaritmica (B) de acordo com o período de evolução da banda UV-Vis em 790 nm para cada temperatura.....	131
Figura 46: Espectro de absorção UV-Vis mostrando as mudanças temporais na concentração de AM em solução aquosa durante o tratamento por plasma em 11 °C.....	133
Figura 47: Formação de H ₂ O ₂ de acordo com a temperatura da solução durante o tratamento por plasma frio.....	136
Figura 48: Perfil de pH e condutividade para o tratamento por plasma frio a 4 (quadrados) e 28 °C (triângulos). O AM foi adicionado após 15 minutos de aplicação da descarga de plasma frio em água deionizada.....	140
Figura 49: Gráfico de Arrhenius para a degradação do AM por plasma frio na faixa de temperatura de 4 a 37 °C.....	143
Figura 50: Concentração de H ₂ O ₂ experimental (símbolos) e a calculada (linhas) durante o tempo de tratamento por plasma frio em diferentes temperaturas de solução. O tempo de tratamento durante os experimentos foi de 60 minutos e esse intervalo foi ampliado para 300 minutos nas curvas calculadas.....	145
Figura 51: Gráfico de Arrhenius para a degradação do H ₂ O ₂ no reator de plasma frio.....	145
Figura 52: Dependência da porcentagem de degradação do AM versus o tempo de tratamento por plasma frio sobre diferentes correntes elétricas aplicadas.....	148
Figura 53: Produção de H ₂ O ₂ em água deionizada durante o tempo de tratamento por plasma frio utilizando diferentes gases.....	149
Figura 54: Mudanças de pH e condutividade durante o tempo de tratamento da solução de AM em diferentes gases de alimentação.....	150
Figura 55: Efeito da adição de pirita na degradação do AM no reator de plasma frio usando O ₂ como gás de alimentação.....	151
Figura 56: Espectros FT-IR do sólido resultante das amostras AM-FeS ₂ tratadas e não tratada por plasma frio usando O ₂ : pirita (A); AM (B); AM-pirita, 0 min (C); AM-pirita, 15 min (D); AM-pirita, 30 min (E); AM-pirita, 45 min (F); AM-pirita, 60 min (G).....	153
Figura 57: Evolução dos íons Fe ³⁺ a partir da pirita em água deionizada em pH 3,5 durante o tempo de tratamento por plasma de O ₂	154
Figura 58: Porcentagem de COT removido da solução durante o tempo de tratamento por plasma frio usando diferentes gases.....	155
Figura 59: Espectro ESI-MS da solução de AM estoque e das soluções tratadas por plasma frio de Ar: solução padrão AM (A); solução tratada	

15 min (B); solução tratada 30 min (C); solução tratada 45 min (D); solução tratada 60 min (E).....	158
Figura 60: Espectro ESI-MS da solução de AM estoque e das soluções tratadas por plasma frio de N ₂ : solução padrão AM (A): solução tratada 15 min (B); solução tratada 30 min (C); solução tratada 45 min (D); solução tratada 60 min (E).....	159
Figura 61: Espectro ESI-MS da solução de AM estoque e das soluções tratadas por plasma frio de O ₂ : solução padrão AM (A): solução tratada 15 min (B); solução tratada 30 min (C); solução tratada 45 min (D); solução tratada 60 min (E).....	160
Figura 62: Espectro ESI-MS da solução de AM estoque e das soluções tratadas por plasma frio de O ₂ -pirita (130 mg L ⁻¹): solução padrão AM (A): solução tratada 15 min (B); solução tratada 30 min (C); solução tratada 45 min (D); solução tratada 60 min (E).....	161
Figura 63: Possíveis caminhos de degradação do AM por plasma frio. As estruturas carregadas positivamente estão relacionadas ao modo de análise ESI-MS positivo.....	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características da descarga de plasma frio	35
Tabela 2: Parâmetros energéticos de alguns gases.....	36
Tabela 3: Reações elementares em química de plasma	44
Tabela 4: Principais reações responsáveis pela produção e terminação de radicais livres no caso das descargas elétricas em fase líquida e suas respectivas constantes de velocidade (k).....	47
Tabela 5: Potencial de oxidação de oxidantes comuns.....	49
Tabela 6: Energias de ligação da molécula de AM e outras ligações típicas.....	66
Tabela 7: Parâmetros obtidos através do alargamento Stark em EEO para descargas em fase vapor d'água.....	70
Tabela 8: Exemplos de espécies primárias e secundárias em descargas elétricas úmidas.....	71
Tabela 9: Parâmetros característicos do reator de plasma frio.....	88
Tabela 10: Eficiência energética e eficiência energética relativa para os reatores estudados e outros reatores reportados na literatura.....	106
Tabela 11: Dados obtidos para a temperatura vibracional (T_v) e para a temperatura rotacional (T_r) para o sistema N_2 ($C-B$) a partir do ajuste dos espectros de emissão ópticos obtidos experimentalmente com os espectros simulados em computador.....	116
Tabela 12: Constantes de velocidade da degradação do AM em diferentes temperaturas da solução.....	132
Tabela 13: Período observado no qual a banda UV-Vis em 790 nm alcança seu valor máximo (período de evolução) em diferentes temperaturas de solução.....	134
Tabela 14: Parâmetros A_0 , k_f e k_d estimados a partir dos dados experimentais mostrados na figura 44.....	144
Tabela 15: Toxicidade aguda em <i>Artemia</i> sp. para as soluções de AM padrão e tratadas por plasma frio com diferentes gases.....	156

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM - Azul de metileno
AT - Eletrodo de alta tensão
CA - Corrente alternada
CC - Corrente contínua
CE - Eletrodo de contato elétrico
COT- Carbono orgânico total
COV - Composto orgânico volátil
CNPq - Conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico
DBD - Descarga em barreira dielétrica
EEO - Espectroscopia de emissão óptica
ESI-MS - Espectrometria de massas com ionização por eletronspray
FIE - Fluxo induzido eletrodinamicamente (vento corona)
FT-IR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
CG-MS - Cromatografia gasosa com espectrômetro de massas acoplado
LC-MS - Cromatografia líquida com espectrômetro de massas acoplado
POA - Processo(s) oxidativo(s) avançado(s)
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina
Reator UFSC - Sistema UFSC do tipo eletrodo ponta-superfície plana
UFSC-Mc-PP - Sistema UFSC-McMaster do tipo eletrodo ponta-superfície plana
UFSC-Mc-CEF - Sistema UFSC-Mcmaster de descarga corona estabilizada por fluxo de gás do tipo eletrodo oco-superfície plana
SNK - Teste Student-Newman-Keuls
UV-A - Radiação ultravioleta A
UV-B - Radiação ultravioleta B

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO	29
1.2	CONSIDERAÇÕES GERAIS	29
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	33
2.1	O PLASMA FRIO	33
2.1.1	A Fronteira entre a Eletroquímica Clássica e o Plasma Frio .	37
2.1.2	As Características Elétricas do Plasma Frio.....	39
2.1.3	Reações Químicas em Plasma Frio.....	42
2.1.4	Reatores de Plasma Frio.....	49
2.1.5	Aplicações do Plasma Frio	52
2.1.6	Cinética Química Aplicada aos Reatores de Plasma Frio.....	54
2.1.7	Plasma e Catálise	58
2.1.8	Toxicidade das Soluções Contendo Corantes	60
2.1.9	Azul de Metileno: Características, Descoloração e Degradação por Plasma Frio	62
2.1.10	Efeito da Temperatura da Solução sobre a Degradação de Corantes por Plasma Frio	65
2.1.11	Produtos de Degradação do AM por Plasma Frio	65
2.1.12	Formação de Espécies Primárias por Plasma Frio	68
3	OBJETIVOS.....	73
3.1	OBJETIVO GERAL	73
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	73
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	75
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	75
4.1.1	Reagentes	75
4.1.2	Soluções.....	75
4.1.3	Equipamentos.....	75
4.2	METODOLOGIAS.....	76
4.2.1	Montagem do reator de plasma frio	76
4.2.1.1	<i>Sistema UFSC</i>	76

4.2.1.2	<i>Sistemas UFSC-McMaster</i>	77
4.2.2	Obtenção das Formas de Onda de Tensão e Corrente	77
4.2.3	Obtenção dos Espectros de Emissão Óptica e Dosimetria de Radiação UV-A e UV-B	78
4.2.4	Preparo das Amostras	79
4.2.4.1	<i>Produção de espécies primárias pelo plasma frio</i>	79
4.2.4.2	<i>Estudo do efeito da temperatura da solução na degradação do azul de metileno por plasma frio</i>	79
4.2.4.3	<i>Efeito da adição de pirita sobre a degradação do AM por plasma frio</i>	80
4.2.5	Espectroscopia UV-Vis	81
4.2.6	Ensaio de Toxicidade Aguda em <i>Artemia</i> sp	82
4.2.7	Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	82
4.2.8	Carbono Orgânico Total	83
4.2.9	Espectrometria de Massas com Ionização por Eletronspray .	83
4.2.10	Análise Estatística	84
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
5.1	O REATOR DE PLASMA FRIO	85
5.1.1	Sistema UFSC	85
5.1.2	Sistemas UFSC-McMaster	88
5.1.3	Conclusões Parciais	90
5.2	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO REATOR DE PLASMA FRIO.....	91
5.2.1	Tensão de Disparo para Diferentes Gases de Alimentação	91
5.2.2	Morfologia da Descarga de Plasma Frio	93
5.2.3	Formas de Onda de Tensão e Corrente	96
5.2.3.1	<i>Sistema UFSC</i>	96
5.2.3.2	<i>Sistema UFSC-McMaster</i>	97
5.2.4	Características de Tensão e Corrente	99
5.2.4.1	<i>Sistema UFSC</i>	99
5.2.5	Efeito do Fluxo de Gás de Alimentação	101
5.2.6	Eficiência Energética	103
5.2.7	Conclusões Parciais	107
5.3	EMISSÃO DE RADIAÇÃO UV E PRODUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS PRIMÁRIAS POR PLASMA FRIO	108
5.3.1	Emissão de Radiação UV	108
5.3.1.1	<i>Emissão de UV-A e UV-B usando ar atmosférico como gás de alimentação do plasma frio</i>	108
5.3.1.2	<i>Emissão de UV-A e UV-B usando Ar como gás de alimentação do plasma frio</i>	109

5.3.2	Formação de Espécies Primárias: EEO	111
5.3.3	Conclusões Parciais.....	116
5.4	FIXANDO AS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS DO REATOR	
UFSC	118
5.4.1	Efeito da Potência Elétrica Aplicada na Degradação do AM.	118
5.4.2	Efeito do <i>Gap</i> de Descarga na Degradação do AM	119
5.4.3	Efeito do Fluxo de Gás de Alimentação na Degradação do	
AM.....	121
5.4.4	Efeito da Condutividade Iônica Inicial da Solução na Degradação	
do AM	123
5.4.5	Efeito do pH Inicial da Solução na Degradação do AM	125
5.4.6	Efeito da Adição de Etanol na Degradação do AM.....	127
5.4.7	Conclusões Parciais.....	128
5.5	EFEITO DA TEMPERATURA DA SOLUÇÃO SOBRE A	
DEGRADAÇÃO DO AM POR PLASMA FRIO	130
5.5.1	Efeito da Temperatura sobre a Velocidade de Degradação ...	130
5.5.2	Efeito da Temperatura sobre a Formação de H₂O₂	135
5.5.3	Discussão Geral sobre o Efeito da Temperatura da Solução..	137
5.5.4	Energia de Ativação	142
5.5.5	Conclusões Parciais.....	146
5.6	EFEITO DO USO DE DIFERENTES GASES DE ALIMENTAÇÃO	
E DE PIRITA SOBRE A DEGRADAÇÃO DO AM POR PLASMA		
FRIO.....	147
5.6.1	Degradação do AM em Diferentes Correntes Elétricas Aplicadas e	
Gases de Alimentação do Plasma Frio.....	147
5.6.2	Produção de H₂O₂ usando Diferentes Gases	149
5.6.3	Produção Iônica em Fase Líquida usando Diferentes Gases de	
Alimentação.....	149
5.6.4	Aumento da Degradação do AM por Plasma Frio na Presença de	
Pirita	150
5.6.5	Porcentagem de Remoção de Carbono Orgânico Total (COT) no	
Processo de Degradação por Plasma Frio.....	154
5.6.6	Ensaio de Toxicidade Aguda (<i>Artemia</i> sp.)	155
5.6.7	Intermediários da Degradação do AM.....	157
5.6.8	Discussões Gerais	162
5.6.9	Conclusões Parciais.....	171
6	CONCLUSÕES GERAIS	173
	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	177

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 179

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

Dos três grupos de pesquisa, dois na área de física e um em engenharia mecânica, cadastrados no diretório dos grupos de pesquisa no Brasil do CNPq (procura realizada em novembro de 2011), desenvolvendo pesquisa em plasma frio e suas aplicações, não consta nenhum grupo na área de química. Todas as linhas de pesquisa encontradas têm como foco principal a modificação de superfícies por plasma. Adicionalmente, até onde sabemos, não consta no banco de dados das duas principais revistas de química do país (Química Nova e Journal of Brazilian Chemical Society) publicações na área de plasma frio aplicado ao tratamento de poluentes em fase aquosa. Estes dados mostram a necessidade de formação e consolidação de grupos de pesquisa em química de plasmas e suas aplicações na área tecnológica em nosso país.

De modo geral, a literatura ainda é deficiente em dados químicos pertinentes aos processos de plasma frio, especialmente na degradação de poluentes orgânicos em fase líquida, proposta de trabalho aqui desenvolvida. Nesse sentido, esperamos contribuir de alguma forma para o atual estado da arte, do ponto de vista químico.

Finalmente, este trabalho visa contribuir para o futuro de nosso planeta e das próximas gerações, dando um passo a mais no sentido da auto-sustentabilidade através do desenvolvimento de uma nova tecnologia para o controle da emissão de poluentes orgânicos nos preciosos recursos hídricos que ainda dispomos.

1.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A poluição das águas e sua respectiva escassez na forma potável em todo mundo vêm gerando muita preocupação nos mais variados setores econômicos e sociais. Essa preocupação tem impulsionado a criação e desenvolvimento de novas tecnologias pelo meio científico, visando à descontaminação de águas poluídas por indústrias e pelo uso doméstico (BAI et al., 2009).

Entre as maiores fontes de poluição das águas encontram-se as indústrias de papel e celulose, a indústria petroquímica, as indústrias de processamento de alimentos, as indústrias têxteis, os efluentes

domésticos gerados em áreas urbanas, entre inúmeras outras (CHEN et al., 2009a). Embora muito esforço já tenha sido feito na procura e desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de efluentes aquosos, ainda não há nenhum consenso ou definição, sobre a melhor técnica ou técnica universal a ser empregada com este propósito (SLOKAR; MARECHAL, 1998). A busca por uma técnica que atenda satisfatoriamente aos requisitos de proteção ao meio ambiente e economia de energia continua.

De modo geral, os efluentes contaminados por corantes podem ser descoloridos por processos biológicos, físicos ou químicos (WANG et al., 2008a). Porém, devido à estabilidade dos anéis aromáticos presentes na estrutura molecular destes compostos, o tratamento biológico convencional não é efetivo para sua degradação (SUGIARTO et al., 2003; KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; SHEN et al., 2008). Técnicas de adsorção física podem (e geralmente são) eficientes na remoção destes compostos (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004). Entretanto, estas técnicas só transferem os poluentes da fase líquida para a fase sólida, requerendo pós tratamento do resíduo sólido e regeneração do material adsorvente (MAGUREANU et al., 2008). A produção de resíduos secundários por essas técnicas requer armazenamento especial em aterros industriais, resultando em aumento de custos no processo de tratamento além da ocupação de áreas produtivas. Adicionalmente, os processos químicos convencionais exigem a adição de grandes quantidades de reagentes que são muito agressivos ao meio ambiente e resultam em um resíduo final com quantidades remanescentes do reagente empregado, que também requer pós-tratamento.

Os processos oxidativos avançados (POA) são empregados extensivamente na degradação de diversos compostos orgânicos. Estes processos são baseados na geração de oxidantes altamente reativos no meio reacional, principalmente radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), ozônio (O_3), oxigênio atômico ($\bullet\text{O}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (PAWLAT et al., 2005; MAGUREANU et al., 2008). Entre estes processos, encontram-se as técnicas de degradação ultravioleta (UV), a oxidação supercrítica, a ozonização direta, radiação por feixe de elétrons ou raios- γ , e recentemente, as descargas elétricas de alta tensão que geram o plasma frio (WANG et al., 2008a; MALIK et al., 2002), entre outras.

A tecnologia de descarga elétrica de alta tensão em água permite a geração de espécies químicas altamente reativas no próprio meio reacional, não necessitando da introdução de aditivos químicos para o tratamento de águas poluídas. Por isso, esta tecnologia é apontada como uma das tecnologias “verdes”, menos agressivas ao meio ambiente

(CHEN et al., 2008). Trabalhos anteriores (BELOSHEEV, 2000; MALIK et al., 2001; CHANG et al., 2001; BRUGGEMAN; LEYS, 2009; LOCKE et al., 2006) demonstraram que as descargas elétricas em água podem gerar espécies quimicamente reativas, tais como, elétrons e radicais livres, íons e átomos neutros, acompanhados de ondas de pressão e emissão de radiação ultravioleta (UV). Essas espécies podem ser convenientemente direcionadas no tratamento de efluentes aquosos contaminados.

Num futuro próximo espera-se encontrar regras pelo qual um método mais apropriado de tratamento possa ser escolhido de acordo com a estrutura química do contaminante orgânico (SLOKAR; MARECHAL, 1998). Assim, diante do atual cenário mundial de preservação do meio ambiente, as técnicas de descarga elétrica de alta tensão, muito provavelmente, estarão entre as técnicas universalmente empregadas para este fim.

Nesse sentido, a presente tese teve por objetivo desenvolver um reator de plasma frio para o tratamento de efluentes aquosos e aplicá-lo na degradação de um corante modelo. O trabalho foi dividido em quatro partes fundamentais e duas aplicações: a construção do reator de plasma frio (i); a caracterização elétrica (ii) e óptica do sistema (iii); a fixação das variáveis experimentais do reator construído para a aplicação na degradação do corante azul de metileno (AM) em fase aquosa (iv); o estudo da temperatura da solução sobre a degradação do AM (v); e o efeito da adição de pirita sobre a degradação do corante (vi).

Vale salientar que ainda existe uma grande falta de dados químicos em relação às reações ocorrendo nesse tipo de sistema e isto se deve, em partes, ao pequeno número de grupos de pesquisa em química trabalhando com a técnica de plasma frio ao redor do mundo. Somente o aumento e a disponibilidade de novos dados sobre a química do processo de descarga de plasma frio poderá finalmente estabelecer o lugar dessa tecnologia diante das diversas técnicas de oxidação.

Essa ausência de dados fundamentais surge em boa parte devido ao fato de que a técnica de plasma frio aplicado ao tratamento de efluentes contaminados ainda é uma técnica relativamente recente no cenário mundial e ainda muito pouco explorada em território nacional. Assim, é importante destacar que todo trabalho desenvolvido nessa tese de doutorado constitui o alicerce atual da linha de pesquisa de plasma frio do “*grupo de plasma térmico e frio*” da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Assim, como um trabalho pioneiro dentro de nosso grupo, essa tese se submeteu as mesmas dificuldades e desafios que um trabalho nessa posição enfrenta. E foi exatamente para superar

algumas dificuldades, do ponto de vista experimental, que parte desse trabalho foi realizada no laboratório do Professor Jen-Shih Chang, na McMaster University, Hamilton, Canadá.

Por fim, durante o período de doutoramento, três novas linhas de pesquisa foram desenvolvidas dentro de nosso grupo, sendo uma delas o próprio tema da tese aqui apresentada (BENETOLI et al., 2008b; BENETOLI et al., 2009a; BENETOLI et al., 2009b; BENETOLI et al., 2010b; BENETOLI et al., 2010c; BENETOLI et al. 2010d; BENETOLI et al., 2011a; BENETOLI et al., 2011b; CADORIN et al., 2010; CADORIN et al., 2011; SILVA et al., 2008) e duas novas linhas surgidas além do escopo desse trabalho mas como consequência direta dele, a linha de pesquisa de “aplicação do plasma frio no tratamento de compostos orgânicos voláteis” (COV) (BENETOLI et al., 2008a) e também a linha de “modificação de superfícies químicas por plasma frio”, em colaboração com o grupo do Professor Valdir Soldi (UFSC) (BENETOLI et al., 2010a; BORGES et al., 2010a; BORGES et al., 2010b; BORGES et al., 2011a; BORGES et al., 2011b; BORGES et al., 2011c) e do Professor Eduardo Humeres (UFSC) (HUMERES et al., 2011), na modificação da superfície de polímeros e de carbono nano estruturado, respectivamente. Essas novas frentes são exemplos das diversas possibilidades de aplicação do plasma frio e o sucesso de sua interação com os três outros estados da matéria: líquido, sólido e gás.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O PLASMA FRIO

Genericamente, pode-se definir o plasma como sendo um gás ionizado que pode ser gerado por diferentes métodos: combustão, chamas, forno aquecido eletricamente, descargas elétricas (corona, faísca, luminescente, descarga de microondas, jato de plasma, plasma de radio frequência) e choques (elétricos, magnéticos e químicos) (VENUGOPALAN; VEPREK, 1983). O plasma é geralmente classificado conforme seu nível de energia, temperatura e densidade iônica, em plasma de alta temperatura, plasma térmico e plasma frio (plasma não-térmico ou plasma fora do equilíbrio) (LIU et al., 1999).

O plasma frio pode ser definido como um gás constituído de elétrons, átomos e moléculas altamente excitadas, íons, radicais, fótons e partículas neutras, no qual os elétrons têm muito mais energia do que as partículas gasosas neutras (ISTADI, 2006). Ele também é chamado de plasma fora do equilíbrio devido à significativa diferença de temperatura ou energia cinética entre os elétrons e as partículas neutras (CALDWELL et al., 2001; LARKIN et al., 2001; LIU et al., 1999; ZOU et al., 2003). Reações elétron-molécula numa descarga corona podem alcançar constantes de velocidade de $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ para o O_3 (CHANG, 1991). A temperatura do gás pode estar na temperatura ambiente enquanto que a dos elétrons pode alcançar temperaturas de $10^4 - 10^5 \text{ K}$ em um reator de descarga em barreira dielétrica (DBD), por exemplo (ISTADI, 2006). É a alta temperatura do elétron que determina as reações químicas não-usuais do plasma frio (LIU et al., 1999).

O plasma frio pode ser gerado e mantido por descargas elétricas (KOGELSCHATZ, 2003; LARKIN et al., 2001; LIEBERMAN; LICHTEMBERG, 1994) através da aplicação de uma alta tensão em um meio gasoso, induzindo a quebra das moléculas do gás. O processo gera elétrons acelerados por um campo elétrico, formando o plasma frio. As descargas elétricas podem ter características diversas, dependendo do tipo de tensão aplicada e especificidade do reator (ISTADI, 2006). No reator de plasma frio, os elétrons acelerados colidem com as moléculas do gás, resultando em excitação, ionização, efeito em cadeia de multiplicação dos elétrons e formação de átomos e espécies metaestáveis (CALDWELL et al., 2001; KOGELSCHATZ, 2003; LARKIN et al., 2001). Quando o campo elétrico no *gap* de descarga (i.e., a distância entre os eletrodos num reator de plasma frio) é

suficientemente elevado para causar a quebra na maioria das moléculas que compõe o gás, um grande número de micro descargas é observado. Os átomos ativos e as espécies metaestáveis colidem com outras moléculas, cedendo energia que é suficiente para a quebra e formação de novas ligações num processo de reação em cadeia (ISTADI, 2006).

A aplicação de fortes campos elétricos em meio aquoso é estudada devido a sua importância em processos de transmissão elétrica e sua aplicação prática em biologia, química e eletroquímica. Só recentemente, a técnica começou a ser amplamente empregada no tratamento de efluentes aquosos, amenizando os problemas ambientais. Nestes casos, é necessário considerar os tipos de reações químicas iniciadas pela descarga e os efeitos de processos físicos (ondas de choque, formação de cavidades, emissão de luz, p. ex.) na promoção de reações químicas desejáveis (LOCKE et al., 2006). O esquema da figura 1 (adaptada de KOGELSCHATZ et al., 1999) ilustra, simplificada, a combinação dos processos físicos e químicos ocorrendo na formação do plasma frio, que são comuns as mais variadas aplicações dessa técnica.

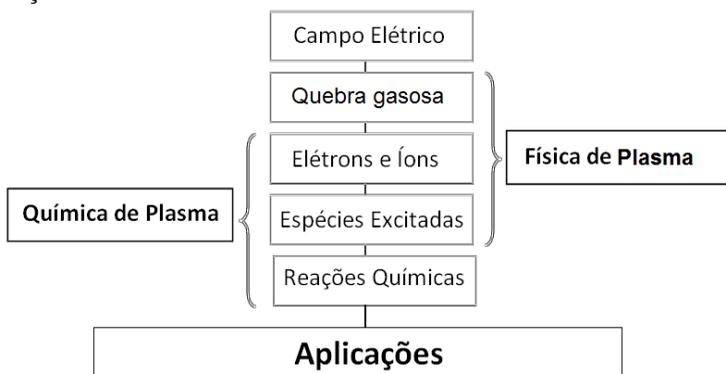


Figura 1: Diagrama esquemático resumido dos princípios gerais da descarga de plasma frio (adaptada de KOGELSCHATZ et al., 1999).

Como será mostrado adiante, o plasma frio pode ser classificado de acordo com suas características elétricas em diversas zonas de ocorrência, e estas possuem propriedades bastante distintas. A tabela 1 apresenta algumas características do plasma frio gerado por diferentes métodos e a tabela 2 resume os parâmetros energéticos de ionização e dissociação de alguns gases, que são parâmetros de suma importância na análise do tipo de plasma frio resultante.

Considerando a energia que pode ser adquirida por um elétron num reator de plasma frio (tabela 1) e a energia necessária para dissociar algumas moléculas gasosas (tabela 2), podemos entender porque o plasma frio é tão eficiente na ativação de um grande número de moléculas em um meio.

Existe uma ampla variedade de tipos de plasma frio gerados em pressão atmosférica. Os mais importantes são: descarga corona, descarga em barreira dielétrica (DBD), descarga deslizante (do inglês, *gliding discharge*), descarga luminosa (do inglês, *glow discharge*) e a descarga do tipo faísca (do inglês, *spark discharge*). A física envolvida nessas descargas é estritamente relacionada ao fenômeno de quebra dos gases e os principais eventos ocorrendo nessas quebras gasosas são as “avalanches” e “correntezas” (do termo em inglês, *streamers*).

Tabela 1: Características da descarga de plasma frio (KIM et al., 2004; LIEBERMAN; LICHTENBERG; 1994; LIU et al., 1999).

Parâmetro	Descarga luminosa	Descarga corona	Descarga em barreira dielétrica (DBD)
Pressão (bar)	$< 10^{-2}$	1	1
Campo elétrico (kV cm^{-1})	0,01	0,5 – 2	0,1 – 100
Energia do elétron (eV)	0,5 – 2	5, variável	1 – 10
Temperatura do elétron (K)	5000 – 20000	50000	10000 – 100000
Densidade de elétrons (cm^{-3})	$10^8 - 10^{11}$	10^{13} , variável	10^{14}
Grau de ionização	$10^{-6} - 10^{-5}$	Pequena, variável	10^{-4}

Tabela 2: Parâmetros energéticos de gases (BRISSET et al., 2008; KOZLOVA et al., 2006; LIDE, 2007; LIU et al., 1999; PEYROUS, 1990).

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

A aplicação da técnica de plasma frio exige uma sólida compreensão física e química desses fenômenos e uma rápida visão desses conceitos será feita a seguir, baseado em Fridman et al. (2005).

A quebra elétrica é um processo de formação de canais gasosos condutores que ocorre quando o campo elétrico excede um valor crítico. A formação dos diferentes tipos de plasma é uma consequência direta dessa quebra e, em geral, o processo se inicia com uma avalanche de elétrons, isto é, a multiplicação de elétrons primários numa cascata ionizante.

A ionização que ocorre nessas avalanches é convenientemente descrita pelo coeficiente de ionização de Townsend, que dá a produção de elétrons por unidade de comprimento ou a multiplicação dos elétrons por unidade de comprimento ao longo do campo elétrico. Esse mecanismo de quebra é relativamente homogêneo e inclui o desenvolvimento de avalanches independentes ocorrendo em pressão atmosférica e *gaps* de descarga (distância entre os eletrodos) menores que 5 cm.

Em *gaps* maiores que 6 cm e em pressão atmosférica, as avalanches causam distúrbios no campo elétrico e não são mais independentes. Isso leva ao mecanismo de quebra do tipo faísca. As faíscas, em contraste com o mecanismo de Townsend, induzem a quebra local num canal limitado de alta corrente elétrica (acima de $10^4 - 10^5$ A). O mecanismo da faísca (como também o Townsend) está primariamente

relacionado às avalanches, mas em *gaps* elevados ele não pode ser considerado independente e estimulado por emissão de elétrons do cátodo, como ocorre no Townsend.

O mecanismo de quebra das faíscas é baseado no conceito de uma correnteza (um fino canal ionizado que cresce rapidamente entre os eletrodos). Correntezas são produzidas por uma intensa avalanche primária se o espaço carregado desta avalanche for grande o suficiente para criar um campo elétrico com força comparável ao campo elétrico aplicado. Quando o canal da correnteza conecta os eletrodos, a corrente elétrica pode ser significativamente aumentada formando uma faísca. A transformação de uma correnteza para uma faísca ocorre quando o campo interno da avalanche torna-se comparável com o campo externo (figura 2).

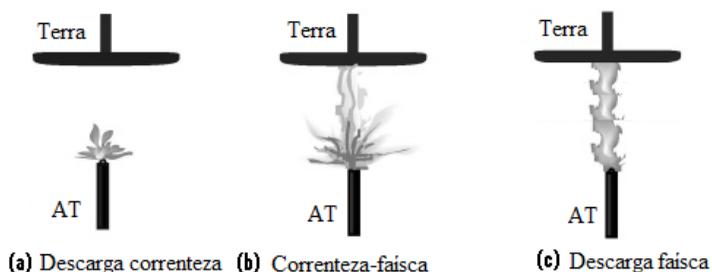


Figura 2: Descarga do tipo ponta-plano em fase aquosa ilustrando os modos correnteza (a), misto faísca-correnteza (b) e faísca (c) (adaptado de LOCKE et al., 2006).

2.1.1 A Fronteira entre a Eletroquímica Clássica e o Plasma Frio

É muito comum que apareçam dificuldades com relação à distinção entre a eletroquímica clássica, de bases bem estabelecidas dentro da ciência química, e o campo próprio das descargas elétricas em fase líquida ou sobre uma superfície líquida que geram o plasma frio e que conferem a este as suas propriedades únicas. Portanto, como poderíamos diferenciar esses dois domínios?

As descargas elétricas em gases e líquidos conduzem a uma série de reações eletroquímicas no sistema onde são aplicadas. Desse modo, espera-se que o comportamento das descargas também seja governado pelos mesmos fatores que influenciam as reações eletroquímicas, isto é: (i) pela natureza dos eletrodos e sua interação com o meio circundante;

(ii) pela natureza e composição do meio ambiente químico (gás de alimentação, no caso das descargas elétricas); (iii) pelas propriedades intrínsecas das moléculas a serem degradadas; e (iv) pela energia depositada no reator (BRISSET et al., 2008).

A consequência direta dessa observação é a continuidade entre o domínio da eletroquímica clássica e do plasma frio, que podem ser visualizados por gráficos típicos de tensão (V) versus corrente (I). Este gráfico identifica as diversas zonas de ocorrência das descargas elétricas, que podem ser relacionadas a diversas subclassificações (figura 3).

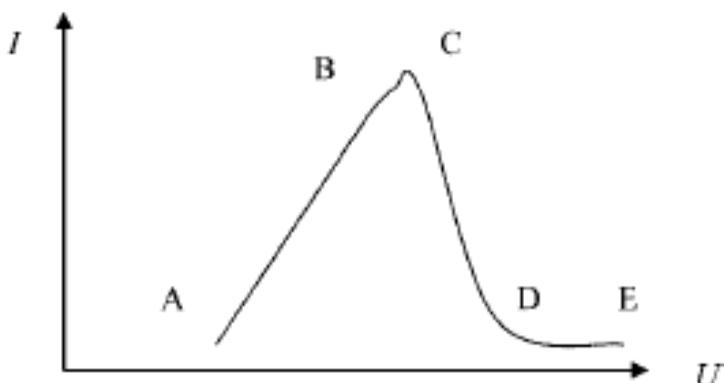


Figura 3: Gráfico característico de corrente versus tensão para a transição entre a eletroquímica e as descargas elétricas: zona da eletroquímica clássica, *AB*; zona da corrente de saturação, *BC*; zona de instabilidade, *CD*; e zona de efeito dos eletrodos, *DE* (BRISSET et al., 2008).

Simplificadamente, quando uma pequena diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos imersos em uma solução, reações eletroquímicas ocorrem e uma corrente de limitada intensidade (< 1 A) pode ser observada como resultado das reações de oxidação do solvente ou do material do eletrodo. Se a tensão aplicada entre os eletrodos é continuamente aumentada, a transição entre eletrólise clássica e descargas elétricas em meio gasoso (como resultado do aquecimento do solvente) pode ser observada na faixa de 100 a 600 V.

2.1.2 As Características Elétricas do Plasma Frio

A estratégia tipicamente adotada para melhor compreender e descrever algumas características do plasma frio em um determinado sistema é a análise das formas de onda de tensão e corrente para os sistemas CA ou CC, pulsados ou não. A partir dos sinais elétricos obtidos, é possível estudar as propriedades do plasma formado. Para exemplificar, uma forma de onda típica de tensão e corrente CA é mostrada na figura 4.

Essas formas de onda são utilizadas no cálculo dos valores médios (ou eficazes) de corrente, tensão e potência aplicados num reator de plasma frio e por isto são imprescindíveis em qualquer estudo pertinente a esse campo. Como será mostrado a seguir, são esses valores que serão utilizados na construção dos gráficos de corrente – tensão que identificam precisamente o domínio do plasma frio gerado. Além disso, os pulsos elétricos de corrente observados no perfil de corrente podem ser relacionados às correntes de descarga ocorrendo no sistema e a magnitude em que estas são geradas. Esta propriedade é, em última análise, uma função do tipo de gás utilizado e da potência elétrica aplicada durante a geração do plasma, entre outros parâmetros.

Como dito anteriormente, as diversas subclassificações do plasma frio podem ser relacionadas a zonas específicas num gráfico de corrente versus tensão. Desse modo, o aumento contínuo do potencial elétrico aplicado ao sistema em meio gasoso leva ao aparecimento de diversos domínios, que podem ser visualizados na figura 5, para o caso de sistemas operando em baixas pressões.

A zona *AB* da figura 5 foi descrita anteriormente (figura 3) e é o domínio do campo da eletroquímica em meio líquido. Nessa região, a corrente aumenta quase linearmente com o aumento da tensão, e a degradação das moléculas de solvente é governada pelas leis da eletrólise.

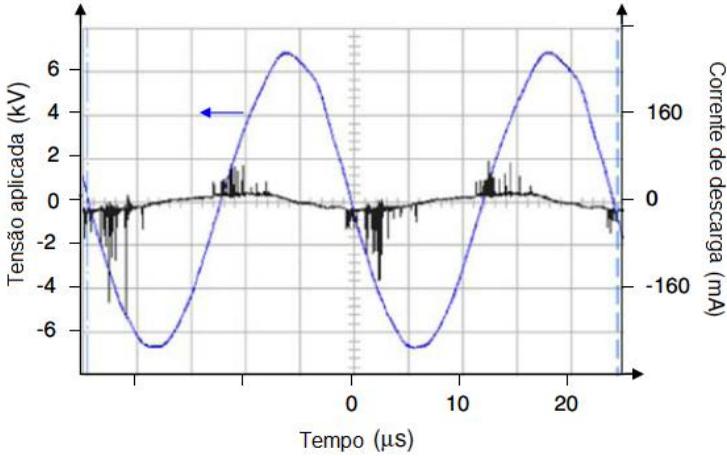


Figura 4: Forma de onda CA típica de um sistema DBD (retirado de OGNIER et al., 2009).

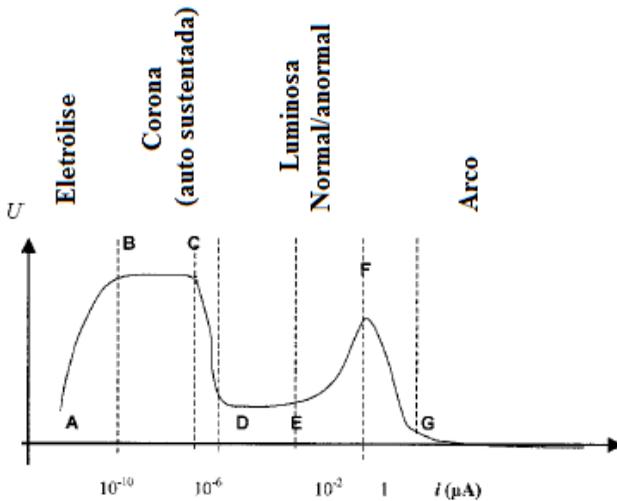


Figura 5: Gráfico de corrente versus tensão mostrando as subclassificações das descargas (BRISSET et al., 2008).

A zona *BC* é chamada de descarga corona ou Townsend. É uma zona onde a corrente auto sustentada aumenta sem um aumento significativo na tensão elétrica.

A zona *CD* é uma zona de transição entre a descarga luminosa e as zonas de correntes elétricas mais intensas. É nessa região que as faíscas ocorrem.

A zona *DF* é chamada de descarga luminosa (ou luminescente). Essa região envolve a descarga luminosa normal (*DE*), para tensões em torno de 200 V e intensidade de corrente de 1 – 10 mA, e a descarga luminosa ab-normal (*EF*), que corresponde a um grande aumento da tensão com a corrente.

A zona *FG* corresponde a transição da descarga luminescente para o arco elétrico, que é um processo descontínuo e caracterizado pela diminuição gradual da tensão com a corrente.

Finalmente, o domínio do arco elétrico é representado pela região G, para valores altos de corrente elétrica e baixos de tensão, próximos ao potencial de ionização dos gases.

A partir da região G, o plasma passa a ser descrito pelo equilíbrio termodinâmico local entre íons e elétrons presentes na descarga. A temperatura dessas espécies é considerada como aproximadamente igual, ou seja, $T_{e^-} = T_{\text{íons}} = T_{\text{gás}}$. Essa mesma condição não é satisfeita abaixo da região *FG*, caracterizada pelo plasma frio, onde a temperatura dos elétrons é significativamente maior do que das outras espécies presentes, daí seu nome alternativo, “plasma de não-equilíbrio termodinâmico”. A diferença entre plasma frio e térmico é muitas vezes desenvolvida em bases termodinâmicas.

O gráfico apresentado na figura 5 é válido para gases em baixas pressões. Uma significativa diferença pode ser observada em sistemas operando em pressões atmosféricas, onde alguns domínios não são observados. A figura 6A mostra o perfil de corrente e tensão para descargas ocorrendo em pressão atmosférica para reatores do tipo de ponta-ponta/plano. Na figura 6B, também é mostrado um esquema ilustrado da evolução temporal entre os modos de descarga para um sistema CC. Essa evolução é mais detalhada do que a apresentada anteriormente na figura 2, que trata o caso geral.

A descarga corona existe em várias formas, dependendo da polaridade e da configuração geométrica dos eletrodos. Para coronas positivas na geometria ponta-plano, a descarga começa com a ruptura corona (figura 6B, corona positiva) e procede até a correnteza corona, corona luminosa e descarga faísca com o aumento da tensão aplicada. Na polaridade negativa (figura 6B, corona negativa), existe a corona pulsada, seguida de corona não pulsada e descarga faísca com o aumento da tensão.

Do ponto de vista experimental, a figura 6A descreve adequadamente os diversos tipos de plasma frio ocorrendo no reator desenvolvido nesta tese, que opera em pressão atmosférica. Essa figura será a base para a classificação do tipo de plasma ocorrendo em nosso reator.

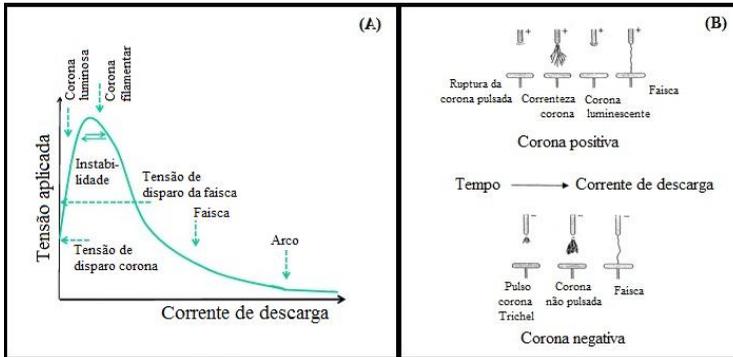


Figura 6: Gráfico típico de tensão versus corrente para descargas em pressão atmosférica do tipo de ponta-ponta/plano (A); esquema ilustrado mostrando a transição temporal entre os modos de descarga (B). Cortesia do Prof. Dr. Jen-Shih Chang, McMaster University.

Algumas diferenças significativas podem ser notadas nas condições de pressão atmosférica (figura 6) e nas de baixa pressão (figura 5). A região onde ocorrem as faíscas é sensivelmente alargada. Nessa condição, a descarga luminosa é observada em valores muito baixos de corrente, ocorrendo concomitantemente a descarga corona num modo misto conhecido como corona-luminosa.

2.1.3 Reações Químicas em Plasma Frio

Devido à grande diversidade de espécies presentes numa descarga de plasma frio, a química do processo se torna bastante complicada e a capacidade de previsão teórica de determinadas reações é muito difícil.

A tabela 3 mostra as equações básicas sumarizadas por Liu et al. (1999), que podem controlar tanto a direção, quanto a velocidade das reações, utilizando-se CO_2 em plasma. As equações apresentadas na tabela 3 são exemplos das reações elementares ocorrendo na química de plasma.

As velocidades de todas as reações mencionadas na tabela 3 dependem da energia do elétron, densidade de elétrons, temperatura do gás, pressão do gás, propriedades do gás utilizado, etc. (LIU et al., 1999).

Nem todas as reações apresentadas na tabela 3 ocorrerão durante um processo específico e algumas destas reações serão mais prováveis que outras, dependendo das condições aplicadas ao sistema. Assim, parece improvável que a meta de todo químico de alcançar a seletividade total (100%) para um determinado produto será alcançada tendo em vista a complexa química ocorrendo no plasma frio, onde diversas reações podem ocorrer concomitantemente e a especificidade desejada é superada por reações competitivas. Por outro lado, a seletividade a um determinado tipo de produto pode ser significativamente aumentada quando os parâmetros que influenciam a operação de um reator específico são conhecidos.

De modo geral, a energia depositada no sistema é responsável pela geração das espécies quimicamente ativas numa descarga de plasma. Desse modo, se admitirmos que a energia do elétron no sistema possa alcançar ~10 eV (tabela 1) em um reator DBD, por exemplo, então tanto radicais quanto íons serão formados no sistema.

Tabela 3: Reações elementares em química de plasma (adaptado de LIU et al., 1999).

Tipo de Reação	Reações Químicas Elementares	
Moleculares eletrônicas	Excitação (rotacional, vibracional, eletrônica)	$e^- + A_2 \rightarrow A_2^* + e^-$
	Dissociação	$e^- + A_2 \rightarrow 2A + e^-$
	Ligação (<i>Attachment</i>)	$e^- + A_2 \rightarrow A_2^-$
	Dissociação da ligação	$e^- + A_2 \rightarrow A^- + A$
	Ionização	$e^- + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e^-$
	Ionização e dissociação	$e^- + A_2 \rightarrow A^+ + A + 2e^-$
	Recombinação	$e^- + A_2^+ \rightarrow A_2$
	Desligamento	$e^- + A_2^- \rightarrow A_2 + 2e^-$
	Decomposição	$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$
Molécula/íon/átomo	Dissociação Penning	$M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$
	Ionização Penning	$M^* + A_2 \rightarrow A_2^+ + M + e^-$
	Transferência de carga	$A^\pm + B \rightarrow B^\pm + A$
	Recombinação de íons	$A^- + B^+ \rightarrow AB$
	Desligamento colisional	$M + A_2^- \rightarrow A_2 + M + e^-$
	Ligamento associativo	$A^- + A \rightarrow A_2 + e^-$
	Recombinação neutra	$A + B + M \rightarrow AB + M$
	Síntese	$A + B \rightarrow AB$ $A^* + B \rightarrow AB$
Heterogêneas	Recombinação neutra	$S-A + A \rightarrow S + A_2$
	De - excitação metaestável	$S + M^* \rightarrow S + M + h\nu$
	Abstração neutra	$S-B + A \rightarrow S + AB$
	Lançamento (do inglês, <i>sputtering</i>)	$S-B + M^* \rightarrow S^+ + B + M$

Onde A e B = átomos; A_2 = molécula; e^- = elétron; M = parceiro de colisão temporário; S = superfície sólida.

A formação das espécies citadas anteriormente depende, além de outros fatores, do gás plasmogênico empregado e da magnitude energética presente na descarga. Assim, se a energia média dos elétrons

numa descarga do tipo corona é de ~5 eV (tabela 1), esta energia será apropriada para a excitação do N₂ e dissociação de O₂ em 2O•, tendo o ar como fase gasosa. O nitrogênio excitado (N₂*) reage primariamente com O₂ através da seguinte equação (MALIK et al., 2001):



Consequentemente, um valor-G (número de radicais produzidos por 100 eV de energia introduzida) de 3 - 4 para o O• é bastante elevado quando comparado a um valor-G de 0,3 - 0,4 para o N• (NAIDIS, 1997). O radical O• é um forte agente oxidante (tabela 6) e pode oxidar compostos orgânicos. Na ausência de matéria orgânica, o O• é consumido por outras reações, tal como:



onde M é um terceiro “parceiro” de colisão, podendo ser N₂, O₂, etc. A produção de ozônio em reatores de plasma frio aplicados ao abatimento de compostos orgânicos é sempre desejável.

No caso de descargas elétricas em fase aquosa, o reagente primário é a água (H₂O). As principais reações responsáveis pela produção e degradação de radicais livres estão listadas na tabela 4, juntamente com suas respectivas constantes de velocidade (GRYMONPRÉ et al., 1999; MALIK et al., 2001).

A principal fonte de produção de radicais OH• na descarga em fase gasosa, sobre a fase aquosa, é através do impacto de elétrons de alta energia sobre as moléculas do vapor d’água (LUKES; LOCKE, 2005b). Uma vez que os canais de plasma formados na fase gasosa estão em contato direto com a superfície da água, esta é localmente aquecida e vaporizada pela ação da descarga (LUKES; LOCKE, 2005b). A colisão das moléculas de água com os elétrons da descarga em fase gasosa pode proceder por dois mecanismos: (a) via dissociação eletrônica direta da água para formar radicais H• e OH•,



ou (b) através da ionização da água para formar H₂O⁺, que por reação rápida com outra molécula de água produz H₃O⁺ e o radical OH• (VAN VELDIHUIZEN, 2000),



A formação dos íons H_2O^+ foi hipoteticamente sugerida como possível caminho de formação de radicais $\cdot OH$ em eletrólise por descarga luminosa (HICKLING, 1971). Entretanto, a ionização da água requer elétrons de energia elevada (12,8 eV, tabela 2) e a dissociação por impacto de elétrons da água (6,4 eV, tabela 2) parece ser um processo mais plausível de formação de radicais $\cdot OH$ nas descargas em fase gasosa sobre a superfície aquosa.

Em atmosfera contendo argônio, radicais $\cdot OH$ podem ser formados pela dissociação de moléculas de água através da colisão com átomos de argônio excitados, como sugerido por Hibert et al. (1999).



Quando ar é utilizado, moléculas de nitrogênio excitadas podem, também, dissociar moléculas de água formando radicais $\cdot OH$ e $\cdot H$ (LUKES et al., 2005a; PEYROUS, 1990).



Tabela 4: Principais reações responsáveis pela produção e terminação de radicais livres no caso das descargas elétricas em fase líquida e suas respectivas constantes de velocidade (k) (GRYMONPRÉ et al., 1999; MALIK et al., 2001).

Reação	k
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{H}\cdot$	$9,25 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$	$1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-_{\text{eq}} + \text{OH}\cdot$	$2,35 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$1,0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}\cdot$	$1,0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$\text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	$5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$\text{e}^-_{\text{eq}} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{OH}^-$	$3 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$\text{e}^-_{\text{eq}} + \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$	$2,5 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$\text{e}^-_{\text{eq}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$	$1,2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$\text{H}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$2,4 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$2 \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$4,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$2 \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2,0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$\text{H}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$2 \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$	$1,0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$\text{HO}_2\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1,0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$

Os radicais hidroxila podem reagir em solução, formando peróxido de hidrogênio.



No caso das descargas em fase aquosa, quando oxigênio é borbulhado, espécies do tipo $\text{O}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, O_3 e H_2O_2 são produzidas, enquanto que no caso do borbulhamento com argônio, por exemplo, as concentrações de $\text{O}\cdot$ e O_3 são desprezíveis e somente $\text{OH}\cdot$ e H_2O_2 contribuem na degradação dos poluentes (espécies solúveis em água) (HAYASHI et al., 2000; HOEBEN et al., 2000; LUKES et al., 2005b).

A figura 7 ilustra esquematicamente os processos de oxidação em um sistema de descarga híbrida gás-líquido.

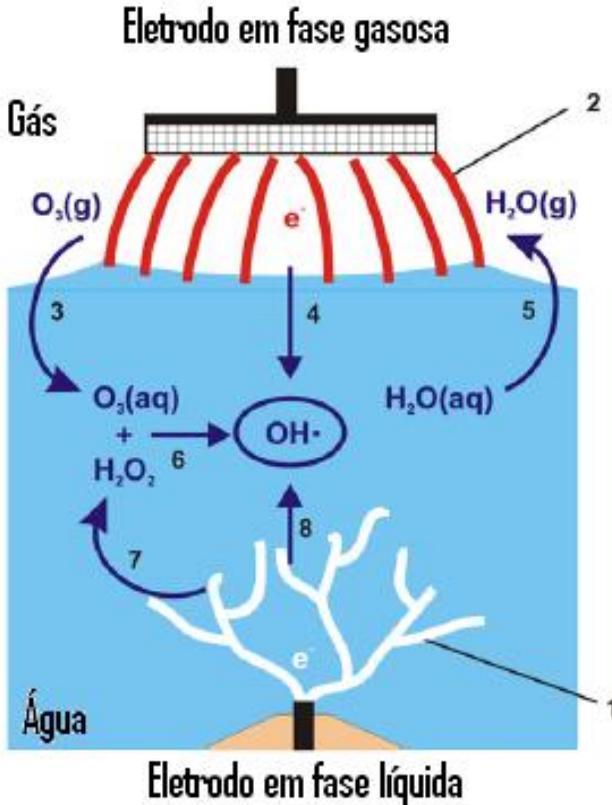


Figura 7: Esquema dos processos de oxidação em um reator híbrido com atmosfera de oxigênio. (1) descarga em fase líquida; (2) descarga em fase gasosa; (3) formação de ozônio e dissolução em água; (4) transferência dos radicais $\bullet OH$ da fase gasosa para a líquida; (5) vaporização da água presente na superfície líquida; (6) sistema peroxônio; (7) e (8) geração de H_2O_2 e $\bullet OH$ pela descarga em fase líquida (LUKES; LOCKE, 2005b).

A tabela 5 traz o potencial de oxidação de alguns oxidantes comuns. A maioria das espécies formadas numa descarga de plasma frio está entre os agentes oxidantes mais fortes (MALIK et al., 2001). A formação dessas espécies oxidantes em meio aquoso é utilizada na iniciação de uma sequência de reações que resultam na degradação dos poluentes orgânicos (formação de CO_2 e H_2O) e sua consequente remoção da água (PAWLAT et al., 2005).

Tabela 5: Potencial de oxidação de alguns oxidantes comuns em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio (BRISSET et al., 2008; MALIK et al., 2001).

Espécie	Potencial de oxidação (V)
F_2	3,03
$OH\cdot$	2,80
$ONOO^-$	2,44
$O\cdot$	2,42
O_3	2,07
ONO_2H	2,05
H_2O_2	1,78
$O_2H\cdot$	1,70
$HClO$	1,63
Cl_2	1,36
O_2	1,23
NO_2	1,05
NO_3^-	0,94

2.1.4 Reatores de Plasma Frio

Uma extensa variedade de geometrias de eletrodos e distribuição de fases pode ser estudada nos trabalhos em fase líquida ou fase híbrida gás/líquido. A figura 8 mostra algumas geometrias básicas de reatores comumente empregadas.

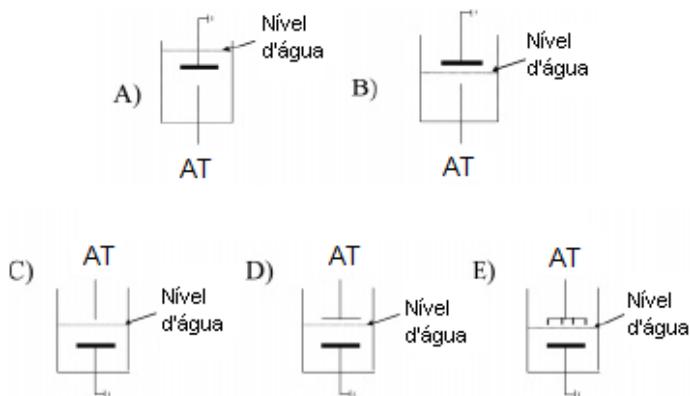
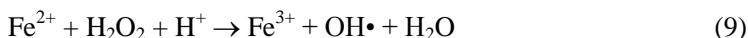


Figura 8: Esquema de configuração de reatores e eletrodos. A) reator corona em fase líquida tipo ponta-plano; B) reator corona em fase líquida tipo ponta-plano com *gap* na fase gasosa; C) reator de descarga luminosa tipo ponta-plano simples; D) reator de descarga luminosa tipo plano-plano; E) reator de descarga luminosa tipo múltiplas pontas-plano (adaptado de LOCKE et al., 2006).

A geometria ponta-plano é comumente aplicada em reatores corona pulsada (figura 8A, 8B). Outra configuração de eletrodo bem estudada é àquela onde o eletrodo de alta tensão está posicionado na fase gasosa acima da fase líquida (figura 8C, 8D e 8E). A aplicação de campos elétricos alternados (CA) ou contínuos (CC) ao sistema leva ao processo de descarga luminosa, surgido nas pesquisas em eletrólise. Descargas corona pulsadas, faísca, arco, e descargas CC podem também ser formadas na fase gasosa sobre a superfície líquida com o eletrodo terra imerso no líquido. Reatores trifásicos gás/líquido/sólido, onde o sólido é um catalisador empacotado no reator, também são estudados (LOCKE et al., 2006).

Descobriu-se que a posição dos eletrodos em relação às fases líquida e gasosa tem implicação na produção de espécies químicas em ambas as fases. Descargas corona, faísca, e arco, utilizando o eletrodo de alta tensão (AT) sobre a superfície da água (PISKAREV et al., 1996; PISKAREV, 1999) e o terra imerso na fase aquosa, produzem ozônio na fase gasosa e peróxido de hidrogênio na fase líquida. Além disso, estudos de eletrólise em descarga luminosa mostram que espécies neutras, radicais e íons produzidos na fase gasosa podem transferir-se para a fase líquida sob ação do campo elétrico (HICKLING, 1971; SENGUPTA; SINGH, 1994).

Além da geometria, a natureza dos eletrodos empregados pode controlar a produção de espécies em um determinado reator. O uso de eletrodos de ferro, por exemplo, pode favorecer a formação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução aquosa, que podem reagir com o H_2O_2 e levar ao aumento da concentração de radicais $\bullet\text{OH}$ em solução, como mostrado pela reação Fenton em meio ácido.



A reação tendo como fonte um eletrodo de ferro pode ser considerada como uma reação co-lateral, bastante limitada como fonte de íons, já que a energia para desgastar o eletrodo e ionizar o Fe é bastante limitada num reator de plasma frio (BRISSET et al., 2008).

A formação de óxidos na superfície do eletrodo também pode ser observada quando O_2 puro é usado como gás de alimentação do plasma na presença de certos metais (Cu, W, por exemplo). A formação de óxidos pode atuar como uma barreira dielétrica tornando o processo posterior de oxidação mais difícil, além de afetar a disponibilidade do gás.

A escolha de um determinado material para a construção do eletrodo poderia ser em geral, tomada com base na: (i) resistência desse material a erosão (o que aumenta o seu tempo de vida útil); (ii) facilidade do material em favorecer a produção de espécies oxidantes quimicamente ativas (no caso das reações de degradação de poluentes, por exemplo). A resistência do material a erosão por efeito da descarga de plasma tem sido tomada como fator determinante na escolha do eletrodo já que alguns estudos apontam que a produção de oxidantes (H_2O_2 , por exemplo) independe do material usado na construção do eletrodo (HOLZER; LOCKE, 2008).

As vantagens e desvantagens de uma determinada geometria dependem da meta a ser atingida, por exemplo, a degradação de um determinado composto, a modificação química da superfície de um material, etc. Além disso, a distribuição de fases deve ser levada em conta na escolha de uma geometria específica. Dentre as diversas geometrias de reator empregadas, têm chamado atenção aquela onde ao menos um dos eletrodos (ou em alguns casos, ambos) é posicionado acima da superfície aquosa. A presença de água é de grande interesse para geração de radicais $\bullet\text{OH}$ e H_2 a partir de reações de dissociação disparadas pelo plasma frio. Vários tipos de sistema com essa característica estão em estudo experimental hoje em dia. Alguns destes têm focado na formação de luz UV nestas condições. Embora este tipo

de descarga tenha muito em comum com a descarga em fase gasosa, as interações com a superfície da água afetam os aspectos físicos da descarga, tão bem quanto, os processos químicos ocorrendo na fase líquida (LOCKE et al., 2006).

No caso da descarga corona ou faísca diretamente sobre a superfície da água, onde o canal de corrente se propaga ao longo da superfície aquosa, a condutividade da água tem um importante papel na natureza da propagação dos canais da descarga. O comprimento dos canais e a corrente estão diretamente relacionados e luz UV também é produzida (BELOSHEEV, 1996; BELOSHEEV, 1998a; BELOSHEEV, 1998b; BELOSHEEV, 2000).

De forma geral, apesar de uma razoável quantidade de informação sobre este tipo de sistema, não há ainda nenhum consenso entre os diversos pesquisadores sobre as melhores condições para a operação desses reatores, como por exemplo, o tipo de gás ou mistura gasosa a ser empregada, a forma de introdução desse gás, o melhor regime de descarga a ser operado, o tipo e o material dos eletrodos, a forma de distribuição dos canais de plasma na superfície aquosa, entre outras. Desse modo, a coleta de informações básicas sobre esse tipo de sistema tem motivado diversos grupos de pesquisa com vistas na melhora da eficiência energética dos diversos tipos de reatores de plasma frio utilizados em aplicações específicas.

2.1.5 Aplicações do Plasma Frio

As aplicações tecnológicas do plasma, tanto térmico quanto frio, são inúmeras e envolvem muitos processos industriais. Estão extensamente difundidas desde a deposição química de vapores e impressão (gravura) em micro-eletrônica ao recobrimento de superfícies por spray de plasma. Da metalurgia com plasma a produção de ozônio. Da ignição e estabilização de chamas com plasma ao tratamento de tecidos sintéticos e outros materiais poliméricos. Das TVs de plasma até a esterilização de águas e de ar. E do tratamento de gases da combustão de motores até o tratamento de queimaduras, úlceras e outras doenças de pele, etc (FRIDMAN, 2008).

O plasma frio é aplicado tanto em síntese quanto na degradação de várias espécies químicas. Com a técnica é possível converter ou degradar compostos em fase sólida, líquida, gasosa, ou em diversas fases simultaneamente (híbrido). Esse fato ilustra um dos aspectos básicos da técnica: o plasma frio tem uma ampla aplicação e não é

limitado por fases. Além disso, a pesquisa intensiva no sentido de desenvolver novas fontes de alta tensão, isolamentos elétricos mais adequados, novas geometrias de reator, etc., tem diminuído significativamente os custos de implementação desses sistemas em âmbito industrial. Assim, a tecnologia de plasma frio, que muitas vezes é aplicada por ser a única tecnologia possível, passa a integrar a lista das tecnologias competitivas do ponto de vista econômico e já vem disputando o mercado com tecnologias convencionais.

Dentre as diversas aplicações mencionadas anteriormente, a síntese de aminoácidos pode ser citada como um exemplo clássico da aplicação do plasma frio no campo de síntese de compostos orgânicos. O trabalho pioneiro nessa área foi realizado por Stanley L. Miller e Harold C. Urey, em seu clássico experimento da década de cinquenta (MILLER, 1953; MILLER, 1955), motivados pelo problema da origem química da vida na Terra. A partir desse trabalho, diversos estudos utilizando plasma frio foram conduzidos na síntese de uma ampla grande variedade de biomoléculas (HARADA; SUZUKI, 1977; JANDA et al., 2008; MORVOVÁ et al., 2000; PLANKENSTEINER et al., 2003; RUIZ-BERMEJO et al., 2007).

Por outro lado, as espécies altamente reativas formadas pelo plasma frio e as condições físicas associadas ao processo de descarga degradam eficientemente diversos compostos orgânicos em fase líquida, incluindo fenóis (HOEBEN et al., 1999; HOFFMANN et al., 1997; LUKES, 2001; LUKES et al., 2003; LUKES; LOCKE, 2004; LUKES; LOCKE, 2005a; LUKES et al., 2005b; SHARMA et al., 1993; SUN et al., 2000; SUNKA et al., 1999; TEZUKA; IWASAKI, 1998; WANG et al. 2008b; WILLBERG et al., 1996a), tricloroetileno (JOSEPHSON; SHARMA, 1997), bifenilas policloradas (SAHNI et al., 2005), percloroetileno e pentaclorofenol (BRISSET, 1998; JOSEPHSON; SHARMA, 1997; SHARMA et al., 2000; WANG et al. 2010), acetofenona (WEN; JIANG, 2001), corantes orgânicos (CHEN et al., 2008; GOHEEN; DURHAM, 1994; MAGUREANU et al., 2008; MOK et al., 2008; PAWLAT et al., 2005; WANG et al., 2006; WANG et al. 2008a), ácido húmico (PAWLAT et al., 2005), anilina (TEZUKA; IWASAKI, 2001), antraquinona (BOZIC et al., 2004; CLEMENTS et al., 1987), monoclorofenóis (LUKES, 2001), metil tertbutil éter (MTBE) (JOHNSON et al., 2003), benzeno, tolueno, etil benzeno (BTEX) (MANOLACHE et al., 2004) e 2,4,6-trinitrotolueno, 4-clorofenol, 3,4-dicloroanilina (HOICHEMER, 1996; LANG et al., 1998; WILLBERG et al., 1996a; WILLBERG et al., 1996b).

2.1.6 Cinética Química Aplicada a Reatores de Plasma Frio

Em partes, devido ao número elevado de espécies químicas presentes e a complexidade das reações ocorrendo em plasma frio, a literatura disponível discutindo aspectos cinéticos envolvidos nesses sistemas é bastante limitada. Mais precisamente, em se tratando de reatores de descarga em fase líquida ou descarga na fase gasosa acima da superfície líquida, ainda não há nenhum trabalho abordando este tema de maneira profunda. O que de fato pode ser observado é uma imensa lacuna entre os resultados experimentais obtidos com a técnica e os modelos teóricos disponíveis. Portanto, uma discussão aprofundada nesse campo ainda é muito difícil, ainda que alguns trabalhos tenham sido propostos numa tentativa de melhor entender as reações químicas envolvidas tanto em meio líquido (ver por exemplo: MOUSSA et al., 2007) quanto gasoso (para uma abordagem em meio gasoso, ver por exemplo: YAN et al., 2001).

Para o caso específico das descargas elétricas acima da superfície aquosa, sabemos que a espécie a ser atacada está sujeita a uma série de possíveis oxidantes. Um esquema simplificado da ação de algumas espécies não-carregadas é mostrado na figura 9 (BRISSET et al., 2008).

O comportamento geral envolvido durante a exposição de uma molécula alvo presente na fase aquosa à descarga de plasma frio é o decaimento da concentração (C) dessa espécie com o tempo de tratamento por plasma (t). Assim, a produção de espécies quimicamente ativas (oxidantes) pelo plasma frio leva a degradação química da molécula alvo, resultando na diminuição de sua concentração durante o tempo de tratamento. Essa observação pode ser acompanhada experimentalmente por uma série de métodos e técnicas analíticas e mostra que, no caso das descargas elétricas geradas acima da superfície aquosa, a evolução temporal da concentração do soluto exposto segue o comportamento gráfico mostrado na figura 10.

Duas situações descrevem o perfil mostrado na figura 10 (BRISSET et al., 2008): (1) para soluções concentradas, a concentração do soluto na interface líquido-gás é alta, de modo que, as espécies geradas na fase gasosa acima da líquida atingem a interface e reagem com as moléculas alvo, resultando numa degradação governada pela taxa de espécies que são produzidas pela descarga e que atingem a superfície.

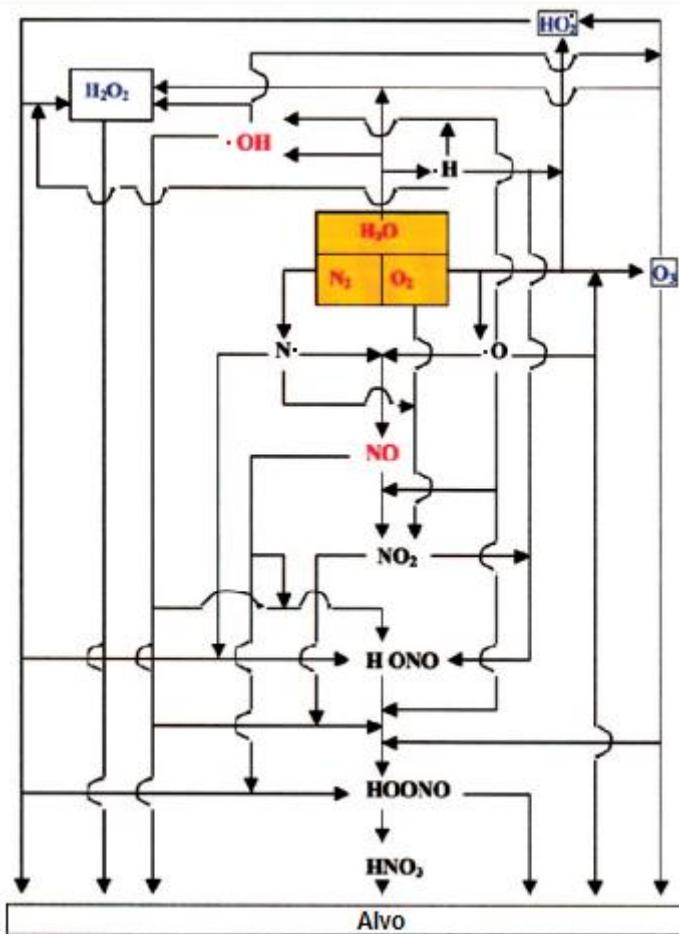


Figura 9: Esboço geral da interação do gás de alimentação e das espécies primárias e secundárias presentes na descarga de plasma frio com o alvo a ser tratado (BRISSET et al., 2008).

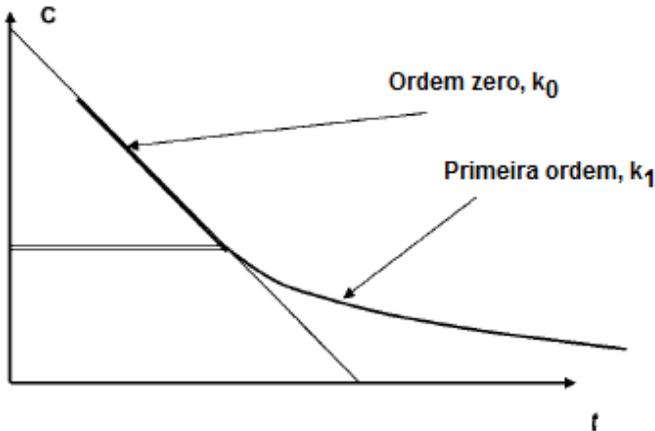


Figura 10: Evolução temporal da concentração de um soluto orgânico exposto a descarga de plasma frio em fase gasosa acima de uma fase aquosa (BRISSET et al., 2008).

Desse modo, o resultado é uma cinética de ordem zero, onde a concentração do soluto em solução (C) é uma função linear do tempo de exposição ao plasma (t).

$$dC/dt = -k_0 \quad (10)$$

Ou na sua forma integrada:

$$C = -k_0t + C_0 \quad (11)$$

onde C_0 é a concentração do soluto em $t = 0$.

(2) Para soluções diluídas ou quando a concentração das moléculas alvo se torna muito diluída pela ação oxidante do plasma frio, o papel das espécies geradas pela descarga (ou o papel das reações na interface) torna-se diminuto e o processo de degradação passa a ser governado pelo fenômeno de difusão das espécies do soluto presente no seio da solução para a interface. A difusão passa a controlar a cinética de degradação e resulta num mecanismo cinético de primeira ordem (equações 12, 13 e 14):

$$dC/dt = -k_1C \quad (12)$$

$$C = C_0 \exp^{(-k_1t)} \quad (13)$$

$$\ln(C/C_0) = -k_1t \quad (14)$$

O gráfico de $\ln(C/C_0)$ versus t mostra uma reta com coeficiente angular igual a $-k_1$.

A discussão precedente trata do caso geral das descargas elétricas em uma fase gasosa em contato com uma fase líquida. Sistemas onde o plasma é gerado diretamente na fase líquida também são descritos de acordo com a situação anterior e quase sempre é observado uma cinética exclusivamente de primeira ordem. Isso mostra que o mecanismo de ordem zero está estritamente relacionado ao tempo de geração de espécies na fase gasosa e as reações entre estas espécies na interfase gás-líquido, especificamente nesse tipo de reator.

Vale salientar que o papel da interface gás-líquido ainda não é plenamente compreendido na química de plasma frio e algumas dúvidas ainda persistem: onde as reações de degradação tomam lugar nos reatores do tipo gás-líquido? Reatores com maior área de contato entre o plasma frio formado na fase gasosa e a fase líquida podem ser mais eficientes na degradação de poluentes? Como estas espécies formadas em fase gasosa alcançam a fase líquida?

A dinâmica das espécies formadas na fase gasosa em contato com uma fase líquida num reator de plasma frio do tipo ponta-plano foi estudada por Ohyama et al. (2007) e pode ser compreendida com base no fenômeno de fluxo induzido eletrodinamicamente (FIE), o chamado “vento corona”. A aplicação de uma elevada diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos nesse tipo de sistema gera um fluxo condutivo de espécies na fase gasosa que induz um padrão resultante em fase líquida por meio de transferência interfacial de momento das espécies formadas em fase gasosa para àquelas presentes na fase líquida (figura 11).

O esquema geral apresentado na figura 11 explica a transferência de espécies formadas pelo plasma da fase gasosa para a fase líquida e a contínua mistura das espécies nesse tipo de sistema. O FIE pode também auxiliar na homogeneização da fase líquida enquanto as reações de degradação progredem, o que evita em partes que uma camada densa de moléculas degradadas se forme na interface. Entretanto, mecanismos de agitação mecânica da solução são imprescindíveis na configuração final de qualquer reator de plasma frio.

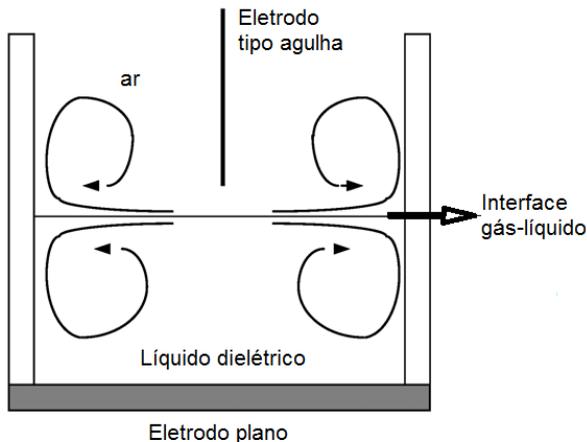


Figura 11: Direções do FIE (vento corona) na fase gasosa em presença de uma fase líquida num reator de descarga CA corona tipo ponta-plano em pressão atmosférica (OHYAMA et al., 2007).

2.1.7 Plasma e Catálise

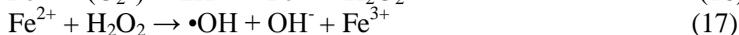
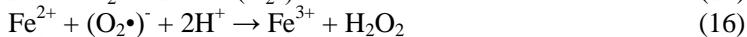
Um dos maiores obstáculos para o emprego em larga escala da técnica de plasma frio é a melhora da eficiência energética apresentada por esses sistemas. Diversas estratégias têm sido empregadas para atingir esse objetivo e pode-se observar uma melhora sistemática da eficiência desses reatores com o passar dos anos, fazendo com que diversos sistemas já estejam sendo empregados industrialmente hoje em dia.

Pesquisas mostram, por exemplo, que a eficiência energética pode ser melhorada operando a descarga na fase gasosa, próximo a superfície da água, ao invés de operar dentro da água (MALIK, 2003). Além disso, a eficiência de degradação de contaminantes orgânicos podem ser aumentadas introduzindo catalisadores homogêneos, como o Fe^{2+} para reações foto-Fenton (KOPRIVANAC et al., 2005), e catalisadores heterogêneos, como o carvão ativado, alumina e sílica gel, por exemplo, no processo de descarga de plasma (MALIK, 2003). A combinação do processo de plasma e catalisadores ganha cada vez mais atenção na degradação de poluentes orgânicos devido ao sinergismo plasma catalisador que conduz a uma diminuição significativa do custo energético, melhora da eficiência de degradação e da seletividade para compostos de interesse.

Historicamente, o acoplamento de técnicas de plasma frio e catalisadores teve suas primeiras aplicações no tratamento de poluentes em fase gasosa. Por exemplo, compostos orgânicos voláteis (COVs) podem ser convertidos em água e dióxido de carbono por incineração térmica ($>700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Entretanto, este processo requer muita energia para aquecer as moléculas. Parte dessa energia pode ser aproveitada pela incorporação de um catalisador nesse sistema de incineração, possibilitando a ocorrência de reações de oxidação em temperaturas mais amenas ($\sim 300 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Claramente, isto ainda envolve a utilização de temperaturas elevadas. O uso de plasma frio pode oferecer uma alternativa promissora à combustão dos COVs. Direcionando a energia elétrica no plasma de interesse, as reações químicas passam a ocorrer em temperatura e pressão ambiente, quebrando os COVs em moléculas menores. Combinar o plasma frio com catalisadores é uma técnica emergente que pode oxidar COVs a taxas mais elevadas, em menores temperaturas e com menor consumo energético quando comparado com as técnicas de plasma frio e catálise isoladamente (MALIK; MALIK, 1999; CHANG, 2001).

Adicionalmente, devido às propriedades de formação de campos elétricos e emissão de luz UV pelo plasma frio, o efeito sinérgico entre plasma e foto catalisadores se tornou uma interessante opção. Quando o dióxido de titânio (TiO_2) é introduzido num reator de plasma, as partículas do catalisador, devido a suas propriedades fotoquímicas e foto eletroquímicas, conduzem a formação de mais espécies quimicamente ativas e especialmente os radicais $\bullet\text{OH}$ são formados nestas condições (HAO et al., 2007).

Como dito anteriormente, o emprego de catalisadores homogêneos e heterogêneos é estudado com vistas na geração de um efeito sinérgico entre as técnicas de plasma frio e de catálise. Nessa tese, é proposto a pirita (FeS_2) como um possível candidato para atingir esse objetivo, ainda que o papel desse mineral como um catalisador clássico não seja claro. A pirita é um mineral de ocorrência muito comum, podendo ser facilmente encontrada como resíduo da mineração do carvão. Uma série de estudos mostrou que esse mineral pode produzir radicais $\bullet\text{OH}$ quando colocado em contato com a água (BORDA et al., 2003; COHN et al., 2004; COHN et al., 2006a; COHN et al., 2006b; COHN et al., 2008). O mecanismo de produção desses radicais está estritamente relacionado a presença de ferro na estrutura química do mineral, que pode reagir com oxigênio molecular e produzir peróxido de hidrogênio e radicais OH (COHN et al., 2008).



Embora o mecanismo detalhado de formação de H_2O_2 e $\bullet\text{OH}$ pela pirita não seja completamente conhecido, a produção destas espécies implica em uma série de consequências para o meio reacional em que estão inseridos. O ataque nucleofílico dos radicais $\bullet\text{OH}$ nos sítios contendo enxofre da pirita resulta na formação de sulfato; a combinação de radicais $\bullet\text{OH}$ resulta na produção de H_2O_2 ; e a reação dos radicais $\bullet\text{OH}$ com espécies orgânicas presentes no meio reacional pode conduzir a sua degradação.

O último aspecto mencionado pode ser extremamente desejável quando o interesse final reside na descontaminação de águas poluídas por compostos orgânicos, uma vez que quase a totalidade das moléculas orgânicas possui potencial padrão de oxidação menor que o do radical $\bullet\text{OH}$.

Além disso, é bem sabido que reatores de plasma frio gás-líquido produzem H_2O_2 em fase líquida. Assim, a presença da pirita pode levar ao aumento da produção de radicais $\bullet\text{OH}$, através da dissociação do peróxido, e consequentemente, aumentar a eficiência energética do sistema. A utilização da pirita para a produção de radicais $\bullet\text{OH}$ em reatores de plasma frio ainda não foi reportada. Espera-se que o mineral possa ser convenientemente utilizado com esse propósito e não conduza a formação de espécies químicas indesejáveis ou tóxicas no sistema.

2.1.8 Toxicidade das Soluções Contendo Corantes

A entrada de corantes no meio ambiente ocorre basicamente pela emissão ou descarga de efluentes nos processamentos rotineiros, pelo descarte de sobras e resíduos dos processos, pelas embalagens usadas e pela sua eliminação acidental. Uma vez contaminando o meio, os corantes (que são xenobióticos) podem causar toxicidade aos organismos aquáticos (GRINEVICIUS, 2006) se não devidamente tratados.

A toxicidade apresentada por corantes diversos pode ser atenuada quando POA diversos são aplicados no tratamento desses contaminantes em fase aquosa, o que pode viabilizar seu descarte direto no ambiente. Por outro lado, alguns produtos de degradação de corantes formados durante a aplicação de um POA específico podem apresentar toxicidade

mais elevada que o próprio composto de partida, o que inviabiliza seu descarte direto no ambiente e, em última análise, descarta a utilização de um método ou catalisador específico. Por isso, ainda que não totalmente conclusiva, as análises de toxicidade das soluções tratadas por diferentes POA pode servir de referência na escolha de um método mais apropriado para um composto de interesse e deve ser levada em conta juntamente com as informações físico-químicas disponíveis.

De modo geral, a avaliação de efluentes industriais através de análises químicas, exclusivamente, é incompleta do ponto de vista ambiental, uma vez que nada informam a respeito do efeito tóxico provocado por substâncias presentes nos efluentes no meio ambiente. Assim, as análises químicas podem ser complementadas com ensaios eco toxicológicos para se determinar a qualidade dos efluentes a serem lançados em corpos de água de superfície, aumentando a capacidade de avaliação do impacto do efluente tratado sobre o ambiente. Entre os organismos utilizados nestes ensaios, destacam-se: *Artemia* sp., *Vibrio fischeri*, *Daphnia magna*, *Danio rerio* e *Allium cepa* (GRINEVICIUS, 2006). Estes biotestes podem ser utilizados para avaliar a eficiência de um processo de tratamento de efluentes têxteis, pela comparação dos resultados do efluente tratado e do efluente bruto, sem tratamento.

A *Artemia* sp. é um microcústáceo zooplânctônico de água salgada. Esse organismo é de fácil manutenção em laboratório, o que justifica seu emprego em bioensaios. Além disso, a eclosão ocorre com organismos apresentando idade similar, além de mínimas variações nas condições fisiológicas e genéticas. O método empregado baseia-se na verificação da imobilidade dos náuplios quando expostos às soluções de diferentes compostos. Entre as vantagens do teste destacam-se o baixo custo, a rapidez e a simplicidade assim como a sensibilidade e possibilidade de realização de testes com muitas substâncias e com indivíduos de diferentes idades ao mesmo tempo (GRINEVICIUS, 2006).

O azul de metileno apresenta toxicidade aguda por via oral de 1180 mg kg⁻¹ em ratos (valores de DL/CL₅₀). A toxicidade aquática em peixes (CL₅₀) é 13 mg L⁻¹ (48 h). Seu descarte em água é perigoso, podendo contaminar cursos d'água sem canalização e águas subterrâneas potáveis, mesmo quando a quantidade derramada é muito pequena (CARLO ERBA REAGENTES, 2011).

Até onde sabemos, nenhuma publicação utilizando a tecnologia de plasma frio no tratamento de soluções contendo corantes reportou dados de toxicidade de soluções tratadas utilizando essa técnica. Novamente, fica claro que a literatura ainda carece de dados pertinentes

ao processo de tratamento de poluentes em fase aquosa por plasma frio e a sua futura implementação em larga escala pela indústria depende grandemente do conhecimento dos indicativos de impacto no ambiente.

2.1.9 Azul de Metileno: Características, Descoloração e Degradação por Plasma Frio

O azul de metileno (AM) é um pó verde escuro, muito solúvel em água (solução fortemente azulada), etanol e clorofórmio. Mesmo pequenas quantidades desse corante (< 1 ppm) podem resultar em uma solução aquosa de coloração intensa. É também chamado de cloreto de metiltionínio, azul básico 9 trihidratado, entre outros. Tem fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$, massa molecular $373,90 \text{ g mol}^{-1}$ e *color index* 52015. É um composto orgânico heteroaromático amplamente empregado em medicina, como corante têxtil, marcador biológico e indicador redox em química analítica, entre outros exemplos.

A figura 12 mostra duas representações moleculares do AM.

O AM é um corante catiônico, com carga positiva descentralizada, e existe na forma de monômero em soluções aquosas de concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Nessa concentração, o espectro de absorção visível apresenta uma banda em 664 nm associada ao monômero (AMH^+), e um “ombro” em 610 nm (ALMEIDA, 2005).

O AM pode ganhar ou perder prótons em meio aquoso e a molécula estará protonada ou desprotonada dependendo do valor de seu pK_a e do pH da solução. No intervalo de pH de 1 a 11 o AM encontra-se em solução como AMH^+ (monoprotonado). Essa observação é válida para soluções diluídas de azul de metileno. Em soluções muito concentradas também deve ser levada em consideração a tendência de aglomeração das espécies, o que torna o sistema mais complexo (ALMEIDA, 2005).

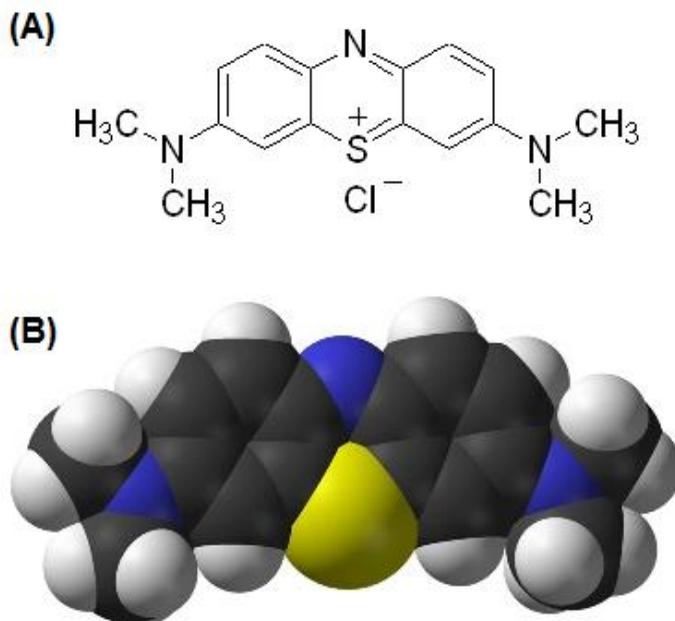


Figura 12: Fórmulas estrutural (A) e espacial (B) do azul de metileno.

A figura 13 ilustra o espectro UV-Vis do corante AM utilizado nesta tese.

Em geral, a cor das águas poluídas por corantes orgânicos é atenuada quando a clivagem das ligações de $-C=C-$, $-N=N-$, anéis aromáticos e anéis heterocíclicos ocorre. A absorção da luz pelas moléculas muda da região visível para a região do ultravioleta ou infravermelho do espectro magnético (SLOKAR; MARECHAL, 1998).

Apesar da tecnologia de plasma ser utilizada há mais de cem anos, só recentemente começou a ser aplicada no tratamento de águas poluídas com compostos orgânicos. Um vasto número de termos são usados em discussões envolvendo esses compostos e a nomenclatura utilizada em diferentes textos pode confundir. As nomenclaturas “remoção” e “descoloração” referem-se (simplificadamente) aos processos onde a absorbância ou coloração da solução é atenuada pela degradação do grupo cromóforo. Nesses casos, apenas uma pequena porção do corante é atacada. Nessa tese, será utilizado indiscriminadamente o termo geral “degradação” em lugar de remoção e/ou descoloração. A “mineralização”, refere-se a degradação desses

compostos aos seus componentes minerais, isto é, água e dióxido de carbono.

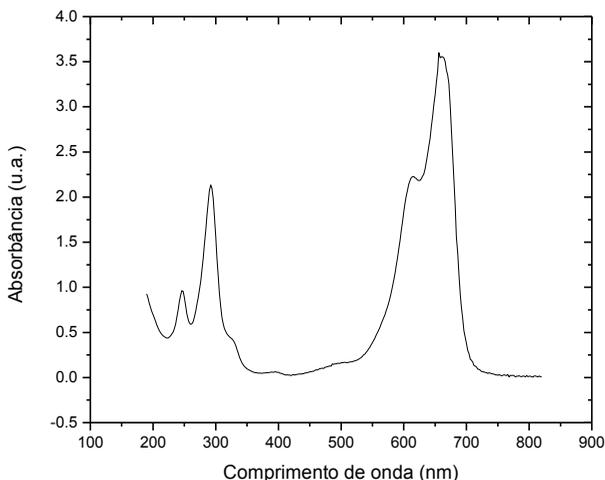


Figura 13: Espectro UV-Vis da solução aquosa do corante AM (20 mg L^{-1}) empregado nessa tese.

Diversos aspectos da degradação de corantes por plasma frio já foram estudados. Em geral, taxas de degradação mais elevadas foram obtidas usando os mais elevados valores de corrente (SHIN et al., 2000), tensão (CHEN et al., 2008; GOHEEN et al., 1994; PAWLAT et al., 2005; SHIN et al., 2000; WANG et al., 2008a), velocidade de agitação (PAWLAT et al., 2005) tempo de tratamento (PAWLAT et al., 2005; MAGUREANU et al., 2008) fotocatalisadores (MOK et al., 2008) e também os menores valores de salinidade (GOHEEN et al., 1994) e *gap* de descarga (GOHEEN et al., 1994; WANG et al., 2008a). Polaridades negativas foram mais efetivas na oxidação do corante do que positivas (SHIN et al., 2000). O efeito de diferentes gases sobre a degradação de corantes também foi estudado (MAGUREANU et al., 2008; MALIK et al., 2002; MOK et al., 2008; NAMIHIRA et al., 2003; PAWLAT et al., 2005). As espécies radiculares identificadas experimentalmente por espectro de emissão incluíam o radical hidroxila, hidrogênio atômico e ozônio (SHIN et al., 2000; BAROCH et al., 2008) assim como peróxido de hidrogênio em fase líquida (PAWLAT et al., 2005) e ozônio em fase gasosa (PAWLAT et al., 2005; BAROCH et al., 2008). O regime de

descarga também pode afetar significativamente a remoção de corantes em água utilizando um reator de descarga em fase líquida (SUGIARTO et al., 2003) assim como a combinação de duas diferentes técnicas de oxidação avançada, tal qual o processo Fenton e a descarga corona em fase aquosa (KOPRIVANAC et al., 2005) e a distribuição de fases (forma de névoa ou *spray*, por exemplo) (PAWLAT et al., 2005; WANG et al., 2008a). A concentração de oxidantes (H_2O_2 e O_3) aumentou com aumento da tensão aplicada e da repetição dos pulsos (PAWLAT et al., 2005). Em alguns casos, a variação do fluxo gasoso não alterou significativamente a taxa de degradação do corante (CHEN et al., 2008).

2.1.10 Efeito da Temperatura da Solução sobre a Degradação de Corantes por Plasma Frio

A quantidade e a natureza das espécies oxidantes produzidas na fase líquida por plasma frio dependem de diversos parâmetros, entre estes a atmosfera gasosa geradora do plasma (Ar, O_2 , N_2 , ar, etc.), o pH da solução, e a temperatura da solução aquosa. Como visto na seção anterior, diversos estudos reportaram a degradação de corantes em fase aquosa, entretanto, há falta de informação quantitativa e qualitativa no que diz respeito ao efeito da temperatura da solução aquosa nas reações envolvendo descargas elétricas.

Este aspecto é particularmente importante, visto que, para a aplicação *in situ* de descargas elétricas no tratamento de poluentes em fase aquosa, a influência da temperatura da solução deve ser considerada, uma vez que, a temperatura dos efluentes pode variar dada a ampla faixa de climas ao redor do mundo, das condições mais frias encontradas no inverno ou em zonas de clima glacial até as condições mais quentes encontradas no verão ou nas zonas tropicais.

O bem conhecido efeito da temperatura sobre as reações químicas tradicionais também deve ser aplicado na análise dos processos envolvendo descargas elétricas e que induzem a degradação de moléculas orgânicas em fase aquosa.

2.1.11 Produtos de Degradação do AM por Plasma Frio

A quantidade de informação disponível até o momento sobre os produtos de degradação de corantes formados quando a técnica de

plasma frio é aplicada ainda é muito limitada, de modo que, algumas características gerais do plasma frio devem ser tomadas como guia durante a análise de possíveis produtos.

Dentre as características intrínsecas dos sistemas de plasma frio que devem nos orientar durante a análise dos dados de degradação, um importante aspecto são as reações de dissociação molecular por meio dos impactos de elétrons de alta energia, que são formados durante as descargas de plasma frio. De fato, esperamos que algumas ligações químicas sejam mais susceptíveis a quebra durante esses eventos. A tabela 6 mostra os tipos de ligações atômicas presentes na estrutura molecular do AM, tão bem quanto a energia dessas ligações. As ligações químicas correspondentes as ligações presentes na molécula do AM são explicitamente mostradas através dos raios na figura 14.

Como em qualquer reação química, durante esse bombardeio por elétrons de alta energia ocorrerá continuamente a quebra e a formação de novas ligações, e àquelas com menor energia serão mais facilmente rompidas dando origem a formação de produtos mais estáveis, de menor energia.

Outro mecanismo envolvido na degradação por plasma frio é a oxidação do analito por espécies geradas pela descarga. Entre estas espécies, o radical $\bullet\text{OH}$ (assim como o H_2O_2) tem papel fundamental nos POA e é o oxidante chave em discussões envolvendo mecanismos de reação.

Tabela 6: Energias de ligação da molécula de AM e outras ligações típicas (LUO, 2005; SANDERSON, 1976).

Ligação	Energia da ligação (eV)	Ligação	Energia da ligação (eV)
$\text{CH}_3\text{-N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	3,07	C=O	8,3 (CO_2); 7,7 (COH)
$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$	4,04	N-O	2,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_5$	3,79	S-O	3,8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-C}_6\text{H}_5$	3,30	N-H	4,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$	4,45	S-H	3,5
C-H	4,3	O-H	4,8
C-N	3,2	S=O	5,6 (SO_2)
C-C	3,6	N=O	6,2 (HONO ₂)
C-S	2,8	C=S	5,6 (CS_2)
C=C	6,3	$\text{C}\equiv\text{O}$	11,2
C=N	6,4	H-H	4,5
C-O	3,7		

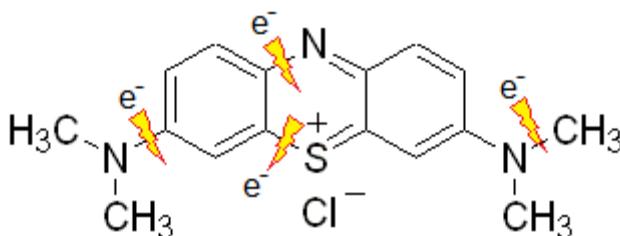


Figura 14: Ligações correspondentes as energias de ligações mostradas na tabela 6. Os raios em amarelo simbolizam a posição destas ligações; e⁻ simboliza os elétrons de alta energia gerados pelo plasma frio que poderiam quebrar ligações químicas.

Uma série de trabalhos abordando a oxidação catalítica do AM tem mostrado a participação do radical $\bullet\text{OH}$ na degradação. O mecanismo envolvido nesse processo é a hidroxilação sucessiva dos anéis benzênicos presentes na estrutura molecular do corante ocasionando a instabilização da molécula e sua quebra em produtos de menor peso molecular (OLIVEIRA et al., 2007a; OLIVEIRA et al., 2007b; PEREIRA et al., 2011; RAMALHO et al., 2009; SRISKANDAKUMAR et al., 2009).

Os mecanismos envolvidos na oxidação fotocatalítica (TiO_2/UV) do AM também já foram reportados (HOUAS et al., 2001). Novamente, o ataque eletrofílico do radical $\bullet\text{OH}$ é apontado como o principal caminho reacional oxidativo. Entretanto, o passo inicial da reação é a clivagem das ligações do grupo funcional $\text{C-S}^+=\text{C}$ da molécula do AM e nenhum produto de hidroxilação no anel foi observado.

Huang et al. (2010) estudou a degradação do AM num reator DBD. Utilizando a técnica de CG-MS, os autores determinaram a presença do intermediário fenil tiofeno durante o tratamento por plasma. Com base na teoria da energia de dissociação das ligações, os autores propõem um mecanismo de degradação baseado na quebra sucessiva de ligações químicas das moléculas de AM e de seus intermediários de degradação por ação de espécies oxidantes (O_3 , $\bullet\text{OH}$, etc.) até a total mineralização do corante (HUANG et al., 2010).

2.1.12 Formação de Espécies Primárias por Plasma Frio: Espectroscopia de Emissão Óptica

Um dos motivos da relativa escassez de resultados sobre o plasma frio reside no fato de que somente poucas ferramentas analíticas podem ser aplicadas diretamente em sua análise, devido (em partes) às complexas geometrias dos reatores empregados e também da presença de água ao redor da fonte de plasma (BRUGGEMAN; LEYS, 2009).

A espectroscopia de emissão óptica (EEO) é uma das ferramentas mais empregadas na análise do plasma frio e fornece evidências diretas das espécies presentes nesse meio e sem perturbação do plasma. De modo geral, elétrons de alta energia colidem com moléculas presentes na fase líquida ou gasosa ou mesmo nos filamentos de plasma e levam a linhas ou contínuos de emissão de acordo com um esquema colisional radioativo. As linhas de emissão vêm da dissociação e recombinação dos produtos gerados pela colisão com os elétrons. Em fase aquosa, por exemplo, podemos esperar linhas de emissão de H_{α} , H_{β} , $\bullet O$, $\bullet OH$, além das linhas de emissão produzidas pelo gás plasmogênico utilizado (Ar, N_2 , O_2 , etc).

Adicionalmente, quando a densidade de elétrons presentes na descarga é grande, ocorre um alargamento dessas linhas de emissão e daí a possibilidade de obtenção de informação quantitativa sobre a energia e densidade dos elétrons presentes na descarga e a temperatura rotacional de algumas espécies ($\bullet OH$, N_2 , N_2^+ e NO, por exemplo), entre outros parâmetros.

Existem diversas causas para o alargamento das linhas de emissão em um espectro por EEO. Entre estas, podemos destacar o alargamento do tipo Stark (devido a presença de espécies carregadas que perturbam o campo eletromagnético). O alargamento do tipo Stark das linhas de emissão do hidrogênio é bastante utilizado na estimativa da densidade de elétrons presentes numa descarga de plasma frio. As linhas de emissão do hidrogênio são particularmente interessantes porque seu alargamento tipo Stark é muito maior do que o de outras espécies presente num mesmo espectro de emissão (BRUGGEMAN; LEYS, 2009). Em geral, a eficiência dos processos químicos ocorrendo no plasma e suas velocidades são dependentes da densidade de partículas carregadas e também de sua energia (QAYYUM et al., 2006).

Assim como a estimativa da densidade de elétrons numa descarga, o alargamento tipo Stark possibilita a estimativa da temperatura do gás plasmogênico que é inferida a partir da temperatura

rotacional de suas moléculas (assume-se que $T_{\text{gás}} \sim T_{\text{rot}}$). Exemplos de moléculas cuja temperatura rotacional pode ser estimada experimentalmente são: $\bullet\text{OH}$, e quando ar é utilizado N_2 , N_2^+ e NO . Importante ressaltar que $\bullet\text{OH}$ não é um bom indicador de temperatura do gás na presença de moléculas de água, uma vez que, a água atua como resfriador de radicais $\bullet\text{OH}$ (BRUGGEMAN; LEYS, 2009).

O plasma de não-equilíbrio é caracterizado pela diferença de temperatura entre os elétrons presentes na descarga (T_e) e a temperatura do gás (T_0). Além dessas, os gases moleculares também são caracterizados por temperaturas vibracionais (T_v) e rotacionais (T_r). Para esse tipo de plasma, a desigualdade clássica existe (BRITUN et al., 2007):

$$T_e > T_v > T_r \approx T_0 \quad (18)$$

A temperatura rotacional é um parâmetro especialmente importante, uma vez que, sua medida pode fornecer a temperatura translacional (ou seja, a temperatura do gás) de gases moleculares dentro de uma descarga de plasma. O nitrogênio é tido como o gás mais adequado para medidas de T_r (BRITUN et al., 2007).

Além disso, tanto T_r quanto T_v são de importância fundamental em química de plasma uma vez que a excitação rotacional faz o papel de termômetro do plasma frio enquanto que a excitação vibracional devido ao seu caráter adiabático pode capturar energia e tem o papel de reservatório de energia, que é de suma importância para as reações químicas ocorrendo no plasma (BRITUN et al., 2007).

A tabela 7 mostra valores de densidade (N_e) e temperatura (T_e) dos elétrons, temperatura do gás (T_{rot}) obtidos por diversos grupos de pesquisa utilizando o alargamento Stark com reatores operando em descargas em fase gasosa na presença de vapor d'água. As diferenças entre os valores obtidos nestes estudos são muito significantes e não podem ser diretamente comparados, uma vez que as condições experimentais, assim como o tipo de descarga, variam muito. Entretanto, esses valores fornecem indicativos com respeito a esses parâmetros quando sistemas similares puderem ser empregados.

Tabela 7: Parâmetros obtidos através do alargamento Stark em EEO para descargas em fase vapor d'água.

Tipo de descarga	Linha de emissão	N_e (m^{-3})	T_e (eV)	$T_{gás}$ (K)	Ref.
Descarga CC em diafragma	OH (A-X)	---	---	800 ; T_{rot} dependente da condutividade inicial (100 – 800 $\mu S\ cm^{-1}$).	PROCHAZ KOVA et al., 2006
Descarga CC em diafragma	OH	10^{13} a 10^{15}	---	T_{rot} aumenta com a tensão aplicada.	KLIMA et al., 2006
Descarga pulsada (gás N_2)	OH	3×10^{21} a 3×10^{23} (depende da tensão aplicada)	2	1600 – 4000 (depende da amplitude dos pulsos de tensão).	KOSTIUK et al., 2008
Descarga CA água-ar	OH (A-X)	---	---	900 – 3600 (dependendo do tipo de gás utilizado).	PARK et al., 2006
Plasma de microondas	OH	(4-9) $\times 10^{20}$ (com 200 a 350 W)	---	3000	NOMURA et al., 2008
Descarga CC em bolhas de ar (corona)	N_2 (C-B)	(3 – 4) $\times 10^{20}$	---	$T_{rot} = 550 \pm 50$; $T_{vib} = 3860 \pm 200$	BRUGGER MAN et al., 2009
Descarga CC em bolhas de ar	N_2 (C-B)	(3×10^{20} a ~ 20 W)	---	$T_{rot} = 1000 \pm 100$; $T_{vib} = 4300 \pm 200$	
(filamentar)	OH (A-X)		---	$T_{rot} = 2250 \pm 200$	

Nesse ponto é interessante diferenciar a presença de espécies formadas diretamente pelo plasma, as ditas espécies primárias, e aquelas formadas indiretamente, seja pela reação entre espécies primárias, ou então, pela reação destas com as moléculas do gás circundante.

As espécies primárias formadas na descarga podem reagir tanto com outras espécies primárias ou então com moléculas do gás circundante, o que dará origem as espécies secundárias. As espécies secundárias serão capazes de reagir com as moléculas do contaminante, levando aos produtos finais. A tabela 8 mostra alguns exemplos de espécies primárias e secundárias para o caso de descargas elétricas sobre uma superfície líquida (BRISSET et al., 2008).

Tabela 8: Exemplos de espécies primárias e secundárias em descargas elétricas úmidas (BRISSET et al., 2008).

Espécie de partida	Espécies primárias	Espécies secundárias
O ₂ , N ₂ , H ₂ O	•H, •OH, O _x , N _y , NO, íons	H _x O _y , NO _x , HNO ₂ , HOONO, HNO ₃ , íons

Os dados obtidos por EEO têm mostrado que NO• e •OH são as espécies produzidas em maior proporção no plasma quando ar ou N₂ são utilizados como gás plasmogênico em um meio úmido. Estas espécies são produzidas diretamente pelo plasma, e assim são ditas primárias.

Os radicais primários •OH levam a produção de H₂O₂ em meio líquido, por exemplo, que é uma espécie secundária. O H₂O₂ pode ser formado através da reação global mostrada abaixo, via recombinação de radicais hidroxila, além de outros caminhos possíveis (BURLICA et al., 2010).



Desse modo, o H₂O₂ é considerado uma espécie secundária do processo de descarga de plasma, resultante da reação entre espécies primárias.

Adicionalmente, o NO primário dá origem a uma série de óxidos de nitrogênio comumente encontrados em fase líquida quando plasma de N₂ ou ar é utilizado. Entre estas espécies estão os ácidos HNO₂, HNO₃ e peroxinitroso (HOONO), que conferem propriedades ácidas a solução resultante do tratamento por plasma. Novamente, estas espécies são consideradas secundárias, já que são formadas indiretamente pela descarga através da ação do NO primário, e não diretamente por ela.

O efeito de oxidação é uma das principais propriedades das espécies secundárias geradas indiretamente pela descarga de plasma. A interação com as moléculas do soluto e dos poluentes é atingida majoritariamente pelas espécies secundárias produzidas, ainda que, as espécies primárias participem dessas reações. Especial atenção é dada ao radical $\bullet\text{OH}$ formado diretamente pela descarga, o segundo maior potencial de oxidação padrão da série eletroquímica (2,80 V). Esse potencial de oxidação é muito maior que o potencial da ampla maioria de compostos orgânicos e por esta razão esse radical tem papel primordial no campo dos processos oxidativos avançados.

Uma enorme variedade de espécies secundárias participa coletivamente do processo de degradação de espécies orgânicas em meio líquido e particular interesse tem sido despendido na análise do papel do H_2O_2 . Além dessa espécie, a formação de ácido peroxinitroso (HOONO , $\text{pK}_a = 6,8$) também tem chamado atenção quando N_2 ou ar é utilizado. Essa espécie é tipicamente produzida nas descargas elétricas na presença de umidade e, portanto, em pHs ácidos sua ocorrência é favorecida e pode contribuir para a oxidação de contaminantes orgânicos em fase aquosa.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e aplicar um reator de plasma frio na degradação do azul de metileno em meio aquoso.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- *Caracterização elétrica do reator.*
 - Caracterizar eletricamente o reator desenvolvido através de medidas de tensão, corrente e potência elétrica.
 - Identificar os regimes de descarga do reator desenvolvido.
 - Estimar a eficiência energética do sistema.

- *Estudo da emissão de radiação UV-Vis e da produção de espécies químicas primárias por plasma frio.*
 - Identificar as espécies químicas primárias formadas no plasma frio.
 - Medir a emissão de radiação UV-Vis durante a descarga elétrica.

- *Estudo do efeito da temperatura da solução na degradação do azul de metileno por plasma frio.*
 - Avaliar o efeito da temperatura sobre o pH e a condutividade da solução de AM.
 - Avaliar o efeito da temperatura da solução sobre a formação de peróxido de hidrogênio por plasma frio.
 - Avaliar o efeito da temperatura da solução sobre a degradação do AM por plasma frio.
 - Estimar o efeito da temperatura da solução sobre os parâmetros cinéticos (constante de velocidade) da degradação do AM por plasma frio.
 - Obter a energia de ativação para a reação de degradação do AM e para a degradação do peróxido de hidrogênio por plasma frio.

➤ *Efeito do gás plamogênio e da adição de pirita sobre a remoção do azul de metileno por plasma frio.*

- Estudar a degradação do AM por plasma frio utilizando diferentes gases de alimentação do plasma (Ar, O₂ e N₂).
- Estudar a produção de peróxido de hidrogênio utilizando diferentes gases (Ar, O₂ e N₂).
- Estudar o efeito da adição de pirita sobre a porcentagem de degradação do AM em meio líquido por plasma frio.
- Avaliar a toxicidade aguda das soluções de AM tratadas por plasma frio com diferentes gases (Ar, O₂ e N₂) e pirita utilizando bioindicadores (*Artemia* sp.).
- Estimar o potencial de redução de carbono orgânico total pelo reator de plasma frio utilizando diferentes gases de alimentação (Ar, O₂ e N₂) e na presença de pirita.
- Identificar e propor mecanismos para o processo de degradação do AM.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.1.1 Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados nesse trabalho apresentam grau analítico (P.A.) e cromatográfico, quando necessário, e foram utilizados sem prévia purificação. Todos os gases (Ar, O₂ e N₂) foram adquiridos da White Martins. O ar atmosférico foi suprido por um compressor de ar.

4.1.2 Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada e reagentes P.A. de acordo com cada metodologia citada.

4.1.3 Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados para a aquisição de dados:

- Espectrofotômetro UV-Vis: 8452A Diode Array, Hewlett Packard;
- pHmetro: TEC-2, TECNAL;
- Condutivímetro: CG 853, SCHOTT;
- Condutivímetro: Horiba's (Multi Parameter Water Quality Monitoring System, U-20 series);
- Espectrômetro de emissão óptica Ocean Optics, modelo USB 4000;
- Radiômetro UV (Cole Palmer Instrument Co) com sondas para UV-A (365 nm, serial No. M01 0938) e UV-B (254 nm, serial No. M01 0943);
- Osciloscópio TDS5034B, Tektronix;
- Osciloscópio Tektronix TDS3014B;
- Ponteira de alta tensão Tektronix P6015A, atenuação de 1000:1;

- Ponteira de corrente Agilent N2781A;
- Ponteira de corrente Ion Physics Corporation, model CM 500 L;
- Transformador: modelo-17kV, Neonena;
- Espectrofotômetro de Infravermelho Perkin Elmer, spectrum 100, FT-IR spectrometer;
- Analisador de carbono orgânico total marca Shimadzu, modelo TOC-V CPH;
- Espectrômetro de massas com ionização por eletronspray modelo LCMS-2020 da Shimadzu;
- Banho termostatzado Microquímica, modelo MQBTC 99-20 (-20 a 100 ± 0.1 °C).

4.2 METODOLOGIAS

4.2.1 Montagem do Reator de Plasma Frio

4.2.1.1 Sistema UFSC

Um reator cilíndrico de plasma frio híbrido do tipo gás-líquido foi construído com a finalidade de tratar soluções aquosas de AM em pressão atmosférica. A geometria empregada foi a de ponta-ponta em relação aos eletrodos metálicos (alta tensão, AT e o de contato elétrico, CE) e ponta-plano em relação ao AT e a superfície aquosa. A escolha da composição química dos eletrodos AT e CE (liga de W com 2% de Th) foi baseada na propriedade do material em suportar erosão. Uma fonte CA de alta tensão foi empregada para gerar o plasma. As paredes internas e externas do reator foram construídas em borosilicato com uma camisa de resfriamento, para manter a temperatura da solução constante durante os experimentos. Teflon foi escolhido como material para a construção das tampas inferior e superior do reator devido a sua baixa reatividade química. A amostragem da solução tratada foi feita por meio de uma entrada posicionada na tampa superior construída usando um tubo tipo Vial, com septo em teflon que permite o uso de seringas. A entrada dos gases de alimentação do plasma foi realizada através de um pequeno orifício situado na tampa inferior do reator. Esse sistema foi denominado sistema UFSC. Os desenhos esquemáticos dos reatores contruídos são mostrados na seção de resultados (seção 5.1.1).

4.2.1.2 Sistemas UFSC-McMaster

Dois outros sistemas foram construídos durante os experimentos realizados na Universidade McMaster - Canadá, com o intuito de estudar as características ópticas e elétricas do sistema UFSC. O primeiro sistema construído foi denominado sistema UFSC-McMaster tipo eletrodo ponta-superfície plana (UFSC-Mc-PP). Essencialmente, trata-se do sistema UFSC descrito anteriormente acrescido de um resistor de alta tensão e paredes de quartzo. O segundo reator, denominado sistema UFSC-McMaster de descarga corona estabilizada por fluxo de gás do tipo eletrodo oco-superfície plana (UFSC-Mc-CEF) foi construído através da troca do eletrodo tipo ponta do sistema UFSC-Mc-PP por um eletrodo oco com injeção do gás de alimentação através do próprio eletrodo oco AT (diâmetro interno = 2 mm).

4.2.2 Obtenção das Formas de Onda de Tensão e Corrente

Todas as medidas elétricas foram realizadas quando um volume de 100 mL de água ou solução de AM foi adicionado ao reator. Para as medidas de tensão, uma ponteira de alta tensão (Tektronix P6015A, atenuação de 1000:1) foi conectada em paralelo aos terminais do reator e o sinal correspondente obtido no osciloscópio (Tektronix TDS5034B). A corrente foi medida através de uma ponteira de corrente (Agilent N2781A) conectada em série com os terminais do reator. Os valores de tensão e corrente obtidos são apresentados como valores eficazes (ou valores quadráticos médios; RMS na sigla inglesa) e foram estimados a partir das formas de onda de tensão e corrente.

As formas de onda características para o sistema UFSC foram obtidas variando a potência elétrica aplicada, o *gap* de descarga (5, 10 e 20 mm), e o tipo de gás de alimentação (Ar, N₂, O₂ e ar). Para o sistema UFSC-Mc-PP, as variáveis foram potência elétrica aplicada, condutividade elétrica da água (28,8, 65,4, 153, 523 e 1050 mS m⁻¹), *gap* de descarga e gás de alimentação (Ar e ar). No sistema UFSC-Mc-CEF, foram variadas a potência elétrica aplicada, a condutividade elétrica da água (28,8, 153 e 1050 mS m⁻¹) o tipo de gás de alimentação (Ar e ar) e o fluxo de gás (10, 20, 40, 60 e 80 L h⁻¹ correspondendo a velocidades do gás de 3, 6, 12, 18 e 24 m s⁻¹, respectivamente) mantendo o *gap* de descarga fixo em 5 mm.

4.2.3 Obtenção dos Espectros de Emissão Óptica e Dosimetria de Radiação UV-A e UV-B

A caracterização óptica do reator de plasma frio foi realizada usando 100 mL de água de torneira ($28,8 \mu\text{S cm}^{-1}$) em todos os experimentos. A condutividade da solução foi variada na faixa de 28,8 a $1050 \mu\text{S cm}^{-1}$ pela adição de alíquotas de KCl. Argônio e ar foram utilizados como gás de alimentação do plasma.

Um espectrômetro Ocean Optics (USB 4000) foi usado na obtenção dos espectros de emissão óptica na faixa de 177 a 900 nm. O tempo de integração durante as aquisições foi ajustado em 1 s e 200 ms quando Ar e ar foram usados, respectivamente. A sensibilidade do espectrômetro é de 130 fótons por contagem em 400 nm; 60 fótons por contagem em 600 nm.

A radiação UV emitida pela descarga de plasma frio foi medida através da parede do reator (quartzo) usando um radiômetro UV (Cole Palmer Instrument Co) com sondas para UV-A (365 nm, serial No. M01 0938) e UV-B (254 nm, serial No. M01 0943). Para estimar uma possível interferência da parede do reator (um tubo de quartzo de espessura 1,5 mm) durante a dosimetria, a atenuação de radiação UV-A e UV-B pelo tubo foi medida usando uma lâmpada capilar de Hg. Os resultados mostraram que a absorção de radiação UV pelo tubo usado é negligenciável.

Todas as sondas (fibra óptica, UV-A e UV-B) foram fixadas em um suporte acrílico que foi então preso a parede do reator. Quando uma sonda específica foi selecionada, o aparato foi ajustado para manter a respectiva sonda próxima da parede, a 2,8 cm de distância da zona de descarga de plasma frio (equivalente ao raio externo do reator) e posicionado na região entre o menisco d'água e a ponta do eletrodo, num *gap* de descarga fixo em 5 mm.

A figura 15 mostra o aparato utilizado nas medidas de caracterização óptica do reator.

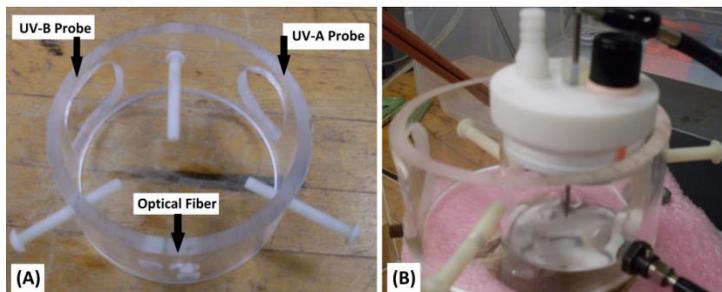


Figura 15: O suporte acrílico (A) e a vista lateral do aparato acrílico preso ao reator com a sonda de EEO acoplada (B). O suporte foi utilizado nas medidas de EEO e dosimetria de UV.

4.2.4 Preparo das Amostras

4.2.4.1 Produção de espécies primárias pelo plasma frio (EEO)

Um volume de 100 mL da solução de corante ou água foi adicionado ao reator de plasma frio. Nos casos onde a condutividade da solução foi variada, alíquotas de KCl foram adicionadas a água até o ajuste desejado e as medidas realizadas.

4.2.4.2 Estudo do efeito da temperatura da solução na degradação do azul de metileno por plasma frio

Nos experimentos onde a temperatura da solução foi variada, um volume de 95 mL de água deionizada ($\kappa = 1,4 \mu\text{S cm}^{-1}$; $\text{pH} = 5,45$) foi adicionado ao reator e mantido em repouso até que o equilíbrio térmico necessário aos experimentos fosse alcançado. A descarga foi então ligada por 15 minutos e 5 mL de uma solução 400 mg L^{-1} de AM foi adicionada aos 95 mL de água no reator. Conseqüentemente, a concentração do corante no reator foi de 20 mg L^{-1} . O tempo inicial de tratamento foi considerado como sendo o tempo da adição de 5 mL da solução concentrada de AM no reator. A partir daí, alíquotas de 1 mL de solução foram coletadas periodicamente durante o tempo de tratamento por plasma.

A quantidade de H_2O_2 produzido em água no reator de plasma foi estudada usando 100 mL de água deionizada e alíquotas foram periodicamente coletadas do reator.

Cerca de 10 mL de solução foi retirada do reator periodicamente durante o tempo de tratamento para as medidas simultâneas de pH e condutividade. Em seguida, esse volume foi devolvido ao reator e novas medidas realizadas.

Todas as amostras (AM e H_2O_2) foram mantidas em um banho d'água em temperatura ambiente por alguns minutos antes das análises para evitar efeitos indesejados da temperatura (p. ex., variações de ϵ), exceto nos casos das medidas de pH e condutividade onde os aparelhos de medida (pHmetro e condutivímetro) estão equipados com sondas de temperatura. Os experimentos foram realizados em triplicatas, exceto as medidas de pH e condutividade.

O estudo do efeito da variação de temperatura da solução do corante em diversas faixas permitirá a aquisição de dados físico-químicos sobre o reator de plasma frio construído, como por exemplo, a dependência da constante de velocidade sobre a temperatura, ou seja, a energia de ativação para a reação de degradação do corante como também da formação de espécies quimicamente ativas durante o processo de tratamento por plasma.

4.2.4.3 Efeito da adição de pirita sobre a degradação do AM por plasma frio.

Em todos os experimentos de degradação, 100 mL de solução de AM (20 mg L^{-1}) foram colocados no reator de plasma frio e a solução mantida em repouso até o equilíbrio térmico ($T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$).

A quantidade de H_2O_2 produzida pelo sistema utilizando Ar, O_2 e N_2 foi estudada adicionando 100 mL de água deionizada ($\kappa = 1,4 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$; $\text{pH} = 5,45$).

Em ambos os casos, o reator foi ligado e alíquotas de 1 mL foram periodicamente retiradas ($t = 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50$ e 60 minutos) para análises de concentração de AM, H_2O_2 , pH e condutividade, respectivamente.

A pirita foi obtida da Mina esperança, da Carbonífera Metropolitana em Siderópolis (SC). Primeiramente, as amostras foram lavadas diversas vezes em água de torneira e água deionizada até que todo o carvão mineral fosse eliminado. Em seguida, foram maceradas em um almofariz e peneiradas de modo a obter partículas na faixa de

0,037 a 0,062 mm. Finalmente, foram novamente lavadas em água de torneira e água deionizada de modo a eliminar possíveis quantidades residuais de carvão e em seguida secas em estufas (40 °C) e armazenadas em baixas temperaturas até sua utilização.

Os experimentos com pirita foram realizados usando O₂ como gás de alimentação. Nesses experimentos, massas de 13, 71,5 ou 130 mg do mineral foram adicionados em 100 mL de solução de AM e o pH inicial ajustado em 3,5 pela adição de HCl. A solução foi então adicionada ao reator e alíquotas retiradas como descrito anteriormente. Os tubos de ensaio contendo as alíquotas retiradas do reator foram então centrifugados e o sobrenadante usado para as análises de UV-Vis. O precipitado foi seco em estufa (40 °C) e utilizado nas análises de FT-IR. Para as análises de COT e ESI-MS, as amostras retiradas do reator foram previamente filtradas em membranas Millipore com tamanho de poro de 0,45 µm de modo a eliminar as partículas sólidas.

Todos os experimentos de degradação de AM e produção de H₂O₂ foram realizados em triplicatas.

4.2.5 Espectroscopia UV-Vis

O AM foi quantificado por espectrofotometria UV-Vis antes e depois do tratamento por plasma, na faixa espectral de 190 – 820 nm. De acordo com a lei de Beer-Lambert, a absorbância é proporcional a concentração das moléculas absorventes e sua concentração foi determinada no máximo de absorção do corante ($\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$), também usado na construção das curvas de calibração utilizadas para comparação.

A porcentagem de degradação (D%) do corante foi determinada usando a equação 1:

$$D\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100 \quad (20)$$

Onde A₀ e A_t se referem ao tempo de tratamento 0 e t, respectivamente.

A concentração de H₂O₂ foi determinada usando o método do vanadato (equação 21) através da comparação com curvas de calibração apropriadas (NOGUEIRA et al., 2005). O método proposto baseia-se na reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido

que vela a uma solução de cor avermelhada ($\lambda_{\max} = 456 \text{ nm}$) devido a formação do cátion peroxovanadato (V).



As constantes de velocidade para a degradação do AM foram obtidas de acordo com as leis de velocidade de ordem zero e um, que são mostradas pelas equações 22 e 23, respectivamente:

$$C_t = C_0 - k_0 t \quad (22)$$

$$\ln(C_t / C_0) = -k_1 t \quad (23)$$

Onde C_t , C_0 , k_0 e k_1 representam a concentração do AM num dado tempo de tratamento, a concentração inicial, e as constantes de velocidade de ordem zero ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$) e um (min^{-1}), respectivamente.

Sabe-se que alguns catalisadores heterogêneos podem adsorver moléculas de corantes. Assim, nos casos onde pirita foi adicionada ao reator de plasma, a concentração do AM após uma possível saturação adsorptiva foi adotada como concentração inicial.

4.2.6 Ensaios de Toxicidade Aguda em *Artemia* sp.

Cistos de microcrustáceos de *Artemia* sp. (50 mg) foram colocados em 100 ml de solução salina a 3%, durante 24 horas, a aproximadamente 37 °C, sob aeração e ao abrigo da luz para a eclosão em náupilos. Os náupilos ($n = 10$), foram expostos a 2 ml de diluições seriadas das amostras, em placas “*mulltiwel*”, por 24 horas, em temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Foi utilizada solução salina a 3% para as diluições e também como controle negativo.

Ao final da exposição foi determinada a concentração letal média (CL_{50}), definida como a concentração na qual ocorre a mortalidade em 50% dos organismos nas condições do ensaio (SVENSSON et al., 2005) e, para tanto, foi empregado o método matemático Trimmed Spearman-Kärber, utilizando-se o programa Probitos®.

4.2.7 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de infravermelho das amostras de AM, pirita e AM/pirita/O₂ foram obtidos usando um espectrômetro Perkin Elmer (modelo Spectrum 100), na resolução espectral de 1 cm⁻¹ e faixa espectral de 450 a 4000 cm⁻¹, com 10 varreduras por espectro. O KBr e a amostra foram homogeneizados num almofariz usando um pistilo e então a mistura foi usada na preparação das pastilhas.

4.2.8 Carbono Orgânico Total

O teor de carbono orgânico total das soluções tratadas por plasma foi determinado usando um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu (modelo TOC-Vcph/cpn).

Nesse aparelho, a amostra é introduzida no tubo de combustão, o qual é preenchido com um catalisador de oxidação e aquecido a 680°C. A amostra é então queimada neste tubo, convertendo o carbono da amostra em dióxido de carbono. O gás de arraste, que flui a uma velocidade de 150 mL min⁻¹, conduz os produtos da combustão da amostra do tubo para um desumidificador eletrônico, onde o gás é resfriado e desidratado. O gás então conduz os produtos da combustão da amostra através do lavador de halogênio para remover cloretos e outros possíveis halogênios. Finalmente, o gás de arraste entrega os produtos da combustão da amostra para a célula do analisador de gás infravermelho não dispersivo (NDIR), onde o dióxido de carbono é detectado. O NDIR gera um sinal de detecção analog que forma um pico cuja área é medida pelo TOC Control V software.

4.2.9 Espectrometria de Massas com Ionização por Eletronspray

Os produtos da degradação do AM foram analisados através da técnica de ionização por eletronspray com espectrômetro de massas acoplado (ESI-MS). Um equipamento Shimadzu (LCMS-2020) foi empregado com esse propósito utilizando o modo de íons positivos. As amostras foram injetadas no aparelho em um fluxo total de 0,2000 mL min⁻¹. As condições empregadas durante a análise foram: temperatura do capilar DL de 250 °C; gás de secagem (N₂) a um fluxo de 10 L min⁻¹; tensão na interface de 4.00 kV; tensão no capilar DL de 80,0 V; faixa espectral de 50 a 500 *m/z*. A análise da distribuição isotópica dos intermediários da degradação do AM foi realizada, onde possível, para a atribuição da estrutura molecular.

4.2.10 Análise Estatística

Os testes ANOVA e Student-Newman-Keuls (SNK) foram usados na comparação entre médias no nível de significância de 0,05. Nos casos onde a análise foi realizada, letras gregas em sobrescrito foram usadas para indicar que uma ou mais médias não são estatisticamente diferentes ($SNK > 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 O REATOR DE PLASMA FRIO

5.1.1 Sistema UFSC

A etapa fundamental do presente trabalho foi a construção de um reator de plasma frio para o tratamento de efluentes líquidos. Até que esse objetivo fosse alcançado, outros dois sistemas foram desenvolvidos previamente. O primeiro reator construído foi um reator de plasma de descarga em barreira dielétrica (DBD) empregado no tratamento de atmosfera contendo hexano gasoso, um exemplo de composto orgânico volátil (BENETOLI et al., 2008a). Esse sistema continua sendo desenvolvido e atualmente é utilizado na modificação química de superfícies poliméricas e de carbono nanoestruturado (BORGES et al., 2010a; BORGES et al., 2010b; BORGES et al., 2011a; BORGES et al., 2011b; HUMERES et al., 2011). Com a evolução do trabalho e a aquisição de novas fontes de potência, um reator de plasma frio para o tratamento de poluentes em fase líquida foi desenvolvido. Testes preliminares mostraram que o reator desenvolvido era capaz de remover azul de metileno de soluções aquosas (BENETOLI et al., 2008b), de modo que, o desenvolvimento desse sistema se constituiu no objetivo geral do presente trabalho de tese.

O reator de plasma frio desenvolvido e aqui aplicado na degradação do AM é mostrado na figura 16. A figura 17 mostra o sistema experimental completo construído. Esse sistema é chamado de sistema-UFSC ou simplesmente reator-UFSC durante essa tese.



Figura 16: Vista lateral do reator de plasma frio (reator UFSC) para o tratamento de poluentes aquosos.

O sistema elétrico é composto de um variac (variador de tensão primária), para ajustes da tensão de entrada de um transformador de neon (marca Neonena, modelo-17 kV), eletromagnético, multiplicador de tensão sem retificação ou polarização (CA; frequência 60 Hz; entrada: 1,5 A, 220 V; saída: 17 kV; 30 mA; potência: 630 VA, 316 W), cujos terminais são acoplados diretamente aos terminais dos eletrodos de tungstênio do reator de plasma. O tungstênio (2% Th) foi escolhido devido a sua alta resistência a erosão pelo plasma. O plasma é gerado entre o terminal do eletrodo superior (AT) e a superfície aquosa, que se comporta como uma pseudo barreira dielétrica. O ponto de contato elétrico (CE) foi mantido constante em 10 mm, com relação a tampa inferior do reator, em todos os experimentos (figura 17).

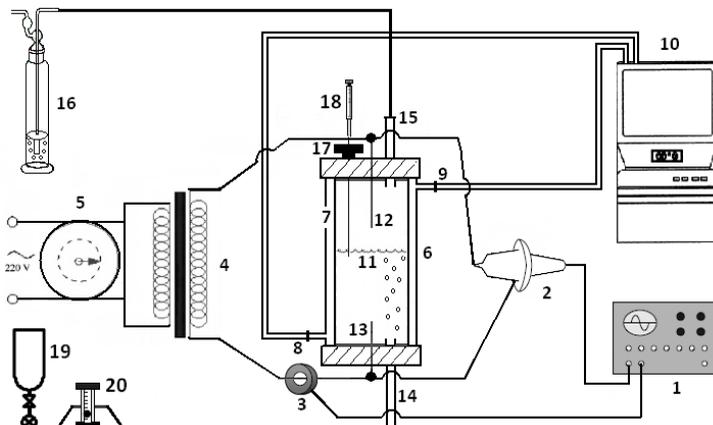


Figura 17: Diagrama esquemático do sistema UFSC. (1) osciloscópio; (2) ponteira de alta tensão; (3) ponteira de corrente; (4) transformador CA de alta tensão; (5) variac; (6) reator de plasma de descarga elétrica; (7) camisa de resfriamento; (8) entrada da água de resfriamento; (9) saída da água de resfriamento; (10) banho termostatizado água/etilenoglicol; (11) superfície da solução; (12) eletrodo de alta tensão (AT); (13) contato elétrico (CE); (14) entrada de gás; (15) saída de gás; (16) frasco lavador; (17) tampa com septo de Teflon; (18) seringa de amostragem; (19) cilindro de gás; (20) fluxímetro.

O reator cilíndrico consiste de uma câmara de vidro de borossilicato com uma camisa para resfriamento. Testes mostraram que a temperatura da solução presente no reator pôde ser mantida constante durante todo tempo de tratamento por plasma usando um banho termostatizado.

As tampas foram construídas em teflon, com entradas para o acoplamento concêntrico dos eletrodos e também para a entrada e saída dos gases. A tampa superior do reator contém uma pequena tampa com septo em teflon, que permite a tomada de amostra durante os experimentos. O gás é borbulhado através da entrada inferior e tem por finalidade homogeneizar a solução e criar uma atmosfera gasosa úmida na parte superior do reator, onde são formados os canais de plasma. A distância entre os eletrodos (*gap* de descarga) pode ser variada pelo movimento do eletrodo posicionado na parte superior. A tabela 9 resume as características principais do reator de plasma frio construído.

Será visto adiante que esse mesmo sistema foi estudado em duas geometrias: tipo ponta-plano (reator UFSC-Mc-PP) e tipo eletrodo oco-plano (reator UFSC-Mc-CEF).

A figura 19 ilustra esquematicamente os três diferentes reatores de plasma frio empregados. A entrada de gases nos reatores é destacada na figura. Importante notar que apenas o sistema UFSC foi utilizado nos ensaios de degradação de azul de metileno, enquanto que, os sistemas UFSC-Mc foram empregados somente nos estudos das características ópticas e elétricas.

A figura 20 mostra os tipos de eletrodos AT empregados.

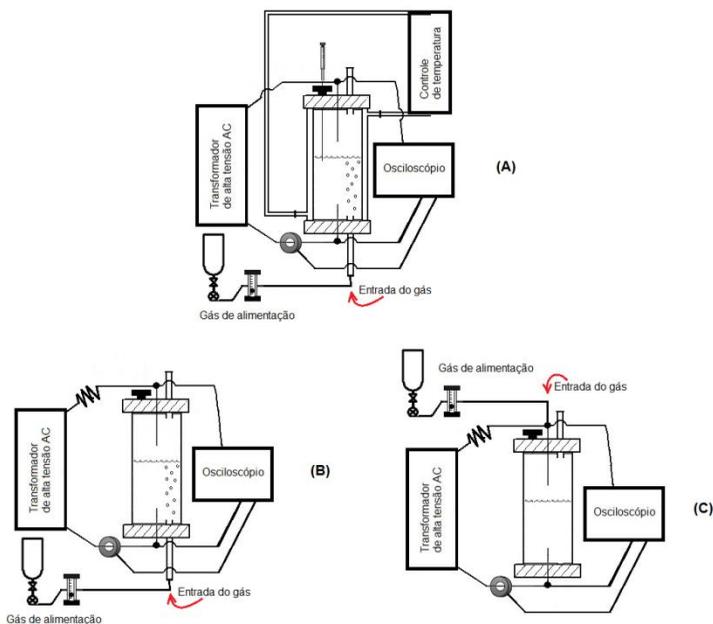


Figura 19: Os três sistemas empregados: sistema UFSC (A), sistema UFSC-Mc-PP (B) e sistema UFSC-Mc-CEF (C).

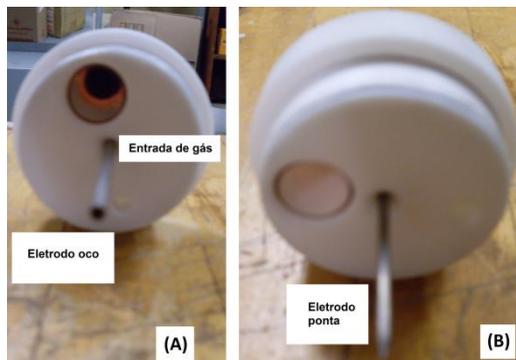


Figura 20: Eletrodos de alta tensão empregados. Em (A), o eletrodo oco usado no sistema UFSC-Mc-CEF e em (B), o eletrodo ponta usado nos sistemas UFSC e UFSC-Mc-PP.

5.1.3 Conclusões Parciais

Um reator de plasma frio do tipo ponta plano foi construído para o estudo da degradação de poluentes orgânicos em fase aquosa (reator UFSC). O sistema elétrico é composto de um variac, para ajustes da tensão de entrada de um transformador de neon, cujos terminais são acoplados diretamente aos terminais dos eletrodos de tungstênio do reator de plasma.

Nos sistemas construídos o plasma é gerado entre o terminal do eletrodo superior (AT) e a superfície aquosa (*gap* de descarga), que se comporta como uma pseudo barreira dielétrica. O ponto de contato elétrico (CE) foi mantido constante em 10 mm em todos os experimentos.

O circuito elétrico do reator construído na UFSC foi alterado de modo a atender as necessidades de menor consumo elétrico e também para melhorar as formas de onda obtidas para o sistema previamente construído na UFSC. Os sistemas foram chamados de reator UFSC-Mc-PP e UFSC-Mc-CEF devido às duas geometrias empregadas: tipo ponta-plano (PP) e eletrodo oco-plano tipo corona estabilizada por fluxo de gás (CEF).

5.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO REATOR DE PLASMA FRIO

5.2.1 Tensão de Disparo para Diferentes Gases de Alimentação

Como pode ser visto na figura 21, quando diferentes gases são utilizados na geração do plasma frio numa fase gasosa acima de uma superfície aquosa no reator UFSC, observa-se que uma diferença de potencial mínima é necessária para que ocorra a geração de plasma e segue a ordem: Ar (1,2 kV) < ar atmosférico (2,9 kV) < O₂ (3,1 kV) < N₂ (3,7 kV), neste reator. Portanto, a tensão necessária para gerar plasma a partir de argônio é aproximadamente 3 vezes menor do que para o N₂, em nosso sistema. Esse comportamento é basicamente uma função do potencial de quebra elétrica dos gases, cujo resultado é a avalanche de elétrons secundários formadores do plasma. O potencial de quebra é representado pelas curvas de Paschen para gases atômicos e moleculares (FRIDMAN, 2008).

Dados obtidos em descarga CC com eletrodos planos em fase gasosa mostram que a intensidade de campo elétrico necessário para que quebras gasosas do tipo Townsend (por cm de *gap*) ocorram em pressões atmosféricas aumenta na sequência: Ar (2,7 kV cm⁻¹) < O₂ (30 kV cm⁻¹) < ar (32 kV cm⁻¹) < N₂ (35 kV cm⁻¹) (FRIDMAN, 2008).

A presença de água, no caso do reator aqui construído, obviamente interfere no potencial de disparo do plasma e ocasiona diferenças em relação aos sistemas operando exclusivamente em fase gasosa. A tensão de quebra gasosa reflete a ação de elétrons primários produzidos pela fonte elétrica induzir a ionização do gás de alimentação e gerar avalanches secundárias de elétrons, que são geradoras do plasma frio (FRIDMAN, 2008).

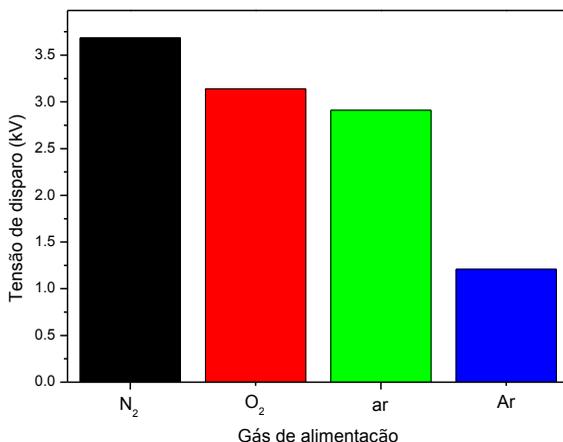


Figura 21: Tensão de disparo do plasma frio para diferentes gases ($gap = 10$ mm; $C_{AM} = 20 \text{ mgL}^{-1}$; $\text{pH} = 4,9$; $\kappa = 24 \text{ }\mu\text{Scm}^{-1}$; $\text{fluxo} = 0,1 \text{ Lmin}^{-1}$).

A tensão de disparo do plasma aumentou com o aumento do *gap* de descarga. Com o *gap* de descarga ajustado em 20 mm, não houve formação de plasma quando O₂ foi utilizado. Nessa mesma condição, a descarga obtida com Ar foi demasiadamente instável, onde os canais de plasma percorrem todo o comprimento do eletrodo AT. O plasma gerado com N₂ foi bastante estável e localizado da ponta do eletrodo AT até a superfície da água. Estas diferenças são devidas as propriedades dos gases utilizados para a geração do plasma.

Tradicionalmente considerado um gás inerte na química clássica, na química de plasma frio o Ar tem o papel de induzir reações em meio gasoso, na forma de espécie excitada ou cátion e, principalmente, devido ao seu baixo potencial de ionização, o Ar é um gás gerador de elétrons secundários da descarga, contribuindo para alimentar o plasma. Por outro lado, através da formação de espécies negativas, tanto O₂ quanto N₂ podem levar a reações que retiram elétrons da descarga de plasma e, por conseguinte, sua contribuição na formação de elétrons secundários formadores do plasma frio é menor (FRIDMAN et al., 2005; FRIDMAN, 2008). O efeito “retirador” de elétrons da descarga é maior para o O₂ e observou-se, visualmente, uma menor densidade de descarga quando esse gás foi utilizado.

5.2.2 Morfologia da Descarga de Plasma Frio

A descarga de plasma frio gerada em fase gasosa sobre a superfície da água quando ar atmosférico ou Ar é utilizado é mostrado na figura 22 para os sistemas UFSC-Mc-PP (A e B) e UFSC-Mc-CEF (C e D). A descarga do reator UFSC apresenta o mesmo aspecto visual do reator UFSC-Mc-PP (figuras 22A e 22B), quando sobre uma fase aquosa. As fotos foram tiradas através do tubo de quartzo do reator. Vista por fora do reator, a descarga de plasma é mais estável quando Ar é utilizado já que os canais de plasma formados encontram-se uniformemente distribuídos ao redor da ponta do eletrodo tipo oco ou ponta. Para o ar atmosférico, os canais formados são instáveis, irregularmente distribuídos ao redor da ponta dos eletrodos.

É possível notar que o uso do sistema UFSC-Mc-CEF (figura 22D) torna a descarga excepcionalmente estável, devido ao modo de alimentação mais eficiente de gás na região de formação do plasma.

A visualização do fenômeno de descarga de plasma é bastante difícil quando água é utilizada no reator onde alguns modos não podem ser visualizados facilmente, devido, em partes, a sua instabilidade (modo de descarga luminosa, corona e correnteza). No sistema UFSC e UFSC-Mc-PP, a transição da descarga corona (correnteza) para faísca ocorre preferencialmente. O estreito intervalo de tensões onde há a ocorrência dos modos de descarga luminosa, corona e correnteza, pode ser estabilizado de modo a evitar a transição para o modo faísca de duas formas: empregando uma fonte pulsada de alta tensão (pulsos da ordem de ns ou μ s) ou então através do uso de uma barreira dielétrica no *gap* de descarga entre os eletrodos AT e CE. A primeira opção requer o uso de sofisticadas fontes pulsadas, enquanto que a segunda solução envolve o uso de um simples transformador e a escolha de um material dielétrico apropriado.

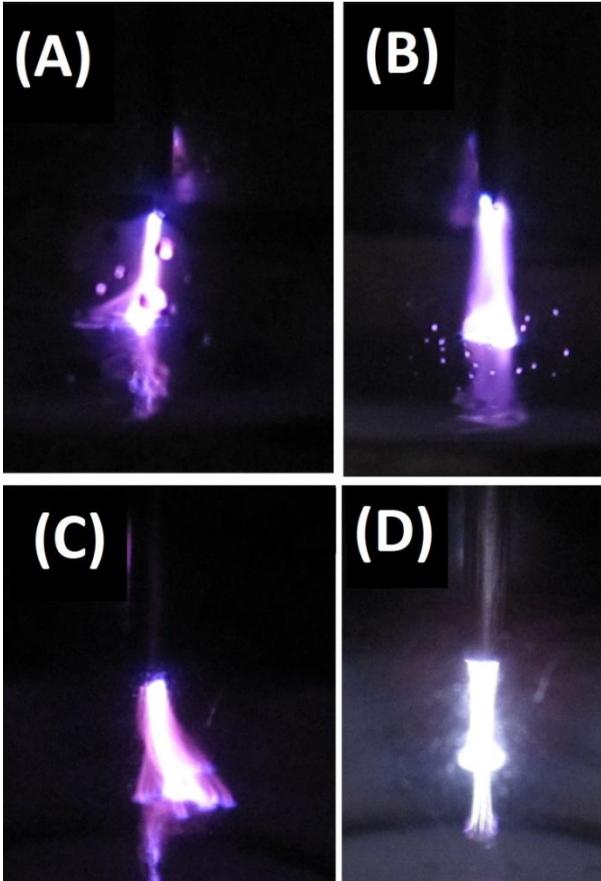


Figura 22: Descarga de plasma obtida para (A) o ar atmosférico no sistema UFSC-Mc-PP ($V_{RMS} = 1618$ V; fluxo de ar = 10 L h^{-1} ; $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$); (B) Ar no sistema UFSC-Mc-PP ($V_{RMS} = 2850$ V; fluxo Ar = 10 L h^{-1} ; $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$); (C) ar atmosférico no sistema UFSC-Mc-CEF ($V_{RMS} = 1765$ V; fluxo de ar = 80 L h^{-1} ; $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$); e (D) Ar no sistema UFSC-Mc-CEF ($V_{RMS} = 2741$ V; fluxo de Ar = 80 L h^{-1} ; $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$). Imagens obtidas usando uma câmera Canon IXY digital 930 IS 12.1 mega pixels.

Assim, de modo a tornar as diversas zonas de ocorrência de descarga de plasma frio no reator UFSC evidentes, foi adotado o uso do glicerol, cuja constante dielétrica (46,53 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) é significativamente menor que a água (80,20 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) numa mesma temperatura (LIDE, 2007), e portanto, pode atuar como uma barreira dielétrica mais eficiente que a água. O resultado pode ser visualizado na figura 23.

A partir da figura 23 é possível observar que para todos os gases estudados quando a tensão elétrica aplicada aumenta, o modo de descarga se altera. Em (C), (F) e (I), próximo da tensão de disparo do plasma frio, pode-se observar a presença dos modos de descarga corona-luminescente. Com o aumento da tensão, ocorre o surgimento de múltiplos canais, que são característicos do modo de descarga em correnteza. Estes se propagam em direção a superfície líquida de acordo com o aumento do número de elétrons livres que são acelerados pelo campo elétrico e do grau de ionização do gás de alimentação, que são funções da tensão aplicada. Um comportamento similar ao aqui observado pode ser encontrado no trabalho de Park et al. (2006).

As figuras deixam evidente que a densidade de descarga é muito maior quando Ar é utilizado, onde em tensão mais elevada (figura 23G), ocorre a propagação dos canais de plasma sobre a superfície líquida. A densidade de descarga observada para O_2 é comparativamente muito menor que para os outros gases, o que pode ser explicado pela característica do gás de retirar elétrons gerados pelo plasma e formar espécies negativas no meio.

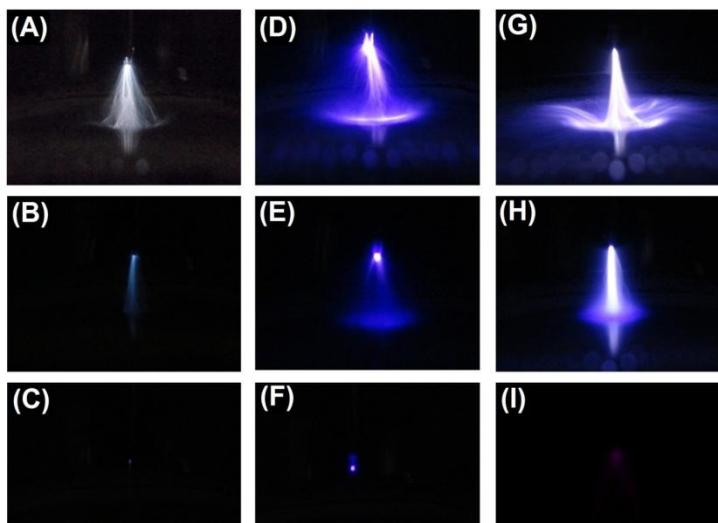


Figura 23: evolução dos modos de descarga do plasma frio em função do aumento da tensão elétrica aplicada ao reator UFSC usando O_2 [(A), (B) e (C)], N_2 [(D), (E) e (F)] e Ar [(G), (H) e (I)] como gás de alimentação e glicerol como fase líquida (*gap* de descarga = 10 mm; Em (C), (F), e (I) a tensão aplicada é mínima e em (A), (D) e (G) a tensão é máxima para cada gás utilizado,

respectivamente; nos outros casos a tensão aplicada é intermediária). Imagens obtidas usando uma câmera Sony Cybershot DSC-W570 16.1 Megapixels.

5.2.3 Formas de Onda de Tensão e Corrente

5.2.3.1 Sistema UFSC

As formas de onda de tensão e corrente foram obtidas utilizando diversos gases de alimentação do plasma frio (Ar, N₂, O₂ e ar) em diferentes *gaps* de descarga (5, 10 e 20 mm), fluxos de gás (0,1; 0,5; 1; 1,5 e 2 L min⁻¹), potências elétricas aplicadas e na presença de água deionizada e de solução de AM. O mesmo perfil foi observado, independentemente do gás utilizado e das condições aplicadas. Para exemplificar, a figura 24 apresenta a forma de onda de tensão e corrente (CA) do sistema UFSC, utilizando N₂ como gás plasmogênico.

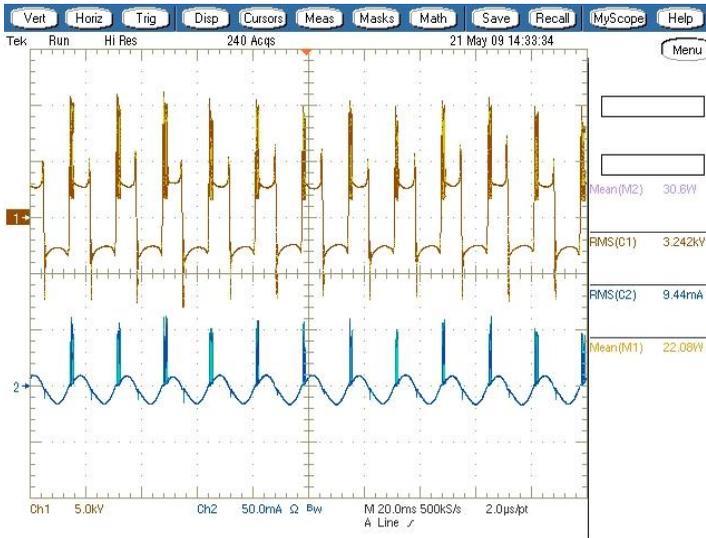


Figura 24: Formas de onda de tensão (laranja) e corrente (azul) para o sistema UFSC ($gap = 10$ mm; N₂ = 0,1 L min⁻¹; C_{AM} = 20 mg L⁻¹; pH 4,9; $\kappa = 24$ μ S cm⁻¹).

Os pulsos de corrente que podem ser observados na forma de onda da figura 24 correspondem à corrente de descarga do plasma que ocorre no início de cada inversão de polaridade entre a ponta do eletrodo e a superfície da solução e é uma característica típica do sistema. Cada pulso corresponde a uma microdescarga ou correnteza. Os semi-ciclos das formas de onda correspondem a inversão da polaridade elétrica para o sistema alternado.

A assimetria dos eletrodos fica evidente analisando a forma de onda de corrente na figura 24. Devido a essa assimetria, o disparo no semi-ciclo negativo é menos evidente (menor corrente de descarga), uma vez que um dos eletrodos está submerso. Nesse caso, o aumento da concentração de cargas (positivas e negativas) ocorre na superfície do líquido e chega até a ponta do eletrodo AT na fase gasosa assim que a condição mínima de disparo (tensão de quebra) seja alcançada. O processo inverso, de deslocamento das cargas do eletrodo em fase gasosa até o de fase líquida é facilmente evidenciado pela inflexão tanto nas formas de onda de tensão quanto nas de corrente.

Com respeito aos pulsos de corrente devido as correntezas de descarga, eles são positivos em relação ao semi-ciclo positivo e negativo durante o negativo. Além disso, é possível observar um componente capacitivo devido, principalmente, a presença de água (um pseudo dielétrico) entre os dois eletrodos e a fase gasosa acima da superfície líquida.

5.2.3.2 Sistemas UFSC-McMaster

As formas de onda de tensão e corrente foram obtidas em diferentes condutividades da solução (28,8; 65,4; 153,0; 523,0 e 1050,0 mS m⁻¹), *gaps* de descarga (2, 5 e 10 mm) e potência elétrica aplicada. Novamente, o mesmo perfil típico foi obtido em todos os casos estudados. Entretanto, um ligeiro aumento do número de pulsos foi observado quando a condutividade da água foi aumentada, como consequência do aumento do número de íons em fase líquida, capazes de conduzir corrente. A figura 25 apresenta a forma de onda de tensão e corrente (CA) obtida para o sistema UFSC-Mc-PP, usando ar comprimido como gás de alimentação do plasma frio. O mesmo perfil foi obtido quando Ar foi utilizado, nas mesmas condições experimentais.

Novamente, uma sucessão de pulsos em cada ciclo alternado de corrente de descarga é a característica típica do sistema. Picos de

descarga acima de 100 mA foram observados. Devido a presença do resistor de alta tensão no sistema, a corrente de deslocamento permanece quase constante (nula) durante os experimentos, mostrando que o efeito DBD está presente no sistema.

Na comparação entre as formas de onda de tensão e corrente das figuras 24 e 25, nota-se que, no caso do sistema UFSC, a forma de onda de tensão obtida é do tipo quadrática, enquanto que nos sistemas UFSC-Mc a forma de tensão obtida é do tipo senoidal. Toda vez que a forma de onda de tensão difere da forma de onda de corrente, há energia reativa no sistema. Essa energia não é capaz de realizar trabalho, mas circula no sistema devido à característica do plasma. Uma possível causa de distorção poderia ser a saturação do transformador na presença de uma fase líquida.

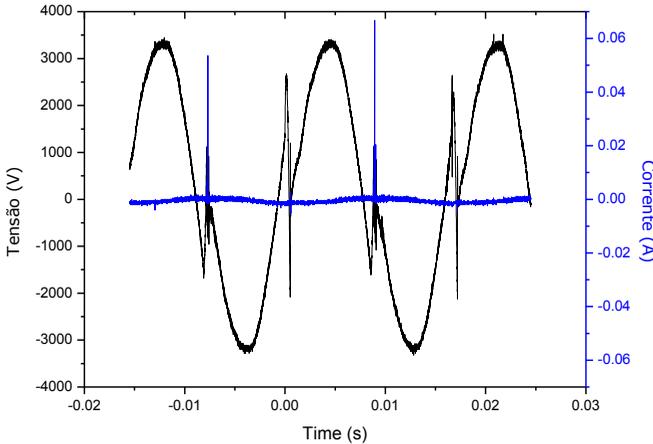


Figura 25: Formas de onda de tensão e corrente típicas para o sistema UFSC-Mc-PP usando ar atmosférico como gás de alimentação do plasma frio ($R = 1 \text{ M}\Omega$; $V_{\text{RMS}} = 2,217 \text{ kV}$; $gap = 5 \text{ mm}$; fluxo de ar = 10 L h^{-1} ; $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$).

No caso do ar atmosférico como gás de alimentação do plasma, nota-se um maior número de pulsos no semi-ciclo positivo em relação ao negativo. Por outro lado, quando Ar foi utilizado, o mesmo número de pulsos é observado. De acordo com Park et al. (2006), esta simetria deve-se ao acúmulo de íons na superfície da água que é capaz de produzir um campo elétrico recíproco e resulta em diferentes simetrias de fluxo de corrente em polaridades positivas e negativas dos meio

períodos CA. Os autores também concluem que esta simetria é ausente quando N_2 é utilizado, o que pode explicar a assimetria obtida quando ar atmosférico é utilizado no sistema, em comparação ao caso do Ar.

Quando o sistema UFSC-Mc-CEF foi estudado em diferentes fluxos de gás (10, 20, 40, 60 e 80 L h⁻¹) e condutividade elétrica (28,8; 65,4; 153,0; 523,0 e 1050,0 mS m⁻¹), o mesmo perfil de forma de onda de corrente e tensão CA foi obtido usando Ar e ar atmosférico como gases de alimentação. Entretanto, o número de pulsos de corrente de descarga foi maior para esse sistema quando comparado aos sistemas UFSC-Mc-PP e UFSC, o que deixa claro o aumento da densidade de descarga nessa geometria.

De modo geral, os resultados mostram que o uso do resistor de alta tensão (1 M Ω) para limitar a corrente elétrica nos sistemas UFSC-Mc levou a uma melhora significativa das formas de onda de tensão e corrente por minimizar a corrente de deslocamento no sistema, o que conduziu a formas de onda características de um sistema DBD, em comparação ao sistema UFSC. Além disso, o uso do resistor leva a regimes de trabalho com menor consumo elétrico onde a potência elétrica aplicada é significativamente menor em comparação ao sistema UFSC, em condições semelhantes.

5.2.4 Características de Tensão e Corrente

Os valores eficazes (RMS) de tensão e corrente calculados por meio das formas de onda obtidas anteriormente foram utilizados na construção dos gráficos de tensão e corrente elétricas aplicadas ao reator de plasma frio. Por meio dessas curvas é possível obtermos informações importantes sobre o comportamento do plasma frio gerado nos sistemas estudados.

5.2.4.1 Sistema UFSC

A figura 26 apresenta as características de tensão e corrente obtidas para o sistema UFSC utilizando Ar, N_2 , O_2 e ar atmosférico em diferentes *gaps* de descarga.

De forma geral, com o aumento da tensão aplicada, a corrente sobe até que o limiar de disparo seja atingido. Nessa região, não se observa formação de plasma frio. A corrente observada é puramente capacitiva. Entretanto, quando o limiar de disparo do plasma é atingido, observa-se na ponta do eletrodo a formação de plasma de descarga

corona-luminosa. A região de ocorrência desse tipo de descarga é suficiente pequena e instável, de modo que, um pequeno acréscimo de tensão leva à formação de vários canais que ligam a ponta do eletrodo AT à superfície da água. Esse regime é conhecido como descarga de correnteza e rapidamente sofre transição para o regime das faíscas com o aumento do campo elétrico aplicado.

Durante a fase correnteza, mesmo a manutenção da tensão elétrica num mesmo patamar não evita a transição ao regime faísca, o que deve estar relacionado ao aumento da condutividade iônica da solução com o aumento do tempo de tratamento por plasma. Por outro lado, a faixa de operação das faíscas é suficientemente estável na geometria de reator adotada, permitindo que o reator seja operado de forma estável nesse modo durante o tempo total dos experimentos. O modo faísca, pela sua estabilidade, produção eficiente de radiação UV, ondas de choque, e produção de espécies químicas reativas em fase gasosa e aquosa foi adotado como regime base dos experimentos realizados durante os estudos do efeito da temperatura e da adição de pirita, como será visto nas duas últimas partes desta tese.

Quando o *gap* de descarga foi ajustado para 20 mm usando Ar (figura 26A), a descarga de plasma se torna suficientemente oscilante e os canais de plasma se deslocam da ponta e percorrem todo o comprimento do eletrodo de AT. Esse comportamento gera uma instabilidade no sinal de corrente e tensão obtidos e o resultado é a forma oscilatória obtida na figura 26A. Usando oxigênio como gás de alimentação (figura 26C), quando o *gap* de descarga foi ajustado em 20 mm, não foi observado a geração de plasma, ou seja, a intensidade do campo elétrico não foi suficiente para ionizar o gás.

A característica básica observada na figura 26 é de uma resistência incremental negativa, ou em outras palavras, uma vez que ocorre a ignição do plasma, a tensão aumenta e a corrente diminui. Além disso, para que ocorra o disparo da descarga de plasma é necessário que a magnitude da tensão aplicada seja suficientemente elevada. Tão logo o plasma é formado, a tensão cai e se estabiliza num patamar menor que a metade do valor nominal do disparo. Esse comportamento é conhecido como queda da tensão.

As mesmas observações feitas na sessão 2.1.2 (figura 6A) são aplicáveis na análise das características de tensão e corrente do sistema UFSC.

A descarga de correnteza (que ocorre instavelmente no sistema UFSC) foi estudada em alguns trabalhos (p. ex., SUGIARTO et al., 2003) que mostraram que esse regime é bastante efetivo na formação de

espécies químicas de interesse. O uso dos resistores de alta tensão no sistema UFSC-Mc-PP além de objetivar a diminuição do consumo elétrico do reator e a melhora das formas de onda de tensão de um reator DBD teve por finalidade a tentativa de estabilização desse modo de descarga.

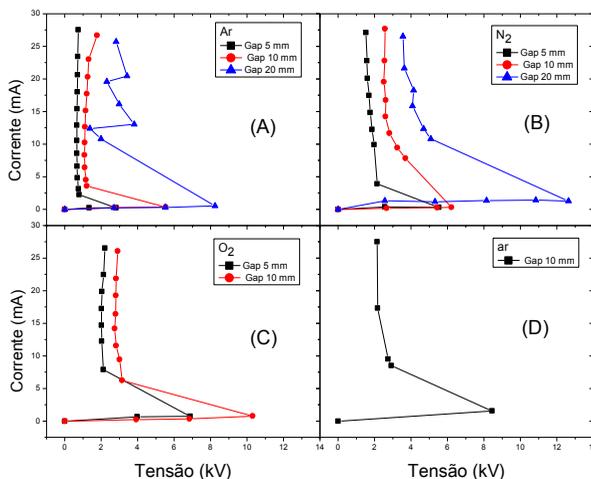


Figura 26: Características de tensão e corrente para o sistema UFSC utilizando Ar (A); N₂ (B); O₂ (C) e ar atmosférico (D) em diferentes *gaps* de descarga ($C_{AM} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; fluxo = $0,1 \text{ L min}^{-1}$; pH 4,9; $24 \mu\text{S cm}^{-1}$).

5.2.5 Efeito do Fluxo do Gás de Alimentação

O gás de alimentação tem, além da função de homogeneizar a solução de corante no reator, a função principal de gerar e sustentar o plasma frio. Assim, o efeito do fluxo do gás de alimentação sobre os parâmetros elétricos do reator deve ser melhor entendido de modo a fornecer alguns *insights* sobre o comportamento elétrico do reator construído. A figura 27 mostra o efeito do aumento do fluxo de N₂ no reator UFSC sobre a tensão elétrica, a corrente, a potência e as formas de onda de tensão e corrente.

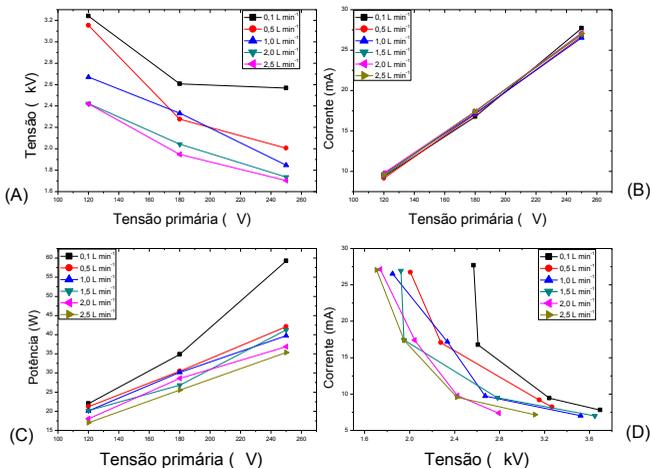


Figura 27: Efeito do fluxo de N_2 sobre os parâmetros elétricos do reator UFSC (*gap* de descarga = 10 mm).

Pode-se notar, a partir da figura 27A, que a tensão elétrica aplicada ao reator diminui significativamente com o aumento do fluxo de gás no reator para um mesmo ajuste de tensão primária. A explicação mais provável para esse comportamento é que, quando se aumenta o fluxo de gás, a superfície da solução aquosa tende a ser perturbada e quanto maior o fluxo, maior a instabilidade da superfície. Assim, com o aumento do fluxo, são maiores as bolhas de gás formadas na interface gás líquido e, portanto, a distância entre o eletrodo AT e a superfície (que nesse caso passa a ser a superfície da bolha) diminui. Uma vez que o *gap* de descarga se tornar menor, a diferença de potencial aplicado ao sistema diminui. Por outro lado, a figura 27B mostra que a corrente aplicada é independente do fluxo de N_2 no sistema. A potência e as formas de onda de tensão e corrente refletem basicamente a variação da tensão aplicada com o fluxo do gás (figuras 27C e 27D). Os resultados obtidos para o caso onde O_2 é utilizado no reator UFSC têm o mesmo perfil geral observado para o caso do N_2 .

A figura 28 mostra, também, o efeito do fluxo de ar sobre os parâmetros elétricos do reator UFSC-Mc-CEF. Uma vez que a descarga nesse reator é estabilizada pelo fluxo do gás de alimentação, esse parâmetro é de suma importância.

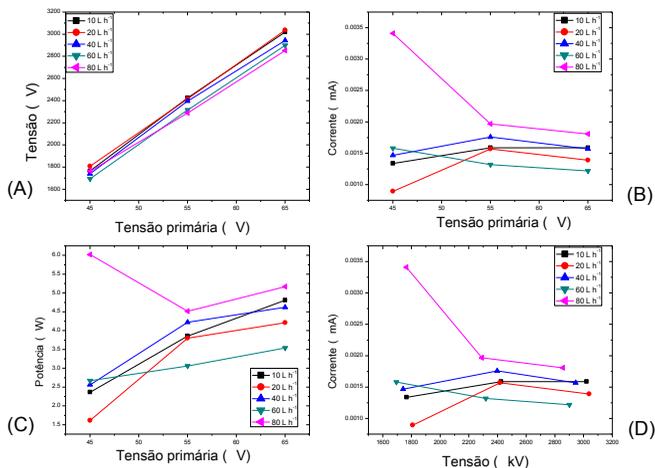


Figura 28: Efeito do fluxo de ar atmosférico sobre os parâmetros elétricos do reator UFSC-Mc-CEF (gap de descarga = 5 mm; $\kappa = 28,8 \mu\text{S m}^{-1}$).

Como pode ser visto na figura 28A, a tensão elétrica aplicada no sistema varia linearmente com a tensão primária ajustada e para um mesmo valor de tensão primária, a tensão aplicada ao reator é aproximadamente constante com o aumento do fluxo de gás. Nesse sistema, o gás flui através do eletrodo de alta tensão e, portanto, a superfície da solução é muito pouco perturbada com o aumento do fluxo. Além disso, não há formação de bolhas na interface gás-líquido e assim, a superfície da solução é mais estável. Por outro lado, a corrente aplicada ao sistema varia aleatoriamente com o aumento do fluxo de ar atmosférico (figura 28B), com uma tendência a estabilização. Mais uma vez, quando Ar é utilizado como gás de alimentação o mesmo perfil encontrado quando ar atmosférico é usado pôde ser observado.

5.2.6 Eficiência Energética

Um dos pontos mais importantes que deve ser considerado com vistas na aplicação industrial de reatores de plasma frio, num futuro próximo, é o consumo energético dos reatores desenvolvidos.

No caso do sistema UFSC, uma vez gerado o plasma frio, observa-se que a tensão não varia significativamente. Isso mostra que a

potência elétrica aplicada ao reator depende fortemente da corrente elétrica. Como a corrente observada para o modo faísca é, comparativamente, mais elevada que outros modos espera-se que o consumo energético nesse sistema seja mais elevado. Por outro lado, a potência elétrica dissipada no reator varia, aproximadamente, linearmente com a tensão ajustada nos sistemas UFSC-MC-PP e UFSC-Mc-CEF, evidenciando que a corrente nesses sistemas foi limitada pelo uso dos resistores de alta tensão, resultando num menor consumo elétrico nesses sistemas, em comparação ao sistema UFSC.

A análise feita no parágrafo anterior não reflete a aplicação do sistema para o tratamento de poluentes em solução. Portanto, do ponto de vista da aplicação dos reatores desenvolvidos na degradação do azul de metileno, qual destes reatores têm maior eficiência energética? Essa questão pode ser respondida observando a degradação de uma solução 20 mg L⁻¹ de AM nos três sistemas considerados, utilizando as mesmas condições experimentais, isto é: tipo de gás, fluxo, *gap*, volume de solução, pH, condutividade.

Desse modo, um valor G_{50} é calculado para os três casos, onde G_{50} expressa a quantidade de AM degradada dividida pela entrada de energia que é requerida para a conversão de 50% do corante (MALIK, 2010).

$$G_{50} = \frac{(1,8 \times 10^4)}{P_t} \quad (24)$$

Onde G_{50} é a eficiência energética do reator; C_0 é a concentração molar do AM em $t = 0$; V_0 é o volume da solução tratada (L); M é a massa molecular do AM; P é a potência aplicada no reator (W); e t_{50} é tempo necessário (s) para a degradação de 50% do corante; G_{50} é expresso em g kW⁻¹ h⁻¹.

A eficiência energética relativa (EER) também pode ser calculada tomando por base o reator de descarga corona pulsada em água, sem gás borbulhado, um tipo de reator empregado comumente na degradação de compostos orgânicos, tal qual o reator apresentado no trabalho de Malik (2001). Esse parâmetro é definido como segue:

$$EER = (EER_r)(G_{50})/(G_{50r}) \quad (25)$$

onde EER_r e G_{50r} são a eficiência energética relativa e a eficiência energética do reator de referência, respectivamente. G_{50} é a eficiência energética do reator em comparação (MALIK, 2010).

A tabela 10 mostra os valores de G_{50} e EER obtidos para os três reatores estudados, assim como valores reportados na literatura para outros reatores de plasma frio aplicados na degradação de AM.

A EER dos reatores utilizados nessa tese aumentou na ordem: UFSC-Mc-CEF < UFSC-Mc-PP < UFSC. A G_{50} , por definição, depende do tempo necessário para a degradação de 50% do AM. Uma vez que o consumo elétrico dos reatores UFSC-Mc é significativamente menor que o reator UFSC, a maior EER obtida para o caso UFSC reflete a maior capacidade desse reator, operando no modo faísca, de produzir quantidades maiores de espécies oxidantes em solução e levar a uma maior taxa de degradação do corante.

Além disso, os reatores desenvolvidos apresentam valores de EER intermediários aos sistemas utilizados na degradação de AM reportados na literatura. Vale salientar ainda, que os valores de EER obtidos aqui podem ser aumentados alterando as condições experimentais (aumento do fluxo gasoso no sistema UFSC-Mc-CEF e a adição de catalisadores homogêneos e/ou heterogêneos, por exemplo).

Tabela 10: Eficiência energética e eficiência energética relativa para os reatores estudados (fluxo $N_2 = 0,1 \text{ L min}^{-1}$; $gap = 10 \text{ mm}$; $pH = 4,9$; $\kappa = 24 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$; $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$) e outros reatores reportados na literatura aplicados na degradação do AM.

C_0 (mg L^{-1})	Tipo de reator	Fase gasosa	G_{50} ($\frac{\text{g}}{\text{l}} \frac{\text{kW}}{\text{h}^{-1}}$)	EER*	Referência
20	UFSC	N_2 sobre a solução	0,277	4,32	Esta tese
20	UFSC-Mc-PP	N_2 sobre a solução	0,078	1,22	Esta tese
20	UFSC-Mc-CEF	N_2 sobre a solução	0,074	1,16	Esta tese
12	Descarga por diafragma	Em água*	0,042	0,7	STARA et al., 2009
5	Descarga de radio frequência	Em água*	0,037	2	MAEHAR A et al., 2008
10	Descarga de microondas	Em água com ar borbulhado	0,155	3	ISHIJIMA et al., 2007
13,25	Descarga corona pulsada	Em água com O_2 borbulhado	0,341	5	MALIK et al., 2001
15	Descarga corona pulsada	O_2 sobre a solução	1,50	20	IKOMA et al., 2009
13	Descarga corona pulsada	Em água*	0,064	1	MALIK et al., 2001

*Descarga em fase líquida, essencialmente vapor d'água.

Dentre os diversos tipos de reator encontrados na literatura, pode ser observado que a aplicação de descarga corona pulsada sobre a superfície da solução, utilizando O_2 como gás de alimentação, mostra a maior eficiência energética relativa dentre os reatores apresentados na tabela 10. Isso pode indicar um desempenho superior de fontes pulsadas frente as fontes contínuas convencionais.

5.2.7 Conclusões Parciais

No reator UFSC, uma diferença de potencial elétrico mínimo é necessária para que ocorra a geração de plasma ($gap = 10$ mm) e segue a ordem: Ar (1,2 kV) < ar (2,9 kV) < O₂ (3,1 kV) < N₂ (3,7 kV). A tensão de disparo do plasma aumenta com o aumento do gap de descarga. O plasma gerado com N₂ é bastante estável e localizado na ponta do eletrodo AT em todos os $gaps$ estudados.

É possível notar que o uso do sistema UFSC-Mc-CEF torna a descarga de plasma frio excepcionalmente estável, devido ao modo de alimentação mais eficiente de gás na região de formação do plasma.

Com o aumento da tensão aplicada, a corrente sobe até que o limiar de disparo seja atingido. Nessa região, não se observa formação de plasma frio. A corrente observada é puramente capacitiva. Entretanto, quando o limiar de disparo do plasma é atingido, observa-se na ponta do eletrodo a formação de plasma de descarga corona-luminosa. A região de ocorrência desse tipo de descarga é suficiente pequena e instável, de modo que, um pequeno acréscimo de tensão leva à formação de vários canais que ligam a ponta do eletrodo AT à superfície líquida, regime conhecido como descarga de correnteza. Este regime é estável na presença de glicerol, mas rapidamente sofre transição para o regime das faíscas com o aumento do campo elétrico na presença de fase aquosa.

As formas de onda de corrente e tensão evidenciaram a assimetria dos eletrodos empregados. Também foi possível observar através das formas de onda e corrente a presença de um componente capacitivo que é devido, principalmente, a presença de água entre os dois eletrodos e a fase gasosa acima da superfície líquida. Uma sucessão de pulsos em cada ciclo alternado de corrente de descarga é a característica típica dos sistemas.

O uso do resistor de alta tensão leva a regimes de trabalho com menor consumo elétrico, onde a potência elétrica aplicada é significativamente menor em comparação ao sistema UFSC, em condições semelhantes.

A tensão aplicada ao reator UFSC diminui quando o fluxo de N₂ aumenta. Já o reator UFSC-Mc-CEF é muito estável quando o fluxo de gás é aumentado e por isso, pouco susceptível a variações da tensão aplicada quando o fluxo é variado.

A EER dos reatores utilizados nesta tese aumentou na ordem: UFSC-Mc-CEF < UFSC-Mc-PP < UFSC. Além disso, os reatores desenvolvidos apresentam valores de EER compatíveis com os sistemas utilizados na degradação de AM reportados na literatura.

5.3 EMISSÃO DE RADIAÇÃO UV E PRODUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS PRIMÁRIAS POR PLASMA FRIO

5.3.1 Emissão de Radiação UV

5.3.1.1 Emissão de UV-A e UV-B usando ar atmosférico como gás de alimentação do plasma frio

As figuras 29 (UV-A em 365 nm) e 30 (UV-B em 254 nm) mostram a variação da emissão de radiação UV quando mudanças na condutividade iônica da água e na tensão elétrica aplicada ao reator UFSC-Mc-PP utilizando ar atmosférico como gás de alimentação do plasma.

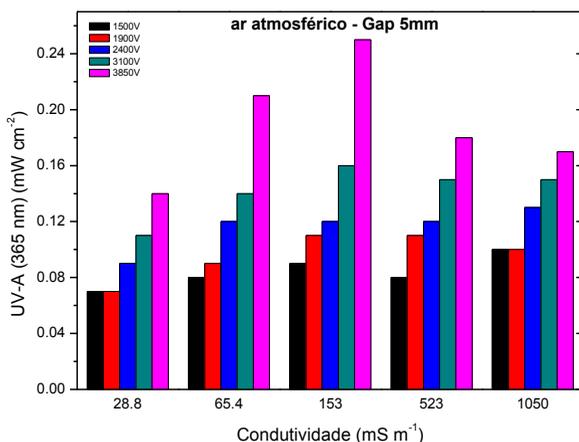


Figura 29: Emissão de radiação UV-A em 365 nm em função da tensão aplicada em diferentes ajustes de condutividade da água para o reator UFSC-Mc-PP usando ar atmosférico como gás de alimentação do plasma frio ($gap = 5$ mm; fluxo = 10 L h^{-1}).

Como pode ser observado (figura 29), a emissão de radiação UV mostra uma forte dependência em relação a tensão aplicada no reator e aumenta com o aumento da tensão. Além disso, a emissão de radiação UV-A atinge um máximo quando a condutividade é ajustada em 153 mS

m^{-1} . Aumento adicional da condutividade reduz a emissão de UV-A pelo plasma.

Já a emissão de radiação UV-B pelo plasma é independente da condutividade ajustada para valores acima de $28,8 \text{ mS m}^{-1}$ (figura 30) e aumenta com o aumento da tensão aplicada ao reator.

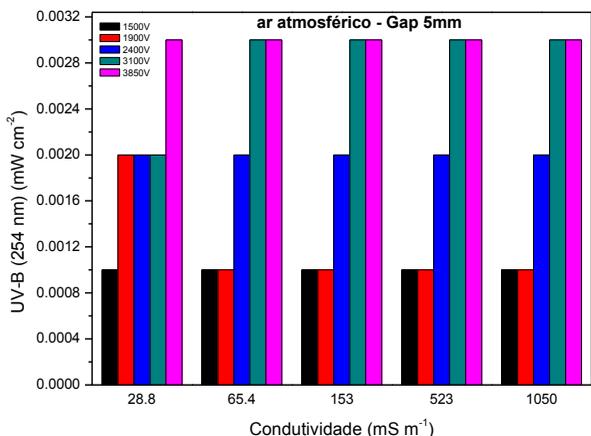


Figura 30: Emissão de radiação UV-B em 254 nm em função da tensão aplicada em diferentes ajustes de condutividade da água para o reator UFSC-Mc-PP usando ar atmosférico como gás de alimentação do plasma frio ($\text{gap} = 5 \text{ mm}$; $\text{fluxo} = 10 \text{ L h}^{-1}$).

5.3.1.2 Emissão de UV-A e UV-B usando Ar como gás de alimentação do plasma frio

As figuras 31 e 32 apresentam a variação na emissão de radiação UV com a variação da condutividade da água em diferentes tensões aplicadas no reator UFSC-Mc-PP quando Ar foi utilizado como gás de alimentação do plasma.

A emissão de radiação aumenta quando a tensão aplicada ao reator aumenta (figuras 31 e 32). Entretanto, a emissão de UV-A apresenta tendência a um máximo quando a condutividade é mínima ($28,8 \text{ mS m}^{-1}$). Uma tendência oposta ao observado no caso do ar atmosférico.

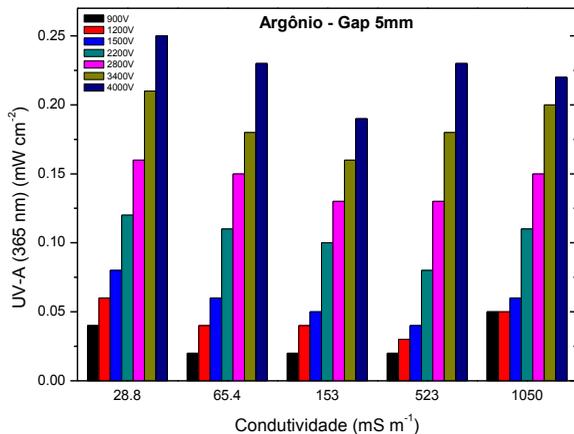


Figura 31: Emissão de radiação UV-A em 365 nm em função da tensão aplicada em diferentes ajustes de condutividade da água para o reator UFSC-Mc-PP usando Ar como gás de alimentação do plasma frio ($gap = 5$ mm; fluxo Ar = 10 L h⁻¹).

As doses de UV-A e UV-B obtidas nesse estudo estão na faixa dos valores encontrados para reatores de descarga eletrohidráulica de arco pulsado (PAED), na mesma faixa de tensões aplicadas, obtidos por Chang et al. (2007). Esses autores também observaram que a emissão de radiação UV-A e UV-B depende da tensão aplicada. Vale salientar que o reator PAED utilizado por Chang et al. (2007) opera em condições bastante energéticas, onde os pulsos alcançam cerca de 80 MW de potência com correntes de descarga ao redor de 45 kA.

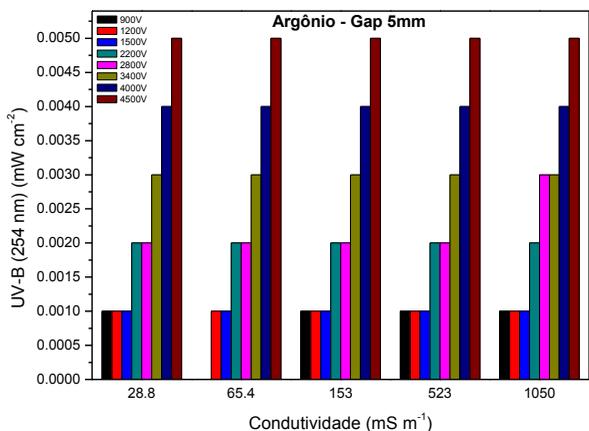


Figura 32: Emissão de radiação UV-B em 254 nm em função da tensão aplicada em diferentes ajustes de condutividade da água para o reator UFSC-Mc-PP usando Ar como gás de alimentação do plasma frio ($gap = 5$ mm; fluxo Ar = 10 L h⁻¹).

5.3.2 Formação de Espécies Primárias: EEO

Os espectros de emissão óptica para o reator UFSC-Mc-PP foram obtidos usando Ar e ar atmosférico e são apresentados nas figuras 33 e 34, respectivamente. A atribuição dos picos foi realizada utilizando a base de dados atômicos NIST (NIST, 2010), assim como alguns trabalhos reportados na literatura (BRUGGEMAN et al., 2010; LIANZHU et al., 2008; UPADHYAY et al., 2005).

A primeira constatação obtida a partir dos espectros de emissão foi a formação de $\bullet\text{OH}$ (309 nm) e $\bullet\text{H}$ (656, 486 e 433 nm) pelo plasma frio (figuras 33 e 34). Isto corrobora com dados reportados na literatura em que as moléculas de água são dissociadas por meio de impactos de elétrons de alta energia presentes na descarga. As linhas de emissão para o hidrogênio são características da série Balmer, e nomeadas por letras gregas como H_{α} , H_{β} e H_{γ} .

Também pode ser observada a presença de $\bullet\text{O}$ atômico (O I; 777 e 844 nm) nos espectros de emissão obtidos (figuras 33 e 34). Em ar atmosférico, a provável fonte de radicais $\bullet\text{O}$ é a dissociação das moléculas de O_2 . Já em argônio (figura 34), a energia necessária para produzir oxigênio atômico a partir da água é de 15,9 eV (SARANI et al.,

2010), o que sugere que a temperatura dos elétrons presentes na descarga poderia ultrapassar esse valor, assumindo a água como provável fonte de oxigênio.

Outro aspecto importante dos espectros tomados é a presença das bandas de emissão das moléculas de nitrogênio, tanto N_2 excitado quanto íons moleculares N_2^+ , também formados por impactos com os elétrons de alta energia. O N_2 excitado e os radicais $\bullet OH$ (309 nm) respondem pela forte emissão de radiação UV quando ar e Ar são empregados, como visto na seção anterior. Deve ser notado que a presença de N_2 no espectro de emissão, quando Ar é utilizado, se deve a sua presença como contaminante no reator, possivelmente como N_2 dissolvido em água e/ou impureza do gás reagente utilizado.

Quando Ar é utilizado como gás de alimentação, é possível observar a participação de espécies de argônio excitado (Ar I), assim como o íon Ar^+ (Ar II) proveniente das colisões com os elétrons de alta energia gerados pela descarga de plasma frio (figura 34). A energia necessária para excitar o Ar é aproximadamente 13,08 – 13,33 eV, dependendo da transição envolvida (SARANI et al., 2010).

Dois situações foram investigadas durante as análises por EEO: o efeito da tensão elétrica aplicada ao reator e o efeito da condutividade da água. Com o aumento da tensão, a intensidade das linhas de emissão para ambos os casos estudados aumenta, o que demonstra que uma maior quantidade de espécies são produzidas em função da entrada de energia no reator (figuras 35A e 35C). Esse resultado corrobora com o aumento da emissão de radiação UV observado (figuras 29 a 32).

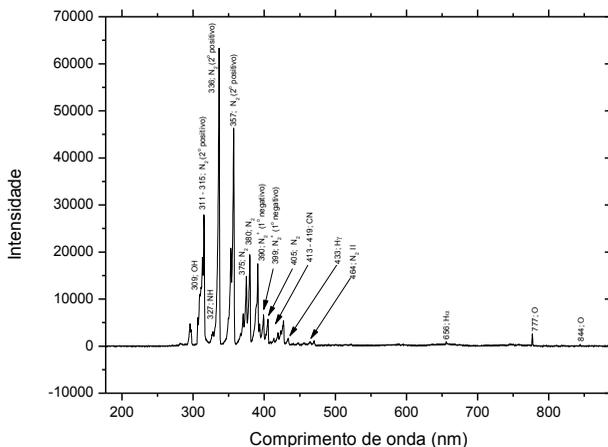


Figura 33: Espectro de emissão óptica do reator UFSC-Mc-PP utilizando ar atmosférico como gás de alimentação ($V_{\text{RMS}} = 3380 \text{ V}$; gap de descarga = 5 mm; fluxo de ar = 10 L h^{-1} ; $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$; tempo de integração = 200 ms).

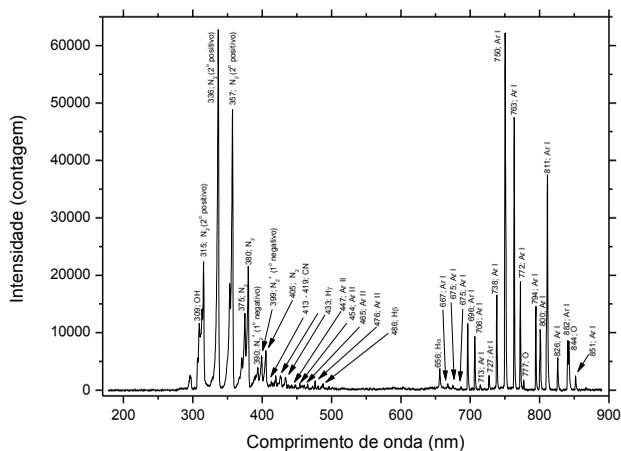


Figura 34: Espectro de emissão óptica do reator UFSC-Mc-PP utilizando Ar como gás de alimentação ($V_{\text{RMS}} = 1493 \text{ V}$; gap de descarga = 5 mm; fluxo de Ar = 10 L h^{-1} ; $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$; tempo de integração = 1 s).

Por outro lado, o perfil de variação das linhas de emissão com o aumento da condutividade da água não é claro. Apesar disso, pode-se notar que a intensidade relativa das linhas de emissão diminui com o aumento da condutividade quando ar é utilizado (figura 35B), exceto no caso do radical $\bullet\text{OH}$, cuja intensidade é maior em 1050 mS m^{-1} . No caso

do Ar (figura 35D), pode-se notar um aumento na intensidade relativa das linhas de emissão para o H_{α} , $\bullet\text{OH}$ e Ar I acompanhado da diminuição da intensidade das linhas do N_2 , N_2^+ e Ar II com o aumento da condutividade (figura 35D). Isso pode sugerir que o impacto entre moléculas de água e átomos de Ar excitados é favorecido em condutividade elevada, levando a uma maior produção de radicais $\bullet\text{H}$ e $\bullet\text{OH}$ nessa condição.

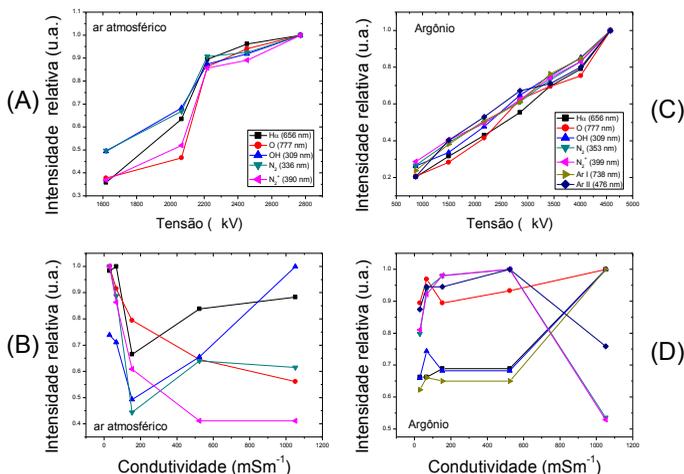


Figura 35: Efeito da tensão elétrica aplicada ao reator (com $\kappa = 28,8 \text{ mS m}^{-1}$) e da condutividade da água (com $V_{\text{RMS}} = 3380 \text{ V}$, para o ar; e $V_{\text{RMS}} = 1493 \text{ V}$, para o Ar) sobre as linhas de emissão quando ar (A e B) e Ar (C e D) são utilizados. Para o ar: gap de descarga = 5 mm; fluxo de ar = 10 L h^{-1} ; tempo de integração = 200 ms. Para o Ar: $V_{\text{RMS}} = 1493 \text{ V}$; gap de descarga = 5 mm; fluxo de Ar = 10 L h^{-1} ; tempo de integração = 1 s. A intensidade relativa das linhas de emissão é tomada em comparação a de maior intensidade obtida, para cada espécie considerada.

O uso da espectroscopia de emissão como ferramenta de diagnóstico da temperatura e da densidade de elétrons no plasma frio, em contato com uma fase aquosa, tem sido bastante explorado na literatura (BRUGGEMAN; LEYS, 2009; UCHIDA et al., 2004). A distribuição rotacional das moléculas de N_2 (C-B) e o alargamento das linhas de emissão do hidrogênio (linhas Balmer, H_{α} e H_{β}) são comumente utilizados na estimativa da temperatura dos elétrons e do gás, assim como da densidade de elétrons presentes na descarga, respectivamente. Nesta tese, os espectros experimentais obtidos foram

comparados com espectros simulados por um programa desenvolvido no Instituto de Tecnologia de Tóquio (N₂-OH Vibrational Temperature Calculation Software; gentileza de Makoto Kanemaru). O programa utiliza as linhas de emissão em 375 e 380 nm, típicas do sistema N₂ (C-B), para estimar as temperaturas rotacionais (T_r) e vibracionais (T_v) desse gás na descarga. Um exemplo do ajuste é mostrado na figura 36.

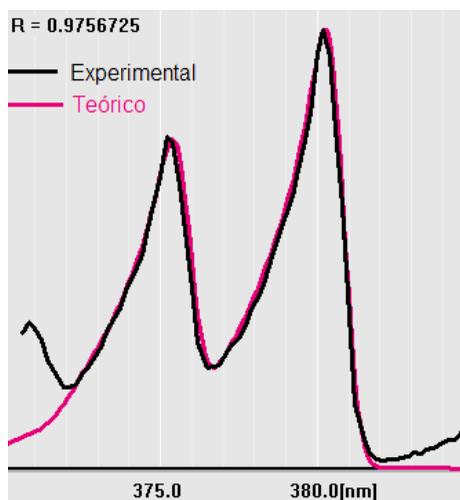


Figura 36: Exemplo de simulação do espectro de emissão óptico para o sistema N₂ C-B (Temperatura vibracional = 0,15 e rotacional = 0,29 eV).

A tabela 11 resume os resultados obtidos durante as simulações. Foi observado que mudanças na condutividade da água não alteram significativamente os valores de T_v e T_r para ambos os casos estudados (ar e Ar). Entretanto, quando a tensão aplicada no reator é aumentada, T_r também aumenta e T_v permanece aproximadamente constante. Ademais, as temperaturas observadas quando ar é utilizado são mais elevadas do que para o Ar.

Os valores apresentados na tabela 11 mostram que T_r varia de ~1390 K (Ar) a 1740 K (ar atmosférico) quando a potência aplicada varia. Isto corresponde a transição entre os modos correnteza e faísca (PARK et al., 2006).

Tabela 11: Dados obtidos para as temperaturas vibracional (T_v) e rotacional (T_r) para o sistema N_2 (C-B) a partir do ajuste dos espectros de emissão ópticos obtidos com os obtidos experimentalmente.

Gás	Tensão (kV)	T_v (eV)	T_r (eV)	R^2
ar atmosférico	1,6	0,30	0,13	0,9805
	2,8	0,30	0,14	0,9766
	3,8	0,30	0,15	0,9756
Ar	1,5	0,22	0,12	0,9877
	3,4	0,23	0,13	0,9839
	4,5	0,23	0,14	0,9826

A energia dos elétrons (T_e) foi determinada pela comparação das intensidades de emissão das linhas do H_α e H_β (ou H_γ), enquanto que, a densidade de elétrons na descarga (N_e) foi calculada através do alargamento Stark da linha Balmer do H_α . Valores de referência podem ser encontrados em Chang et al., (1983).

Assim, o valor de N_e encontrado para o Ar foi na faixa de 7×10^{17} a $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e de T_e na faixa de 5,5 a 10 eV, com a tensão aplicada ao reator ajustada na faixa de 3,4 a 4,5 kV, respectivamente. No caso do ar atmosférico, N_e ficou na faixa de 1×10^{17} a $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e T_e entre 2,5 a 3,0 eV, com tensão aplicada na faixa de 2,8 a 3,8 kV.

Portanto, a desigualdade clássica apresentada pelos plasmas de não-equilíbrio é novamente observada, onde $T_e > T_v > T_r \approx T_g$.

5.3.3 Conclusões Parciais

A emissão de radiação UV-A e UV-B mostra uma forte dependência sobre a tensão aplicada no reator e aumenta com o aumento da tensão quando Ar e ar atmosférico são utilizados como gás de alimentação. Quando ar é usado, a emissão de radiação UV-A atinge um máximo quando a condutividade é ajustada em 153 mS m^{-1} . Aumento adicional da condutividade reduz a emissão de UV-A pelo plasma. A emissão de radiação UV-B pelo plasma é independente da condutividade ajustada e aumenta com o aumento da tensão aplicada ao reator. Quando Ar é utilizado como gás de alimentação do plasma, a emissão de UV-A apresenta tendência a um máximo quando a

condutividade é mínima (28,8 mS m⁻¹). Uma tendência oposta ao observado no caso do ar atmosférico.

A EEO mostrou a formação de •OH (309 nm), •H (656, 486 e 433 nm), •O (777 e 844 nm) e também moléculas de nitrogênio, tanto N₂ excitado quanto íons moleculares N₂⁺, pelo plasma frio. O N₂ excitado e os radicais •OH respondem pela forte emissão de radiação UV quando ar e Ar são empregados. Quando Ar é utilizado como gás de alimentação, é possível observar a presença de espécies de argônio excitado assim como íons Ar⁺. Com o aumento da tensão, a intensidade das linhas de emissão para ambos os casos estudados aumentou.

Foi observado que mudanças na condutividade da água não alteram significativamente os valores de T_v e T_r para ambos os casos estudados (ar e Ar). A análise do sistema N₂ (C-B) mostrou que quando a tensão aplicada no reator é aumentada, T_r aumenta e T_v permanece aproximadamente constante. Além disso, as temperaturas observadas quando ar foi utilizado são mais elevadas em comparação ao Ar.

O valor de N_e encontrado para o Ar ficou na faixa de 7x10¹⁷ a 1x10¹⁸ cm⁻³ e de T_e na faixa de 5,5 a 10 eV, com a tensão aplicada ao reator ajustada na faixa de 3,4 a 4,5 kV, respectivamente. No caso do ar atmosférico, N_e ficou na faixa de 1x10¹⁷ a 2x10¹⁷ cm⁻³ e T_e entre 2,5 a 3,0 eV, com tensão aplicada na faixa de 2,8 a 3,8 kV

5.4 FIXANDO AS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS DO REATOR UFSC

A etapa seguinte à caracterização elétrica dos reatores construídos foi o estabelecimento das variáveis de trabalho a serem empregadas nos estudos de degradação do corante azul de metileno. Desse ponto em diante da tese, apenas o reator UFSC é aplicado e, portanto, o termo “reator” faz menção exclusiva a esse sistema. Em casos contrários, a nomenclatura apresentada para os outros sistemas será explicitamente utilizada.

5.4.1 Efeito da Potência Elétrica Aplicada na Degradação do AM

O efeito da potência elétrica aplicada ao reator na degradação do AM é apresentado na figura 37. Nota-se, a partir da figura, que o aumento da potência aplicada ao reator resulta no aumento do percentual de degradação a um dado tempo.

A dependência da taxa de degradação do corante em função da potência elétrica aplicada pode ser entendida tomando por base a produção de espécies quimicamente ativas no processo de degradação pelo plasma frio. Com o aumento da potência, aumenta a energia que pode ser adquirida pelos elétrons presentes na descarga, resultando numa maior produção de espécies oxidantes que são produzidas por impactos de elétrons de alta energia com as moléculas do meio, por exemplo, a água:



Assim, quanto maior a energia disponível, maior a energia que pode ser assumida pelos elétrons e maior a quantidade de radicais oxidantes gerados.

Além da produção de espécies por impacto de elétrons, a emissão de radiação UV aumenta com o aumento da tensão elétrica aplicada, como visto na sessão 5.3.1, induzindo a produção de espécies quimicamente ativas adicionais.

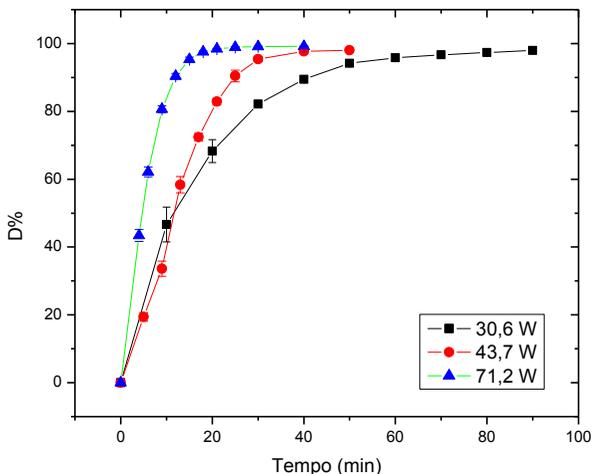


Figura 37: Efeito da potência elétrica aplicada ao reator de plasma frio na degradação do AM em função do tempo de tratamento ($C_{AM} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; gap de descarga = 10 mm; fluxo $N_2 = 0,1 \text{ L min}^{-1}$; $pH_{inicial} = 4,9$; $K_{inicial} = 21 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$; $T = 28 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Aumentando-se a potência elétrica aplicada, aumenta-se a intensidade do campo elétrico, e, por conseguinte, o efeito vento corona é ampliado de modo que as espécies produzidas tanto por impacto de elétrons de alta energia quanto por reações induzidas por radiação UV em fase gasosa podem ser mais eficientemente transferidas para a fase aquosa.

É importante ressaltar que a taxa inicial de degradação do corante aumenta em função do aumento da potência elétrica aplicada. Entretanto, nas três potências estudadas, a degradação do corante atinge 100% no equilíbrio.

5.4.2 Efeito do *Gap* de Descarga na Degradação do AM

A inserção da figura 38 ilustra a geometria do reator de plasma frio com destaque para a região entre o eletrodo e a superfície aquosa onde o plasma é formado. Pode-se observar na figura 38 que há um *gap* ótimo para a reação de degradação. O *gap* de 10 mm foi o que mostrou melhor resultado de degradação do AM, atingindo 90% em 12 min, contra 15 min para os *gaps* 5 e 20 mm.

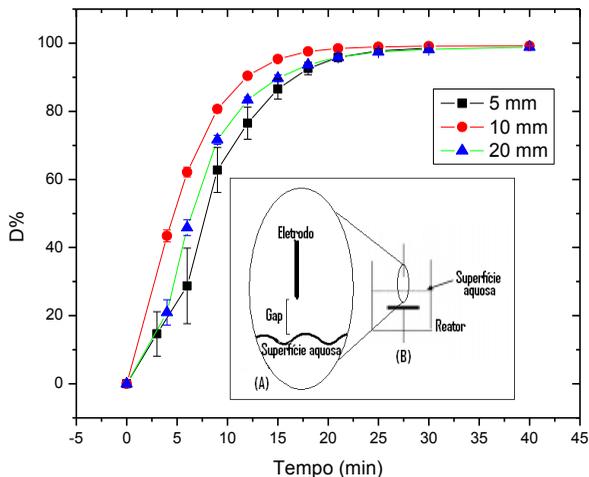


Figura 38: Efeito do ajuste do *gap* de descarga na degradação do AM por plasma frio em função do tempo de tratamento ($P = 71,2 \text{ W}$; $C_{AM} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; fluxo $N_2 = 0,1 \text{ L min}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4,9$; $K_{\text{inicial}} = 21 \mu\text{S cm}^{-1}$; $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$). Inserção: reator (B) e ampliação da região do *gap* de descarga (A).

A principal fonte de produção de radicais $\bullet\text{OH}$ no *gap* de descarga na fase gasosa sobre a água é pelo impacto de elétrons do plasma com as moléculas que compõe o vapor d'água (LUKES; LOCKE, 2005b), conforme a equação:



Estes radicais produzidos migram para a solução onde podem reagir com as moléculas do corante, resultando na degradação. A hipótese admitida aqui é que a redução do *gap* de descarga, para distâncias menores que 10 mm, diminui a área da atmosfera gasosa atingida pela descarga, resultando na diminuição da quantidade de radicais produzidos nesta fase. Já o aumento do *gap* de descarga acima de 10 mm, pode diminuir a transferência dos radicais $\bullet\text{OH}$ formados nessa região, pela maior probabilidade de recombinação dos mesmos (BENETOLI et al., 2009a).

Outra possível explicação para o efeito observado do *gap* de descarga sobre a degradação do AM diz respeito a relação entre o *gap*

de descarga e a intensidade do campo elétrico aplicado (HAO et al., 2006; ZHANG et al., 2008). A hipótese é que a relação entre esses dois parâmetros leva a diferentes tipos de descarga elétrica no reator. Assim, quando a distância entre o eletrodo e a superfície da solução aumenta, a transição entre os modos faísca, modo híbrido corona-correnteza e corona ocorre como consequência e altera a produção de espécies em solução. Em adição, em *gaps* maiores, uma menor corrente de descarga é observada e aumenta quando o *gap* diminui, em função da intensidade do campo elétrico. Hao et al. (2006) e Zhang et al. (2008) também observaram que *gaps* intermediários foram mais eficientes na degradação dos poluentes alvo.

Portanto, o *gap* de 10 mm parece apresentar as condições ótimas de densidade de canais de plasma, levando a formação e transferência de radicais para a fase aquosa sob ação do campo elétrico aplicado (vento corona), proporcionando o aumento da taxa de degradação inicial observado.

5.4.3 Efeito do Fluxo de Gás de Alimentação na Degradação do AM

Alguns trabalhos mostraram que, em geral, o aumento do fluxo do gás de alimentação do plasma frio resulta no aumento ou na diminuição da degradação do alvo orgânico (CHEN et al., 2008; MAGUREANU et al., 2008; MALIK et al., 2002; MOK et al., 2008; NAMIHIRA et al., 2003; PAWLAT et al., 2005) ou de espécies quimicamente ativas no processo (HOLZER; LOCKE, 2007). Isto é explicado pelo aumento ou diminuição do número de espécies oxidativas que podem ser formadas quando o número de moléculas do gás plasmogênico se altera, como resultado da mudança do fluxo de gás e, também, pela variação da difusão molecular em meio líquido. Claramente, o efeito do fluxo de gás dependerá da geometria do reator empregado, e assim, alguns reatores apresentam maior/menor dependência sobre esse parâmetro.

A figura 39 mostra que a degradação do AM no sistema aqui proposto independe do fluxo do gás de alimentação (N_2).

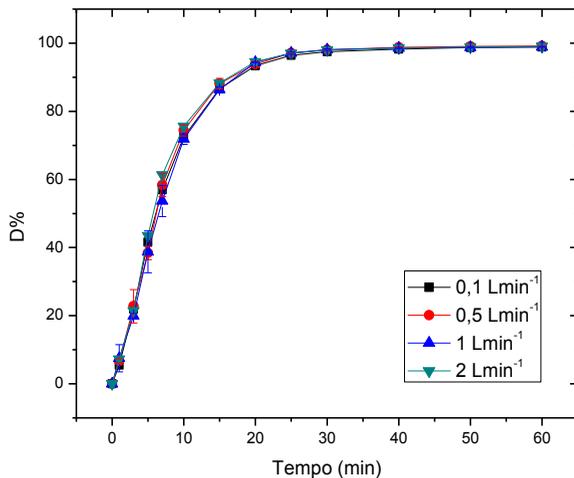


Figura 39: Efeito do fluxo do gás de alimentação (N_2) na degradação do AM por plasma frio em função do tempo de tratamento ($P = 71,2 \text{ W}$; $C_{AM} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; gap de descarga = 10 mm; $pH_{inicial} = 4,9$; $K_{inicial} = 21 \mu\text{S cm}^{-1}$; $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$).

Esse comportamento pode ser entendido se admitirmos que o fluxo de N_2 gera uma atmosfera gasosa úmida acima da superfície líquida com um tempo de residência definido pelo fluxo do gás e com entrada de energia limitada pela potência elétrica aplicada. Assim, com o aumento do fluxo de gás, mantendo a mesma energia disponível para geração de espécies no reator (potência elétrica) constante, não há incremento adicional de espécies oxidantes e a taxa de degradação do AM é constante para diferentes ajustes de fluxo numa mesma potência. Ainda, o aumento do fluxo ocasiona uma maior instabilidade da superfície aquosa e resulta na flutuação do gap de descarga em função das bolhas de gás formadas na superfície. Por outro lado, o aumento do fluxo aumenta a agitação da solução do corante e poderia favorecer sua degradação pelo aumento da difusão molecular, o que não foi observado.

5.4.4 Efeito da Condutividade Iônica Inicial da Solução na Degradação do AM

A condutividade iônica inicial da solução contendo o corante é um importante parâmetro a ser avaliado durante os processos de degradação por plasma frio. Em partes, esta preocupação reside na estimativa de aplicação industrial e controle da emissão de poluentes em fase aquosa dessa tecnologia, o que deve permitir sua utilização mesmo nos casos onde efluentes complexos, geralmente de elevada condutividade iônica, são tratados.

Nos tratamentos por plasma frio de contaminantes orgânicos, a geração de espécies iônicas (H^+ , NO_2^- , NO_3^- , ácidos orgânicos, etc.) leva a um aumento da condutividade (figura 40) acompanhada do abaixamento do pH da solução tratada. Esse comportamento é observado na figura 40 para o reator de plasma frio aqui desenvolvido, utilizando N_2 como gás de alimentação e água deionizada como fase líquida. Essa é uma característica intrínseca do plasma frio, e foi observada em inúmeros trabalhos dentro dessa área (BRISSET et al., 2008; CHEN et al., 2009b; LOCKE et al., 2006).

A figura 40 mostra que o tratamento por plasma frio da água deionizada e do AM, com pH inicial ajustado em 10, leva a uma súbita queda no valor de pH, onde os íons OH^- são neutralizados em tempo inferior a 9 minutos em água deionizada e inferior a 20 minutos em solução de AM. Em $pH \sim 7$, o valor da condutividade iônica em água e solução de AM é mínimo. A partir daí, o pH da fase líquida cai acentuadamente até valores próximos a 2, até alcançar um patamar. A condutividade iônica nesse mesmo intervalo varia linearmente com o tempo de descarga de plasma para ambos os casos, mostrando a contínua produção de espécies iônicas no sistema, principalmente H^+ , além de NO_2^- e NO_3^- provenientes das reações com o N_2 , o gás de alimentação do plasma.

A capacidade de neutralizar íons OH^- da solução têm sido considerada por alguns pesquisadores como um indicativo da eficiência energética do reator de plasma frio empregado (BRISSET et al., 2008).

Nesta tese, foram avaliados os efeitos que ajustes iniciais prévios da condutividade e do pH da solução do corante têm sobre a sua degradação por plasma frio. A figura 41 mostra que o aumento da condutividade da solução de AM de 24 para $3800 \mu S cm^{-1}$, resulta na diminuição do percentual inicial de degradação do corante.

A hipótese é que o aumento da concentração de espécies iônicas em meio líquido seja capaz de alterar a distribuição energética do sistema pela absorção de parte da energia adquirida pelos elétrons, diminuindo a energia disponível para a geração de espécies químicas ativas no sistema, especialmente os radicais $\bullet\text{OH}$. O tamanho dos canais das correntezas que se espalham sobre a superfície líquida diminui com o aumento da condutividade da solução (CLEMENTS et al., 1987) e afeta a eficiência de produção de espécies em fase líquida (WEN et al., 2005), observação constatada nessa tese. Wang et al. (2006) mostraram que o efeito da condutividade inicial da solução sobre a degradação de poluentes parece ser maior em reatores corona mono-ponta, quando comparados aos reatores de múltiplas pontas, o que deve estar relacionado a maior simetria da distribuição das pontas.

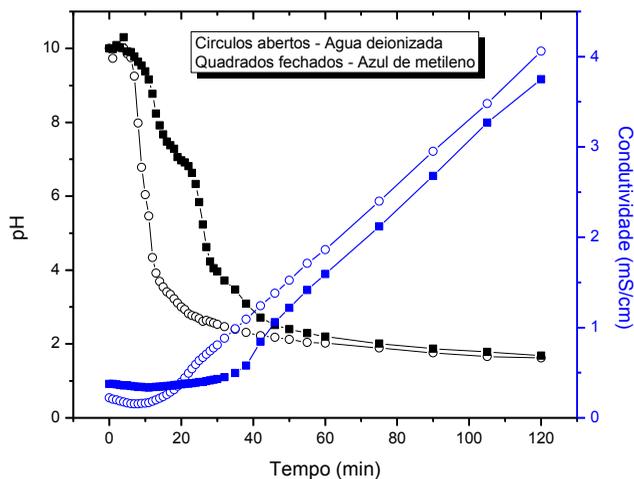


Figura 40: Perfil de pH e condutividade obtidos em função do tempo de descarga por plasma frio em água deionizada (círculos) e azul de metileno (quadrados) ($P = 71,2 \text{ W}$; gap de descarga = 10 mm; fluxo $\text{N}_2 = 0,1 \text{ L min}^{-1}$; $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$).

Portanto, a cinética da degradação do corante AM é favorecida quando a concentração de espécies iônicas em solução é mínima, e a energia adquirida pelos elétrons da descarga é convenientemente direcionada na produção mais eficaz de espécies oxidantes no reator. No equilíbrio, a degradação do corante é a mesma, independentemente da condutividade ajustada (figura 41).

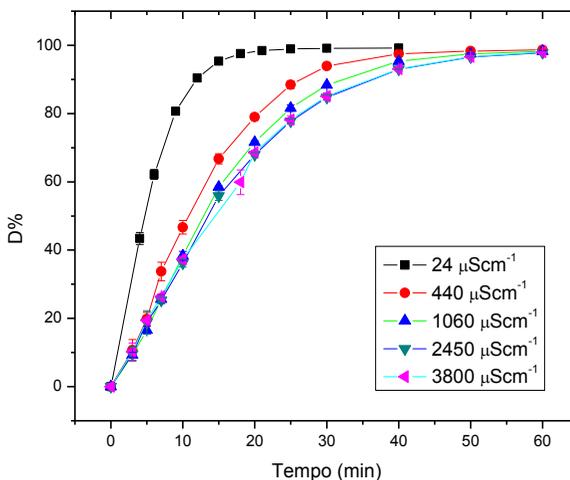


Figura 41: Efeito do ajuste da condutividade inicial da solução de AM na degradação do AM por plasma frio ($P = 71,2 \text{ W}$; $C_{AM} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; gap de descarga = 10 mm; fluxo $N_2 = 0,1 \text{ L min}^{-1}$; $pH_{inicial} = 4,9$; $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$).

5.4.5 Efeito do pH Inicial da Solução na Degradação do AM

O efeito do pH inicial da solução de AM foi estudado em três diferentes situações: em pH ácido (2,0); no pH prístino da solução 20 mg L^{-1} do corante (4,9); e em meio básico (10,20). A figura 42 mostra o resultado obtido nessas condições.

Fica claro que o pH inicial da solução afeta a cinética de degradação do corante e é mais rápida para o $pH \ 4,9 > 2,0 > 10,2$. Em meio básico, a velocidade de degradação do corante é significativamente mais lenta que nos outros pHs estudados. Alguns indicativos surgem quando se considera a produção de radicais H e prótons (H^+) como força motriz da produção de radicais $\bullet\text{OH}$, e a consequente degradação do corante por estes radicais. A produção de H^+ pela descarga de plasma frio leva a diminuição do pH através da neutralização do excesso de íons OH^- e, a partir desse ponto (tomando por base a figura 40), a degradação do corante segue essencialmente o mesmo perfil encontrado no caso do pH 4,9. Em pH 2, a elevada concentração inicial de prótons inibe a formação de espécies adicionais pela canalização (e indisponibilização) de boa parte da energia adquirida pelos elétrons da descarga e que

seriam os responsáveis pela produção de espécies oxidantes através de reação com a água ou por impacto direto com as moléculas do AM e/ou água.

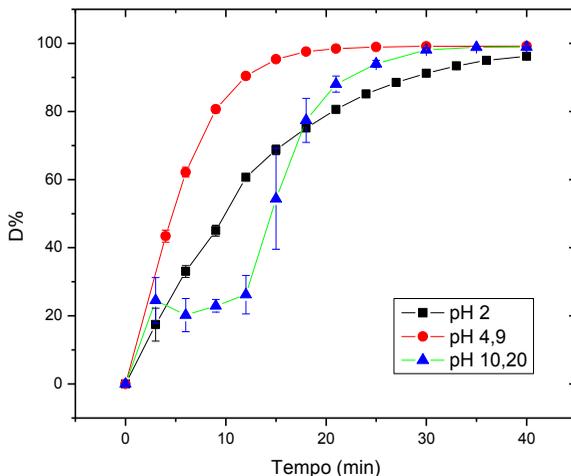


Figura 42: Efeito do pH inicial da solução de AM sobre a degradação do corante por plasma frio em função do tempo de tratamento ($P = 71,2 \text{ W}$; $C_{AM} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; gap de descarga = 10 mm; fluxo $N_2 = 0,1 \text{ L min}^{-1}$; $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$).

Esse resultado é similar aos resultados obtidos por Wang et al. (2006) para a degradação de um azo corante. Os autores explicaram a menor degradação do corante em pH básico com base no fato de os radicais $\bullet\text{OH}$ reagirem mais rapidamente com íons carbonato gerados a partir da degradação de compostos orgânicos. No presente trabalho, a possível formação de carbonato não foi investigada.

Hao et al. (2006) também obtiveram uma tendência similar. Os autores atribuíram às mudanças de condutividade que acompanham a reação de degradação do 4-Clorofenol a diferença observada. De acordo com estes autores, a alta condutividade dificulta a formação das correntes de canais de plasma e a produção de radicais $\bullet\text{OH}$, assim, o pH ótimo para a degradação do poluente foi aproximadamente 6,5 (próximo a neutralidade). Sun et al. (1999) também reportaram que a densidade de radicais $\bullet\text{OH}$ é dependente do pH e aumenta em condições neutras ou levemente alcalinas.

Portanto, a velocidade de degradação do corante foi favorecida nas regiões de pH próximas a neutralidade, ou o pH prístino da solução, 4,9. No equilíbrio, a porcentagem de degradação independe do pH inicial.

5.4.6 Efeito da Adição de Etanol na Degradação do AM

Uma das formas de avaliar o potencial de degradação de moléculas orgânicas por plasma frio em condições adversas é o uso de conhecidos “captadores” de radicais hidroxila (EL-MISSIRI; ISMAIL, 1997; YIM et al., 1990), tal qual o etanol. Nessa “captura”, os radicais OH são convertidos em espécies oxidadas pelo etanol (RIBEIRO, 2002) numa constante de velocidade de segunda ordem estimada em $1,20 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (SILVA et al., 1991). O efeito do aumento da porcentagem de etanol na solução de AM sobre a porcentagem de degradação do corante por plasma frio pode ser avaliado na figura 43.

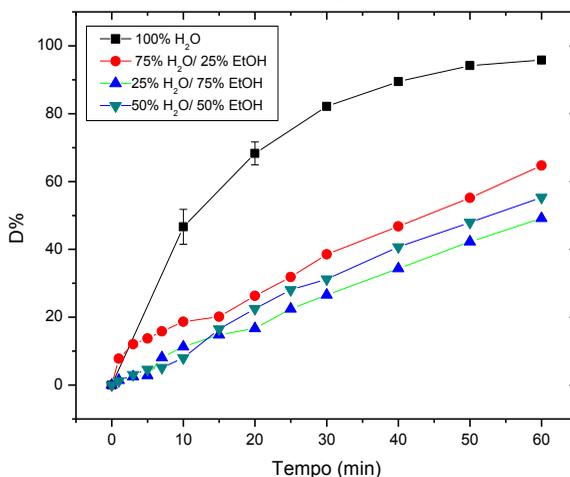


Figura 43: Efeito do aumento da porcentagem de etanol na solução de AM sobre a degradação do corante por plasma frio em função do tempo de tratamento ($P = 30,6 \text{ W}$; $C_{AM} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; gap de descarga = 10 mm; fluxo $N_2 = 0,1 \text{ L min}^{-1}$; $pH_{inicial} = 4,9$; $K_{inicial} = 21 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$; $T = 28 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Através da figura, fica evidente que o aumento da porcentagem de etanol reduz a degradação do corante. Como dito anteriormente, o

etanol é capaz de capturar os radicais OH produzidos diretamente pelo plasma frio, como segue:



Evidentemente, outros oxidantes devem estar presentes no sistema, o que é indicado pela degradação parcial do AM mesmo na presença de alto teor de etanol. Grabowski et al. (2006) comunicou que na presença de butanol (outro captador de $\bullet\text{OH}$), a reação de degradação de fenol ocorre apenas pela ação de ozônio, uma vez que o butanol não reage com o O_3 . Quantidades residuais de O_3 podem ser produzidas em nosso reator. A fonte de oxigênio poderia ser O_2 dissolvido em solução e/ou átomos de oxigênio formados a partir da água por impacto de elétrons do plasma.

Além disso, as reações por impacto de elétrons de alta energia continuam a ocorrer com as moléculas do corante e também com as moléculas de etanol na interface gás-líquido. Uma forte evidência da destruição das moléculas de etanol foi a presença, ao fim do tempo de tratamento por plasma, de material carbonáceo residual, semelhante à fuligem, na ponta do eletrodo AT durante os experimentos, indicando carbonização na região da descarga. Uma forte evidência da atuação desse mecanismo é o fato de que o perfil gráfico observado na figura 43 se altera de exponencial (100% H_2O) para aproximadamente linear (na presença de etanol).

O efeito supressor do etanol é claramente evidenciado pela diminuição acentuada da degradação do AM com o aumento da sua porcentagem em fase líquida (figura 43), indicando mais uma vez, que o radical $\bullet\text{OH}$ (e H_2O_2 como consequência) é o principal agente envolvido nas reações de degradação do AM por plasma frio.

5.4.7 Conclusões Parciais

O aumento da potência aplicada ao reator resultou no aumento da velocidade de degradação do AM.

O *gap* de 10 mm foi o que mostrou o melhor resultado de degradação do AM e atingiu 90% em 12 min, contra 15 min para os *gaps* 5 e 20 mm.

A degradação do AM no sistema aqui proposto independe do fluxo do gás de alimentação (N_2).

O tratamento por plasma frio da água deionizada, com pH inicial ajustado em 10, leva a uma súbita queda no valor de pH, onde os íons OH^- são neutralizados em tempo inferior a 9 minutos e nesse ponto o valor da condutividade iônica é mínimo. A partir daí, o pH da fase líquida cai acentuadamente até valores próximos a 2, e alcança um patamar. A condutividade iônica nesse mesmo intervalo varia linearmente com o tempo de descarga de plasma. A degradação do corante AM foi favorecida quando a concentração de espécies iônicas em solução foi mínima.

O pH inicial da solução afeta a velocidade de degradação do corante a qual segue a ordem: $4,9 > 2,0 > 10,2$.

No equilíbrio, ocorre a degradação total do AM por plasma frio, para todos os casos estudados.

O efeito supressor de radicais $\bullet\text{OH}$ produzidos pelo plasma frio do etanol foi claramente evidenciado pela diminuição acentuada da degradação do AM com o aumento da sua porcentagem em fase líquida, indicando mais uma vez, que o radical $\bullet\text{OH}$ (e H_2O_2 conseqüentemente) é o principal agente envolvido nas reações de degradação do AM por plasma frio.

5.5 EFEITO DA TEMPERATURA DA SOLUÇÃO SOBRE A DEGRADAÇÃO DO AM POR PLASMA FRIO

5.5.1 Efeito da Temperatura na Cinética da Degradação do AM

A figura 44 mostra o efeito da temperatura da solução sobre a porcentagem de degradação versus o tempo de tratamento. Como mostrado, a porcentagem inicial de degradação é aumentada com o aumento da temperatura da solução de 4 para 28 °C e de 28 para 37 °C a porcentagem de degradação permanece praticamente constante. Entretanto, quando a temperatura da solução foi ajustada para 47 °C, a porcentagem de degradação diminuiu, mostrando um efeito negativo da temperatura.

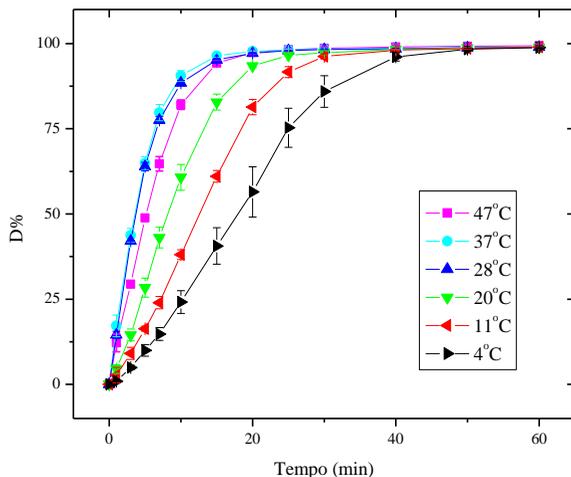


Figura 44: Porcentagem de degradação do AM em diversas temperaturas, de 4 a 47 °C, no reator de plasma frio (cada experimento em triplicatas).

A figura 45 exemplifica as regiões cinéticas dos ajustes de ordem zero e primeira utilizadas para calcular as constantes de velocidade cinética da degradação do AM de acordo com as equações 11 e 14. A reação de degradação do AM ocorre via um complexo mecanismo onde processos de ordem zero (0) e um (1) tomam lugar. Numa mesma

temperatura, em concentrações mais altas de AM, uma lei cinética de ordem 0 é observada e o processo de degradação é função do tempo de tratamento por plasma frio. Quando a solução se torna mais diluída, como consequência da descarga de plasma, um mecanismo de ordem 1 é observado e o processo é controlado pelo fenômeno de difusão.

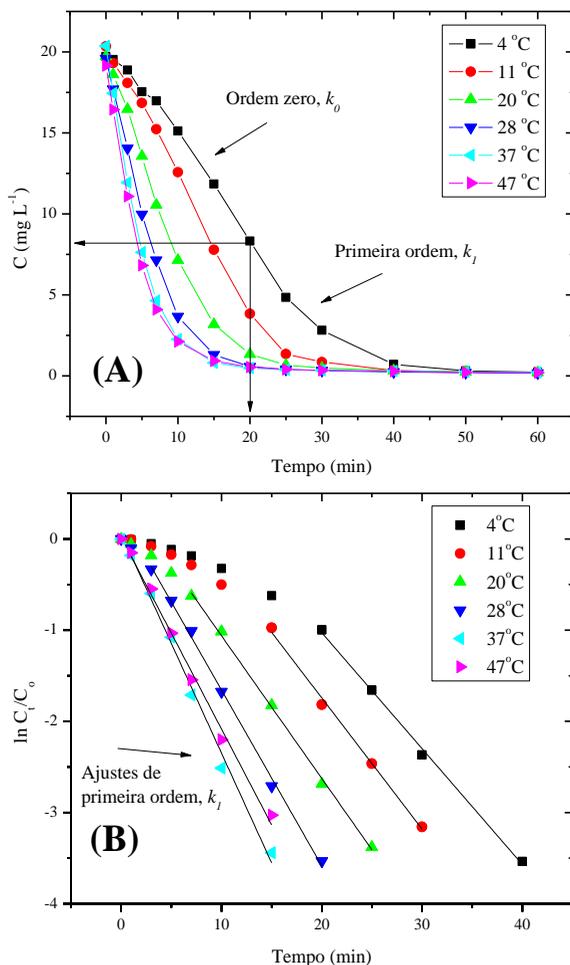


Figura 45: Regiões cinéticas de ordem zero e primeira em escala direta (A) e escala logarítmica (B) de acordo com o período de evolução da banda UV-Vis em 790 nm para cada temperatura. Para exemplificar, apenas uma de três replicatas é mostrada em cada temperatura.

Como mostrado na tabela 12, a constante de velocidade de degradação do AM, de ordem zero (k_0), aumenta com o aumento da temperatura da solução de 4 para 37 °C. A mesma tendência foi observada para a constante de velocidade de primeira ordem (k_1). Entretanto, um aumento adicional na temperatura da solução de 37 para 47 °C, k_1 diminuiu para um valor similar ao obtido em 28 °C (tabela 10, SNK > 0,05).

Tabela 12: Constantes de velocidade da degradação do AM em diferentes temperaturas da solução.

T (°C)	k_0 (10^{-6} mol L $^{-1}$ min $^{-1}$)	*R 2 ajustado	k_1 (min $^{-1}$)	*R 2 ajustado
4	1,512 ± 0,238	0,9889 ± 0,00367	0,1166 ± 0,0093	0,9948 ± 0,00361
11	2,176 ± 0,097	0,9901 ± 0,00157	0,1495 ^a ± 0,0050	0,9744 ± 0,01968
20	3,204 ± 0,251	0,9865 ± 0,00489	0,1613 ^a ± 0,0045	0,9918 ± 0,01112
28	4,961 ± 0,171	0,9925 ± 0,00843	0,2047 ^β ± 0,0117	0,9935 ± 0,00553
37	7,693 ± 0,228	0,9850 ± 0,02291	0,2295 ± 0,0096	0,9958 ± 0,0026
47	6,540 ± 0,223	0,9597 ± 0,05832	0,2100 ^β ± 0,0061	0,9916 ± 0,00752

Os resultados são apresentados como média ± desvio padrão da média das triplicatas em cada temperatura estudada. *Coeficiente de correlação ajustado para as retas obtidas. Teste ANOVA para k_0 : (F = 421,071; p = 0,000000). Teste ANOVA para k_1 : (F = 83,512; p = 0,000000). Testes α/α e β/β : os valores médios não são significativamente diferentes de acordo com o teste SNK (p > 0,05).

O espectro de UV-Vis (figura 46) mostra que as bandas do AM em $\lambda = 292$ e 664 nm foram atenuadas durante o tratamento por plasma. Entretanto, uma nova banda foi formada em $\lambda = 790$ nm e o tempo requerido para esta nova banda alcançar o máximo de absorbância depende da temperatura da solução (figura 46).

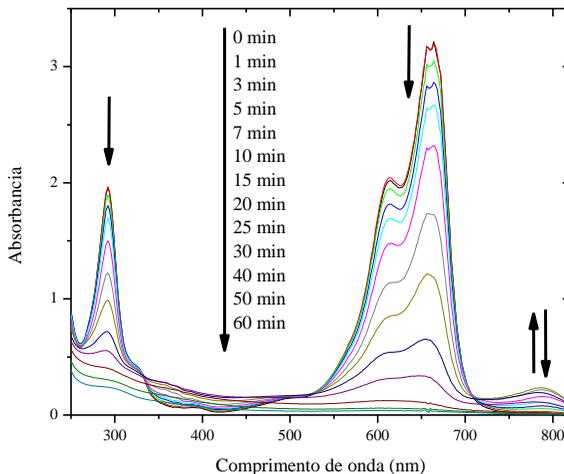


Figura 46: Espectro de absorção UV-Vis mostrando as mudanças temporais na concentração de AM em solução aquosa durante o tratamento por plasma a 11 °C.

A ordem de reação cinética da degradação do AM mudou após esta nova banda alcançar seu máximo de absorção, como mostrado na figura 45. O tempo requerido para alcançar o valor máximo de absorção será chamado de “período de evolução” e é mostrado na tabela 13. O período de evolução deve estar relacionado ao tempo requerido para um composto intermediário, absorvendo em $\lambda = 790 \text{ nm}$, alcançar sua máxima concentração (mecanismo de ordem zero) e logo após o mecanismo de degradação do azul de metileno se altera (mecanismo de primeira ordem). Assim que o máximo de absorção é alcançado, essa banda foi também atenuada, o que indica que os compostos intermediários absorvendo em 790 nm foram degradados.

As constantes de velocidade mostradas na tabela 12 foram calculadas considerando o tempo de evolução no qual as constantes de ordem zero foram ajustadas dentro desse intervalo (figura 45A) e as de primeira ordem após esse intervalo (figura 45B). Pode ser notado que somente 4, 3 e 4 pontos foram usados para estimar os ajustes de ordem zero em 28, 37 e 47 °C, respectivamente (figura 45; tabela 12) e desse modo, estas constantes fornecem apenas uma estimativa aproximada e meramente expressam uma tendência.

Tabela 13: Período observado no qual a banda UV-Vis em 790 nm alcança seu valor máximo (período de evolução) em diferentes temperaturas da solução.

Temperatura da solução (°C)	Período de evolução ($\lambda = 790$ nm) (min)
4	0 – 20
11	0 – 15
20	0 – 7
28	0 - 5
37	0 - 3
47	0 - 5

A degradação do AM via adição de radicais $\bullet\text{OH}$ nos anéis benzênicos do corante foi reportada por Oliveira et al. (2007b), ocorrendo em catálise oxidativa, usando o sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Nb/Fe}$ por meio de mecanismo Fenton heterogêneo em meio aquoso. Nesse sistema, as reações iniciam com a ativação do H_2O_2 pelo nióbio seguido pela transferência dos radicais $\bullet\text{OH}$ ao corante orgânico, os quais promovem as reações de oxidação que geram fragmentos da molécula do corante. Usando a técnica de ESI-MS, os autores observaram sinais de m/z relacionados aos intermediários da degradação do AM, sugerindo que a estrutura dos anéis foi quebrada como consequência de reações de hidroxilação sucessivas. Coincidentemente, a evolução temporal da banda em 790 nm pôde também ser observada no estudo desses autores (OLIVEIRA et al., 2007b), mas nenhuma atribuição ou discussão foi apresentada em torno disso. Um período de indução foi reportado, sugerindo que alguns intermediários da degradação têm um papel fundamental na promoção da reação Fenton. Consequentemente, a provável presença de intermediários de degradação do AM similares pode ter resultado no período de evolução da banda em 790 nm nesse estudo, durante o tratamento por plasma.

Importante notar que reações de ordem zero também foram observadas como o primeiro passo cinético para soluções concentradas em reatores de descarga deslizante (BRISSET et al., 2008). Em tal sistema, os eletrodos são posicionados na fase gasosa, acima da fase líquida, e as espécies ativas produzidas na descarga são carregadas pelo fluxo gasoso e bombardeiam o alvo orgânico na interface gás-líquido, de modo que a concentração de moléculas orgânicas é uma função linear do tempo de exposição à descarga. Por outro lado, quando a solução se torna mais diluída, reações de primeira ordem são observadas e o processo passa a ser governado pelo fenômeno de difusão. Segundo

Tschirch et al. (2008), o coeficiente de difusão do AM fica na faixa de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e o comprimento do caminho de difusão é estimado como $100 \mu\text{m}$.

No presente estudo, quando moléculas de AM foram adicionadas ao reator (após 15 minutos de descarga), o meio líquido já estava modificado pela presença de espécies previamente geradas pela descarga de plasma. Assim, estas espécies reagem com as moléculas de AM resultando em um intervalo de tempo mais amplo para a cinética de ordem zero nas temperaturas mais baixas, em comparação com as temperaturas mais altas, onde a degradação do corante segue, essencialmente, uma cinética de primeira ordem. A hipótese é que as reações que levam a formação de intermediários são dependentes da temperatura da solução, e, portanto, em temperatura baixa e concentração de corante mais alta, a reação de degradação é catalisada pela descarga de plasma (bombardeio por radiação UV, por exemplo) na interface gás-líquido, e segue uma cinética de ordem zero, sendo função do tempo de exposição a descarga. Entretanto, quando a temperatura aumenta, a degradação do corante é controlada pelo fenômeno de difusão em toda faixa de concentração. Portanto, o papel das reações interfaciais no processo de degradação do corante é tão importante quanto as reações ocorrendo no seio da solução, e todas as espécies quimicamente ativas, previamente geradas pela descarga de plasma, podem ser capazes de reagir, resultando em um mecanismo de primeira ordem. A diminuição do período de evolução da banda em 790 nm , quando a temperatura da solução aumenta (tabela 13), é um indicativo de que a formação e a destruição dos compostos intermediários originados das moléculas de AM ocorrem mais rapidamente em temperaturas mais altas.

5.5.2 Efeito da Temperatura sobre a Formação de H_2O_2

A figura 47 mostra a dependência da formação de H_2O_2 com a temperatura no reator de plasma frio utilizando água deionizada como fase líquida.

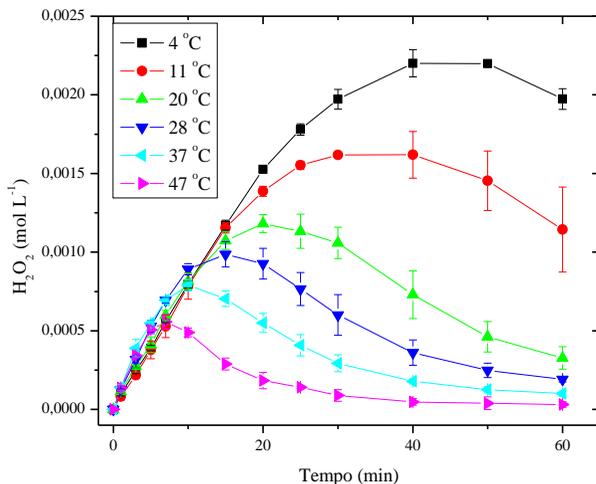


Figura 47: Formação de H_2O_2 de acordo com a temperatura da solução durante o tratamento por plasma frio (triplicatas em cada temperatura).

Pode ser visto na figura 47 que a concentração máxima de H_2O_2 , durante o tempo de tratamento, diminuiu quando a temperatura da solução foi aumentada de 4 para 47 °C. Além do mais, o tempo necessário para que o máximo fosse alcançado em cada temperatura diminuiu com o aumento da temperatura. A concentração mais alta alcançada, $2,2 \pm 0,013 \text{ mmol L}^{-1}$, foi observada em 4 °C após 40 minutos, e para 47 °C a concentração máxima obtida foi $0,56 \pm 0,048 \text{ mmol}^{-1}$, após 7 minutos de descarga (figura 47).

O comportamento geral observado na figura 47 está relacionado a processos de formação e destruição do H_2O_2 no sistema de plasma frio. O processo de formação tem uma velocidade independente da temperatura ajustada, o que é um indicativo de reação controlada por plasma. Por outro lado, o processo de degradação tem velocidade dependente da temperatura e será utilizado adiante na estimativa da energia de ativação para esse processo.

Em todas as temperaturas estudadas, a concentração de H_2O_2 diminuiu com o tempo de tratamento logo após a concentração máxima ter sido atingida. Se a reação de equilíbrio entre formação e degradação do H_2O_2 tivesse ocorrido, um comportamento assintótico teria sido observado. Entretanto, a concentração de H_2O_2 diminuiu, o que pode

indicar a ocorrência de reações co-laterais envolvendo moléculas de H_2O_2 e outras espécies formadas por meio da descarga de plasma frio.

De modo a estudar o efeito da condutividade, acidez e das espécies NO_3^- e NO_2^- sobre a concentração de H_2O_2 , determinada pelo método do vanadato, seis experimentos de controle foram realizados sem exposição a descarga de plasma frio a 47°C : cinco experimentos foram feitos ajustando um volume de 100 mL de solução aquosa de H_2O_2 (7 mmol L^{-1}) em: $1,4\ \mu\text{S cm}^{-1}$ (água deionizada); $1060\ \mu\text{S cm}^{-1}$ (adição de KCl); $2450\ \mu\text{S cm}^{-1}$ (adição de KCl); pH 2 (adição de HCl); pH 2 (adição de HNO_3); e um na presença de NaNO_2 ($0,01\text{ mol L}^{-1}$). A concentração de H_2O_2 foi então monitorada por 60 minutos. Nenhuma alteração na concentração de H_2O_2 foi observada nesses experimentos, exceto no caso onde NaNO_2 foi adicionado, no qual o H_2O_2 não foi detectado, mesmo no tempo inicial do experimento. Isto sugere que a reação entre NO_2^- e H_2O_2 ocorre imediatamente após a adição de NO_2^- para formar ácido peróxinitroso (ONOOH), também reportado por outros autores (MOUSSA et al., 2007) que sugeriram que os ácidos nitroso e peróxinitroso são as principais espécies oxidantes envolvidas na oxidação pós-descarga de plasma do alaranjado de metila por descarga de arco deslizante. A reação de formação de ONOOH proposta pode ser descrita pela equação seguinte (30):



Segue-se, imediatamente a esta reação, a rápida isomerização do ONOOH para produzir NO_3^- em solução. Portanto, a formação do ânion NO_2^- no reator de plasma, e a sua subsequente reação com as moléculas do H_2O_2 para formar ácido peróxinitroso no sistema, pode explicar o decréscimo observado na concentração de H_2O_2 logo após esta espécie alcançar um máximo de formação (figura 47). Digno de nota é que o efeito da temperatura na produção de NO_2^- no sistema nunca foi estudada, e experimentos futuros poderão elucidar melhor esse aspecto das descargas de plasma frio.

5.5.3 Discussão Geral sobre o Efeito da Temperatura da Solução

O primeiro passo na degradação do AM é a formação de espécies quimicamente ativas por meio do plasma frio. A descarga promove um aquecimento local na superfície da água em contato com o plasma, promovendo a transferência das moléculas de água da fase líquida para a

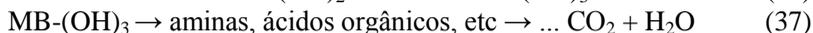
fase vapor (LUKES; LOCKE, 2005b; PARK et al., 2006). Elétrons de alta energia presentes na descarga de plasma são capazes de quebrar as moléculas do vapor de água produzindo radicais $\bullet\text{OH}$ na fase gasosa (LUKES; LOCKE, 2005b) e também na interface plasma-líquido (PARK et al., 2006).

Adicionalmente, a geração de radiação UV pelo plasma frio também aumenta as reações de dissociação de H_2O e H_2O_2 na fase gasosa e na interface gás-líquido e contribuem para o aumento da formação de radicais $\bullet\text{OH}$ (PARK et al., 2006; KOSTYUK et al., 2008). Ainda que experimentos de controle não foram realizados para estimar os efeitos da radiação UV sobre a degradação do AM no nosso sistema, foi mostrado na sessão anterior dessa tese (item 5.3.1) e já é bem estabelecido na literatura que descargas sobre uma fase líquida ou dentro dela geram intensa radiação UV (KOSTYUK et al., 2008; PARK et al., 2006), especialmente quando N_2 é utilizado.

A radiação UV contribui para a decomposição do vapor d'água na fase gasosa levando a produção de radicais $\bullet\text{OH}$ e promovendo a geração de hidrogênio nas reações plasmó-químicas. Também já foi observado que luz UV gerada na fase gasosa acima da fase aquosa pode penetrar na água, levando a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ diretamente na interface gás-líquido (PARK et al., 2006). As equações 32 e 35 apresentam exemplos de reações fotoquímicas que podem estar ocorrendo no processo considerado, uma vez que, o N_2 como gás de alimentação produz intensa emissão de luz nas regiões visível e UV.

Assim, estas espécies que são formadas em fase gasosa podem subsequentemente ser transferidas da fase gasosa para a fase líquida por meio do complexo mecanismo conhecido como fenômeno de fluxo eletrodinâmico (o chamado vento corona) que aumenta o transporte na interface gás-líquido, e desse modo, diferentes reações ocorrem em meio líquido (OHYAMA et al., 2007). As equações 31 a 37 resumem a produção de espécies ativas e a degradação do AM no reator de plasma frio. As equações 36 e 37 são baseadas nos resultados obtidos para a oxidação catalítica do AM (OLIVEIRA et al., 2007b). A sucessiva hidroxilação das moléculas de AM resulta na abertura do anel, produzindo aminas e ácidos orgânicos em solução, e levam, em última análise, na completa mineralização do corante.





Aqui, assume-se que os oxidantes H_2O_2 (1,68 V) e $\bullet\text{OH}$ (2,85 V) têm papel fundamental no processo de degradação do AM. Entretanto, nota-se que dada a variedade de espécies oxidantes que podem ser formadas direta ou indiretamente pela descarga de plasma, outras espécies podem contribuir para o processo global. Entre estas, pode-se citar o anteriormente mencionado ácido peroxinitroso (2,05 V), NO_2 (1,05 V), HO_2 (1,70 V) e possivelmente, numa menor extensão, diferentes espécies de cloro formadas a partir do ânion Cl^- (presente como contra íon das moléculas de AM no reagente analítico), cuja ocorrência é apenas considerada em extensão significativa em pH 2 ou menor.

Como mostrado na figura 48, a produção de espécies iônicas no reator de plasma frio é dependente da temperatura da solução. Pode ser observado que tanto o pH quanto a condutividade se alteraram consideravelmente durante o tratamento em 4 e 28 °C. Nos primeiros 15 minutos de descarga, apenas água deionizada ($\text{pH}_0 = 5,45$; $K_0 = 1,4 \mu\text{S cm}^{-1}$) estava presente no reator, resultando num acentuado decréscimo no pH acompanhado de um aumento da condutividade.

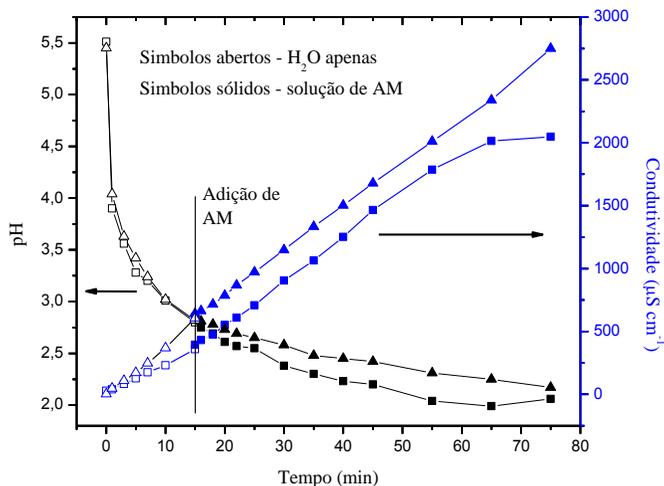


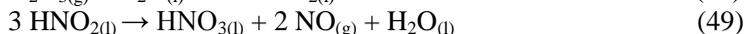
Figura 48: Perfil de pH e condutividade para o tratamento por plasma frio a 4 (quadrados) e 28 °C (triângulos). O AM foi adicionado após 15 minutos de aplicação da descarga de plasma frio em água deionizada.

Mudanças de pH e condutividade são devidas a formação de íons H_3O^+ a partir de moléculas de água, que são ionizadas por impacto direto de elétrons de alta energia, como mostrado pelas equações seguintes (BURLICA et al., 2006; BURLICA; LOCKE, 2008).



Ainda, utilizando N_2 como gás de alimentação da descarga, outra fonte efetiva de acidez é atribuída à dissociação de nitrogênio e oxigênio (O_2 dissolvido e/ou radical $\bullet\text{O}$ formado por impacto de elétrons com a água) moleculares em radicais $\bullet\text{N}$ e $\bullet\text{O}$. Segue-se então, a recombinação dessas espécies para gerar dióxido de nitrogênio (NO_2) que dissolve em água e é transformado em HNO_2 e HNO_3 , que alteram o pH e a condutividade da solução, como mostrado pelas equações seguintes (BURLICA et al., 2006; BURLICA E LOCKE, 2008; RYU; PARK, 2009).





As equações 40 a 42 estão relacionadas às espécies primárias geradas pela descarga de plasma. No caso do N_2 como gás de alimentação, a fonte de oxigênio para a formação de óxidos de nitrogênio (42 e 43) deve ser proveniente do impacto de elétrons com as moléculas de água (BURLICA et al., 2006; PARK et al., 2006). A combinação das espécies NO e $\cdot\text{O}$ levam a formação de nitrito na fase líquida. Nitrito e nitrato aparecem como contra íons dos prótons gerados nas reações químicas em fase líquida durante o tratamento por plasma.

Após 15 minutos de descarga em água, o AM foi adicionado ao reator e mudanças similares de pH e condutividade foram observadas (figura 48). Portanto, o íon H_3O^+ parece ser a fonte de condutividade iônica dominante, mesmo na presença de moléculas de AM. Uma fonte adicional, mas pouco significativa, pode ser a quebra das moléculas de AM após hidroxilações sucessivas (OLIVEIRA et al., 2007b), o que produziria ácidos orgânicos em solução e poderia contribuir para a condutividade observada em temperaturas mais altas, onde a degradação do corante é aumentada.

Peróxido de hidrogênio tem papel fundamental nos POA e inúmeros artigos apontam que o H_2O_2 formado a partir de radicais $\cdot\text{OH}$ produzidos por descargas elétricas está envolvido na destruição de moléculas orgânicas em fase aquosa, uma vez que o H_2O_2 é um forte oxidante (KIRKPATRICK; LOCKE, 2005; MOUSSA et al., 2007). Du et al. (2008), usando um reator gás-líquido de descarga de arco deslizante, reportaram que uma maior concentração de H_2O_2 foi parcialmente responsável pela maior velocidade e constante de degradação cinéticas observadas para o corante laranja ácido 7, quando o gás de alimentação foi O_2 , em comparação com ar atmosférico ou argônio numa mesma temperatura (DU et al., 2008).

Em nosso estudo, a maior concentração de H_2O_2 produzida quando a temperatura da solução foi ajustada para 4 °C não resultou na maior constante de velocidade de degradação (tabela 12). Isto pode ser

explicado pelo efeito de difusão das moléculas de AM e H₂O₂ em fase líquida devido a viscosidade da água, uma vez que ambos parâmetros são dependentes da temperatura, e assumindo que a formação de H₂O₂ na presença do AM siga o mesmo comportamento observado quando apenas água foi utilizada. A viscosidade da água diminui de 1,567 x 10⁻³ N m⁻² a 4 °C para 0,6915 x 10⁻³ N m⁻² a 37 °C (WEST, 1979), resultando num aumento da difusão das moléculas reagentes. Quando a temperatura da solução aumenta, a probabilidade de colisões efetivas entre as moléculas de H₂O₂ e AM são favorecidas, e resulta em magnitudes de constante de velocidade maiores em 37 °C (tabela 12). Quando a temperatura da solução ultrapassa os 37 °C, menos moléculas de H₂O₂ são formadas e também mais espécies podem ser transferidas da fase líquida para a fase gasosa e/ou ser decompostas termicamente em H₂O e O₂, resultando na menor constante de velocidade observada a 47 °C, em comparação a 37 °C (tabela 12; SNK < 0,05). Assim, a temperatura de 37 °C apresentou a temperatura ótima em termos dos parâmetros relacionados a degradação do AM pelo reator de plasma nesse estudo.

Finalmente, como apontado por Locke et al. (2006), a confiabilidade da análise do processo de descarga elétrica como um processo em dois passos - (1) a rápida formação de espécies reativas por processos físicos e químicos e (2), as reações de degradação subsequentes, relativamente mais lentas - permanece incerta (LOCKE et al., 2006). Entretanto, o efeito da temperatura da solução sobre a degradação do AM pode ser explicado com base no fato de que o plasma frio induz a formação de espécies acima da superfície da água, seguido por reações químicas clássicas em fase aquosa.

5.5.4 Energia de Ativação

A degradação do AM seguiu uma cinética de primeira ordem em soluções mais diluídas, em todas as temperaturas estudadas. A correlação entre constante de velocidade k e temperatura T (tabela 12), ou seja, a energia de ativação da reação pode ser determinada utilizando a equação de Arrhenius (AVERY, 1974).

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT \quad (50)$$

Onde E_a , A , R e T são a energia de ativação (J mol⁻¹), fator frequência (s⁻¹), constante dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹) e a temperatura absoluta (K), respectivamente.

A figura 49 mostra o gráfico de $\ln k_1$ (s^{-1}) contra $1/T$ (K^{-1}) na faixa de temperatura de 4 a 37 °C. Como o aumento da temperatura acima de 37 °C resultou num efeito negativo da temperatura sobre a degradação do AM, o valor de $\ln k_1$ em 47 °C, não foi usado no gráfico de Arrhenius.

Do coeficiente angular da reta apresentada na figura 49, a energia de ativação (E_a) obtida no reator de plasma frio para a degradação do corante AM por plasma frio foi $13,09 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Valores mais elevados ($60,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) e similares ($14,45 \text{ kJ mol}^{-1}$) podem ser encontrados na literatura para a degradação fotocatalítica/ TiO_2 do AM dentro de diferentes faixas de temperatura (LEE et al., 1999; NASKAR et al., 1998). Como colocado por Ling et al. (2004), o processo de oxidação foto-catalítico não requer calor porque é iniciado por ativação fotônica, e assim, a energia de ativação pode ser próxima de zero. Os autores concluem que valores na faixa de 5 a 20 kJ mol^{-1} são muito próximos dos valores considerados para as reações do radical $\bullet\text{OH}$ e sugerem que a decomposição, através de uma reação foto-catalítica, poderia ser controlada pela reação do radical $\bullet\text{OH}$.

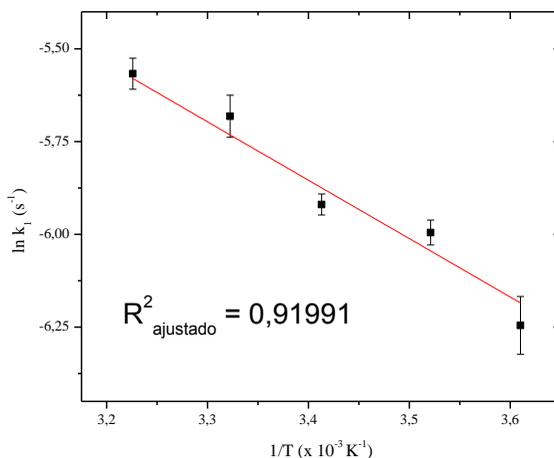
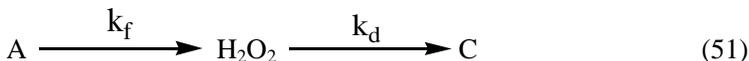


Figura 49: Gráfico de Arrhenius para a degradação do AM por plasma frio na faixa de temperatura de 4 a 37 °C.

Uma vez que a energia de ativação de um processo físico é menor do que a de um processo químico, tal qual uma reação química (WU; CHERN, 2006), a energia de ativação obtida neste estudo reflete o efeito

da temperatura sobre a reação radical/AM em solução, e possivelmente, não considera os processos físicos (ondas de choque, emissão de luz, etc.) derivados do elevado campo elétrico aplicado.

Nesse estudo, também foi estimada a energia de ativação para a degradação do H_2O_2 no reator de plasma frio de acordo com os dados experimentais apresentados na figura 47. O processo de destruição do H_2O_2 considerado pode ser descrito como:



Onde A se refere à espécie que dá origem ao H_2O_2 no sistema, aqui admitido como os radicais $\bullet OH$; C é o produto formado a partir do peróxido, que leva a sua degradação (p.ex., ácido peroxinitroso); k_f e k_d são as constantes de formação e degradação do H_2O_2 , respectivamente.

Assim, de acordo com a hipótese levantada, uma equação cinética do tipo “vida-e-morte” foi empregada (MOORE; PERSON, 1981) no cálculo dessas constantes:

$$[H_2O_2] = \frac{A_0 k_f}{k_d - k_f} (e^{-k_f t} - e^{-k_d t}) \quad (52)$$

Onde A_0 é a concentração da espécie A em $t = 0$ e $[H_2O_2]$ é a concentração de H_2O_2 no tempo (t) considerado. Os parâmetros A_0 , k_f e k_d foram estimados de modo a ajustar os dados experimentais obtidos na figura 47. Os parâmetros obtidos são mostrados na tabela 14 e a figura 50 apresenta os ajustes das curvas teóricas obtidas pelo procedimento descrito em comparação aos dados experimentais.

Tabela 14: Parâmetros A_0 , k_f e k_d estimados a partir dos dados experimentais mostrados na figura 47.

T (°C)	A_0 (mol L ⁻¹)	k_f (s ⁻¹)	k_d (s ⁻¹)
4	0,0230	0,007	0,055
11	0,0115	0,013	0,064
20	0,0041	0,045	0,074
28	0,0028	0,070	0,080
37	0,0016	0,147	0,086
47	0,0010	0,230	0,097

Assim, utilizando a constante de degradação do H_2O_2 (k_d), estimada de acordo com o procedimento mostrado, a energia de ativação

envolvida na degradação do peróxido no reator de plasma frio foi determinada pelo gráfico de Arrhenius, como mostrado na figura 51.

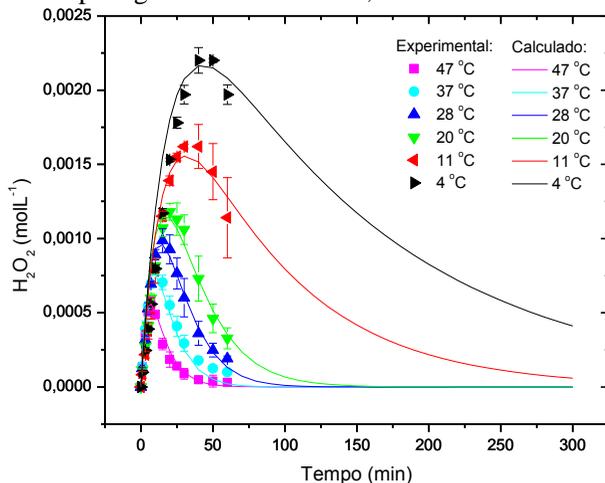


Figura 50: Concentração de H_2O_2 experimental (símbolos) e a calculada pela equação 52 (linhas) durante o tempo de tratamento por plasma frio em diferentes temperaturas. O tempo de tratamento foi de 60 minutos e esse intervalo foi ampliado para 300 minutos nas curvas calculadas.

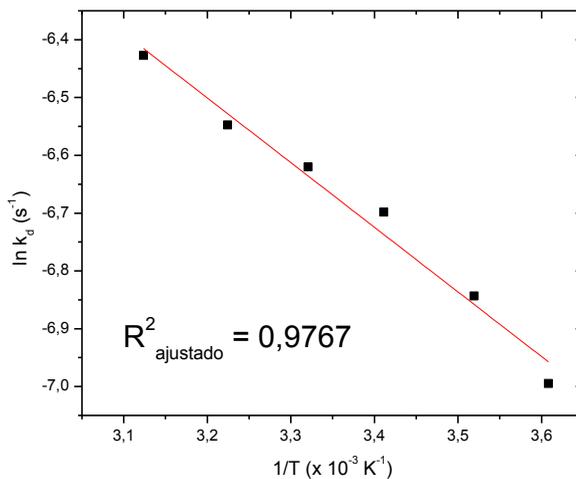


Figura 51: Gráfico de Arrhenius para a degradação do H_2O_2 no reator de plasma frio.

De acordo com a figura 51, a energia de ativação envolvida na degradação do H_2O_2 no reator de plasma frio, na faixa de temperatura de 4 a 47 °C foi de 9,30 kJ mol^{-1} .

Finalmente, deve ser considerado que a energia de ativação obtida nos casos considerados neste estudo pode ser reduzida se as condições experimentais aplicadas forem alteradas, ou seja, tipo de atmosfera gasosa, adição de catalisadores homogêneos ou heterogêneos, entre outros.

5.5.5 Conclusões Parciais

Para a aplicação eficaz de reatores de plasma frio no tratamento de poluentes aquosos, os efeitos da temperatura da solução devem ser considerados, dado a ampla diferença de climas ao redor do mundo.

Para demonstrar tal efeito, a degradação do AM num reator de plasma frio foi experimentalmente investigada, variando a temperatura da solução do corante na faixa de 4 a 47 °C. A porcentagem de degradação inicial do corante aumentou com o aumento da temperatura da solução, exceto em 47 °C, onde um decréscimo da degradação do corante foi observada.

A formação de H_2O_2 no reator aumentou com a diminuição da temperatura da solução e atingiu a maior concentração em 4 °C.

O efeito da temperatura da solução sobre a degradação do AM no reator de plasma pode ser controlada pelos coeficientes de viscosidade e difusão das moléculas de água, AM e H_2O_2 . Os resultados mostraram que a temperatura de 37 °C apresentou os parâmetros ótimos relacionados a degradação do corante neste estudo.

A energia de ativação envolvida na degradação do AM por plasma frio na faixa de temperatura de 4 a 37 °C, determinada pela equação de Arrhenius, foi de 13,09 kJ mol^{-1} . Já a energia de ativação para a degradação do peróxido foi de 9,30 kJ mol^{-1} , na faixa de temperatura de 4 a 47 °C.

5.6 EFEITO DO USO DE DIFERENTES GASES DE ALIMENTAÇÃO E DE PIRITA SOBRE A DEGRADAÇÃO DO AM POR PLASMA FRIO

5.6.1 Degradação do AM em Diferentes Correntes Elétricas Aplicadas e Gases de Alimentação do Plasma Frio

A degradação do AM em diferentes correntes elétricas aplicadas e gases de alimentação (Ar, O₂ e N₂) é mostradas na figura 52. A velocidade de degradação do AM aumenta quando a corrente elétrica aumenta para todos os gases estudados. Entretanto, a reação de degradação não mostra dependência acentuada sobre o gás de alimentação empregado quando a corrente elétrica circulando no sistema é mantida constante.

A D%, quando O₂ foi utilizado, foi maior que a obtida para o Ar em 9,708 mA (figura 52A). Entretanto, as velocidades de degradação do corante foram similares quando O₂ e Ar foram usados e a corrente aplicada mantida constante em 16,97 e 26,82 mA (figuras 52 B e C). Para o N₂, quando a corrente aumenta, a velocidade de D% aumenta e em 26,82 mA (figura 52C) foi maior que para os outros gases empregados, já após 10 minutos de tratamento. No equilíbrio (60 minutos), a D% alcançou 100% em 26,82 mA (figura 52C), para todos os gases estudados.

O aumento da degradação do AM por efeito do aumento da corrente pode ser compreendido com base nas reações por imacto de elétrons de alta energia assim como pela geração de espécies quimicamente ativas no sistema, como será discutido mais detalhadamente adiante.

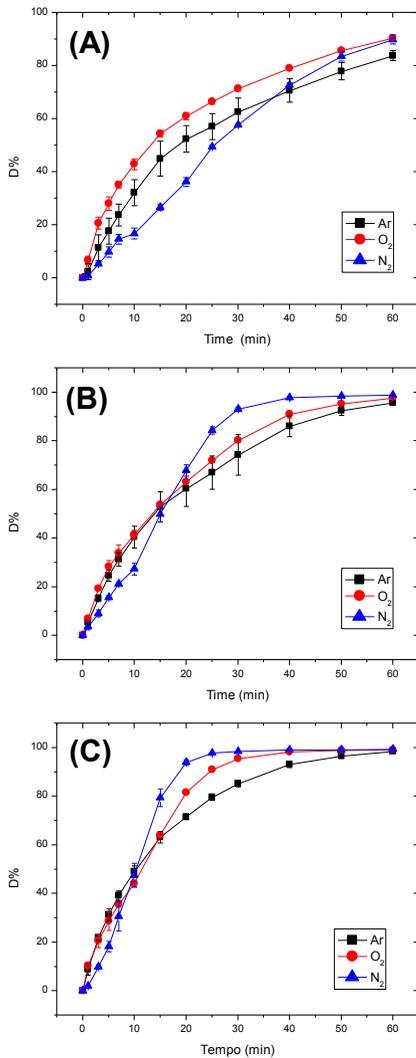


Figura 52: Dependência da porcentagem de degradação do AM versus o tempo de tratamento por plasma frio sobre diferentes correntes elétricas aplicadas ($I_{RMS} = 9,708$ mA (A), $16,97$ mA (B), e $26,82$ mA (C); $pH_{inicial} = 4,74$; $T = 28$ °C).

5.6.2 Produção de H_2O_2 usando Diferentes Gases

A quantidade de H_2O_2 produzido no reator de plasma frio foi estudada utilizando diferentes gases de alimentação (Ar, O_2 e N_2) com a corrente elétrica mantida constante (figura 53).

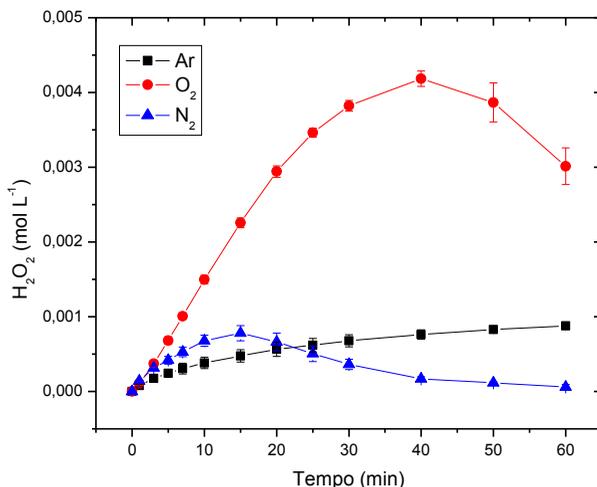


Figura 53: Produção de H_2O_2 em água deionizada durante o tempo de tratamento por plasma frio utilizando diferentes gases ($I_{\text{RMS}} = 26,82 \text{ mA}$; $C_{\text{AM}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$).

A concentração máxima de peróxido ($4,18 \pm 0,0001 \text{ mmol L}^{-1}$) foi alcançada quando O_2 foi utilizado, após 40 minutos de tratamento e foi aproximadamente 4,8 e 5,4 vezes maior que os máximos alcançados para Ar e N_2 , respectivamente. Quando N_2 foi usado, a concentração máxima de H_2O_2 foi alcançada após 15 minutos de descarga e decaiu em seguida até seu completo desaparecimento. Para o caso do Ar, a concentração de H_2O_2 aumentou com o aumento do tempo de tratamento e tendeu ao equilíbrio entre formação e degradação com o progresso da reação.

5.6.3 Produção Iônica em Fase Líquida usando Diferentes Gases de Alimentação

Como mostra a figura 54, a produção iônica no reator de plasma frio, durante o tempo de tratamento da solução de corante, é fortemente dependente do gás de alimentação empregado. O pH e a condutividade da solução do corante se alteram consideravelmente durante o tratamento e a magnitude dos intervalos de variação destas grandezas (i.e., a diferença entre o valor final e o inicial) diminui na ordem $N_2 > O_2 > Ar$. Quando o pH da solução diminui, a condutividade aumenta quase linearmente, como consequência do aumento de íons presentes em solução.

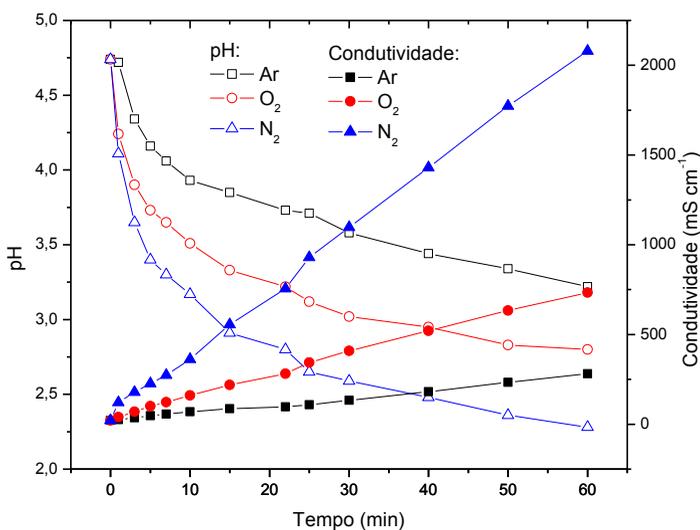


Figura 54: Mudanças de pH e condutividade durante o tempo de tratamento da solução de AM em diferentes gases de alimentação ($I_{RMS} = 26,82$ mA; $C_{AM} = 20$ mg L⁻¹; $T = 28$ °C).

5.6.4 Aumento da Degradação do AM por Plasma Frio na Presença de Pirita

A mais alta concentração de H_2O_2 produzida no reator foi alcançada quando O_2 foi utilizado como gás de alimentação. Assim, neste trabalho é proposto que a pirita (FeS_2) pode atuar como gerador de íons Fe^{2+} em solução os quais, por conseguinte, atuam como um catalisador de Fenton, aumentando a degradação do AM em condições

ácidas (típicas da descarga de plasma frio) pelo aumento da produção de radicais $\bullet\text{OH}$ (2,85 V) a partir do peróxido (1,78 V).

Assim, a degradação do AM foi estudada pela adição de diferentes quantidades de pirita em solução (13,0; 71,5 e 130,0 mg, resultando em 130, 715 e 1300 mg L⁻¹) e comparados com o sistema O₂-plasma, sem adição de pirita. Os experimentos foram realizados em pH 3,5, típico das reação de Fenton reportadas na literatura. Pode ser visto na figura 55 que, quando a quantidade de pirita em solução aumenta, a velocidade de D% aumenta.

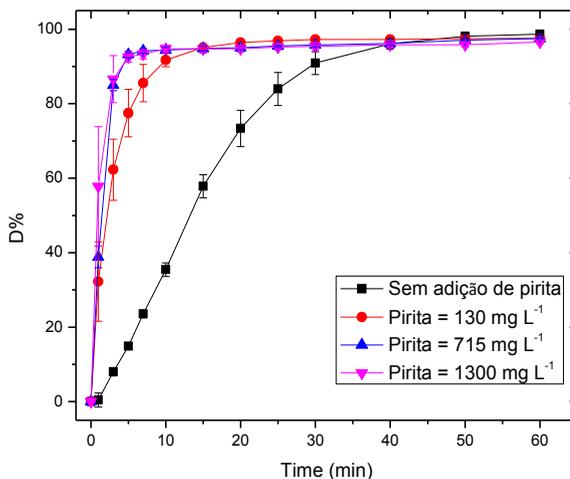


Figura 55: Efeito da adição de pirita na degradação do AM no reator de plasma frio usando O₂ como gás de alimentação (pH_{inicial} = 3,5 para todas as amostras; I_{RMS} = 26,82 mA; C_{AM} = 20 mg L⁻¹; T = 28 °C).

A D% alcança 90% em aproximadamente 30, 9, 4 e 4 minutos para os casos onde pirita não é adicionada, 130 mg L⁻¹, 715 mg L⁻¹ e 1300 mg L⁻¹, respectivamente. Claramente, até a menor quantidade de pirita adicionada pode aumentar a degradação do AM em aproximadamente 3,3 vezes.

É bem conhecido que minerais podem adsorver moléculas orgânicas em solução. Além disso, alguns estudos também mostram que a pirita pode gerar radicais $\bullet\text{OH}$ em água, especialmente na presença de O₂. Desse modo, experimentos de controle foram realizados para de estimar possíveis efeitos de adsorção de AM pela pirita e também a geração de espécies oxidantes pela pirita e O₂ na ausência de plasma. O

primeiro experimento de controle (triplicata) foi realizado nas condições experimentais empregadas na figura 55, com o reator de plasma frio desligado. Nenhuma alteração da concentração do AM foi observada nessa condição durante 60 minutos de experimento, o que sugere que a adsorção física ou química, tão bem quanto, possíveis reações de oxidação do corante não ocorrem no sistema AM-O₂-pirita na ausência da descarga de plasma.

Outra evidência de que processos de adsorção não precedem a degradação do AM por plasma frio é mostrado pelos espectros de FT-IR na figura 56.

Os espectros FT-IR tomados das amostras sólidas de AM-pirita resultantes do tratamento por plasma frio não mostram evidência de interação entre AM e a pirita, sugerindo que, reações tipo Fenton podem estar ocorrendo no sistema. As bandas na região de 900 a 1100 cm⁻¹ no espectro da pirita não tratada por plasma frio (figura 56A) estão relacionadas aos seus produtos de oxidação, como por exemplo, FeSO₄.xH₂O (PENHA et al., 2001). A atenuação dos picos no espectro de FT-IR da pirita, na presença de água (figura 56C) e durante o tempo de exposição ao plasma frio (figuras 56D, 56E, 56F e 56G), deve-se, possivelmente, a solubilização parcial do mineral.

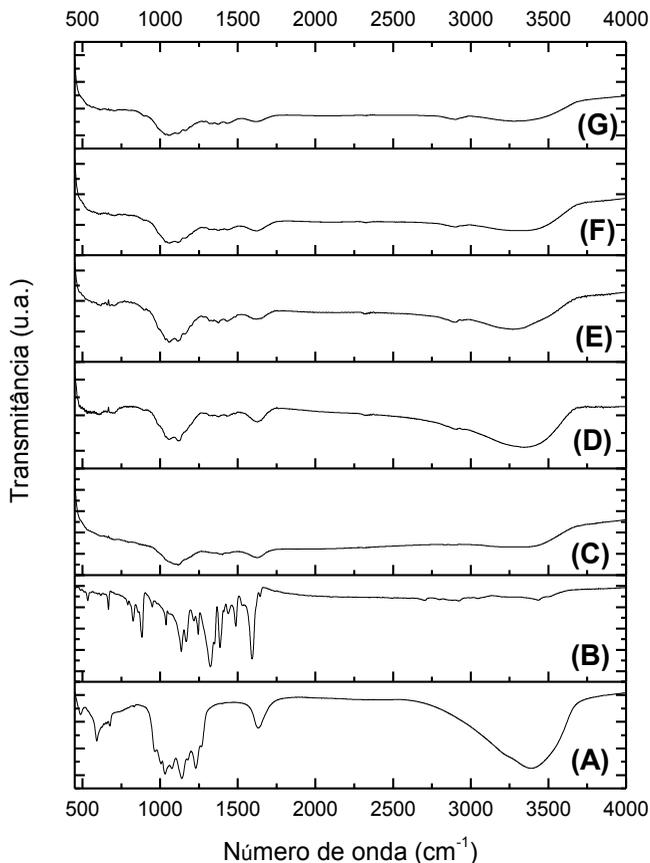


Figura 56: Espectros FT-IR do sólido resultante das amostras AM-FeS₂ tratadas e não tratada por plasma frio usando O₂: pirita (A); AM (B); AM-pirita, 0 min (C); AM-pirita-plasma, 15 min (D); AM-pirita-plasma, 30 min (E); AM-pirita-plasma, 45 min (F); AM-pirita-plasma, 60 min (G) ($I_{RMS} = 26,82$ mA; pH 3,5; pirita = 1300 mg L⁻¹).

A evolução dos íons Fe³⁺ durante o tempo de tratamento é mostrada na figura 57. Nota-se que, em todas as concentrações de pirita estudadas, a concentração dos íons Fe³⁺ em solução aumenta com o aumento da massa de pirita adicionada em solução (figura 57). Assim que a pirita é adicionada, uma parte é solubilizada e a concentração de Fe³⁺ permanece constante. Portanto, a hipótese é que a pirita seja parcialmente dissolvida em água em pH 3,5, liberando íons Fe²⁺ que

podem, subsequentemente, reagir com as moléculas de H_2O_2 produzidas pela descarga de plasma, dando origem as espécies Fe^{3+} em solução.

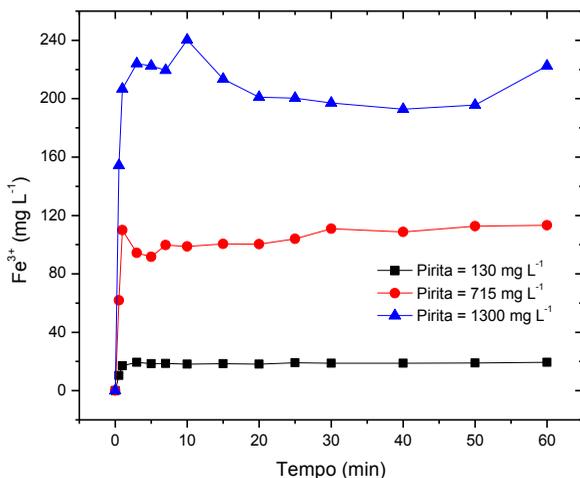


Figura 57: Evolução dos íons Fe^{3+} a partir da pirita em água deionizada em pH 3,5 durante o tempo de tratamento por plasma de O_2 ($I_{\text{RMS}} = 26,82 \text{ mA}$).

5.6.5 Porcentagem de Remoção de Carbono Orgânico Total (COT) no Processo de Degradação por Plasma Frio

Foi mostrado anteriormente que a adição de pirita ao sistema de plasma frio foi capaz de aumentar a degradação do AM usando O_2 como gás de alimentação. Entretanto, a evolução do conteúdo de carbono orgânico em solução deve ser melhor compreendida em lugar de estimar o potencial de utilização do sistema plasma- O_2 -pirita para o controle de poluentes orgânicos em fase aquosa. A figura 58 apresenta a remoção de COT (%COT) da solução de AM durante o tratamento por plasma frio para todos os gases estudados e também para o sistema O_2 -pirita.

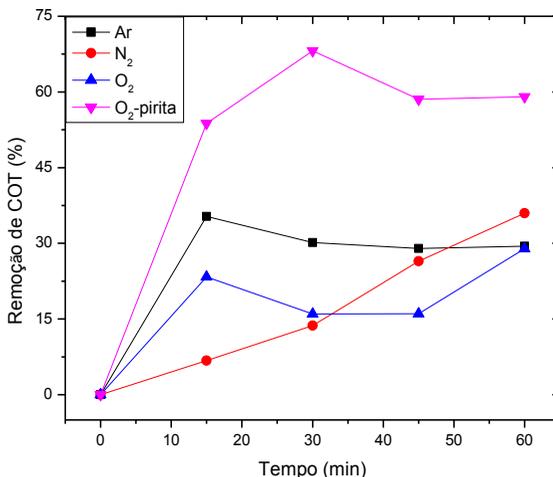


Figura 58: Porcentagem de COT removido da solução durante o tempo de tratamento por plasma frio usando diferentes gases (pirita = 130 mg L⁻¹ em pH 3,5; I_{RMS} = 26,82 mA; C_{AM} = 20 mg L⁻¹; T = 28 °C).

Pela figura é possível observar que a porcentagem de COT removido da solução do corante aumenta com o aumento do tempo de tratamento por plasma frio para todos os casos estudados. Após 15 minutos de descarga, a %COT removida da solução aumenta na ordem: N₂ < O₂ < Ar < O₂-pirita. Após 60 minutos, o sistema O₂-pirita-plasma dobra (aproximadamente) a remoção de COT em comparação com ao O₂ apenas. A %COT máxima removida da solução, 70%, foi atingida em 30 minutos de tratamento usando o sistema O₂-pirita.

5.6.6 Ensaio de Toxicidade Aguda (*Artemia* sp.)

Devido ao fato de que alguns subprodutos de degradação podem ser mais tóxicos ao meio ambiente que o poluente original, torna-se necessário estimar possíveis efeitos tóxicos usando indicadores biológicos, por exemplo. Esse problema é muito comum entre os POA aplicados atualmente. O uso de organismos aquáticos na estimativa do impacto das soluções tratadas por POA específicos sob o meio ambiente deve fornecer alguns “*insights*” sobre a eficiência do método empregado.

A *Artemia* sp. é um microcrustáceo indicador de toxicidade comumente utilizado como indicador de qualidade do efluente tratado. A tabela 15 mostra os resultados obtidos para a solução de AM não tratada (solução padrão; 20 mg L⁻¹) e as soluções tratadas por plasma frio, para todos os gases empregados e também para o sistema O₂-pirita.

Tabela 15: Toxicidade aguda em *Artemia* sp. para as soluções de AM padrão e tratadas por plasma frio com diferentes gases.

Tempo de Tratamento (min)	CL ₅₀ (%)			
	Ar	O ₂	N ₂	O ₂ -pirita
0	NT*	NT	NT	NT
15	NT	NT	NT	NT
30	NT	NT	35,36	NT
45	NT	NT	35,36	NT
60	NT	NT	35,36	NT

*NT = Não tóxica nas condições experimentais aplicadas (FeS₂ = 130 mg L⁻¹; I_{RMS} = 26,82 mA).

Exceto para o caso das amostras tratadas por plasma frio de N₂ em t ≥ 30 minutos, todas as soluções não apresentaram efeitos tóxicos ao micro crustáceo *Artemia* sp. Nesse caso, nota-se que a CL₅₀ é apenas significativa após 30 minutos de tratamento (35,36%) e pode estar relacionada com a alteração do valor de pH da solução tratada, tão bem quanto, da presença de espécies quimicamente ativas residuais geradas pelo plasma frio.

Como mostra a figura 54, o pH da solução tratada de AM, usando N₂ como gás de alimentação, caiu para aproximadamente 2,6 em 30 minutos de tratamento e diminuiu com o aumento do tempo de exposição ao plasma frio. Para melhor entender o efeito do pH sobre a toxicidade apresentada no caso do N₂, três experimentos de controle foram realizados ajustando o pH da solução de AM para: (i) 3,5; (ii) 2,0; e (iii) ajustando o pH da solução tratada por plasma (60 minutos) com N₂ para 7,0. Os controles (i) e (iii) não apresentaram toxicidade e uma CL₅₀ de 17,68% foi observada no caso (ii). Consequentemente, a acentuada queda do pH em função do tratamento por plasma frio quando N₂ é utilizado parece responder em grande parte pela toxicidade apresentada pelas soluções tratadas com o uso desse gás (tabela 15).

5.6.7 Intermediários da Degradação do AM

Os intermediários formados durante o processo de degradação do AM por plasma frio foram estudados quando Ar, N₂ e O₂ foram utilizados como gases de alimentação, assim como para o sistema O₂-pirita.

As figuras 59, 60, 61 e 62 apresentam os espectros ESI-MS obtidos para a solução estoque de AM e também para as soluções tratadas por plasma.

Antes que o reator fosse ligado (0 minuto de descarga), apenas moléculas de AM estão presentes na solução, como observado na figuras 59A, 60A, 61A e 62A (m/z 284). Assim que o reator foi ligado, e com o aumento do tempo de tratamento por plasma, moléculas de AM foram quebradas como consequência direta da descarga e o número de picos observado aumenta. No caso da adição de pirita (figura 62), mesmo aos 15 minutos de descarga o pico m/z 284 relativo ao AM não pode mais ser observado, o que sugere que as moléculas do corante foram completamente degradadas, dando origem a uma ampla distribuição de picos m/z .

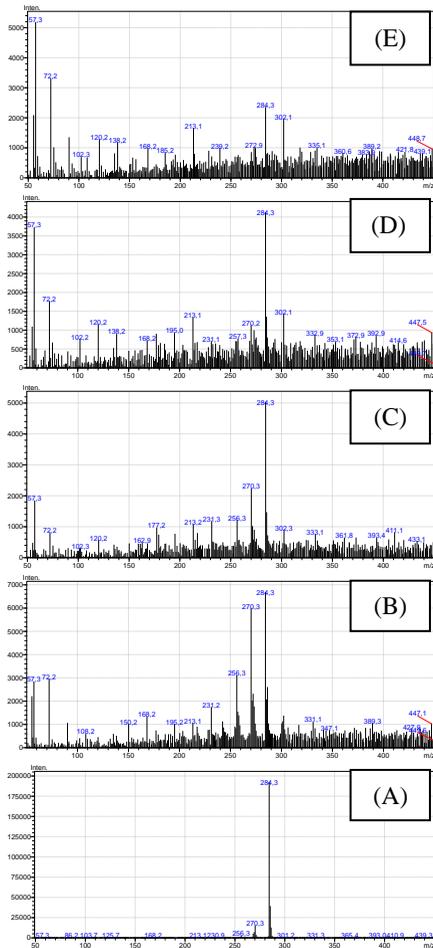


Figura 59: Espectro ESI-MS da solução de AM estoque e das soluções tratadas por plasma frio de Ar: solução padrão AM (A); solução tratada 15 min (B); solução tratada 30 min (C); solução tratada 45 min (D); solução tratada 60 min (E) ($I = 26,82$ mA).

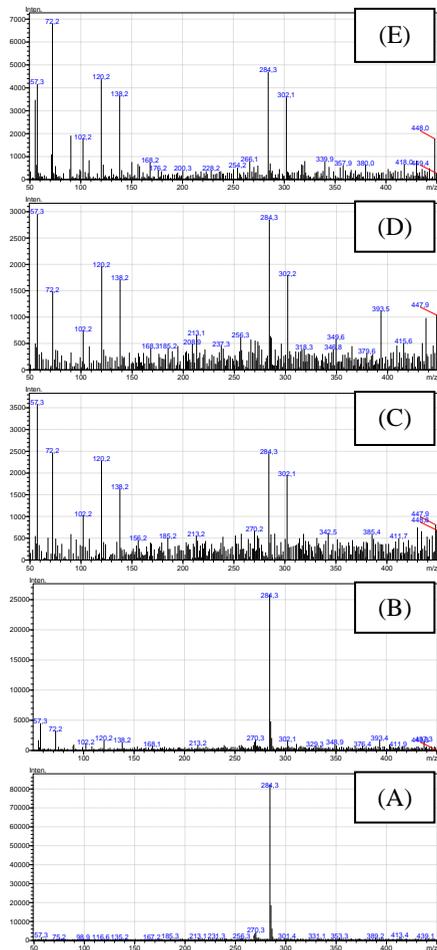


Figura 60: Espectro ESI-MS da solução de AM estoque e das soluções tratadas por plasma frio de N_2 : solução padrão AM (A); solução tratada 15 min (B); solução tratada 30 min (C); solução tratada 45 min (D); solução tratada 60 min (E) ($I = 26,82$ mA).

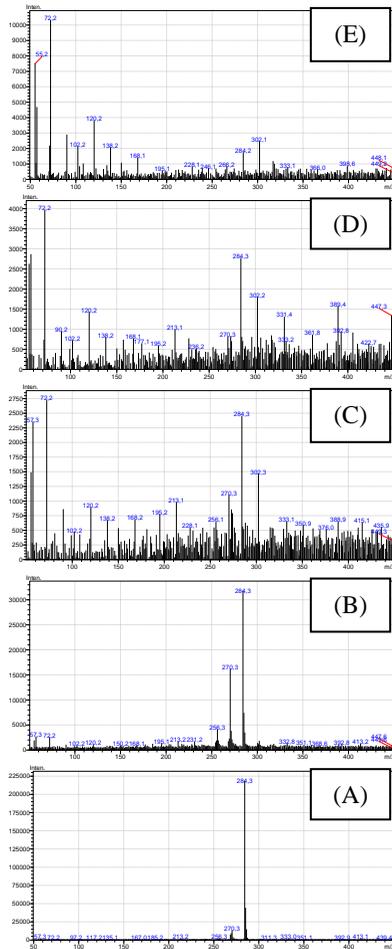


Figura 61: Espectro ESI-MS da solução de AM estoque e das soluções tratadas por plasma frio de O_2 : solução padrão AM (A); solução tratada 15 min (B); solução tratada 30 min (C); Solução tratada 45 min (D); solução tratada 60 min (E). ($I = 26,82$ mA).

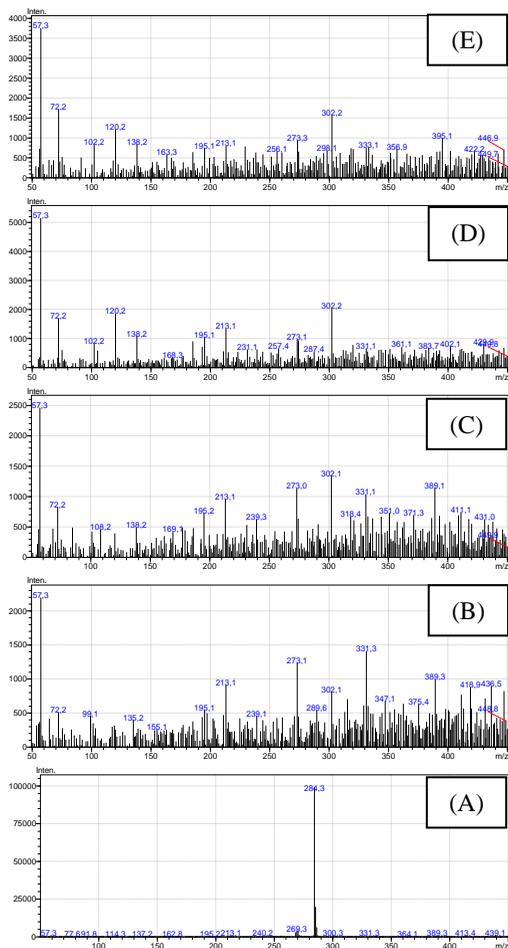


Figura 62: Espectro ESI-MS da solução de AM estoque e das soluções tratadas por plasma frio de O_2 -pirita (130 mg L^{-1}): solução padrão AM (A); solução tratada 15 min (B); solução tratada 30 min (C); solução tratada 45 min (D); solução tratada 60 min (E). ($I = 26,82 \text{ mA}$).

Para o caso do gás Ar (figura 59), foram observados picos em m/z : 57, 72, 168, 213, 231, 242, 256, 270, 284, 302, 318, 331 (em 15 min.; figura 59B); 57, 213, 231, 256, 270, 284, 302 (30 min.; figura

59C); 57, 72, 120, 213, 270, 284, 302 (45 min.; figura 59D); 57, 72, 90, 120, 138, 168, 213, 284, 302 (60 min.; figura 59E).

No caso do N_2 (figura 60), foram observados picos m/z em: 57, 72, 102, 120, 138, 168, 213, 270, 284, 302 (15 min; figura 60B); 57, 72, 102, 120, 138, 284, 302 (30 min; figura 60C); 57, 72, 120, 138, 284, 302 (45 e 60 min; figuras 60D e 60E).

No caso do gás O_2 (figura 61), foram observados picos em m/z : 256, 270, 284, 302 (em 15 min; figura 61B); 57, 72, 213, 270, 284, 302 (30 min; figura 61C); 57, 72, 120, 213, 284, 302, 331, 389 (45 min; figura 61D); 55, 72, 90, 102, 120, 138, 168, 284, 302, 318 (60 min; figura 61E).

No caso do sistema plasma- O_2 -pirita (figura 62), foram observados picos m/z em: 57, 273, 302, 331 (15 min; figura 62B); 57, 302, 331, 389 (30 min; figura 62C); 57, 72, 120, 302 (45 e 60 min; figuras 62D e 62E).

Uma ampla distribuição de picos m/z apareceu como consequência da degradação do AM. Entretanto, a intensidade desses picos diminuiu acentuadamente com o aumento do tempo de tratamento por plasma e alcançou o nível de intensidade observado para os contaminantes presentes na água (intensidade < 1000) já nos tempos iniciais de tratamento. Ainda que todas as soluções tratadas fossem completamente descoloridas durante o tempo de tratamento por plasma, no caso do Ar, N_2 e O_2 , o pico m/z 284 foi observado nos espectros de massa obtidos, sugerindo que quantidade residual de AM pode estar presente, utilizando as condições experimentais aplicadas.

5.6.8 Discussões Gerais

O primeiro passo envolvido na degradação do AM no reator de plasma frio é a produção de espécies oxidantes por meio da fonte de plasma. Uma miscelânea de espécies pode ser formada no vaso reacional (o que depende do gás usado, por exemplo) e uma atenção especial tem sido despendida na análise dos radicais $\bullet OH$ e do H_2O_2 .

A fonte mais provável de radicais $\bullet OH$ produzidos no reator de plasma frio é a dissociação das moléculas de água por impacto com elétrons de alta energia (LUKES; LOCKE, 2005b) produzidos pelo plasma frio. Além disso, a dissociação foto-química da água por meio da fonte de plasma frio (KOSTIUK et al., 2008; PARK et al., 2006) também contribui significativamente para a geração desses radicais, como mostrado abaixo:



Uma avalanche primária de elétrons é produzida na descarga em função da corrente elétrica aplicada ao reator. Assim, quando a corrente foi ajustada no mesmo valor para os diferentes gases estudados, uma produção similar de radicais $\cdot OH$ a partir do impacto desses elétrons primários com as moléculas de água deveria ser esperada. Este fato poderia explicar o comportamento geral da D% observado para os gases Ar, O_2 e N_2 (figura 52) quando a corrente foi mantida no mesmo patamar.

Alguma diferença deve ser esperada quando a avalanche secundária de elétrons ocorre no sistema, onde a magnitude desses eventos depende intrinsecamente dos parâmetros característicos de cada gás estudado (tensão de quebra, potencial de ionização, etc.). Como observado anteriormente, a D% obtida foi similar para os gases utilizados indicando que o processo de degradação do corante é dirigido pela avalanche primária de elétrons produzidos no reator em função da fonte de alimentação do sistema.

Obviamente, além da produção de radicais $\cdot OH$ pelo impacto de elétrons gerados pela avalanche primária, uma contribuição adicional envolve as reações do gás de alimentação empregado com as moléculas de água presentes na fase líquida ou vapor. Por exemplo, moléculas de Ar excitadas podem gerar radicais $\cdot OH$ de acordo com a seguinte reação (LUKES; LOCKE, 2005b):

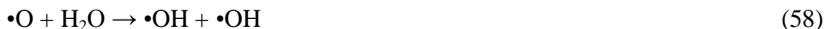


Quando N_2 foi utilizado, a geração de radicais $\cdot OH$ a partir da dissociação da água pôde ser favorecida por moléculas de nitrogênio eletronicamente excitadas, como mostrado a seguir (LUKES et al., 2005a).



O oxigênio também pode levar a produção adicional de radicais $\cdot OH$ através da formação de radicais $\cdot O$ em solução (LUKES et al., 2005a; ZHANG et al., 2007).





Ademais, quando oxigênio é utilizado, também pode ocorrer a formação de ozônio (LUKES et al., 2005a) que pode, subsequentemente, alcançar a fase líquida (ZHANG et al., 2007).



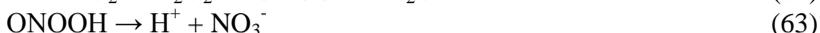
Importante notar que a presença de vapor d'água na câmara reacional é capaz de reduzir a produção de ozônio em reatores de plasma frio (ONO; ODA, 2003). Uma das possíveis causas dessa redução é a absorção de energia dos elétrons da descarga pelas moléculas de água, resultando na diminuição da produção do ozônio e aumento da produção de radicais $\bullet\text{H}$ e $\bullet\text{OH}$, os quais podem por sua vez, destruir parte do ozônio gerado (LUKES et al., 2005a).

Os elétrons livres, radicais $\bullet\text{OH}$, assim como radiação UV e O_3 (quando O_2 é usado) produzidos pela descarga de plasma frio podem ser capazes de degradar as moléculas de AM em solução, claramente mostrado na figura 52. Entretanto, a D% obtida é similar para os três gases estudados, o que sugere que as reações por impacto de elétrons com as moléculas do corante dirigem o processo numa mesma corrente elétrica aplicada ao sistema, o que não exclui a ocorrência concomitante de outros possíveis mecanismos.

Por outro lado, a concentração de H_2O_2 produzido no reator de plasma frio depende fortemente do gás utilizado (figura 53). O principal caminho reacional envolvido na formação de H_2O_2 em água, no reator de plasma frio, é as reações de recombinação de radicais $\bullet\text{OH}$, como mostrado a seguir.



Os processos de formação e degradação de H_2O_2 quando N_2 é usado estão relacionados com a formação de ácido peroxinitroso em solução, que é produzido pela reação entre NO_2^- e H_2O_2 em meio aquoso. O ácido peroxinitroso assim produzido rapidamente sofre isomerização para produzir NO_3^- em solução, como mostrado pelas reações abaixo (MOUSSA et al., 2007).



Quando Ar foi utilizado, foi possível observar um comportamento assintótico o qual indica uma clara tendência ao equilíbrio entre processos de formação e degradação com o aumento do tempo de tratamento por plasma (figura 53). Enquanto o peróxido de hidrogênio se acumula na fase líquida (como consequência da reação entre radicais $\bullet\text{OH}$) a interação entre H_2O_2 com radicais $\bullet\text{OH}$ aumenta, e o bem conhecido mecanismo Haber-Weiss pode ocorrer, levando, em última análise, a decomposição do HO_2 e a formação de água e O_2 (FENG et al., 2008).

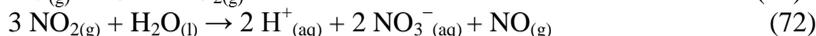


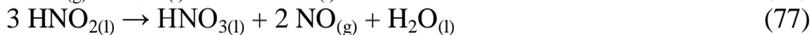
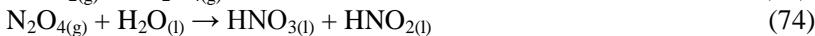
As equações químicas mencionadas acima também podem explicar o decréscimo da concentração de H_2O_2 após 40 minutos de tratamento por plasma (figura 53) quando O_2 é utilizado como gás de alimentação. Nas condições de alta concentração de peróxido, quantidades substanciais de espécies redutoras (HO_2 , O_2^-) podem estar presentes (TARR, 2003), de modo que, caminhos reacionais redutivos poderiam se tornar importantes.

A produção de íons no reator de plasma frio é dependente do gás de alimentação utilizado. O pH da solução corante diminui na ordem $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{Ar}$. A fonte mais provável de íons H_3O^+ no plasma frio é atribuída ao impacto de elétrons das moléculas de água (BURLICA et al., 2006; BURLICA; LOCKE, 2008).



A condutividade iônica aumenta quando o tempo de tratamento aumenta e é maior para o $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{Ar}$. No caso do N_2 como gás de alimentação, uma fonte adicional de íons são as espécies NO_2^- e NO_3^- gerados em solução de acordo com equações seguintes (BURLICA et al., 2006; BURLICA; LOCKE, 2008; RYU; PARK, 2009).



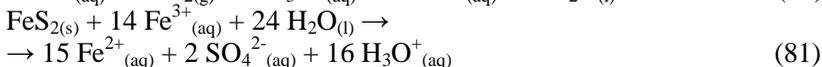
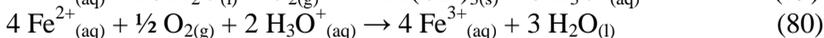
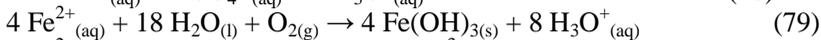
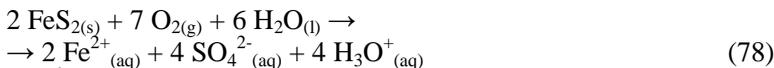


Os íons NO_2^- e NO_3^- são os contra-íons dos prótons produzidos pela descarga de plasma frio. Nessas reações, a fonte provável de oxigênio para a produção de óxidos de nitrogênio, quando N_2 é utilizado, é atribuída aos radicais $\bullet\text{O}$ formados a partir das reações com a água (BURLICA et al., 2006; BURLICA; LOCKE, 2008).

Tal qual o caso da utilização do N_2 como gás de alimentação, Ar e O_2 também podem gerar íons adicionais em solução, pelas reações com as moléculas de AM, resultando em NH_4^+ , SO_4^{2-} e outras espécies que poderiam contribuir para o aumento da condutividade da solução, ainda que, íons hidrônio continuem sendo a contribuição mais relevante para condutividade observada.

Devido à produção de H_2O_2 em água pelo sistema plasma- O_2 ter sido superior ao caso do Ar e do N_2 (figura 53), este sistema foi escolhido para os experimentos com pirita, uma vez que a presença de íons Fe^{2+} na estrutura do mineral (FeS_2) supostamente levaria ao aumento da produção de radicais $\bullet\text{OH}$ a partir do peróxido produzido pelo plasma frio, devido a capacidade do mineral atuar com um catalisador do tipo Fenton.

A figura 55 mostrou que a pirita pode aumentar a degradação do AM em meio ácido e a degradação aumenta com o aumento da concentração de mineral adicionado a solução, de 130 para 1300 mg L^{-1} , em pH 3,5. A hipótese é que a pirita se dissolve em água na presença de O_2 e libera íons Fe^{2+} em solução, assim como acidez adicional, imediatamente após adição de água (LAUS et al., 2005; GEREMIAS et al., 2008).



Portanto, os íons Fe^{2+} formados a partir da pirita são capazes de reagir com as moléculas de H_2O_2 produzidas pela descarga de plasma, resultando no aumento dos radicais $\bullet\text{OH}$ e íons Fe^{3+} em solução.



Na presença de radiação UV, reações foto Fenton podem também ocorrer, regenerando parte dos íons Fe^{2+} e produzindo radicais OH adicionais (PIGNATELLO, 1992).



A reação de Fenton é evidenciada pelo rápido aumento na concentração de íons Fe^{3+} em solução (figura 57) durante o tratamento por plasma. Além disso, as análises de FT-IR do precipitado sólido (figura 56) resultante do tratamento por plasma na presença de pirita e O_2 , mostraram que reações de adsorção não precedem a degradação do AM, corroborando com a hipótese de um processo tipo Fenton. Uma vez que as partículas de pirita estão positivamente carregadas em $\text{pH} \leq 3,5$, como mostrado por análises de potencial zeta (FELIX et al., 2007), a interação entre estas partículas e espécies catiônicas, tais quais o AM, são desfavoráveis do ponto de vista eletrostático, e a adsorção do AM sobre a superfície da pirita não pôde ser observada.

A geração global de radicais $\bullet\text{OH}$ pode ser resumida como segue:



Os radicais $\bullet\text{OH}$ gerados em solução podem, então, participar nas reações de degradação do AM como será discutido a seguir.

A figura 58 mostra a diminuição do conteúdo de COT quando diferentes gases e pirita são utilizados no sistema. Em geral, o conteúdo de COT diminui com o aumento do tempo de tratamento, o que indica que o carbono orgânico degradado se converteu em CO_2 e o conteúdo restante pode ter sido convertido em compostos de carbono menos perigosos que o composto inicial. O aumento da remoção de COT na

presença de íons Fe^{2+} por plasma frio já foi observada por outros autores (FENG et al., 2008; KOPRIVANAC et al., 2005). O aumento da mineralização do alvo orgânico é atribuído ao abundante aumento da geração de radicais $\bullet\text{OH}$ pela clássica reação de Fenton, em comparação com os experimentos com plasma frio na ausência de ferro.

Os bioensaios de toxicidade aguda foram realizados com o propósito de estimar a eficiência do tratamento por plasma frio utilizando diferentes gases e a pirita. A dúvida era se o tratamento por plasma frio poderia produzir compostos mais tóxicos ao meio ambiente do que a solução não-tratada do AM, a qual não é tóxica ao organismo aquático *Artemia* sp. (tabela 15).

Foi observado que as soluções tratadas por plasma frio não foram tóxicas para o microcrustáceo *Artemia* sp., exceto no caso do tratamento usando N_2 a partir de 30 minutos de tratamento. Como discutido anteriormente, uma possível causa para o efeito tóxico observado poderia ser a presença de HNO_2 , HNO_3 e H_3O^+ produzidos pelo plasma. O efeito ácido das descargas de plasma frio é utilizado na inativação de microorganismos aquáticos apesar de que múltiplos efeitos podem contribuir para esse propósito.

A *E. coli*, por exemplo, é um organismo neutrofílico e adaptado a ambientes de pH 5 a 7, ao qual o pH mais baixo pode causar danos a membrana celular ou inibição da atividade enzimática e do transporte de proteínas (CHEN et al., 2009b). Chen et al. (2009b) reportaram que a água tratada por plasma frio tem melhor capacidade de inativação do que a água pura e solução de HNO_3 o que levou os autores concluir que efeitos residuais de espécies de longo tempo de vida geradas pelo plasma (H_2O_2 , O_3 e etc.) poderiam contribuir para a habilidade de inativação da *E. coli*. Geremias et al. (2008) também observaram uma expressiva toxicidade aguda em *Artemia* sp. ($\text{CL}_{50} = 4,97\%$) quando expostos a resíduo de drenagem de mineração de alta acidez (pH 2,6) e na presença de metais como Fe, Mn, Zn, Cu e Pb (GEREMIAS et al., 2008).

Aqui neste estudo, a presença de Fe na solução tratada contendo pirita não apresentou qualquer efeito tóxico ao organismo testado, indicando que efeitos de pH, tão bem quanto, possíveis espécies residuais geradas pela descarga de plasma (p. ex. H_2O_2), poderiam ser responsáveis pela toxicidade observada ($\text{CL}_{50} = 35,36\%$) quando N_2 foi utilizado como gás de alimentação e a partir de 30 minutos de tratamento, como indicado pelo bioensaio utilizando *Artemia* sp..

Finalmente, as análises por espectrometria de massas (ESI-MS) dos picos m/z formados e/ou destruídos durante o processo sugerem que

a degradação do corante por plasma frio ocorre por dois caminhos possíveis, dado a complexidade do sistema: (A) por impacto de elétrons de alta energia e (B) hidroxilações sucessivas ao anel do AM.

O caminho global proposto para a degradação do AM é mostrado na figura 63. O caminho A é apresentado de acordo com a diminuição da massa molecular dos compostos intermediários propostos a partir do espectro de massas. Por outro lado, o caminho B mostra as reações de hidroxilação sucessivas que resultam no aumento da massa molecular e levam, em último caso, a abertura do anel do AM e aos produtos de mineralização. A abertura do anel requer átomos de hidrogênio para formar novas ligações os quais devem proceder da dissociação da água pelo impacto de elétrons do plasma frio, como discutido anteriormente.

Deve ser notado que compostos de baixa massa molecular, tais como, ácidos carboxílicos, aminas alifáticas e amidas não foram plenamente identificadas por ESI-MS e permanecem como trabalho futuro.

De acordo com a figura 63 (caminho A), elétrons de alta energia presentes na descarga de plasma frio foram capazes de quebrar ligações químicas do AM. A energia de ligação entre H_3C-N (3,07 eV) é, de longe, o ponto mais susceptível para a dissociação por impacto de elétrons (caminho A) e que resulta no caminho de de-metilação observado em todos os casos estudados, e claramente, o principal caminho reacional envolvido na degradação do corante.

A presença de intermediários de-metilados devido a degradação do AM desloca a banda de absorção no UV-Vis (664 nm) para o azul, também observado por outros autores (YOGI et al., 2008). Huang et al. (2010), usando um reator DBD, proporam que a degradação do AM ocorre de acordo com um mecanismo baseado na teoria da energia de dissociação das ligações (EDL), na qual, quanto menor a EDL, mais ativa a ligação química é, e mais fácil a quebra de ligações da molécula para formação de novas ligações (HUANG et al., 2010). Os autores observaram que fenil tiofeno foi formado durante o processo de descarga, o qual também pode estar presente em nosso sistema como o composto de m/z 138 (fenil tiofeno protonado; figura 63, caminho A).

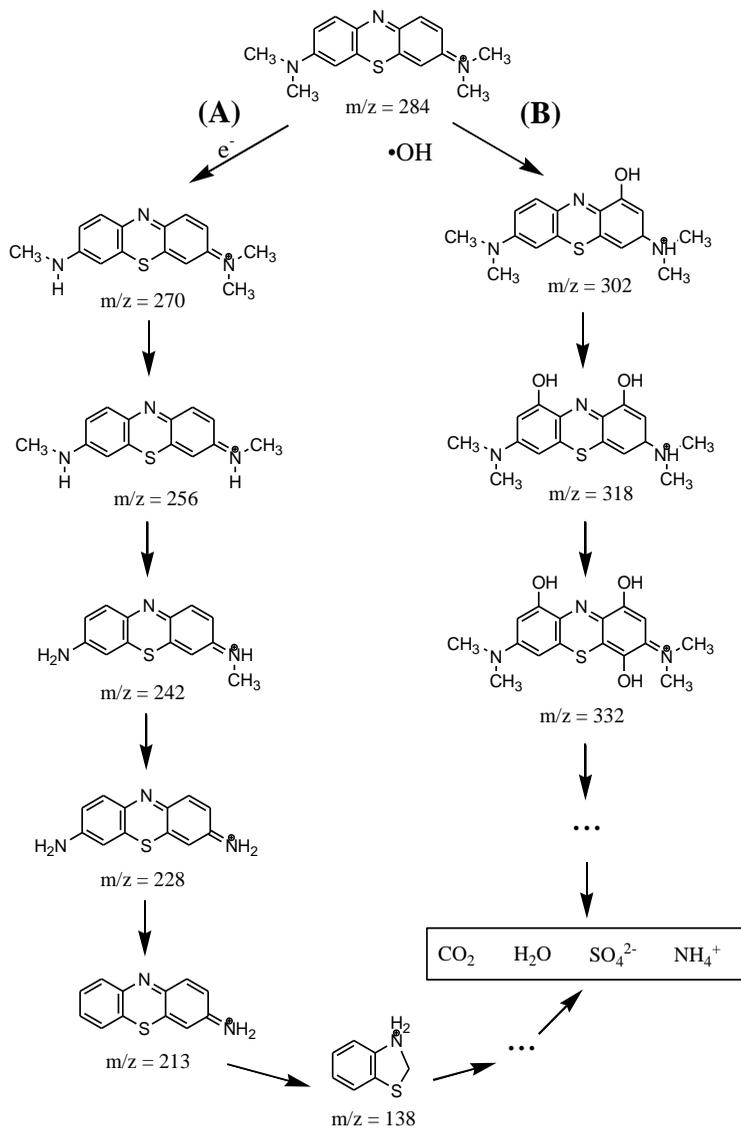


Figura 63: Possíveis caminhos de degradação do AM por plasma frio. As estruturas carregadas positivamente estão relacionadas ao modo de análise ESI-MS positivo.

A reação de hidroxilação sucessiva dos anéis do AM é mostrada na figura 63 (caminho B). A adição de grupos •OH pode causar a abertura do anel do AM e levar aos produtos de mineralização. Oliveira et al. (2007b) reportaram que a degradação do AM por adição de radicais •OH nos anéis do corante ocorreu via mecanismo Fenton heterogêneo em meio aquoso. Também utilizando ESI-MS, os autores observaram sinais m/z relacionados a presença provável de intermediário de oxidação do AM, sugerindo que os anéis da estrutura molecular foram quebrados como consequência das reações de hidroxilação sucessivas (OLIVEIRA et al., 2007b).

Também pode ser notado que os espectros temporais de UV-Vis das soluções de AM tomados durante o tratamento por plasma frio mostraram a formação/degradação de uma nova banda com máximo de absorção em 790 nm (figura 46, p. ex.). Esta banda também pode ser observada no estudo de Oliveira et al. (2007b), entretanto, nenhuma atribuição ou comentário foi realizado por estes pesquisadores (OLIVEIRA et al., 2007b).

5.6.9 Conclusões Parciais

Neste estudo, a degradação do AM foi investigada utilizando diferentes gases (Ar, N₂ e O₂) no reator de plasma frio. Com a mesma corrente elétrica aplicada ao reator e utilizando os diferentes gases, a degradação do corante foi similar.

A produção de peróxido de hidrogênio no reator foi maior quando O₂ foi empregado como gás de alimentação do plasma. Baseado nesse resultado, pirita foi adicionada ao reator e resultou num acentuado aumento da degradação do AM. Conseqüentemente, o uso potencial de minerais encontrados no solo torna-se uma alternativa atraente frente à adição de ferro solúvel ao reator de plasma.

A porcentagem de remoção de carbono orgânico total nas amostras tratadas por plasma frio aumentou na seguinte ordem após 60 minutos de tratamento: Ar ~ O₂ < N₂. Entretanto, quando pirita foi adicionada ao sistema o conteúdo de COT removido aumentou significativamente (70% em 30 minutos de tratamento). Este resultado demonstra o aumento acentuado da produção de radicais •OH na presença desse mineral.

De modo a avaliar possíveis efeitos tóxicos em organismos vivos, os micro crustáceos *Artemia* sp. foram expostos a soluções de AM tratadas por plasma e comparadas com a solução não tratada. Apenas no

caso das soluções tratadas com plasma de N_2 , a partir de 30 minutos de tratamento, foram observados efeitos tóxicos agudos ($CL_{50} = 35,36\%$) no organismo alvo, que devem estar relacionados a diminuição de pH quando N_2 é empregado na geração de plasma frio, assim como, espécies ativas residuais geradas pelo plasma. A solução tratada com O_2 -pirita não mostrou qualquer efeito tóxico agudo a *Artemia* sp. nas condições experimentais aplicadas.

O processo de degradação do AM por plasma frio pode ocorrer seguindo dois possíveis caminhos reacionais: (A) degradação por impacto de elétrons e (B) adição de radicais $\bullet OH$ aos anéis do AM. Os intermediários propostos seriam, em último caso, mineralizados o que resultou na remoção parcial de carbono orgânico observada nas análises de COT.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Um reator de plasma frio do tipo ponta plano foi construído para o estudo da degradação de poluentes orgânicos em fase aquosa (reator UFSC). O plasma é gerado entre o terminal do eletrodo superior (AT) e a superfície aquosa, que se comporta como uma pseudo barreira dielétrica.

No reator UFSC, uma diferença de potencial elétrico mínimo é necessária para que ocorra a geração de plasma ($gap = 10$ mm) e segue a ordem: Ar (1,2 kV) < ar (2,9 kV) < O₂ (3,1 kV) < N₂ (3,7 kV). A tensão de disparo do plasma aumenta com o aumento do gap de descarga. Foi possível notar que o uso do sistema UFSC-Mc-CEF torna a descarga de plasma frio excepcionalmente estável, devido ao modo de alimentação mais eficiente de gás na região de formação do plasma. Nos sistemas UFSC e UFSC-Mc-PP, a transição da descarga corona (correnteza) para faísca ocorre, preferencialmente, com o aumento da tensão aplicada.

Quando o limiar de disparo do plasma é atingido, observa-se na ponta do eletrodo a formação de plasma de descarga corona-luminosa. A região de ocorrência desse tipo de descarga é suficiente pequena e instável, de modo que, apenas alguns volts mais de aumento da tensão levam à formação de vários canais que ligam a ponta do eletrodo AT à superfície líquida, a descarga de correnteza. Esse regime sofre transição para o regime das faíscas com o aumento do campo elétrico na presença de fase aquosa.

Na comparação entre as formas de onda de tensão e corrente, nota-se que, no caso do sistema UFSC, a forma de onda de tensão obtida é do tipo quadrática, enquanto que nos sistemas UFSC-Mc a forma de tensão obtida é do tipo senoidal. Uma sucessão de pulsos em cada ciclo alternado de corrente de descarga é a característica típica dos sistemas. Picos de descarga acima de 100 mA foram observados. A corrente de deslocamento permanece quase constante durante os experimentos, mostrando que o efeito DBD toma lugar.

O uso do resistor de alta tensão leva a regimes de trabalho com menor consumo elétrico, onde a potência elétrica aplicada é significativamente menor em comparação ao sistema UFSC, em condições semelhantes. A eficiência energética relativa (EER) dos reatores utilizados nessa tese aumentou na ordem: UFSC-Mc-CEF < UFSC-Mc-PP < UFSC. Os reatores desenvolvidos apresentam valores

de EER compatíveis com os sistemas utilizados na degradação de AM reportados na literatura.

A emissão de radiação UV-A e UV-B mostrou uma forte dependência da tensão aplicada no reator e aumenta com o aumento da tensão quando Ar e ar atmosférico são utilizados como gás de alimentação. A EEO mostrou a formação de $\bullet\text{OH}$ (309 nm), $\bullet\text{H}$ (656, 486 e 433 nm), $\bullet\text{O}$ (777 e 844 nm) e também moléculas de nitrogênio, tanto N_2 excitado quanto íons moleculares N_2^+ , pelo plasma frio. O N_2 excitado e os radicais $\bullet\text{OH}$ respondem pela forte emissão de radiação UV quando ar e Ar são empregados. Quando Ar é utilizado como gás de alimentação, é possível observar a presença de espécies de argônio excitado, assim como, íons Ar^+ . Com o aumento da tensão, a intensidade das linhas de emissão para ambos os casos estudados aumentou.

Foi observado que mudanças na condutividade da água não alteraram significativamente os valores da temperatura vibracional (T_v) e rotacional (T_r) do sistema N_2 (C-B) para ambos os casos estudados (ar e Ar) e quando a tensão aplicada no reator é aumentada, T_r também aumenta. Além disso, as temperaturas observadas (T_v e T_r) quando ar foi utilizado são mais elevadas em comparação ao Ar. A densidade de elétrons na descarga (N_e) de Ar ficou na faixa de 7×10^{17} a $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e de T_e na faixa de 5,5 a 10 eV, com a tensão aplicada ao reator ajustada na faixa de 3,4 a 4,5 kV, respectivamente. No caso do ar atmosférico, N_e ficou na faixa de 1×10^{17} a $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e T_e entre 2,5 a 3,0 eV, com tensão aplicada na faixa de 2,8 a 3,8 kV

O aumento da potência aplicada ao reator resultou no aumento da taxa de degradação do AM. O *gap* de 10 mm foi o que mostrou o melhor resultado de degradação do AM. A degradação do AM no sistema aqui proposto independe do fluxo do gás de alimentação (N_2). A degradação do corante foi favorecida quando a concentração de espécies iônicas em solução foi mínima e na região de pH inicial próxima a neutralidade.

O efeito supressor do etanol sobre os radicais $\bullet\text{OH}$ produzidos pelo plasma frio foi claramente evidenciado pela diminuição acentuada da degradação do AM com o aumento da porcentagem de álcool em fase líquida, indicando mais uma vez, que o radical $\bullet\text{OH}$ (e H_2O_2 conseqüentemente) é o principal agente envolvido nas reações de degradação do AM por plasma frio.

A degradação do AM num reator de plasma frio foi investigada experimentalmente variando a temperatura da solução do corante na faixa de 4 a 47 °C. A porcentagem de degradação inicial do corante aumentou com o aumento da temperatura da solução, exceto em 47 °C, onde um decréscimo da degradação do corante foi observada. A

formação de H_2O_2 no reator aumentou com a diminuição da temperatura da solução e atingiu a maior concentração em 4°C . Os resultados mostraram que a temperatura de 37°C apresentou os parâmetros ótimos relacionados a degradação do corante neste estudo. A energia de ativação envolvida na degradação do AM por plasma frio na faixa de temperatura de 4 a 37°C , determinada pela equação de Arrhenius, foi de $13,09\text{ kJ mol}^{-1}$. Já a energia de ativação para a degradação do peróxido foi de $9,30\text{ kJ mol}^{-1}$, na faixa de temperatura de 4 a 47°C .

Finalmente, a degradação do AM foi investigada utilizando diferentes gases (Ar , N_2 e O_2) no reator de plasma frio. Com a mesma corrente elétrica aplicada ao reator e utilizando os diferentes gases, a degradação do corante foi similar. A produção de peróxido de hidrogênio no reator foi maior quando O_2 foi empregado como gás de alimentação do plasma. Pirita foi adicionada ao reator e resultou num acentuado aumento da degradação do AM. A porcentagem de remoção de carbono orgânico total nas amostras tratadas por plasma frio aumentou na seguinte ordem após 60 minutos de tratamento: $\text{Ar} \sim \text{O}_2 < \text{N}_2$. Entretanto, quando pirita foi adicionada ao sistema o conteúdo de COT removido aumentou significativamente (70% em 30 minutos de tratamento). Esse resultado demonstra o aumento acentuado da produção de radicais $\bullet\text{OH}$ na presença desse mineral.

Apenas no caso das soluções tratadas com plasma de N_2 , a partir de 30 minutos de tratamento, foram observados efeitos tóxicos agudos ($\text{CL}_{50} = 35,36\%$) em *Artemia* sp., relacionados a diminuição de pH quando N_2 é empregado na geração de plasma frio, assim como, espécies ativas residuais geradas pelo plasma. A solução tratada com O_2 -pirita não mostrou qualquer efeito tóxico agudo a *Artemia* sp. nas condições experimentais aplicadas.

O processo de degradação do AM por plasma frio ocorre seguindo dois possíveis caminhos reacionais: (A) degradação por impacto de elétrons e (B) adição de radicais $\bullet\text{OH}$ aos anéis do AM. Os intermediários propostos seriam ultimamente mineralizados, resultando na remoção parcial de carbono orgânico observada nas análises de COT.

Finalmente, a degradação do corante AM por plasma frio utilizando o reator UFSC foi favorecida nos seguintes ajustes: $P = 71,2\text{ W}$; gap de descarga = 10 mm ; $K_{\text{solução}} = 24\ \mu\text{S cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{solução}} = 4,9$; $T_{\text{solução}} = 37^\circ\text{C}$; e utilizando O_2 como gás de alimentação na presença de pirita.

PERSPECTIVAS FUTURAS

O desenvolvimento da presente tese levou ao entendimento de alguns processos fundamentais ocorrendo em descargas elétricas, assim como estratégias para aplicação dessa tecnologia na remoção de poluentes aquosos. Entretanto, alguns pontos ainda não completamente esclarecidos podem orientar trabalhos futuros utilizando essa tecnologia:

- O reator UFSC-Mc-CEF mostrou uma excepcional estabilidade de descarga e pode ser utilizado para injetar as espécies químicas produzidas pelo plasma diretamente contra a superfície líquida. Assim, a otimização do reator UFSC-Mc-CEF deve ser realizada com vistas em aplicações futuras.

- O uso de um transformador CA de alimentação do reator conduziu a regimes de descarga estáveis no modo faísca sobre a superfície da água. A utilização de fontes pulsadas poderá levar a estabilização de outros modos de descarga nesse mesmo arranjo.

- Além das fontes pulsadas, o uso futuro de fontes polarizadas (CC) poderá contribuir para a análise do papel dos eletrodos na formação de espécies primárias e secundárias no reator construído e assim levar a uma maior compreensão do papel da interface gás-líquido.

- Foi mostrado que a produção de peróxido de hidrogênio no reator UFSC depende da temperatura da solução. A reação entre o H_2O_2 e íons NO_2^- leva a produção de ácido peroxinitroso em fase líquida. Entretanto, a produção de nitrito e nitrato em função da temperatura da solução não foi estudada e deverá elucidar a atuação do ácido peróxinitroso durante o processo.

- Nesta tese, os resultados foram interpretados como reações ocorrendo em fase líquida motivadas por espécies produzidas pelo plasma. Apesar disso, o entendimento do papel da

interface líquido-gás durante o processo de degradação de compostos orgânicos não é claro, e poderá elucidar onde as reações realmente tomam lugar no reator e assim orientar na construção de novos reatores com geometrias mais apropriadas.

- A adição de pirita ao reator de plasma frio mostrou um excepcional desempenho durante a degradação do corante AM. O potencial desse mineral poderá ser melhor avaliado utilizando poluentes diversos, com estruturas químicas diversas.

- Devido a emissão de radiação UV no reator, a utilização de fotocatalisadores poderá levar a uma melhora na degradação das moléculas alvo.

- Os reatores estudados não são bem adaptados ao uso de catalisadores no sistema. Assim, a mudança da distribuição dos catalisadores no reator poderia levar a uma melhora significativa dos resultados. Um exemplo seria a utilização de eletrodos com material catalítico depositado.

- Após as análises, ficou evidenciado que se as amostras tratadas eram deixadas durante algum tempo em descanso, era possível notar que a degradação do corante continuava durante longos intervalos após o reator ser desligado. Assim, esse efeito de pós descarga que ocorre nas soluções tratadas por plasma frio pode ser usado como potencial redutor do consumo de energia.

- Apesar da proposição de possíveis caminhos reacionais ocorrendo durante o processo de degradação por plasma frio, muitas reações ainda parecem incertas. A modelagem experimental do reator de plasma frio utilizando ferramentas computacionais poderá servir como guia na elucidação dos caminhos reacionais mais prováveis nesse sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do Lutito Barro Branco e Avaliação de sua Capacidade como Adsorvente de Corantes Usando o Azul de Metileno como Modelo.** 2005. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

AVERY, H. E. **Basic Reaction Kinetics and Mechanisms.** Macmillan Education Ltd: London, 1974.

BAI, T.; CHEN, J.; LI, X.; ZHANG, C. **Non-thermal Plasmas Chemistry as a Tool for Environmental Pollutants Abatement.** In: D. M. Whitacre (ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 201, 117-130, 2009.

BAROCH, P.; ANITA, V.; SAITO, N.; TAKAI, O. Bipolar Pulsed Electrical Discharge for Decomposition of Organic Compounds in Water. **Journal of Electrostatics**, 66:294–299, 2008.

BELOSHEEV, V. P. Features of the Formation of a Spark Discharge on the Surface of Water. **Technical Physics**, 41:773, 1996.

BELOSHEEV, V. P. Study of the Leader of a Spark Discharge over a Water Surface. **Technical Physics**, 43:783, 1998a.

BELOSHEEV, V. P. Leader Discharge over a Water Surface in a Lichtenberg Figure Geometry. **Technical Physics**, 43:1329, 1998b.

BELOSHEEV, V. P. Discharge Leader Self-Organization on the Water Surface. **Technical Physics**, 45:922, 2000.

BENETOLI, L. O. B. B.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Aplicação de Reator de Plasma Frio na Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis. **Anais da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, SP, Brasil, FQ-059, 2008a.

BENETOLI, L. O. B. B.; SILVA, C. A.; CADORIN, B. M.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Aplicação de Descarga Corona na Degradação

de Azul de Metileno em Meio Aquoso. **Anais do XVI Encontro de Química da Região Sul**, Blumenau, SC, FQ-019, 2008b.

BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; DEBACHER, N. A. Cinética da degradação do corante alaranjado de metila em reator de plasma frio. **Anais XVII Encontro de Química da Região Sul, Rio Grande**, FQ686, 2009.

BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; DEBACHER, N. A. Efeito do Gap de Descarga na Velocidade de Degradação do Azul de Metileno por Plasma Frio. **Anais XVII Encontro de Química da Região Sul, Rio Grande**, FQ689, 2009a.

BENETOLI, L. O. B.; BORGES, A. M. G.; SOLDI, V. DEBACHER, N. A.; Caracterização Elétrica de Reator de Plasma Frio de Barreira Dielétrica Aplicado na Modificação de Superfícies Poliméricas. **Anais do XVIII Encontro de Química da Região Sul**, Curitiba-PR, FQ061, 2010a.

BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; DEBACHER, N. A. Efeito do Tipo de Gás sobre os Parâmetros Cinéticos e Energéticos da Degradação do Corante Azul de Metileno em Reator de Plasma Frio. **Anais da 33 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, 2010b.

BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; DREYER, J. P.; DEBACHER, N. A. Produção de Nitrato e Nitrito por Plasma Frio em Diferentes Temperaturas da Fase Aquosa. **Anais do XVIII Encontro de Química da Região Sul**, Curitiba-PR, FQ032, 2010c.

BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Effect of Solution Temperature on Methylene Blue Degradation in Glow Corona Discharge Reactor. **Anais do 7th International Symposium on Non Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy (ISNTP-7)**, St. John's, Newfoundland, Canadá, 2010d.

BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; POSTIGLIONE, C. S.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Effect of Temperature on Methylene Blue Decolorization in Aqueous Medium in Electrical Discharge Plasma

Reactor. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 22(9):1669-1678, 2011a.

BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; DEBACHER, N. A. Efeito do Gás Plasmogênico na Geração de H₂O₂ por Plasma Frio. **Anais 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Florianópolis, SC, FIS116, 2011b.

BORGES, A. M. G.; BENETOLI, L. O. B.; WOLF, F. G.; DEBACHER, N. A.; SOLDI, V. Estudo das propriedades de superfície de filmes de poli(estireno)/poli(metacrilato de metila) após modificação por plasma. **Anais XVIII Encontro de Química da Região Sul**, Curitiba-PR, FQ075, 2010a.

BORGES, A. M. G.; BENETOLI, L. O. B.; WOLF, F. G.; DEBACHER, N. A.; SOLDI, V. Modification on surface of ps and pmma films by oxygen cold plasma process; **Anais do 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites**, 2010b.

BORGES, A. M. G.; BENETOLI, L. O. B.; LICÍNIO, M. A.; SILVA, M. C. S.; ASSREUY, J.; DEBACHER, N. A.; SOLDI, V. Efeito da modificação da superfície de polímeros por plasma frio na adesão de fibroblastos L929; **Anais do 11º Congresso de Polímeros**, Campos do Jordão, 2011a.

BORGES, A. M. G.; BENETOLI, L. O. B.; WOLF, F. G.; ASSREUY, J.; DEBACHER, N. A.; SOLDI, V. Uso de plasma frio para modificar a superfície de filmes de poli(estireno)/poli(metacrilato de metila) utilizados para adesão celular. **Anais 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Florianópolis, MAT279, 2011b.

BORGES A. M. G.; BENETOLI L. O. B.; LICÍNIO M. A.; ZOLDAN V. C.; SANTOS-SILVA M. C.; ASSREUY J.; PASA A. A.; DEBACHER N. A.; SOLDI V. Poly(styrene)/poly(methyl methacrylate) films unmodified and modified by non thermal plasma as a new substrate for cell adhesion. **Biomaterials**, Artigo submetido, 2011c.

BORDA M. J.; ELSETINOW, A. R.; STRONGIN, D. R.; SCHOONEN, M. A. A Mechanism for the Production of Hydroxyl Radical at Surface

Defect Sites on Pyrite. **Geochim Cosmochim Acta**, 67(5):935-9939, 2003.

BOZIC, A. L.; KOPRIVANAC, N.; SUNKA, P.; CLUPEK, M.; BABICKY, V. Organic Synthetic Dye Degradation by Modified Pinhole Discharge. **Czechoslovak Journal of Physics**, 54:958, 2004.

BRITUN, N.; GAILLARD, M.; RICARD, A.; KIM, Y. M.; KIM, K. S.; HAN, J. G. Determination of the vibrational, rotational and electron temperatures in N₂ and Ar-N₂ rf discharge. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 40:1022–1029, 2007.

BRISSET, J. L.; Removal of Pentachlorophenol from Water by CA Corona Discharge Treatment in Air. **Journal of Trace Microprobe Technology**, 16:363. 1998.

BRISSET, J. L.; MOUSSA, D.; DOUBLA, A.; HNATIUC, E.; HNATIUC, B.; YOUBI, G. K.; HERRY, J. M.; NA¹TALI, M.; BELLON-FONTAINE, M. N. **Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions**; Industrial & Engineering Chemistry Research, 47 (16), 5761-5781, 2008.

BRUGGEMAN, P.; LEYS, C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids; **Journal of Physics D: Applied Physics**, 42, 053001, 2009.

BRUGGEMAN, P.; VERREYCKEN, T.; GONZALEZ, M. A.; WALSH, J. L.; KONG, M. G.; LEYS, C.; SCHRAM, D. C. Optical emission spectroscopy as a diagnostic for plasmas in liquids: opportunities and pitfalls. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 43:124005, 2010.

BURLICA, R.; KIRKPATRICK, M. J.; LOCKE, B. R. Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water. **Journal of Electrostatics**, 64(1):35-43, 2006.

BURLICA, R.; LOCKE, B. R. Pulsed plasma gliding-arc discharges with water spray, **IEEE Transactions on Plasma Science**, 44, 482, 2008.

BURLICA, R.; SHIH, K. Y.; LOCKE, B. R. Formation of H₂ and H₂O₂ in a Water-Spray Gliding Arc Nonthermal Plasma Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 49:6342–6349, 2010.

CADORIN, B. M.; BENETOLI, L. O. B.; DEBACHER, N. A. Efeito da Condutividade nas Constantes Cinéticas da Reação de Degradação do Corante Alaranjado de Metila em Meio Aquoso. **Anais do XVIII Encontro de Química da Região Sul**, Curitiba-PR, FQ065, 2010.

CADORIN, B. M.; BENETOLI, L. O. B.; DEBACHER, N. A. Efeito do pH Inicial na Cinética da Reação de Degradação do Corante Alaranjado de Metila por Plasma Frio. **Anais do 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Florianópolis, SC, FIS115, 2011.

CALDWELL, T. A.; LE, H.; LOBBAN, L. L.; MALLINSON, R. G. Partial Oxidation of Methane to Form Synthesis Gas in a Tubular AC Plasma Reactor. Em: Spivey, J. J.; Iglesia, E.; Fleisch, T. H.; Editores. **Studies in Surface Science and Catalysis**. Amsterdam: Elsevier; 136: 265–70, 2001.

CARLO ERBA REAGENTES. **Ficha de dados de segurança**.

Disponível em:

www.carloerbareagenti.com/OpenMsdsFile.aspx?file=CH0948_P.pdf.

Acesso em: 08/02/2011.

CHANG, J. S.; ICHIKAWA, Y.; HOBSON, R. M.; KANEDA, T. **Atomic and molecular processes in ionized gases**. Editora: Tokyo Denki Daigaku University Press, Tóquio, Japão, 1983.

CHANG, J.-S. Corona Discharge Processes. **IEEE Transactions on Plasma Science**, 19, 6, 1991.

CHANG, J. S. Recent Development of Plasma Pollution Control Technology: a Critical Review. **Science and Technology of Advanced Materials**, 2:571-576, 2001.

CHANG, J. -S.; ONO, S.; UKAI, H.; HUANG, Y. -C.; CHANG, W. – Y.; SHOU, P.; SATO, M.; TEII, S.; LIU, C.; TING, K. UV and Optical Emission Generated by Pulsed Arc Electrohydraulic Discharge.

International Journal of Plasma Environmental Science & Technology, 1(2):130 – 134, 2007.

CHEN, Y. C.; LEE, H. M.; HUANG, M. H.; CHEN S. H. A New Discharge Reactor with Water-Gas Mixing for Methyl Orange Removal; **Livro de Resumos do 6th ISNTPT**, 2008.

CHEN, G.; ZHOUB, M.; CHENC, S.; CHEN, W. The different effects of oxygen and air DBD plasma byproducts on the degradation of methyl violet 5BN. **Journal of Hazardous Materials**, 172, 786–791, 2009a.

CHEN, C-. W.; LEE, H-. M.; CHANG, M-.B. Influence of pH on inactivation of aquatic microorganism with a gas–liquid pulsed electrical discharge. **Journal of Electrostatics**, 67:703–708, 2009b.

COHN, C. A.; BORDA, M. J.; CHOONEN, M. A. RNA decomposition by pyrite-induced radicals and possible role of lipids during the emergence of life. **Earth and Planetary Science Letters**, 225:271–278, 2004.

COHN, C.; MUELLER, S.; WIMMER, E.; LEIFER, N.; GREENBAUM, S.; STRONGIN, D. R.; SCHOONEN, M. Pyrite-induced hydroxyl radical formation and its effect on nucleic acids. **Geochemical Transactions**, 2006a.

COHN, C. A.; LAFFERS, R.; SIMON, S. R.; ORIORDAN, T.; SCHOONEN, M. A. A. Role of pyrite in formation of hydroxyl radicals in coal: possible implications for human health. **Particle and Fibre Toxicology**, 3:16, 2006b.

COHN, C. A.; SIMON, S. R.; SCHOONEN, M. A. A. Comparison of fluorescence-based techniques for the quantification of particle-induced hydroxyl radicals. **Particle and Fibre Toxicology**, 5:2, 2008.

CLEMENTS, J. S.; SATO, M.; DAVIS, R. H. Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high-voltage discharge in water. **IEEE Transactions on Plasma Science**, IA-23, 224-235, 1987.

DU, C. M.; SHI, T. H.; SUN, Y. W.; ZHUANG, X. F. Decolorization of Acid Orange 7 solution by gas-liquid gliding arc discharge plasma. **Journal of Hazardous Materials**, 154:1192-1197, 2008.

EL-MISSIRY; ISMAIL, M. A. Comparative action of hydroxyl radical scavengers on mercury chloride-induced haemolysis in human and sheep erythrocytes. **Journal of Saud University**, 9:43-44, 1997.

FELIX, T.; ZAIA, D. A. M.; DEBACHER, N. A.; BENETOLI, L. O. B. Influência da Adsorção da Cisteína nas Propriedades Elétricas Superficiais da Pirita: Implicações para a Origem da Vida. **Anais do XV Encontro de Química da Região Sul**, Ponta Grossa, PR, FQ-041, 2007.

FENG, J.; ZHENG, Z.; SUN, Y.; LUAN, J.; WANG, Z.; WANG, L.; FENG, J. Degradation of diuron in aqueous solution by dielectric barrier discharge. **Journal of Hazardous Materials**, 154:1081-1089, 2008.

FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. Non-Thermal Atmospheric Pressure Discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 38:R1-R24, 2005.

FRIDMAN, A.; **Plasma Chemistry**. Cambridge University Press: New York., 2008.

GEREMIAS, R.; LAUS, R.; MACAN, J. M.; PEDROSA, R. C.; LARANEIRA, M. C. M.; SILVANO, J.; FÁVERE, F. V. Use of coal mining waste for the removal of acidity and metal ions al (iii), fe (iii) and mn (ii) in acid mine drainage. **Environmental Technology**, 29:863-869, 2008.

GOHEEN, S. C.; DURHAM, D. E.; MCCULLOCH, M.; HEATH, W. O. The Degradation of Organic Dyes by Corona Discharge. In: **Chemical Oxidation Technologies for the Nineties**. Eckenfelder, W. W., Bowers, A. R., Roth, J. A., Eds.; Techomoic AG: Basel, Switzerland, 1994.

GRABOWSKI, L. R.; VAN VELDHUIZEN, E. M.; PEMEN, A. J. M.; RUTGERS, W. R. Corona Above Water Reactor for Systematic Study

of Aqueous Phenol Degradation. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 26(1), 2006.

GRINEVICIUS, V. M. A. S. **Avaliação da remediação de efluentes de uma indústria têxtil utilizando bioindicadores e biomarcadores**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

GRYMONPRÉ, D. R.; FINNEY, W. C.; LOCKE, B. R. Aqueous-Phase Pulsed Streamer Corona Reactor Using Suspended Activated Carbon Particles for Phenol Oxidation: Model-Data Comparison. **Chemical Engineering Science**, 54: 3095-3105, 1999.

HAO, X. L.; ZHOU, M. H.; ZHANG, Y.; LEI, L. C. Enhanced degradation of organic pollutant 4-chlorophenol in water by non-thermal plasma process with TiO₂. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 26:455-468, 2006.

HAO, X. L.; ZHOU, M. H.; LEI, L. C. Non-thermal plasma-induced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water. **Journal of Hazardous Materials**, 141:475-482, 2007.

HARADA, K.; SUZUKI, S. Formation of Amino Acids from Elemental Carbon by Contract Glow Discharge Electrolysis. **Nature**, 266:275, 1977.

HAYASHI, D.; HOEBEN, W.F.L.M.; DOOMS, G.; VAN VELDHUIZEN, E.M.; RUTGERS, W.R.; KROESEN, G.M.W. Influence of gaseous atmosphere on corona-induced degradation of aqueous phenol. **Journal of Physics D-Applied Physics**, 33(21):2769-2774, 2000.

HIBERT, C.; GAURAND, I.; MOTRET, O.; POUVESLE, J. M. [OH(X)] Measurements by Resonant Absorption Spectroscopy in a Pulsed Dielectric Barrier Discharge. **Journal of Applied Physics**, 85(10):7070-7075, 1999.

HICKLING, A. Electrochemical Processes in Glow Discharge at the Gas-Solution Interface. In: **Modern Aspects of Electrochemistry**.

Bockris, J. O. M., Conway, B. E., Eds.; Plenum Press: Nova Iorque, 6:329, 1971.

HOCHMER, R. **Degradation of Organic Compounds by Acoustic Cavitation and Pulsed-Power Discharges**. Tese (Ph.D.) - California Institute of Technology, Pasadena, CA, 1996.

HOEBEN, W. F. L. M.; VAN VELDHUIZEN, E. M.; RUTGERS, W. R.; KROESEN, G. M. W. Gas-Phase Corona Discharges for Oxidation of Phenol in an Aqueous Solution. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 32:133, 1999.

HOEBEN, W.F.L.M.; VAN VELDHUIZEN, E.M. ; RUTGERS, W.R.; CRAMERS, C.A.M.G.; KROESEN, G.M.W. The degradation of aqueous phenol solutions by pulsed positive corona discharges. **Plasma Sources Science & Technology**, 9(3):361-369, 2000.

HOFFMANN, M. R.; HUA, I.; HOCHMER, R.; WILLBERG, D.; LANG, P.; KRATEL, A. Chemistry Under Extreme Conditions in Water Induced Electrohydraulic Cavitation and Pulsed-Plasma Discharges. In: **Chemistry Under Extreme or Non-Classical Conditions**; van Eldik, R.; Hubbard, C. D.; Eds.; Wiley: Nova Iorque, 429, 1997.

HOLZER, F.; LOCKE, B. R. Influence of High Voltage Needle Electrode Material on Hydrogen Peroxide Formation and Electrode Erosion in a Hybrid Gas–Liquid Series Electrical Discharge Reactor. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 28:1–13, 2008.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, 31:145–157, 2001.

HUANG, F.; CHEN, L.; WANG, H.; YAN, Z. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. **Chemical Engineering Journal**, 162: 250–256, 2010.

HUMERES, E.; CASTRO, K. M.; SMANIOTTO, A.; BENETOLI, L. O. B.; SOUZA, E. P.; DEBACHER, N. A.; LOPES, C. N.; MOREIRA,

R. F. P. M.; SCHREINER, W. H.; CANLE, M.; SANTABALLA, J. A.; FERNÁNDEZ, I. Functionalization of Graphite and Graphite Oxide.

11th Latin american conference on physical organic chemistry (CLAFQO), Riviera Maya, QR, Mexico, 2011.

IKOMA, S.; SATOH, K.; ITOH, H. Apud: Malik, 2010. **IEEJ Transaction on Fundamentals and Materials**, 129(4):237, 2009.

ISHIJIMA, T.; HOTTA, H.; SUGAI, H.; SATO, M. Multibubble plasma production and solvent decomposition in water by slot-excited microwave discharge. **Applied Physics Letters**; 91:121501, 2007.

ISTADI, N. A. S. A.; Co-generation of synthesis gas and C₂C hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review. *Fuel*, 85:577–592, **2006**.

JANDA, M.; MORVOVA, M.; MACHALA, Z.; MORVA, I. Study of Plasma Induced Chemistry by DC Discharges in CO₂/N₂/H₂O Mixtures Above a Water Surface; **Origin of Life and Evolution of Biospheres**, 38:23–35, 2008.

JOHNSON, D. C.; SHAMAMIAN, V. A.; CALLAHAN, J. H.; DENES, F. S.; MANOLACHE, S. O.; DANDY, D. S. Treatment of Methyl tert-Butyl Ether Contaminated Water using a Dense Medium Plasma Reactor: A Mechanistic and Kinetic Investigation. **Environmental Science & Technology**, 37:4804, 2003.

JOSEPHSON, G.; SHARMA, A. Glow Discharge Plasma for Destruction of Organic Contaminants: Laboratory and Scale-up Studies. **Apresentado no the Fourth International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation**, Orlando, FL, EUA, 1997.

KIM, S. S.; LEE, H.; NA, B. K.; SONG, H. K. Plasma-Assisted Reduction of Supported Metal Catalyst Using Atmospheric Dielectric-Barrier Discharge. **Catalysis Today**, 89:193–200, 2004.

KIRKPATRICK, M.; LOCKE, B. R. Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation in Electrohydraulic Discharge. **Industrial & Engineering Chemical Research**, 44:4243, 2005.

KLIMA, M.; SLAVICEK, P.; SIRA M.; CIZMAR, T.; VANEK, P. HF plasma pencil and DC diaphragm discharge in liquids: diagnostics and applications. **Czechoslovak Journal of Physics**, 56:1051-1056, 2006.

KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; EGLI, W. From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. **Pure and Applied Chemistry**, 71(10):1819-1828, 1999.

KOGELSCHATZ, U. Dielectric-Barrier Discharges: their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 23:1-46, 2003.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 49(1):1-14, 2004.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H.; VUJEVIC, D.; PETERNEL, I.; LOCKE, B. R. Influence of Iron on Degradation of Organic Dyes in Corona. **Journal of Hazardous Materials**, 117:113-119, 2005.

KOSTYUK, P. V.; PARK, J. Y.; HAN, S. B.; PARK, H. S.; Effect of Ni and TiO₂ on hydrogen generation from aqueous solution with non-thermal plasma; **Journal of Physics D: Applied Physics**, 41, 095202, 2008.

KOZLOVA, E. I.; KOLESNIKOV, Y. A.; KOTOV, A. A.; NOVIKOV, V. P. Ionization of molecular nitrogen by radiation from a channel surface discharge. **Plasma Physics Reports**, 32(5):440-442, 2006.

LANG, P. S.; CHING, W. K.; WILLBERG, D. M.; HOFFMANN, M. Oxidative Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene by Ozone in an Electrohydraulic Discharge Reactor. **Environmental Science & Technology**, 32:1342, 1998.

LARKIN, D. W.; ZHOU, L.; LOBBAN, L. L.; MALLINSON, R. G. Product Selectivity Control and Organic Oxygenate Pathways from Partial Oxidation of Methane in a Silent Electric Discharge Reactor. **Industrial & Engineering Chemical Research**, 40:5496-5506, 2001.

LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; BENASSI, J. C.; GEREMIAS, R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(III) e manganês(II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Química Nova**, 29(1):34-39, 2006.

LEE, B. -N.; LIAW, W. -D.; LOU, J. -C. Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue in Aqueous TiO₂ Suspension. **Environmental Engineering Science**, 16(3), 165, 1999.

LIANZHU, Z.; SHUXIA, Z.; XIULAN, M. Characterization of Nitrogen Glow Discharge Plasma via Optical Emission Spectrum Simulation; **Plasma Science and Technology**, 10(4), 2008.

LIDE, D. R. (ed); **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 87^a Edição, 2007.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J.; **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**, Nova Iorque: Wiley, 1994.

LING, C. M.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream, **Chemosphere**, 57, 547, 2004.

LIU, C. J.; XU, G. H.; WANG, T. Non-thermal Plasma Approaches in CO₂ Utilization. **Fuel Processing Technology**, 58:119-34, 1999.

LOCKE, B. R.; SATO, M.; SUNKA, P. Hoffmann, M. R.; Chang, J. S.; Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. **Industrial & Engineering Chemical Research**, 45: 882-905, 2006.

LUKES, P. **Water Treatment by Pulsed Streamer Corona Discharge**. Tese (Ph.D) - Institute of Chemical Technology, Praga, República Tcheca, 2001.

LUKES, P.; CLUPEK, M.; BABICKY, V.; SUNKA, P.; WINTEROVA, G.; JANDA, V. Nonthermal Plasma Induced Decomposition of 2-Chlorophenol in Water. **Acta Physica Slovaca**. 53:423, 2003.

LUKES, P.; CLUPEK, M.; BABICKY, V.; JANDA, V.; SUNKA, P. Generation of Ozone by Pulsed Corona Discharge Over Water Surface in Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactor. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 38(3):409-416, 2005a.

LUKES, P.; CLUPEK, M.; SUNKA, P.; PETERKA, F.; SANO, T.; NEGISHI, N.; MATSUZAWA, S.; TAKEUCHI, K. Degradation of Phenol by Underwater Pulsed Corona Discharge in Combination with TiO₂ Photocatalysis. **Research on Chemical Intermediates**, 31:285-294, 2005b.

LUKES, P.; LOCKE, B. R. Degradation of Phenol in a Hybrid Series Gas-Liquid Electrical Discharge Reactor. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 38(22):4074-4081, 2005a.

LUKES, P.; LOCKE, B. R. Plasmachemical Oxidation Processes in a Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactor. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 38: 4074-4081, 2005b.

LUO, Y.R. **Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds**. Science Press, Beijing, 2005.

MAEHARA, T.; MIYAMOTO, I.; KUROKAWA, K.; HASHIMOTO, Y.; IWAMAE, A.; KURAMOTO, M.; YAMSHITA, H.; MUKASA, S.; TOYOTA, H.; NOMURA, S.; KAWASHIMA, A. **Plasma Chemistry Plasma Processing**, 28:467, 2008.

MAGUREANU, M.; PIROI, D.; GHERENDI, F.; MANDACHE, N. B.; PARVULESCU, V. Decomposition of Methylene Blue in Water by Corona Discharges. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 28:677-688, 2008.

MALIK, M. A.; MALIK, S. A. Catalyst Enhanced oxidation of VOCs and Methane in Cold-Plasma Reactors. **Platinum Metals Reviews**, 43(3):109-113, 1999.

MALIK, M. A.; GHAFFAR, A.; MALIK, S. A. Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 10:82-91, **2001**.

- MALIK, M. A.; REHMAN, U.; GHAFAR, A.; AHMED, K.; Synergistic Effect of Pulsed Corona Discharges and Ozonation on Decolourization of Methylene Blue in Water. **Plasma Sources Science and Technology**, 11: 236–240, 2002.
- MALIK, M. A. Synergistic effect of plasmacatalyst and ozone in a pulsed corona discharge reactor on the decomposition of organic pollutants in water. **Plasma Sources Science and Technology**, 12:S26–S32, 2003.
- MALIK, M. A. Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient? **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 30:21–31, 2010.
- MANOLACHE, S.; SHAMAMIAN, V.; DENES, F. Dense Medium Plasma-Enhanced Decontamination of Water of Aromatic Compounds. **Journal of Environmental Engineering**, 130:17, 2004.
- MILLER, S. L. Production of amino acids under possible primitive earth conditions, **Science**, 117:528, 1953.
- MILLER, S.L. Production of Some Organic Compounds under Possible Primitive Earth Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, 77:2351, 1955.
- MOK, Y. S.; JO, J.; WHITEHEAD, J. C. Degradation of an Azo Dye Orange II Using a Gas Phase Dielectric Barrier Discharge Reactor Submerged in Water. **Chemical Engineering Journal**, 142:56-64, 2008.
- MOORE, J. W.; PEARSON, R. G. **Kinetics and Mechanism**, 3rd ed., John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1981.
- MORVOVÁ, M.; HANIC, F.; MORVA, I. Plasma technologies for reducing CO₂ emissions from combustion exhaust with toxic admixtures to utilizable products. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 61:273–287, 2000.
- MOUSSA, D.; DOUBLA, A.; KAMGANG-YOUBI, G.; BRISSET, J. L. Postdischarge Long Life Reactive Intermediates Involved in the

Plasma Chemical Degradation of an Azoic Dye. **IEEE Transactions on Plasma Science**, 35(2):444-452, 2007.

NAIDIS, G. V. Modeling of plasma chemical processes in pulsed corona discharges; **Journal of Physics D: Applied Physics**, 30: 1214–1218, 1997.

NAMIHIRA, T.; WANG, D.; TAKASHIMA, T.; KATSUKI, S.; AKIYAMA, H. Water Purification Using Streamer Discharges in Micro-Bubbled Water. **Livro de resumos do 14th IEEE International**, 1266-1269, 2003.

NASKAR, S., PILLAY, S. A., CHANDA, M. Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO₂ nanoparticles immobilized on foamed polyethylene sheet. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 113, 257-264, 1998.

NIST ATOMIC SPECTRA DATABASE. Disponível em: <http://physics.nist.gov>. Acesso em: julho de 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, 66, 86, 2005.

NOMURA, S.; TOYOTA, H.; MUKASA, S.; TAKAHASHI, Y.; MAEHARA, T.; KAWASHIMA, A.; YAMASHITA, H. Discharge characteristics of microwave and high-frequency in-liquid plasma in water. **Applied Physics Express**, 1, 046003, 2008.

OGNIER, S.; IYA-SOU, D.; FOURMOND, C.; CAVADIAS, S.; Analysis of Mechanisms at the Plasma–Liquid Interface in a Gas–Liquid Discharge Reactor Used for Treatment of Polluted Water. **Plasma Chemistry Plasma Processing**, 29:261–273, 2009.

OHYAMA, R.; INOUE, K.; CHANG, J. S. Schlieren optical visualization for transient EHD induced flow in a stratified dielectric liquid under gas-phase ac corona discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 40:573–578, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D. Q. L.; GUARIEIRO, A. L. N. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**, 30(4):925-929, 2007a.

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; RAMALHO, T. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; SAPAG, K. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A: General**, 316:117-124, 2007b.

ONO, R.; ODA, T. Dynamics of Ozone and OH Radicals Generated by Pulsed Corona Discharge in Humid-Air Flow Reactor Measured by Laser Spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, 93(10):5876-5882, 2003.

PARK, J. Y.; KOSTYUK, P. V.; HAN, S. B.; KIM, J. S.; VU, C. N.; LEE, H. W. Study on optical emission analysis of ac air-water discharges under He, Ar and N₂ environments. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 39:3805-3813, 2006.

PAWLAT, J.; HENSEL, K.; IHARA, S. Decomposition of Humic Acid and Methylene Blue by Electric Discharge in Foam. **Acta Physica Slovaca**, 55(5):479-485, 2005.

PENHA, F. G.; SPIER, V. C.; DEBACHER, N. A.; Adsorção de xantatos sobre pirita. **Química Nova**, 24(5):612-615, 2001.

PEREIRA, M. C.; CAVALCANTE, L. C. D.; MAGALHÃES, F.; FABRIS, J. D.; STUCKI, J. W.; OLIVEIRA, L. C. A; MURAD, E. Composites prepared from natural iron oxides and sucrose: A highly reactive system for the oxidation of organic contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, 166:962-969, 2011.

PEYROUS, R. The Effect of Relative Humidity on Ozone Production by Corona Discharge in Oxygen or Air - A Numerical Simulation - Part 1: Oxygen. **Ozone: Science and Engineering**, 12:19-40, 1990.

PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. **Environmental Science and Technology**, 26, 944-951, 1992.

PISKAREV, I. M.; RYLOVA, A. E.; SEVAST'YANOV, A. I. Formation of Ozone and Hydrogen Peroxide during an Electrical Discharge in the Solution-Gas System. **Russian Journal of Electrochemistry**, 32, 827, 1996.

PISKAREV, I. M. Choice of Conditions of an Electrical Discharge for Generating Chemically Active Particles for the Decomposition of Impurities in Water. **Technol Physics**, 44, 53, 1999.

PLANKENSTEINER, K.; REINER, H.; RODE, B. M. Prebiotic Formation of Amino Acids and Peptides and a Possible Origin of Homochirality. **Anais do III European Workshop on Exo-Astrobiology**, Madrid, Espanha, 2003.

PROCHAZKOVA, J.; STARA, Z.; KRCMA, F. Optical emission spectroscopy of diaphragm discharge in water solutions. **Czechoslovak Journal of Physics**, 56:1314–1319, 2006.

QAYYUM, A.; AHMAD, R.; GHAURI, S. A.; WAHEED, A.; ZAKAULLAH, M. Hydrogen Balmer- β and Balmer- γ emission profiles in an abnormal glow region of hydrogen plasma. **Vacuum**, 80:574–580, 2006.

RAMALHO, T. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; CARVALHO, K. T. G.; SOUZA, E. F. S.; CUNHA, E. F. F.; NAZZARO, M. The molecular basis for the behaviour of niobia species in oxidation reaction probed by theoretical calculations and experimental techniques. **Molecular Physics**, 107(2):171 – 179, 2009.

RIBEIRO, M. A. **Estudos sobre a remoção de metais tóxicos em efluentes industriais após a irradiação com feixe de elétrons**. Dissertação (mestrado), IPEN-USP, São Paulo, 2002.

RUIZ-BERMEJO, M.; MENOR-SALVAN, C.; OSUNA-ESTEBAN, S.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S. The Effects of Ferrous and other Ions on the Abiotic Formation of Biomolecules using Aqueous Aerosols and Spark Discharges. **Origins of Life and Evolution of Biosphere**, 37:507–521, 2007.

RYU, S.; PARK, H. Influence of pH on inactivation of aquatic microorganism with a gas–liquid pulsed electrical discharge. **Journal of Electrostatics**, 67, 723, 2009.

SAHNI, M.; FINNEY, W. C.; LOCKE, B. R. Degradation of Aqueous Phase Polychlorinated Biphenyls (PCB) Using Pulsed Corona Discharges. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**. 8:105, 2005.

SANDERSON, R. T. **Chemical bonds and bond energy**. Academic Press, Nova Iorque, 1976.

SARANI, A.; NIKIFOROV, A. Y.; LEYS, C. Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H₂O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements. **Physics of Plasmas**, 17, 063504, 2010.

SENGUPTA, S. K.; SINGH, O. P. Contact Glow Discharge Electrolysis: A Study of Its Chemical Yields in Aqueous Inert-Type Electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 369:113, 1994.

SHARMA, A. K.; LOCKE, B. R.; ARCE, P.; FINNEY, W. C. A Preliminary Study of Pulsed Streamer Corona Discharge for the Degradation of Phenol in Aqueous Solutions. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**, 10:209, 1993.

SHARMA, A. K.; CAMAIONI, D. M.; JOSEPHSON, G. B.; GOHEEN, S. C.; MONG, G. M. Formation and Measurement of Ozone and Nitric Acid in a High Voltage DC Negative Metallic Point-to-Aqueous Plane Continuous Corona Reactor. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, 2:239, 1997.

SHARMA, A. K.; JOSEPHSON, G. B.; CAMAIONI, D. M.; GOHEEN, S. C. Destruction of Pentachlorophenol using Glow Discharge Plasma Process. **Environmental Science & Technology**, 34:2267, 2000.

SHEN, Y.; LEI, L.; ZHANG, X.; ZHOU, M.; ZHANG, Y. Improvement of diagnostic techniques and electrical circuit in azo dye degradation by high voltage electrical discharge; **Energy Conversion and Management**, 49:2254–2263, 2008.

SHIN, W. T.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C.; DAI, S. A Pulseless Corona-Discharge Process for the Oxidation of Organic Compounds in Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 39(11):4408-4414, 2000.

SILVA, J. M. R.; DARMON, N.; FERNANDEZ, Y.; MITJAVILAT, S. Oxygen Free Radical Scavenger Capacity in Aqueous Models of Different Procyanidins from Grape Seeds, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 39:1549-1552, 1991.

SILVA, C. A.; MADUREIRA, L. A. S.; BENETOLI, L. O. B.; VECCHIA, I. D.; DEBACHER, N. A.; SOUZA, I. G. Uso da Técnica de HS-SPME/GC no monitoramento da Degradação de Fenol via Processo Oxidativo com Descarga Corona. **Anais do Congresso Latino Americano de Cromatografia - COLACRO XII**, Florianópolis, SC, 2008.

SLOKAR, Y. M.; MARECHAL, A. M. L. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. **Dyes and Pigments**, 37(4), 335-356, 1998.

SRISKANDAKUMAR, T.; OPEMBE, N.; CHEN, C. H.; MOREY, A.; KINGONDU, C.; SUIB, S. L. Green Decomposition of Organic Dyes Using Octahedral Molecular Sieve Manganese Oxide Catalysts. **Journal of Physical Chemistry A**, 113:1523–1530, 2009.

STARA, Z.; KRCMA, F.; NEJEZCHLEB, M.; SKALNY, J. D. Organic dye decomposition by DC diaphragm discharge in water: Effect of solution properties on dye removal. **Desalination**, 239:283, 2009.

SUGIARTO, A. T.; ITOA, S.; OHSHIMA, T.; SATO, M.; SKALNY, J. D. Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water. **Journal of Electrostatics**, 58:135–145, 2003.

SUN, B.; SATO, M.; CLEMENTS, J. S. Use of a pulsed high-voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 32:1908–1915, 1999.

SUN, B.; SATO, M.; CLEMENTS, J. S. Oxidative Processes Occurring When Pulsed High Voltage Discharges Degrade Phenol in Aqueous Solution. **Environmental Science & Technology**, 34:509, 2000.

SUNKA, P.; BABICKY, V.; CLUPEK, M.; LUKES, P.; SIMEK, M.; SCHMIDT, J.; CERNAK, M. Generation of Chemically Active Species by electrical Discharges in Water. **Plasma Sources Science and Technology**, 8:258, 1999.

SVENSSON, B.M.; MATHIASSEN, L.; MÅRTENSSON, L.; BERGSTRÖM, S. Artemia salina as test organism for assessment of acute toxicity of leachate water from landfills. **Environmental Monitoring and Assessment**, 102:309-21, 2005.

TARR, M. A. **Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications**. University of New Orleans New Orleans, Louisiana, U.S.A. Editora Marcel dekker inc, Nova Iorque, 2003.

TEZUKA, M.; IWASAKI, M. Plasma Induced Degradation of Chlorophenols in an Aqueous Solution, **Thin Solid Films**, 316:123, 1998.

TEZUKA, M.; IWASAKI, M. Plasma-Induced Degradation of Aniline in Aqueous Solution. **Thin Solid Films**, 386:204, 2001.

TSCHIRCH, J.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D.; PROFT, B.; BIEDERMANN, A.; GOER, B. Photodegradation of methylene blue in water, a standard method to determine the activity of photocatalytic coatings? **Res. Chem. Intermed.**, 34(4):381–392, 2008.

UCHIDA, Y.; TAKAKI, K.; URASHIMA, K.; CHANG, J. S. Atmospheric Pressure of Nitrogen Plasmas in a Ferro-electric Packed-bed Barrier Discharge Reactor Part II: Spectroscopic Measurements of Excited Nitrogen Molecule Density and its Vibrational Temperature. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, 11(3), 2004.

UPADHYAY, D. J.; CUI, N. Y.; MEENAN, B. J.; BROWN, N. M. D. The effect of dielectric barrier discharge configuration on the surface modification of aromatic polymers. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 38:922–929, 2005.

VAN VELDHUIZEN, E. M. (ed); **Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications**. Nova Iorque: Nova Science, 2000.

VENUGOPALAN, M.; VEPREK, S. Kinetics and Catalysis in Plasma Chemistry. In: Boschke, F.L.; Ed. **Topic in Current Chemistry: Plasma Chemistry IV**, Springer-Verlag, Nova Iorque, 1983.

WANG, H.; LI, J.; QUAN, X. Decoloration of azo dye by a multi-needle-to-plate high-voltage pulsed corona discharge system in water. **Journal of Electrostatics**, 64:416–421, 2006.

WANG, Z.; XU, D.; CHEN, Y.; HAO, C.; ZHANG, X. Plasma Decoloration of Dye Using Dielectric Barrier Discharges with Earthed Spraying Water Electrodes. **Journal of Electrostatics**, 66:476-481, 2008a.

WANG, H.; LI, J.; QUAN, X.; WU, Y. Enhanced generation of oxidative species and phenol degradation in a discharge plasma system coupled with TiO₂ photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, 83:72-77, 2008b.

WANG, T. C.; LU, N.; LI, J.; WU, Y. Degradation of pentachlorophenol in soil by pulsed corona discharge plasma. **Journal of Hazardous Materials**, 180:436–441, 2010.

WEAST, R. C. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 60^a ed., CRC Press: Boca Raton, EUA, 1979.

WEN, Y. Z.; JIANG, X. Z. Pulsed Corona Discharge-Induced Reactions of Acetophenone in Water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21:345, 2001.

WEN, Y. Z.; LIU, H. J.; LIU, W. P.; JIANG, X. Z. Degradation of Organic Contaminants in Water by Pulsed Corona Discharge. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 5(2), 2005.

WILLBERG, D. M.; LANG, P. S.; HOCHMER, R. H.; KRATEL, A.; HOFFMANN, M. R. Electrohydraulic destruction of hazardous wastes. **Chemtech**, 26: 52, 1996a.

WILLBERG, D. M.; LANG, P. S.; HOCHMER, R. H.; KRATEL, A.; HOFFMANN, M. R. Degradation of 4-chlorophenol, 3,4-dichloroanilin, and 2,4,6-trinitrotoluene in an electrohydraulic discharge. **Environmental Science & Technology**, 30:2526, 1996b.

WU, C. H.; CHERN, J. M. Kinetics of Photocatalytic decomposition of Methylene Blue. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 45, 6450, 2006.

YAN, K.; VAN HEESCH, E. J. M.; PEMEN, A. J. M.; HUIJBRECHTS, P. A. H. J. From Chemical Kinetics to Streamer Corona Reactor and Voltage Pulse Generator. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 21(1):107-137, 2001.

YIM, M. B.; CHOCK, P. B.; STADTMAN, E. R. Copper, zinc superoxide dismutase catalyzes hydroxyl radical production from hydrogen peroxide. **Proceedings of the National Academy of Sciences USA: Biochemistry**, 87:5006-5010, 1990.

YOGI, C.; KOJIMA, K.; WADA, N.; TOKUMOTO, H.; TAKAI, T.; TADASHI MIZOGUCHI, HITOSHI TAMIAKI; Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂ film and Au particles-TiO₂ composite film. **Thin Solid Films**, 516:5881–5884, 2008.

ZHANG Y.; ZHOU M. H.; HAO X. L.; LEI L. C. Degradation mechanisms of 4-CP in a novel gas-liquid hybrid discharge reactor by pulsed high voltage system with oxygen or nitrogen bubbling. **Chemosphere**, 67:702-711, 2007.

ZHANG, Y.; ZHENG, J.; QU, X.; CHEN, H. Design of a novel non-equilibrium plasma-based water treatment reactor. **Chemosphere**, 70:1518–1524, 2008.

ZOU, J. J.; ZHANG, Y.; LIU, C. J.; LI, Y.; ELIASSON, B. Starch-Enhanced Synthesis of Oxygenates from Methane and Carbon Dioxide Using Dielectric-Barrier Discharges. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 23:69–82, 2003.