

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

JEFERSON MAGALHÃES DOS SANTOS

**EFEITO DA TEMPERATURA E VOLTAGEM APLICADA NA CINÉTICA DE
FORMAÇÃO DO ÍON AMÔNIO PRODUZIDO POR PLASMA FRIO DE AR
ATMOSFÉRICO EM MEIO AQUOSO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO
2018

JEFERSON MAGALHÃES DOS SANTOS

**EFEITO DA TEMPERATURA E VOLTAGEM APLICADA NA CINÉTICA DE
FORMAÇÃO DO ÍON AMÔNIO PRODUZIDO POR PLASMA FRIO DE AR
ATMOSFÉRICO EM MEIO AQUOSO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Dr. Péricles Inácio Khalaf.

FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado “*Efeito da temperatura e voltagem aplicada na cinética de formação do íon amônio produzido por plasma frio de ar atmosférico em meio aquoso*” foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 15.2.2018 de 2018.

Fizeram parte da banca os professores.

Péricles Inácio Khalaf
Orientador

Mariana de Souza Sikora
Membro da Banca

Marcio Barreto Rodrigues
Membro da Banca

AGRADECIMENTOS

Agradecer primeiramente à minha genitora. Aquela que me fez ser quem eu sou, em sempre acreditar em mim e por toda educação e bondade que é intrínseco em sua persona. Em acreditar em uma sociedade mais justa, acreditar na humildade e no esforço para conquistar o que queremos. Aquela que, mesmo sem estudos avançados, fez da sua vida uma faculdade. Transmitindo amor, cuidado, carinho e empatia não importando com quem seja. Meu eterno exemplo de vida, Dona Maria Irene Magalhães, minha mãe. Isso tudo é para você. Nós merecemos.

Agradecer à minha alma irmã, Thamyres Almeida, pela enorme parceria e conexão e carinho que tivemos nos últimos anos, se ajudando e nos ajudando à serem pessoas melhores. Meu eterno *Sunshine*. Obrigado pela paciência e por compartilhar um pouquinho da sua caminhada cheia de luz comigo.

Agradecer aos meus irmãos Natanael Freitas e Luan Cavalcante. Meus parceiros que aceitaram essa loucura que é sair do conforto do lar dos pais e estudar fora. Agradeço por ter passado esse aprendizado com vocês, ter a oportunidade de aprender juntos sobre a vida de um universitário morando sozinho. Em especial meu irmão de alma, Luan Cavalcante, pela paciência com meu ceticismo exacerbado e por me mostrar que o mundo é muito mais que 3 dimensões. Obrigado por tudo e pelo o que virá. Nossa caminhada ainda é longa.

Agradeço à galera da PDN, ao Purga, o grande mestre dos artesões e das artes, à(s) galera(s) cíclicas do fumódromo, ao grupo de meditação e autoconhecimento da UTFPR, à galera do *bailinho* e à todos da sociedade alternativa. Haux!

Agradeço ao professor Péricles Khalaf, pela orientação e enorme paciência que teve com minha pessoa. Pelas conversas filosóficas entre uma orientação e outra. Pelo conhecimento e ética ensinados. Agradeço à banca, Mariana Sikora e Marcio Barreto, por além de, obviamente, aceitarem avaliar esta tese, como também por serem ótimos profissionais que levarei de exemplo na minha profissional. Ao estagiários e supervisores do LAQUA e Central de Análises, pela parceria e carinho no local de trabalho. Demonstrando sempre que amigos se fazemos em qualquer lugar.

Enfim, agradeço à todos que de alguma forma contribuíram diretamente ou indiretamente nessa caminhada. Sou grato por tudo e por todos.

EPÍGRAFE

*“Sessenta por cento dos jovens de periferia sem
antecedentes criminais
Já sofreram violência policial
A cada quatro pessoas mortas pela polícia, três são negras
Nas universidades brasileiras
Apenas dois por cento dos alunos são negros
A cada quatro horas, um jovem negro morre violentamente
Em São Paulo
Aqui quem fala é Primo Preto, mais um sobrevivente [...]”*

RESUMO

SANTOS, Jeferson Magalhães dos. **Efeito da temperatura e voltagem aplicada na cinética de formação do íon amônio produzido por plasma frio de ar atmosférico em meio aquoso.** 2018, 53 pág. Trabalho de conclusão do curso de Bacharel em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018

Dentre os processos oxidativos avançados (POA's), o plasma frio é uma das que têm apresentado grande eficiência na geração de espécies reativas e tratamento de resíduos aquosos. Por ser uma tecnologia “verde”, ou seja, com a capacidade de não gerar outros resíduos ou poluidores tóxicos, o plasma frio vem ganhando notoriedade pela sociedade científica, afim de identificar as espécies reativas formadas e seus respectivos mecanismos cinéticos. Dois tipos de espécies reativas podem ser formadas a partir de descargas elétricas formadoras de plasma frio, são elas as de Oxigênio (ERO) e de nitrogênio (ERN). Dentre as ERO's podemos citar o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), principal espécie dos POA's, ozônio (O_3), entre outros. Dentre as ERN's podemos citar o nitrito (NO_2), nitrato (NO_3), entre outros, Neste trabalho, é apresentado o mecanismo de formação de uma ERN, o íon amônio (NH_4^+), a partir da ativação de água ultrapura por plasma, e o efeito do potencial elétrico aplicado sobre o valor da constante cinética (k_{obs}). O modelo cinético de formação para essa espécie se adequou a uma reação de ordem zero, com o valor de k_{obs} diminuindo com o aumento da temperatura e da voltagem aplicada. Valores termodinâmicos de ativação elucidam uma reação de caráter associativa.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados, plasma frio, espécies oxidativas de nitrogênio

ABSTRACT

SANTOS, Jeferson Magalhães dos. **Effect of temperature and voltage applied on the kinetics of formation produced by cold plasma of atmospheric air in aqueous medium.** 2018, 53 pág. Undergraduate thesis to Bachelor Chemistry, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018

Among the advanced oxidative processes (AOP's), cold plasma is one of the most efficient in the generation of reactive species and a treatment of aqueous residues. As a "green" technology, that is, with the capacity not to generate other wastes or toxic pollutants, plasma are a source of scientific knowledge, in order to identify reactive species and their kinetic mechanism's. Two types of reactive species can be formed from plasma, and they are reactive oxygen species (ROS) and reactive nitrogen species (RNS). Among the ROS's, we can mention the hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$), main species of AOP's, ozone (O_3), and others. Among the RNS's we can mention nitrite (NO_2), nitrate (NO_3), and others. In this work, the formation mechanism of an RNS, the ammonium ion (NH_4^+), from plasma ultrapure water activated, and the effect of the electric potencial applied on the kinetic constant value (k_{obs}). The kinetic model of formation for this specie is suitable for a zero order reaction, with the value of k_{obs} decreasing with the increasemnt of temperature and applied voltage. Thermodynamic values of activation elucidate an associative reaction.

Keywords: advanced oxidative processes; cold plasma; reactive species of nitrogen

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| <i>Figura 1 - Aurora polar</i> | 18 |
| <i>Figura 2 – Gráfico de tensão (V) versus corrente (i), mostrando as subclassificações de descarga com o aumento do potencial, para baixas pressões</i> | 20 |
| <i>Figura 3 Processo de oxidação em reator híbrido com atmosfera de oxigênio.</i> | 23 |
| <i>Figura 4 – (a) Definição de velocidade instantânea como coeficiente angular da tangente traçada a curva de concentração dos produtos ao longo do tempo. – (b) velocidade instantânea como coeficiente angular da tangente traçada a curva de concentração dos reagentes.</i> | 29 |
| <i>Figura 5 - Variação da concentração de B ao longo do tempo de reação</i> | 32 |
| <i>Figura 6 - Gráfico de energia típico de uma reação exotérmica</i> | 33 |
| <i>Figura 7 - Gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ para reações que segue o comportamento descrito pela Equação de Arrhenius.</i> | 34 |
| <i>Figura 8 - Gráfico de solubilidade do gás amônio em água, em função da temperatura</i> | 36 |
| <i>Figura 9 – Componentes do sistema de plasma frio;</i> | 38 |
| <i>Figura 10 - Reator de plasma em funcionamento</i> | 39 |
| <i>Figura 11 - Gráfico de absorvância versus concentração do íon amônio</i> | 42 |
| <i>Figura 12 - Concentração de NH_4^+ versus tempo de descarga utilizando tensão de 17 kV à 25 °C.</i> | 43 |
| <i>Figura 13 - Concentração de NH_4^+ versus tempo de descarga utilizando tensão de 8 kV à 25 °C</i> | 44 |
| <i>Figura 14 - Gráfico de concentração versus tempo de descarga com diferentes temperaturas do meio reacional</i> | 45 |
| <i>Figura 15 - Gráfico de $\ln k_{obs}$ versus $1/T$ com voltagem de 17kV e 8 kV.</i> | 46 |
| <i>Figura 16 - Esquema ilustrativo de rotas seletivas para síntese de amônia por plasma de baixa temperaturas.</i> | 46 |
| <i>Figura 17 - Gráfico de Eyring relacionando a voltagem aplicada ao sistema.</i> | 48 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| <i>Tabela 1 - Definições e características do plasma</i> | 18 |
| <i>Tabela 2 - Tabela dos pontos de concentração da curva padrão de NH_4^+</i> | 41 |
| <i>Tabela 3 - Valores termodinâmicos de ativação</i> | 49 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 OBJETIVOS | 14 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL..... | 14 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 14 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO | 15 |
| 3.1 TRATAMENTO DE RESÍDUOS AQUOSOS | 15 |
| 3.1.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)..... | 16 |
| 3.2 PLASMA | 17 |
| 3.2.1 GERAÇÃO E CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS | 19 |
| 3.3 SISTEMA DE PLASMA FRIO E SUA EFICIÊNCIA..... | 21 |
| 3.3.1 REAÇÕES QUÍMICAS NO SISTEMA DE FASE HÍBRIDA DE PLASMA FRIO..... | 23 |
| 3.3.1.1 ESPÉCIES REATIVAS DE NITROGÊNIO | 25 |
| 3.3.1.2 MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ÍON AMÔNIO | 26 |
| 3.3.3 ÁGUA ATIVADA POR PLASMA | 28 |
| 3.4 CINÉTICA QUÍMICA | 28 |
| 3.4.1 LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS | 31 |
| 3.4.1.1 REAÇÕES QUÍMICAS DE ORDEM ZERO | 31 |
| 3.4.2 TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO..... | 32 |
| 3.4.2.1 FORMULAÇÃO TERMODINÂMICA PARA O ESTADO DE TRANSIÇÃO | 34 |
| 3.7 SOLUBILIDADE DOS GASES EM LÍQUIDOS | 35 |
| 3.6 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO NO ULTRA VIOLETA-VISÍVEL E A LEI DE LAMBERT-BEER | 36 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 38 |
| 4.1 SISTEMA DE PLASMA FRIO EM FASE HÍBRIDA | 38 |
| 4.2 AMOSTRAGEM DURANTE EXPERIMENTOS E ANÁLISE..... | 39 |
| 4.3 MÉTODO COLORÍMETRICO PARA QUANTIFICAÇÃO DO ÍON AMÔNIO | 40 |
| 4.3.1 CURVA PADRÃO DE NH ₄ ⁺ | 40 |
| 4.3.2 ADIÇÃO DE ÍONS HIDROXILA | 41 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 42 |
| 5.1 QUANTIFICAÇÃO DO ÍON AMÔNIO | 42 |

| | |
|---|-----------|
| 5.2 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DO ÍON AMÔNIO A PARTIR DE UM SISTEMA HÍBRIDO DE PLASMA FIO | 43 |
| 5.3 EFEITO DA TEMPERATURA NO VALOR DE K_{OBS} | 45 |
| 5.4 EFEITO DA VOLTAGEM NO VALOR DE K_{OBS} | 47 |
| 5.5 PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DO ÍON AMÔNIO | 49 |
| CONCLUSÕES..... | 50 |
| REFERÊNCIAS | 51 |

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e, conseqüentemente, a globalização da sociedade nos últimos anos, trouxeram grandes benefícios em termos tecnológicos e científicos, que acarretaram em novos problemas a serem solucionados. Assuntos como sustentabilidade e, principalmente, a preocupação com nossos recursos naturais têm ganhado força neste século e nos debates científicos (BRITO; SILVA, 2012).

Um destes problemas é a alta poluição do meio ambiente causada pelo ser humano, e neste contexto, a água, um dos que mais necessitam nossa atenção, por ser um recurso natural insubstituível e necessário para a manutenção da vida. Nesse sentido, técnicas avançadas de tratamento de água são necessárias devido à crescente demanda de efluentes gerados e a complexidade química do mesmo. Geralmente os efluentes, gerados tanto pela indústria como pela residência, possuem poluentes orgânicos e/ou tóxicos, fazendo com que estes sejam resistentes as formas tradicionais de tratamento de água (BRITO; SILVA, 2012).

Os processos oxidativos avançados (POA's) são um conjunto dessas técnicas empregadas na degradação de diversos compostos orgânicos. Sua ação degradante é por meio de espécies oxidantes e altamente reativas, que após uma série de reações mineraliza o poluente orgânico em CO_2 e H_2O e/ou dependendo do caso, em outros compostos não tóxicos ou mais fáceis de lidar quimicamente (BENETOLLI et al, 2011; CADORIN, 2016).

Dentre estas técnicas o plasma frio (ou plasma não térmico), que se destaca por ser constituído em um meio altamente reativo, com geração de espécies oxidantes, radicais livres, radiação UV, entre outros. Em um sistema de plasma frio, espécies reativas são formadas a partir de elétrons livres de alta energia, acelerados por um campo elétrico e colidindo com outras moléculas e átomos, dando origem a outras espécies e elétrons livres. Devido ao seu mecanismo de degradação não necessitar aditivos químicos nem gerar outros resíduos, esta técnica vem ganhando destaque no ramo de tecnologias “verdes” menos agressivas para o tratamento d'água.(BENETOLLI et al, 2011; BENETOLLI et al, 2012).

O processo de geração de espécies reativas por plasma frio, depende principalmente de elétrons livres de alta energia, capazes de interagir com átomos e moléculas do meio. Portanto, diferentes espécies são formadas em meios reacionais diferentes. Na composição de ar atmosférico na sua grande maioria moléculas de oxigênio e nitrogênio, gerando assim, em um sistema de plasma de ar atmosférico, espécies reativas oxigenadas (ERO)

e espécies reativas nitrogenadas (ERN). Dentre as de oxigênio podemos destacar algumas com alto poder oxidante como por exemplo o ozônio (O_3), oxigênio atômico ($\bullet O$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o radical hidroxila ($\bullet OH$) entre outros. E para as de nitrogênio temos relatos de formação do radical óxido nítrico ($\bullet ON$), o ácido peroxinitroso ($HONO_2$), os íons nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+), entre outros (CADORIN, 2016; JUDÉE et al., 2017).

De um modo geral, a literatura é escassa no que diz respeito a dados químicos pertinentes ao processo de degradação de poluentes orgânicos por plasma. No Brasil, o número de estudos sobre o tema é relativamente baixa, com poucos grupos de pesquisa e produção acadêmica. Atualmente são encontrados grupos de pesquisa em química do plasma na UTFPR – campus Pato Branco e na UFSC, onde se tem relatos de degradações de herbicidas orgânicos, efluentes, etc; por meio de um reator pré-desenvolvido.

O presente trabalho visa estudar a cinética de produção do íon amônio (NH_4^+), uma ERN (espécie reativa de nitrogênio) gerada plasma de ar atmosférico em fase híbrida de operação (gás-líquido); O efeito da voltagem aplicada ao reator de plasma (8 e 17 kV) e da temperatura (5, 15, 25, 35 e 45°C) na constante de velocidade observada (k_{obs}) na formação de $NH_4^+_{(aq)}$ serão estudados. Serão obtidos parâmetros termodinâmicos de ativação, (energia, entalpia e entropia) visando-se propor o mecanismo de formação do $NH_4^+_{(aq)}$ por plasma de ar atmosférico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito da temperatura e voltagem aplicada na cinética de formação do íon amônio produzido por plasma frio de ar atmosférico em meio aquoso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o efeito da voltagem aplicada (8 e 17 kV) na constante de velocidade observada (k_{obs}) na formação do íon amônio;
- Investigar o efeito da temperatura (5, 15, 25, 35 e 45°C) na constante de velocidade observada (k_{obs}) na formação do íon amônio;
- Obter parâmetros termodinâmicos de ativação para elucidar o mecanismo de formação do íon amônio por plasma de ar atmosférico.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 TRATAMENTO DE RESÍDUOS AQUOSOS

O consumo de água é essencial para diversas atividades, como manutenção da vida, produção industrial, agrícola, entre outros. Chamamos de água contaminada aquela que apresenta níveis de resíduos maiores aos apresentados quando a mesma fora retirada da natureza. Estes resíduos podem ser biológicos, químicos ou bioquímicos. Com o passar do tempo os níveis de contaminação e a diversidade desses resíduos aumentaram e a regeneração natural não foi capaz de acompanhar a velocidade da civilização (BARCELÓ, PETROVIC; 2011).

Diante desse fato, foi-se necessária uma maior preocupação com essa carga contaminante d'água. Tratamentos para a reutilização de água contaminada por diversas situações foram desenvolvidos e aperfeiçoados nos últimos tempos (BARCELÓ, PETROVIC; 2011). Os tratamentos atuais podem ser classificados em preliminares, primários, secundários e terciários; e podem ser aplicados combinados ou não, dependendo da necessidade (LENS et al., 2013).

Os tratamentos preliminares são aqueles que têm por objetivo retirar os resíduos mais grosseiros, flutuantes e sedimentáveis. Devido a diferença de tamanho, os detritos ficam retidos em um material físico (normalmente grades de tamanhos específicos) (LENS et al., 2013).

Os primários consistem na separação dos sólidos suspensos por processos unicamente físico-químicos. Exemplos são a filtração, floculação, sedimentação, entre outros (LENS et al., 2013).

Os tratamentos secundários, por sua vez, são, em sua grande maioria, processos biológicos, com utilização de bactérias aeróbicas e anaeróbicas, que degradam ou semi degradam os compostos que não foram alcançados pelo tratamento primário. Processos físico-químicos também são aplicados posteriormente para retirar possíveis resíduos biológicos (LENS et al., 2013).

Por fim, e não menos importante, os tratamentos terciários englobam os processos oxidativos avançados (POA's), baseados na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que têm alto poder oxidante e não seletivo, que têm ganhado notoriedade por ser um processo

“limpo”, gerando poucos resíduos, evitando assim a produção de mais contaminantes a serem tratados. (LENS et al., 2013).

Os tratamentos primários e secundários normalmente não degradam totalmente o contaminante e sim o transferem para uma outra fase e/ou semi degradando o mesmo. Isso não resolve o problema em si, visto que teremos uma nova fase mais concentrada com o contaminante a ser tratado ou parte dele. Visto isso, estes processos são utilizados em conjunto com os tratamentos terciários como forma de pré tratamento ou polimento do processo, e possuem extrema importância para um tratamento efetivo (BRITO; SILVA, 2012).

3.1.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)

Os processos oxidativos avançados têm se destacado como uma tecnologia eficiente para degradação de poluentes em águas residuais. Trata-se de uma tecnologia parcialmente verde, onde o impacto à natureza é mínimo, não interferindo em sua eficiência. Devido a isso, o crescimento de publicações sobre o tema é crescente nos últimos anos. Segundo Araújo et al, entre os anos de 2006 à 2016 houve um aumento de aproximadamente 253% nas publicações de artigos em periódicos sobre o tema. Apenas 6% destes são brasileiros (BRITO; SILVA, 2012; CARRASCO et al., 2011).

Sua ação degradante é por meio de espécies altamente oxidantes, em especial o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), formadas no sistema; que tem por objetivo transformar o poluente em espécies simples, como por exemplo dióxido de carbono e água, em íons inorgânicos, substâncias menos tóxicas ou de fácil tratamento por tecnologias comuns. É importante um estudo prévio sobre a substância a ser degradada e o sistema utilizado, visto que é possível produzir substâncias mais tóxicas e de pior manejo que a inicial (ARAÚJO et al., 2016).

Todos os tipos de POA's apresentam em comum o radical hidroxila no mecanismo de degradação. Além de apresentar não seletividade, é altamente reativo, iniciando reações em cadeia para o tratamento residual. Por exemplo, em uma espécie orgânica genérica, o radical hidroxila oxida a espécie por abstração de hidrogênio e o transforma em radical peróxido, iniciando assim as sucessivas reações de oxidação em cadeia. Porém, a técnica não é restrito a este mecanismo, podendo ocorrer também transferência de elétrons, adição radicalar, etc. (ARAÚJO et al., 2016).

Os POA's são caracterizados de acordo com a forma de geração das espécies oxidantes. Podem ser gerados por radiação UV, agentes oxidantes como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ainda por oxidação eletroquímica e/ou ultrassom. Os POAs são divididos

em químicos, fotoquímicos, fotocatalise, sonoquímicos e eletroquímicos (ARAÚJO et al., 2016).

Boa parte destes POA's consomem energia considerável e necessitam de aditivos químicos para resultados satisfatórios. Entretanto a tecnologia de plasma frio produz espécies oxidantes, elétrons de alta energia, íons e espécies moleculares. Energeticamente é mais viável e pode ser usada sozinha ou em conjunto com outras técnicas. (FABRIS, 2015).

3.2 PLASMA

Segundo Fridman, 2008, classificado como o quarto estado físico da matéria, plasma é um gás parcialmente ionizado, ou seja, composto de partículas ou íons positivos e negativos, além de espécies neutras excitadas ou em seu estado fundamental. A ionização ocorre com o desprendimento de no mínimo uma dessas partículas de seu átomo ou molécula, devido a sua alta energia média (temperatura) e seus graus de liberdade (vibracional, translacional, rotacional e de excitação eletrônica), que por sinal são maiores que o estado gasoso. Devido a presença de espécies portadores de carga, o plasma é um meio altamente condutor e com a capacidade de responder a campos elétricos e magnéticos. Porém, apesar desta característica, um gás ionizado só é classificado como plasma se este for eletricamente neutro, devido ao equilíbrio entre cargas positivas e negativas (FRIDMAN, 2008; CADORIN, 2016).

O nome plasma foi concebido pela primeira vez pelo físico-químico Irving Langmuir em 1928, em comparação ao plasma sanguíneo (FRIDMAN, 2008). Pode ter origem natural ou artificial e aproximadamente 99% da matéria do universo visível está em estado plasma. Partículas presentes em grandes altitudes podem sofrer com a ação do campo magnético da terra ou ainda por uma descarga elétrica. Após inúmeras colisões com o ar atmosférico ocorre a ionização e formando assim o plasma. Um exemplo deste efeito que ocorre em nossa planeta é a formação das auroras polares (aurora boreal no hemisfério norte e aurora austral no hemisfério sul) (CADORIN, 2016).



Figura 1 - Aurora polar
Fonte: VIX.com

Fridman, 2008 explica que a energia para gerá-lo é acumulada pelos elétrons em seu livre percurso médio; e entre suas colisões a transfere para outras partículas mais pesadas, produzindo assim mais íons e, conseqüentemente, uma corrente elétrica. Com isso cria-se uma diferença de temperatura do elétron, entre as partículas maiores. Entretanto essa temperatura é equilibrada naturalmente, devido aos efeitos de colisão (ou por meio de um sistema de arrefecimento). Uma das classificações dos diferentes tipos de plasma são quanto a presença ou não de equilíbrio termodinâmico local entre o elétron e as partículas do sistema (CADORIN, 2016).

Tabela 1 - Definições e características do plasma; T_e = temperatura do elétron; T_p = temperatura das partículas do sistema

| | <i>Equilíbrio termodinâmico local</i> | |
|---------------------|--|---|
| | Presente | Ausente |
| Nome usual | Plasma térmico | Plasma frio |
| Propriedades | $T_e \approx T_p$ Alta densidade eletrônica | $T_e \gg \gg T_p$ Baixa densidade eletrônica |
| Exemplos | Arcos de plasma | Descarga luminosa |

Fonte: Adaptado de Cadarin, 2016 apud Claire, 2006

Quando a temperatura do elétron (T_e) é igual a temperatura das partículas restantes (T_p), ou seja, em equilíbrio termodinâmico, chamamos de plasma térmico ($T_e \approx T_p$). Quando T_e é maior que T_p , chamamos de plasma frio ou não térmico ($T_e \gg \gg T_p$). Uma terceira possibilidade ocorre quando o plasma está em equilíbrio térmico local (ETL) e não apresenta

de forma homogênea propriedades como temperatura, radiação e densidade (KHALAF, 2009; FRIDMAN, 2008).

O plasma é um estado quimicamente ativo, devido as espécies excitadas, carregadas, radicais e fótons de radiação ultravioleta de alta energia. Estes contribuem com energia para eliminar a barreira da energia de ativação de diversas reações químicas no meio. Esta característica o torna vantajoso em inúmeros produtos e processos presentes no cotidiano. Como exemplo temos a lâmpada fluorescente, televisores e solda. Além de outros processos na medicina, na esterilização da água e tratamento de doenças de pele, no tratamento de superfícies e pinturas e recentemente na área ambiental, no tratamento de água e efluentes. (CADORIN, 2016; FABRIS, 2015; FRIDMAN. 2008).

De origem sintética ou natural, plasmas podem ser gerados por diferentes métodos, como combustão, altas temperaturas de forno, descargas elétricas de alta tensão, feixe de elétrons, radiação UV, lasers, entre outros. (CADORIN, 2016; BENETOLI, 2011; LARKIN et al., 2001). “Para gerar plasma em laboratório são necessários basicamente: uma fonte de potência elétrica, eletrodos e um reator (KHALAF, 2009, p.7).”

3.2.1 GERAÇÃO E CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS

Há uma grande variedade de plasmas produzidos e com diferentes níveis energéticos e densidade dos elétrons ionizados, característica que os classificam. Nos plasmas geralmente estudados a variação de temperatura do elétron ocorre de 1 eV a 20 eV (FRIDMAN, 2008). Essas propriedades variam de acordo com o sistema usado e seus integrantes, como natureza química do gás, configuração do reator e fonte de tensão e eletrodos (CHU, LU, 2014).

A geração de plasmas ocorre com a aplicação de uma diferença de potencial (V), por meio dos eletrodos de descarga e contato, separados por uma distância (d). O campo elétrico (E) faz com que elétrons sejam removidos e acelerados do eletrodo de descarga, realizando uma sucessão de colisões e produzindo mais cargas eletricamente carregadas, aumentando então a corrente e gerando uma descarga de plasma no sentido do eletrodo de contato. A Equação 1 apresenta a relação matemática entre o campo elétrico, tensão e a distância entre os eletrodos (FRIDMAN, 2008).

$$E = \frac{V}{d} \quad (1)$$

Essas descargas são relacionadas e classificadas, a zonas específicas de um gráfico tensão (V) versus corrente (i), Figura 2. O aumento do potencial elétrico aplicado ao sistema leva ao aparecimento de domínios, para sistemas de baixa pressão.

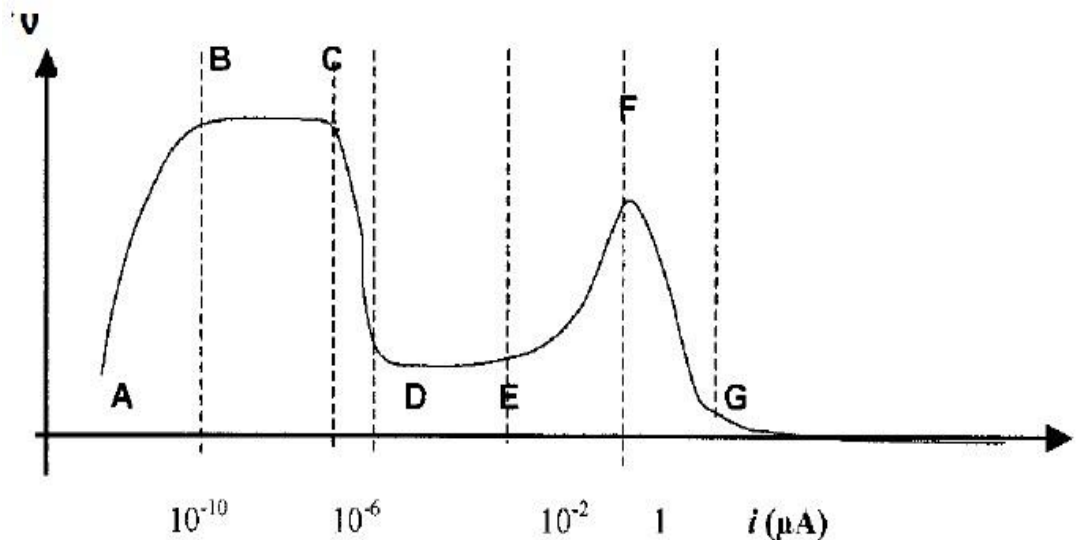


Figura 2 – Gráfico de tensão (V) versus corrente (i), mostrando as subclassificações de descarga com o aumento do potencial, para baixas pressões
 Fonte: Adaptado de BRISSET et al., 2008.

Na região AB, a corrente aumenta quase que linearmente com o aumento da tensão, e nesta região ocorre o domínio da eletroquímica e ocorrem degradação da solução regida pelas leis da eletrólise. A energia transferida para reações eletroquímicas chega ao limite (BRISSET et al., 2008).

Se a produção de cargas eletricamente carregadas continuar constante com o aumento da tensão e estes, por fim, chegarem ao eletrodo de contato haverá uma corrente constante, chamada de corrente de saturação. Se ainda a tensão aumentar, a corrente também irá aumentar, devido a ionização de outros átomos devido sua energia. (KHALAF, 2009)

Na região BC a corrente se torna autossustentada, devido a produção de novas cargas eletricamente carregadas, intensificando o campo elétrico. A corrente então, aumenta exponencialmente, sem um aumento significativo na tensão elétrica, gerando assim inúmeras cargas que levam a uma descarga chamada de descarga corona ou *townsend* (BRISSET et al., 2008; KHALAF, 2009).

A produção de elétrons secundários e íons continua e são acelerados até o eletrodo, fechando o ciclo. Nesta região, CD, ocorrem faíscas que correspondem a transição

para descargas luminosas autossustentadas para regiões de corrente elétrica de alta intensidade (BRISSET et al., 2008).

A região DF é chamada de descarga luminosas e podem ser diferenciadas em descarga luminosa normal, DE, e descarga luminosa abnormal, EF. A primeira corresponde a uma queda brusca da tensão (em torno de 200V) e a corrente aumenta para satisfazer o circuito externo (1 – 10 mA). A segunda, portanto, refere a um aumento da tensão e, conseqüentemente, uma maior densidade de corrente é observada (BRISSET et al., 2008; KHALAF, 2009).

A região FG é uma outra zona de transição entre a descarga luminosa e a descarga de arco elétrico. É um processo descontínuo e caracterizado pela diminuição da tensão e aumento da corrente (BRISSET et al., 2008).

Finalmente, a partir da região G corresponde ao domínio do arco elétrico, para valores baixos de tensão e alta corrente, que ficam bem próximas ao potencial de ionização do gás. Nesta região o plasma é caracterizado pelo equilíbrio termodinâmico local (ETL), o que não ocorre para regiões abaixo de FG, que é dominado pelo plasma frio (BRISSET et al., 2008).

3.3 SISTEMA DE PLASMA FRIO E SUA EFICIÊNCIA

Inúmeros fatores influenciam a produção de espécies quimicamente ativas em um sistema de plasma frio, como a câmara de reação, fase física usada na operação, fonte de energia elétrica, natureza química e geometria dos eletrodos, temperatura e suas inter-relações. Não há estudos que comprovem qual sistema, e suas particularidades, apresentam melhores resultados, visto que os objetivos esperados são característicos e diferentes em cada situação (BENETOLI, 2011).

A câmara de reação têm que possuir caráter inerte, fortemente vedadas e material aderente. Essas características evitam a perda e dissipação de amostra e energia para o meio externo. Podem operar em sistema fechado ou aberto, quando há injeção de gás, por exemplo, por meio de um eletrodo oco. Câmaras de borossilicato e quartzo são os mais empregados devido a grande resistência elétrica/mecânica e estabilidade química do material. É onde os eletrodos são embutidos de forma combinada a sua fase de operação (líquida, gasosa, ou híbrida) (CADORIN, 2012; JIANG et. al, 2012; BENETOLI et. al, 2011; BENETOLI, 2011).

A utilização de banhos termostáticos é necessária para o controle da temperatura, visto que tende a aumentar com a aplicação de energia para geração do plasma no interior da

câmara. A constância na temperatura é de extrema importância durante a reação, para possibilitar o estudo cinético químico do experimento (RUSSEL, 2008; BENETOLI, 2011).

A conexão entre a fonte de energia e a câmara de reação se dá pelos eletrodos de contato e descarga, responsáveis pela transferência de energia e geração do campo elétrico. Variam em função da geometria (de ponta ou plano), natureza, a posição entre eles e entre as fases existentes. A forma e posição dos eletrodos em relação às fases líquida e gasosa implica diretamente na formação das espécies oxidantes, no que diz respeito a sua natureza. Quando em fase híbrida usualmente os eletrodos são dispostos em paralelo ou em série, com cada eletrodo em cada fase e ambos na mesma fase, respectivamente. (BENETOLI, 2011; LUKES et. al, 2005).

No que diz respeito a natureza química do eletrodo, este deve apresentar resistência a erosão, por se trabalhar com alto nível energético, e facilidade de produção das espécies quimicamente ativas. Quando há injeção de O₂ puro em presença de Cu, por exemplo, óxidos são formados na superfície do eletrodo, que pode atuar como barreira dielétrica no reator, diminuindo assim sua eficiência. Em eletrodos de ferro, há formação de íons Fe²⁺ e Fe³⁺, que em presença de peróxido de hidrogênio desencadeiam uma reação Fenton, Equação 1, produzindo mais radicais hidroxilas (BENETOLI, 2011).



Apesar de aumentar a concentração da espécie oxidante, a ionização do ferro demanda alta energia, comprometendo a formação de outros íons importantes na degradação de interesse (BRISSET et al., 2008).

A fonte de alimentação de energia, responsável por aplicar a tensão, que por função da corrente, gera diferentes tipos de descarga que inicia a degradação, e é de extrema importância para o mecanismo de degradação (KHALAF, 2009). O controle exato das grandezas elétricas e a sensibilidade desse equipamento permitem uma maior eficiência no processo (REDDY et al, 2013).

Imaginemos então uma configuração em paralelo com o eletrodo de contato na fase gasosa e o de descarga na líquida, com descarga luminosa. Diferentes espécies são formadas em cada fase e, por meio do campo elétrico, podem ser transferidas da gasosa para líquida e vice-versa. Em descargas corona ou arco é evidenciado a formação de ozônio na fase gasosa e peróxido de hidrogênio na líquida, Figura 3, que depois de uma série de reações são transformados no radical hidroxila (LUKES; LOCKE, 2005; BENETOLLI, 2011).

Reatores de fase híbrida são mais eficazes em degradações de compostos como fenol e benzeno em meio aquoso, comparados com os reatores de fase líquida. Esse fato é devido ao mecanismo duplo de oxidação, tanto pelos radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) gerados na fase gasosa e transferidos para a fase líquida, tanto pela formação e oxidação do ozônio na fase gasosa. A combinação sinérgica do ozônio (O_3) formado e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) da origem a radicais hidroxilas adicionais (LUKES; LOCKE, 2005).

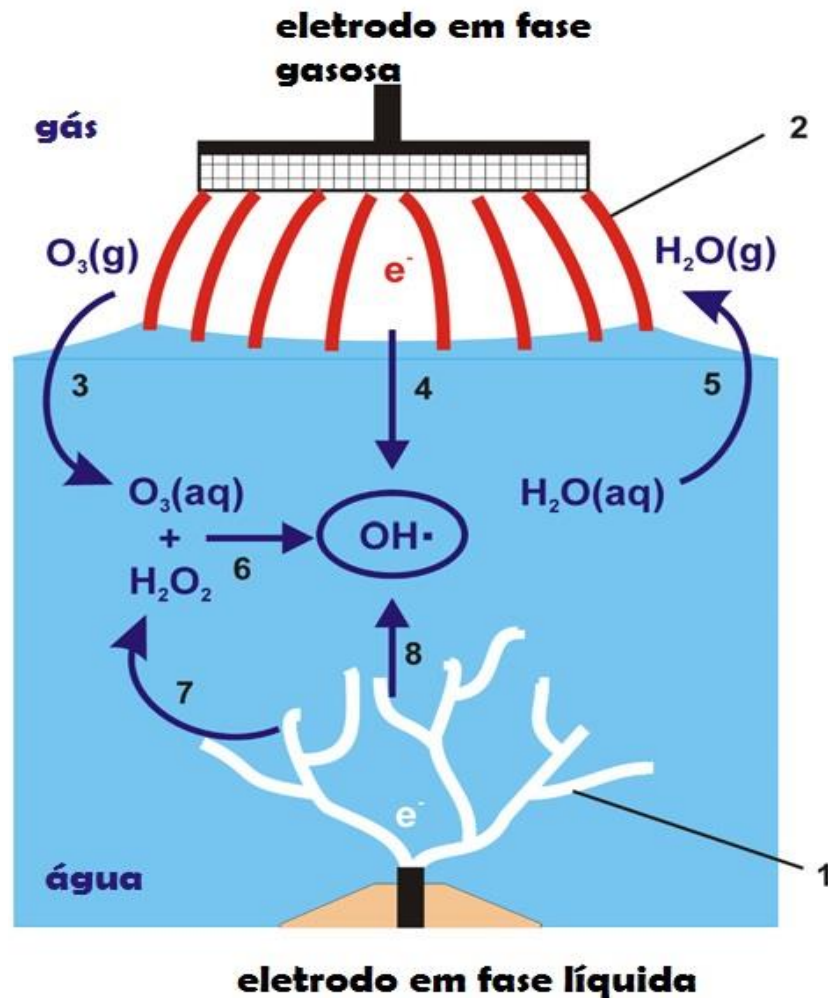


Figura 3 Processo de oxidação em reator híbrido com atmosfera de oxigênio. (1) descarga em fase líquida; (2) descarga em fase gasosa; (3) formação de ozônio e dissolução em água por meio do campo elétrico; (4) transferência dos radicais $\bullet\text{OH}$ da fase gasosa para a líquida; (5) vaporização da água presente na superfície líquida; (6) sistema peroxônio; (7) e (8) geração de H_2O_2 e $\bullet\text{OH}$ pela descarga em fase líquida
Fonte: Adaptado de Lukes; Locke, 2005

3.3.1 REAÇÕES QUÍMICAS NO SISTEMA DE FASE HÍBRIDA DE PLASMA FRIO

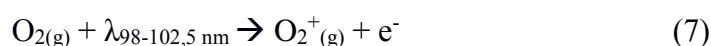
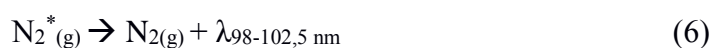
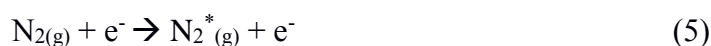
A formação de espécies reativas sistema de plasma se dá pela geração de elétrons livres com alta energia para colidir com outras moléculas gerando assim novas cargas e/ou espécies quimicamente ativas. Os plasmas térmicos possuem uma pequena desvantagem nesse quesito devido a grandes perdas de energia na forma de calor e colisões com a parede (PARVALESCU, MAGUREANU, LUKES; 2012).

A eficiência em produzir elétrons livres de alta energia é de suma importância, pois são os responsáveis no processo de oxirredução, desencadeando uma série de reações criando uma torrente de elétrons livres e radicais. As Equações 3 e 4 mostra a reação de ionização por impacto, fonte principal de formação de elétrons, com moléculas de O₂ e N₂ presentes no ar atmosférico (PARVALESCU, MAGUREANU, LUKES; 2012).

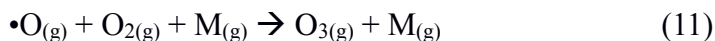
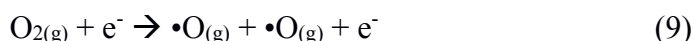
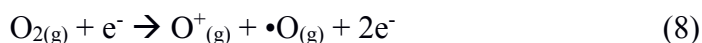


A ionização por impacto se dá com a aceleração dos elétrons pelo campo elétrico e o choque destes com outras moléculas ou átomos. Se houver energia suficiente para a ionização, ocorre a formação de mais elétrons livres e com alta energia, desencadeando novos impactos e formações (PARVALESCU, MAGUREANU, LUKES; 2012).

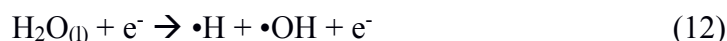
A fotoionização é desencadeada pela ionização de contato e é outra forma de produção de elétrons livres de alta energia (BENETOLLI, 2011). Ao ser excitada eletronicamente, Equação 5, e retornar ao seu estado fundamental, a molécula gasosa de N₂ emite uma radiação de comprimento de onda em torno de 98 a 102,5 nm, Equação 6, que por sua vez, reage e ioniza moléculas de O₂, liberando elétrons, Equação 7 (PARVALESCU, MAGUREANU, LUKES; 2012).



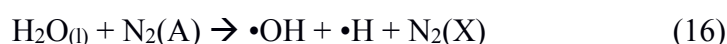
A formação de ozônio (O₃), na fase gasosa em presença de gás oxigênio, ocorre a partir do radical oxigênio (•O). Tal radical é formado a partir do impacto inelástico dos elétrons, Equações 8, 9 e 10. Só então o radical oxigênio reage com oxigênio e um corpo qualquer M (N₂ ou O₂) para dar origem ao ozônio, Equação 11 (BENETOLLI, 2011; PARVALESCU, MAGUREANU, LUKES; 2012)



A partir da colisão de elétrons livres ou radiação ultravioleta em água, há uma dissociação que dá origem aos radicais hidrogênio ($\bullet\text{H}$) e oxigênio ($\bullet\text{O}$) desencadeando as reações subsequentes, Equações 12, 13 e 14.



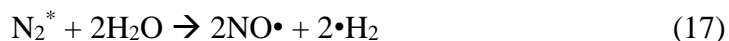
Reações secundária que contribuem para a formação de radicais hidroxila são mostradas nas Equações 15 e 16, onde $\text{O}^1(\text{D})$, $\text{N}_2(\text{A})$ e $\text{N}_2(\text{X})$ são, respectivamente, oxigênio atômico excitado, nitrogênio metaestável e a molécula de nitrogênio no estado fundamental.



3.3.1.1 ESPÉCIES REATIVAS DE NITROGÊNIO

Sendo uma das mais importantes categorias de espécies formadas pelo plasma, espécies reativas de nitrogênio (ERN) são espécies oxidantes formadas a partir do nitrogênio. No âmbito da química do plasma, o radical óxido nítrico ($\bullet\text{ON}$) é a principal ERN, devido ao fato de que a partir dela outras ERN's serão formadas. Como exemplo temos o nitrito (NO_2^-) e seu análogo ácido nitroso (HNO_2); o nitrato (NO_3^-) e seu análogo ácido nítrico (HNO_3) e o peroxinitrito (ONOO^-) e, novamente, seu análogo ácido peroxinitroso (ONOOH). Devido ao seu alto poder oxidativo, as ERN's tornaram-se objetivo de estudo no meio científico, tanto pela importância na decomposição de compostos orgânicos, como também para aplicações na agricultura, entre outros. (CADORIN, 2016, JUDÉE et al., 2018)

O radical óxido nítrico é formado a partir da excitação eletrônica da molécula de nitrogênio em contato com a fase aquosa, Equação 17 (JUDÉE et al., 2018):



A partir do radical óxido nítrico reações que dão origem ao nitrito, nitrato e peroxinitrito, Equações 18 à 20 respectivamente, são desencadeadas em presença de radical oxigênio e peróxido de hidrogênio.



3.3.1.2 MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ÍON AMÔNIO

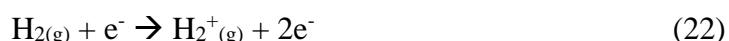
Por possuir alta densidade eletrônica e a formação de inúmeras espécies e íons reativos, o sistema de plasma gerado por descargas elétricas se torna um meio altamente caótico e, muitas vezes, imprevisível no que diz respeito a rota de formação de determinada espécie ou íon. Outro fator importante é configuração do sistema de plasma usado. Como comentado na seção 3.2.2 a configuração dos eletrodos, reator, tensão aplicada e energia do elétron, entre outros; nos leva a diferentes mecanismos e espécies formadas. Por exemplo, em descargas coronas, onde a energia média dos elétrons é de 5 eV, só seria possível a dissociação da molécula de oxigênio e, conseqüentemente, induzir a uma maior produção de ozônio, Equações 8 à 11 (CADORIN, 2016; HONG; PRAWER; MURPHY, 2017)

Para a formação do íon do amônio, podemos encontrar na literatura diferentes rotas químicas, que podem ser geradas dependendo do sistema específico implementado. Apesar da grande quantidade de estudos em espécies reativas, o mecanismo de formação de espécies NH_x , ainda é bastante questionado e, atualmente, vários mecanismos são postulados com o intuito de explicar a formação deste em um sistema específico de plasma. Logicamente a produção de espécies NH_x dependem da concentração inicial de átomos de nitrogênio, em forma de gás nitrogênio (N_2) no ar atmosférico, e gás hidrogênio, na forma de gás hidrogênio

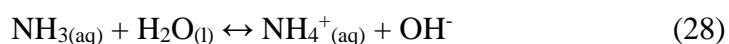
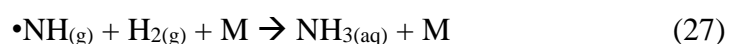
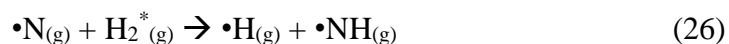
(H₂) formado a partir da dissociação da água, Equação 14. (HONG; PRAWER; MURPHY, 2017; CARRASCO et al., 2011).

Aqui será apresentado, de forma sucinta, um exemplo de mecanismo possível para a formação do íon amônio.

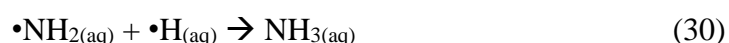
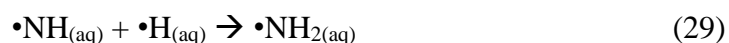
Moléculas de N₂ e H₂ se ionizam e dissociam na presença de elétrons livres, gerados a partir do campo elétrico aplicado ao sistema, Equação 21 e 22.



Segundo Hong, 2017, na reação de dissociação do nitrogênio, Equação 23, pode ocorrer a mudança de fase de reação, onde nitrogênio e hidrogênio atômicos são adsorvidos na superfície do líquido. A partir da excitação da molécula de hidrogênio, Equação 26, nitrogênio atômico pode dar origem ao nitreno (NH). Pode acontecer uma outra rota, onde o radical nitrogênio não é adsorvido e reagem com hidrogênio excitado na fase gasosa e, da mesma forma, ocorre a formação do nitreno. Este reage com a molécula de hidrogênio, em presença de um corpo qualquer M (N₂, H₂ ou ainda O₂), para finalmente formar assim amônia, podendo assim, após protonação da molécula, formar o íon amônio (HONG; PRAWER; MURPHY, 2017; CARRASCO et al., 2011).



Uma outra rota pode acontecer a partir da formação do nitreno, Equação 29 e 30, na fase aquosa, formando assim amônio aquoso.



3.3 ÁGUA ATIVADA POR PLASMA

Água ativada por plasma (AAP) é uma amostra de água após a ativação por processo de plasma. O termo 'ativada' pode ser entendido como potencial da mesma em induzir reações de oxidação, devido as espécies ali presentes e formadas a partir do processo. A primeira publicação sobre o termo data de 2007 por Kamgang-Youbi, et al. e foi descrito como uma solução com grande potencial químico, com diferentes espécies oxidantes formadas a partir da exposição em descargas elétricas formadoras de plasma (CADORIN, 2016).

Diferentes espécies são encontradas na AAP, como por exemplo nitratos, nitritos, amônio, peróxido de hidrogênio, entre muitos outros aqui já descritos. As aplicações dessa solução altamente oxidante variam de acordo com o objetivo de uso destas espécies. São relatados estudos na medicina e biomedicina onde foi comprovado o poder bactericida e antifúngico (SHEN et al., 2016; PANNGOM et al, 2014), no tratamento de câncer (TANAKA et al., 2016; BOEHM et al., 2016) e aplicações na agronomia, onde foi comprovado maior crescimento de sementes irrigadas por AAP (JUDÉE et al., 2016).

3.4 CINÉTICA QUÍMICA

O estudo da velocidade de uma reação química compete, a determinadas condições, a análise do consumo de reagentes e a formação do produto ao longo do tempo, ou seja, a taxa de consumo ou aparecimento dos participantes da reação. (ATKINS; PAULA, 2008). A definição de velocidade instantânea é traçada como coeficiente angular da tangente à curva de consumo e formação de seus participantes ao longo do tempo em uma certa reação, Figura 4.

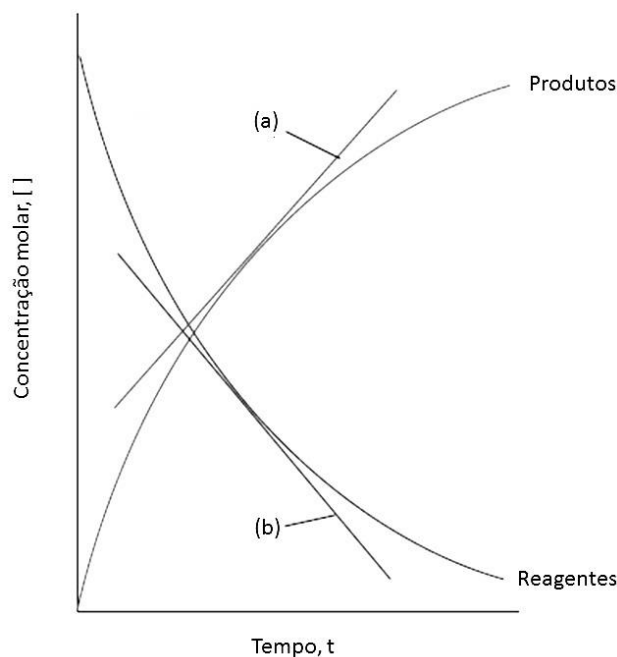


Figura 4 – (a) Definição de velocidade instantânea como coeficiente angular da tangente traçada a curva de concentração dos produtos ao longo do tempo. – (b) velocidade instantânea como coeficiente angular da tangente traçada a curva de concentração dos reagentes.

Fonte: Adaptado de Atkins; Paula, 2008

Podemos representar a variação de concentração ao longo do tempo por meio de equações diferenciais (ATKINS; PAULA, 2008). Tomando como base uma reação genérica, equação 31, onde A, B, C e D são seus participantes com seus respectivos coeficientes estequiométricos, a velocidade de consumo de reagentes (R) e formação de produtos (P) é representada pelas equações 32 e 33, respectivamente.



$$-\frac{d[R]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \quad (32)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (33)$$

Nota-se o sinal negativo em todos os reagentes participantes, significando que este foi consumido. No caso de coeficientes angulares negativos o sinal é trocado quando for representar a velocidade, de forma que todas tornem-se positivas. (ATKINS; PAULA, 2008).

As leis de velocidade, equação 34, derivam da relação entre as equações acima e são determinadas experimentalmente. Têm como objetivo relacionar a velocidade de reação com a concentração molar de quaisquer espécies em um determinado tempo. Empiricamente

verifica-se que a velocidade de uma reação é proporcional a concentração molar dos reagentes elevadas a certas potências (ATKINS; PAULA, 2008).

$$v = k [A]^x [B]^y \quad (34)$$

Nesta equação verificamos k , chamada de constante de velocidade. É dependente da temperatura, cada reação é obtida empiricamente. Os expoentes x e y trazem a informação da ordem cinética de cada componente e, quando em somatório, a ordem global da reação. Existem casos em que a lei de velocidade não assume a forma da equação 34 e com ordem global fracionária ou indefinida (ATKINS; PAULA, 2008; HOUSE, 2007).

As leis de velocidade são obtidas experimentalmente e não têm nenhuma ligação com a estequiometria da reação. Para sua determinação técnicas foram desenvolvidas para o monitoramento da concentração de suas espécies ao longo do tempo, e sua escolha depende do comportamento reacional. Por exemplo, para reações com troca de íons e condutividade alterada, o pH é um parâmetro a ser observado. Técnicas de espectrofotometria, cromatografia, ressonância magnética, entre outros são comumente usados (ATKINS; PAULA, 2008; HOUSE, 2007).

Método de isolamento serve como base para o método das velocidades iniciais e ambos são técnicas para a determinação das leis de velocidade. Se baseia em um reagente isolar o efeito do outro. Com isso a ordem global de reação têm que ser maior que 1, como na equação 35 de referência abaixo (ATKINS; PAULA, 2008).

$$v = k [A][B] \quad (35)$$

O método consiste em aumentar a concentração de todos os reagentes, exceto um de interesse, de modo que os reagentes em excesso tenham um baixo consumo e assim aproximados a uma constante. Assim podemos reescrever a equação 35, com a concentração de B em excesso e aproximadamente constante ($[B]_0$), Equação 36, gerando assim uma nova constante de velocidade, k' , definida pela equação 37 (ATKINS; PAULA, 2008).

$$v = k' [A] \quad (36)$$

$$k' = k [B]_0 \quad (37)$$

Devido a aproximação podemos dizer que a ordem global da equação 36 é dita *pseudo* primeira ordem e isolando-se cada um dos reagentes chega-se a suas ordens individuais e posteriormente a sua ordem global (ATKINS; PAULA, 2008).

No método das velocidades iniciais a velocidade é medida a partir de uma equação de primeira ordem ou *pseudo* primeira ordem. Ao aplicar o logaritmo na equação, gráficos lineares podem ser construídos, obtendo assim o coeficiente angular e conseqüentemente sua constante de velocidade (ATKINS; PAULA, 2008).

3.4.1 LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS

3.4.1.1 REAÇÕES QUÍMICAS DE ORDEM ZERO

Em uma reação com lei de ordem zero a concentração dos reagentes não interfere na velocidade em si da espécie estudada, devido ao somatório dos expoentes, ou componentes x e y da Equação 34, serem zero.

Assumindo uma reação onde $A \rightarrow B$ e partindo da equação $v = k$, ou seja, uma reação de ordem zero, temos:

$$k = d[B]/dt \quad (38)$$

$$k dt = d[B] \quad (39)$$

$$k \int_0^t dt = \int_{[B]_0}^{[B]} d[B] \quad (40)$$

$$[B] = [B]_0 + kt \quad (41)$$

$$y = ax + b \quad (42)$$

Ao integrar a Equação 39, no que compreende o tempo inicial da reação até o tempo final, ou seja, em t_0 até um t específico e, respectivamente, suas concentrações $[B_0]$ e $[B]$ chegamos em uma equação do primeiro grau, Equação 41, que pode ser comparada a função afim, Equação 42, e assim plotar um gráfico, Figura 5, de concentração *versus* tempo de reação (HOUSE, 2007).

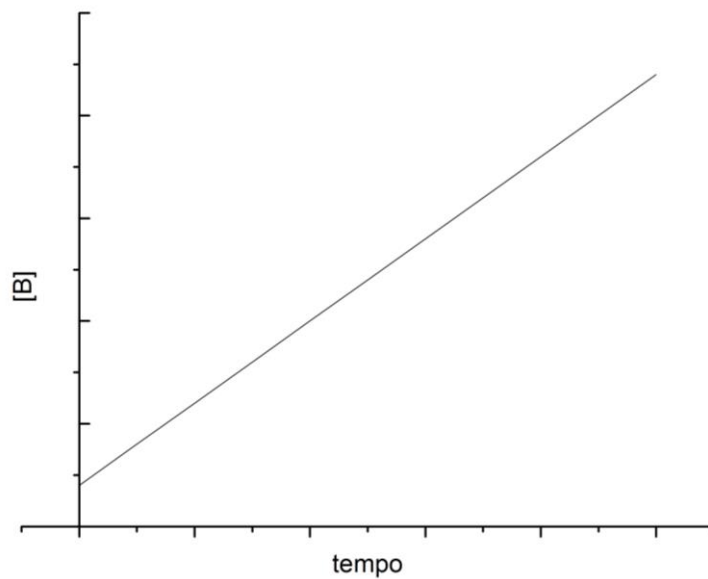


Figura 5 - Variação da concentração de B ao longo do tempo de reação
 Fonte: Adaptado de House, 2007

3.4.2 TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO

Para uma reação química ocorrer o sistema participante deve passar por um estado de transição de maior energia e, posteriormente ao fim do processo, menor energia em relação ao estado de transição, Figura 5. O estado de transição ($[]^*$), também chamado de complexo ativado, pode ser comparado a uma barreira química, necessitando de uma quantidade de energia para ultrapassá-la e, por fim, chegar na formação dos produtos. Essa energia é chamada de energia de ativação de uma reação (E_a) (HOUSE, 2007).

A relação entre as energias dos reagentes e do produto podem ser expressas de diferentes formas, como energia potencial, energia interna, energia livre de Gibbs, entalpia, entre outros. A variação da entalpia demonstra se a reação é exotérmica, onde há liberação de energia para o meio e variação de entalpia negativa, ou endotérmica, onde há absorção de energia e variação de entalpia positiva, figura 6 (HOUSE, 2007). A relação das entalpias dos produtos e reagentes com a variação de entalpia é mostrada na equação 43.

$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} \quad (43)$$

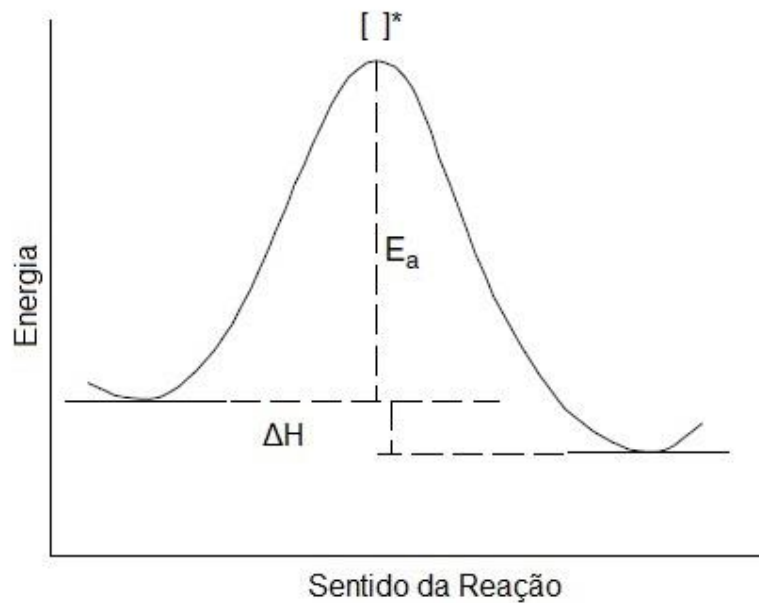


Figura 6 - Gráfico de energia típico de uma reação exotérmica
 Fonte: Adaptado de House, 2007

A temperatura é um fator que influencia a cinética das reações. A relação entre constante de velocidade e temperatura é determinada pela equação de Arrhenius, Equação 44. Onde k é a constante de velocidade, A o fator de frequência, E_a a energia de ativação, R a constante dos gases e T como temperatura absoluta (RUSSEL, 2008).

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (44)$$

Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da Equação 44 podemos linearizar e obter o fator de frequência e energia de ativação, segundo as Equações 45 e 46 (ATKINS; PAULA, 2008; HOUSE, 2007).

$$\ln k = \ln Ae^{-E_a/RT} \quad (45)$$

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (46)$$

A Equação 46 se assemelha com a função afim, Equação 42, obtendo assim um gráfico linear, figura 7.

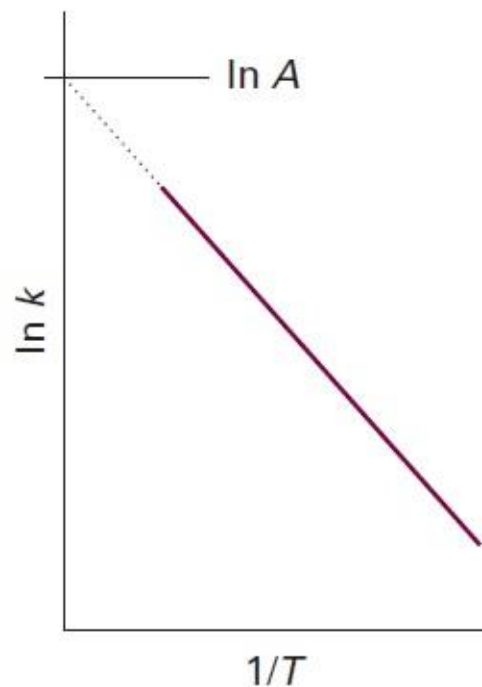


Figura 7 - Gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ para reações que seguem o comportamento descrito pela Equação de Arrhenius.

Fonte: Adaptado de Atkins; Paula, 2008.

A energia de ativação é obtida através do coeficiente angular da reta ($-E_a/R$) e, na intersecção $1/T = 0$, o fator de frequência, A (ATKINS; PAULA, 2008).

3.4.2.1 FORMULAÇÃO TERMODINÂMICA PARA O ESTADO DE TRANSIÇÃO

Para chegar ao estado transitório, as moléculas precisam ultrapassar uma barreira energética, a energia de ativação, correspondente a configuração de equilíbrio do estado de complexo ativado. Quando o sistema atinge este ponto, prosseguirá para a formação dos produtos em um tempo relativamente rápido. Neste ponto, a energia potencial é constante e, portanto, a constante cinética, k , para ultrapassar a configuração do estado transitório também. Do ponto de vista da mecânica estatística uma equação pode ser deduzida usando as funções de partição, Q_n , Equação 47 (WRIGHT, 2004).

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{\ddagger*}}{Q_x Q_{yz}} e^{\left(\frac{-E_o}{RT}\right)} \quad (47)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, h a constante de Planck, T a temperatura e R a constante universal dos gases e E_0 a energia de ativação no zero absoluto.

Porém, o cálculo da contribuição mecânico estatística para o estado de transição pode, em alguns casos, ser dificultada pelas funções de partição, visto que é necessário a quantificação de termos translacionais, rotacionais e eletrônicos da molécula. Devido a isso, uma formulação termodinâmica se faz necessário e é dado pela Equação 48 (WRIGHT, 2004).

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)} \quad (48)$$

Ocasionalmente chamada de Equação de Eyring, considera intrinsecamente o equilíbrio do complexo ativado e equações e unidades termodinâmicas padrões, como energia livre de ativação, ΔG^\ddagger , entalpia de ativação, ΔH^\ddagger e entropia de ativação, ΔS^\ddagger (WRIGHT, 2004).

A partir de dados experimentais é possível obter valores para estas variáveis, afim de comparar e entender o modelo cinético de uma reação qualquer. Rearranjando e aplicando-se o logaritmo natural em todos os termos da Equação 48, temos:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (49)$$

A partir de um gráfico de $\ln k/T$ versus $1/T$, podemos descobrir a entalpia de ativação, a partir do coeficiente angular, e a entropia de ativação, a partir do coeficiente linear (WRIGHT, 2004).

3.7 SOLUBILIDADE DOS GASES EM LÍQUIDOS

Para formarmos uma solução, o soluto interage ao entrar em contato com o solvente, fazendo com que este, dependendo de sua natureza química, seja envolto por moléculas do mesmo. Quando gases são colocados em um mesmo sistema de um líquido, suas moléculas penetram e o solubilizam, devido ao impacto destas com a superfície do líquido. A solubilidade do gás, s , como podemos esperar, aumenta com a sua pressão, pois aumentará a velocidade com a qual as moléculas de gás se chocam com a superfície do solvente, aumentando

assim o número de impactos e, conseqüentemente, mais moléculas gasosas solubilizadas. Se temos uma mistura de gases, como o ar atmosférico, a solubilidade dependerá da pressão parcial de cada componente (ATKINS, JONES; 2006)

A Lei de Henry, Equação 50, relaciona a pressão do gás, P , com sua solubilidade, em homenagem ao químico inglês *William Henry*, responsável por observar esta proporção.

$$s = k_H P \quad (50)$$

A constante de Henry, k_H , é dependente da natureza química do gás, do solvente e de sua temperatura. A solubilidade da maior parte dos gases é menor em temperaturas mais altas (ATKINS, JONES; 2006).

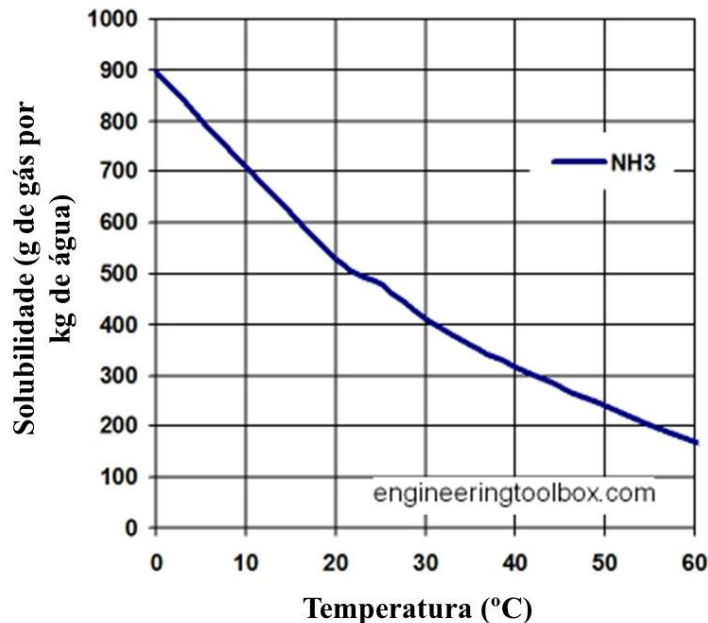


Figura 8 - Gráfico de solubilidade do gás amônio em água, em função da temperatura
Fonte: Adaptado de EngineeringToolBox

3.6 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO NO ULTRA VIOLETA-VISÍVEL E A LEI DE LAMBERT-BEER

Um das técnicas mais utilizadas na identificação e determinação de espécies químicas é a espectrofotometria de absorção de radiação no ultravioleta visível (UV-VIS),

devido a sua alta sensibilidade e baixo custo. Comportamentos ópticos de absorção e emissão de determinada radiação específica quando há interação dos átomos e moléculas da amostra (THOMAS, BURGESS; 2007).

A lei de Lambert-Beer, Equação 51, relaciona a absorbância analisada com a concentração de analitos responsáveis por ela. Onde A é a absorbância, c a concentração, b a espessura da cubeta e ε_λ a absorvidade molar em um comprimento de onda específico (THOMAS, BURGESS; 2007).

$$A = \varepsilon_\lambda c b \quad (51)$$

Para não ocorrer desvios na lei de Lambert-Beer é necessário que a temperatura permaneça constante, que não haja interação entre o analito e solução, a radiação seja perfeitamente monocromática e que as perdas por reflexão e dispersão sejam descompensadas (THOMAS, BURGESS; 2007).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 SISTEMA DE PLASMA FRIO EM FASE HÍBRIDA

O sistema de plasma frio em fase híbrida, Figura 9, é composto por 4 partes individuais e interligadas, sendo elas: elétrica, câmara de reação encamisada, banho termostático e compressor de ar atmosférico de vazão conhecida.

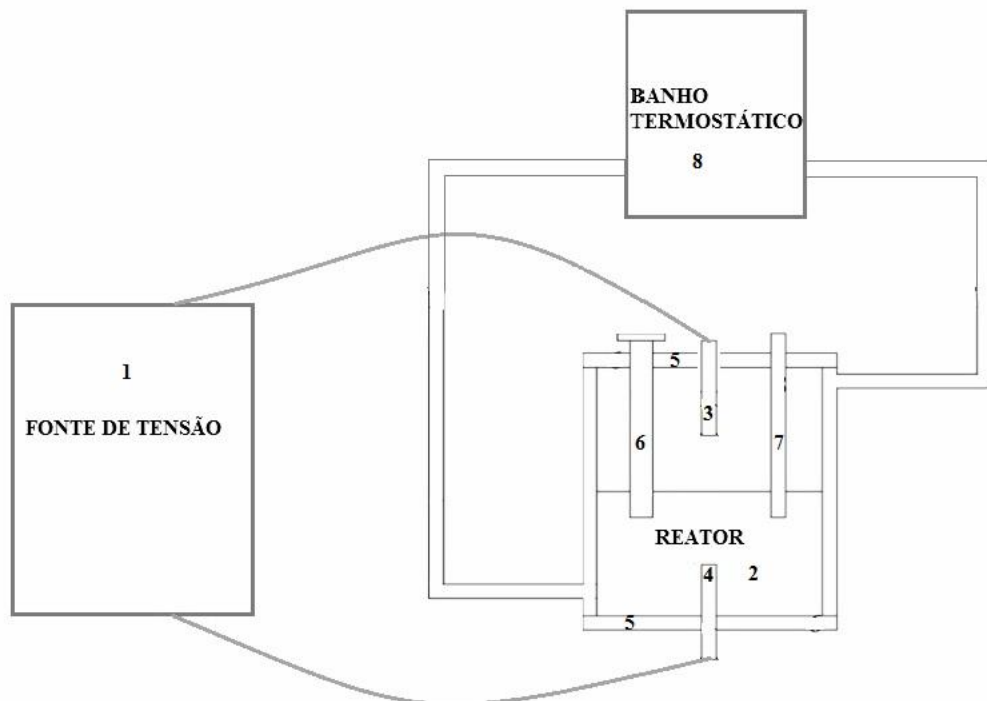


Figura 9 – Componentes do sistema de plasma frio; (1) Fonte de tensão, (2) reator, (3) eletrodo de descarga, (4) eletrodo de contato, (5) tampas de teflon, (6) amostrador, (7) termômetro, (8) banho termostático; Fonte: Autoria própria.

A parte elétrica foi constituída de uma fonte de alimentação energética (Neon Ena, 17 e 8 kV AC, 30 mA, 60 Hz) conectado a câmara de reação por meio de fios de cobre ligados aos dois eletrodos de tungstênio (Energyarc, diâmetro (\varnothing) = 2.4 mm), descarga e contato, em configuração ponta-ponta. A distância do eletrodo de descarga e da superfície aquosa foi mantida constante em torno de 20 mm.

O reator com capacidade de 200 mL, Figura 10, foi preenchido com 100 mL de água ultrapura, sendo o restante do volume ocupado por ar atmosférico. Possui geometria

cilíndrica e o material constituinte é o vidro. A vedação ocorreu graças a tampas de politetrafluoretileno (PTFE) com orifícios concêntricos para encaixe dos eletrodos. A tampa superior possui três orifícios para encaixe do termômetro, cânula de amostragem e saída de gases. O controle da temperatura se deu pelo banho termostático (Microquímica, MQBMP-01), que circulou água nas paredes encamisadas do reator de plasma.



Figura 10 - Reator de plasma em funcionamento
Fonte: Autoria própria

4.2 AMOSTRAGEM DURANTE EXPERIMENTOS E ANÁLISE

Os experimentos foram realizados variando a tensão aplicada no sistema, através de 2 transformadores de 17 kV e 8 kV, variando-se à temperaturas de 5, 15, 25, 35 e 45 °C para cada transformador empregado. A amostragem de cada análise foi feita com apoio de uma seringa fixada na tampa superior da câmara de reação, nos tempos 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. O volume de 1,8 mL de amostra foi reservado em um tubo *eppendorf*, adicionado 0,1 mL de NaOH (Dinâmica, 99%) [4 mol/L] e 0,1 mL do reagente de Nessler (tetraiodomercurato de potássio (II)) para quantificação colorimétrica do íon amônio no espectrômetro de absorção de radiação ultravioleta-visível (UV-Vis) (Shimadzu UVESpectrophotometer-1800) (JEONG; PARK; KIM, 2013; SANTOS, 2007).

4.3 MÉTODO COLORÍMETRICO PARA QUANTIFICAÇÃO DO ÍON AMÔNIO

Para a determinação do íon amônio em nossas amostras foi escolhido o método colorimétrico de Nessler. Devido a sua faixa de linearidade, baixo custo e relativa praticidade de análise este método se adequou bem ao sistema aqui apresentado. O reagente foi preparado a partir de 1 g de iodeto de mercúrio (II) (Synth, 99%) e 0,7 g de iodeto de potássio (Neon, 99,9%). Estes dissolvidos na menor quantidade de água ultrapura possível para a saturação do iodeto de mercúrio (II). Preparou-se uma solução 8 mol/L de NaOH e adicionou-se 5 mL desta à solução inicial de mercúrio em constante agitação. Após, a solução foi aferida em um balão de 10 mL (ZHENG, 2013).

A reação do íon com a solução alcalina de tetraiodomercurato (II) é representada a seguir, Equação 52.



Ao adicionarmos a solução de Nessler em uma solução contendo amônio, este forma um complexo de cor castanho alaranjado, que absorve em uma faixa de comprimento de onda de 400 a 425 nm (JEONG; PARK; KIM, 2013; SANTOS, 2007). Após alguns testes, o comprimento de onda que melhor se adequou ao nosso sistema foi em 415 nm por apresentar maior linearidade dentro da faixa de absorção do reagente colorimétrico .

4.3.1 CURVA PADRÃO DE NH_4^+

As soluções para preparar a curva padrão foi preparada a partir de 0,2969 g de cloreto de amônio (Vetec, 99,9%) previamente seco em estufa por 2 h à 105 °C, dissolvidos em água ultrapura e aferidos em balão de 100 mL. Destes foram transferidos 1 mL para um balão de 50 mL, aferido com água ultrapura e estocado como solução estoque de NH_4^+ 1000 $\mu\text{mol/L}$. Seis pontos de concentrações diferentes foram preparados à partir da solução estoque, adicionados 0,1 mL do reagente de Nessler, aferidos em balão de 2 mL e lidos no espectrofotômetro de absorção de radiação no ultra violeta-visível, Tabela 2. Suas respectivas

absorbâncias foram plotadas e, a partir da regressão linear, obtida uma equação de reta a qual se pode relacionar absorbância e concentração do íon amônio.

Tabela 2 - Pontos de concentração da curva padrão de NH_4^+

| Tubo | $V_{\text{sol.estoque}}$ (μL) | V_{Nessler} (μL) | V_{final} (μL) | $\text{H}_2\text{O}_{\text{UP}}$ (μL) | $[\text{NH}_4^+]$ ($\mu\text{mol/L}$) |
|------|---|---|---|---|--|
| 1 | 20 | 100 | 2000 | 1880 | 5,56 |
| 2 | 100 | 100 | 2000 | 1800 | 27,78 |
| 3 | 200 | 100 | 2000 | 1700 | 55,56 |
| 4 | 300 | 100 | 2000 | 1600 | 83,33 |
| 5 | 400 | 100 | 2000 | 1500 | 111,11 |
| 6 | 500 | 100 | 2000 | 1400 | 138,89 |

Fonte: Autoria própria

4.3.2 ADIÇÃO DE ÍONS HIDROXILA

Ao analisarmos a Equação 52 podemos inferir a necessidade de íons hidroxila, e conseqüentemente um pH alto, na solução resultante (amostra e reagente) para assim ser possível a síntese do complexo de mercúrio. É de conhecimento que sistemas híbridos de plasma frio podem produzir espécies ácidas, em especial o ácido nítrico e nitroso (FABRIS, 2015; FABRIS, BARONCELLO, KHALAF; 2018), que, conseqüentemente, diminuem o pH do meio e a concentração de hidroxilas. Diante deste fato, experimentalmente foi notado que a linearidade de quantificação do íon amônio, pelo método de Nessler, se comportava melhor com a adição de 0,1mL de uma solução 4 mol/L de NaOH nos tubos contendo as amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 QUANTIFICAÇÃO DO ÍON AMÔNIO

A partir do método da Seção 4.3.1, o gráfico de absorbância *versus* concentração de íons amônio é apresentado na Figura 11.

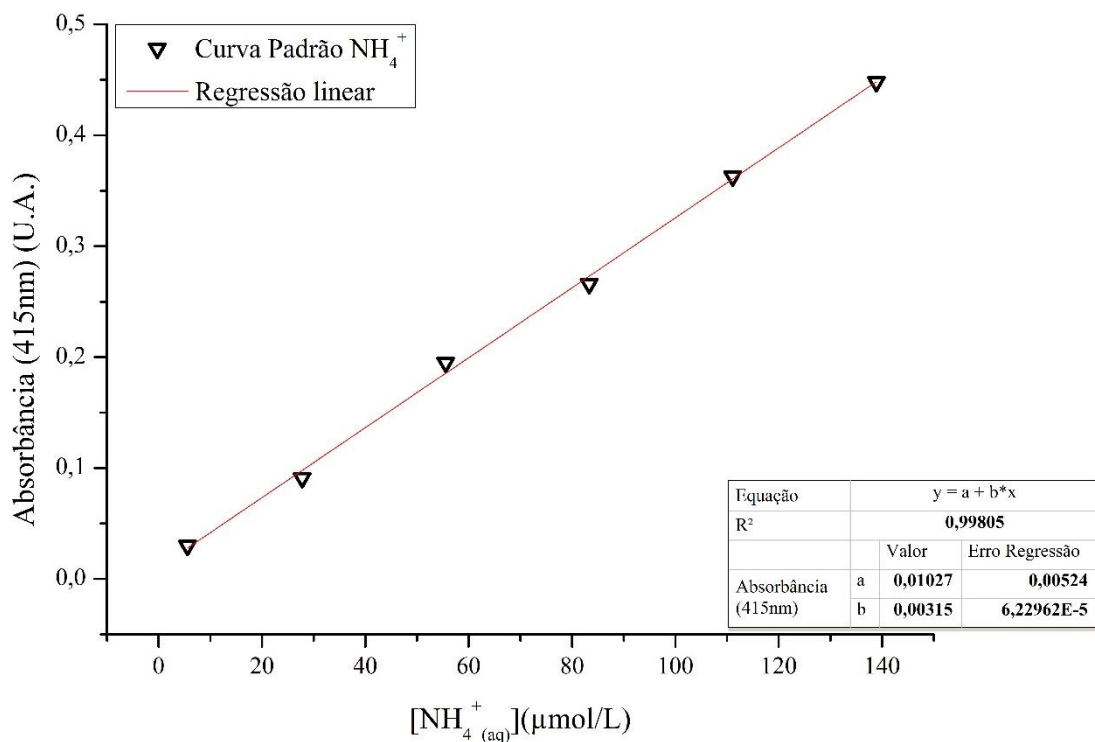


Figura 11 - Gráfico de absorbância versus concentração do íon amônio
Fonte: Autoria própria

Deste modo, a equação nos indica que a relação atende a Lei de Lambert-Beer e possibilitará a quantificação do íon amônio no sistema aquoso de plasma frio de ar atmosférico, Equação 53:

$$[NH_4^+](\mu\frac{mol}{L}) = \frac{Abs - 0,01027}{0,00315} \quad (53)$$

5.2 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DO ÍON AMÔNIO A PARTIR DE UM SISTEMA HÍBRIDO DE PLASMA FIO

Para a formação do íon amônio em fase aquosa, a partir de descargas de plasma, na temperatura de 25 °C e aplicando-se um potencial elétrico de 17 kV, o coeficiente de correlação da concentração de NH_4^+ versus tempo de descarga foi de 0,98656. Com uma relação linear entre as variáveis e segue uma cinética de formação de ordem zero, Figura 12.

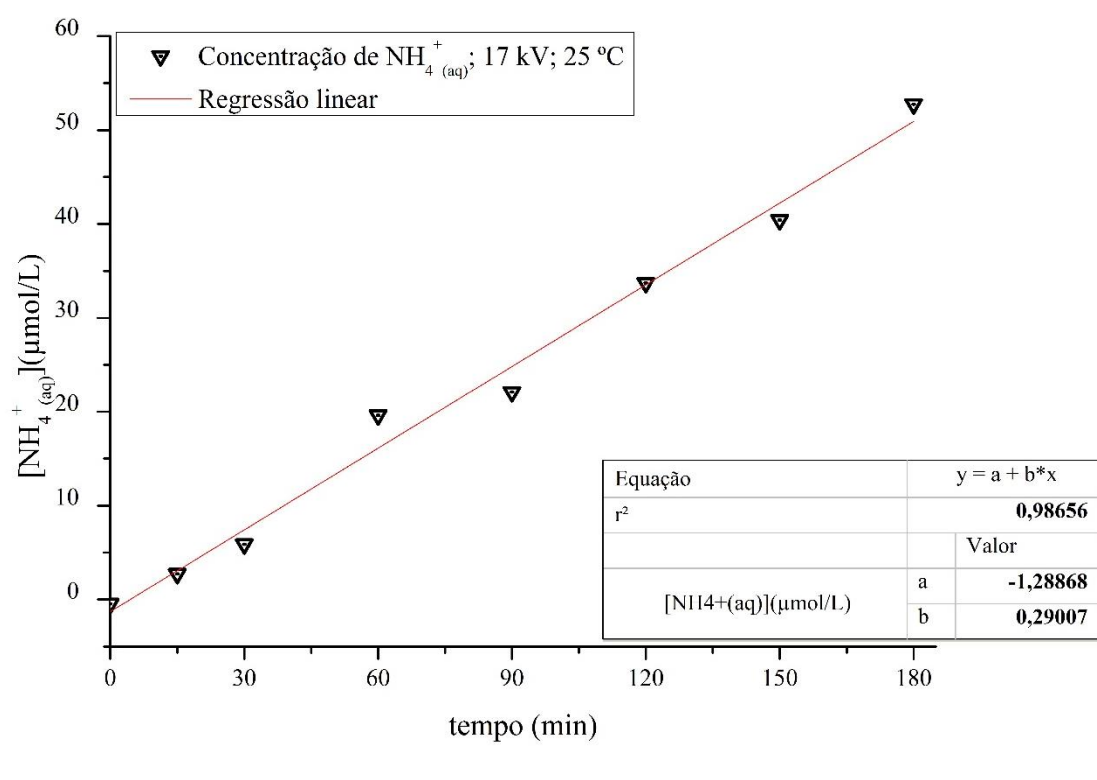


Figura 12 - Concentração de NH_4^+ versus tempo de descarga utilizando tensão de 17 kV à 25 °C.
Fonte: Autoria própria.

Aplicando-se um potencial elétrico de 8 kV, na mesma temperatura de 25 °C, o comportamento é igual: uma relação linear com coeficiente atendendo a uma cinética de ordem zero, Figura 13.

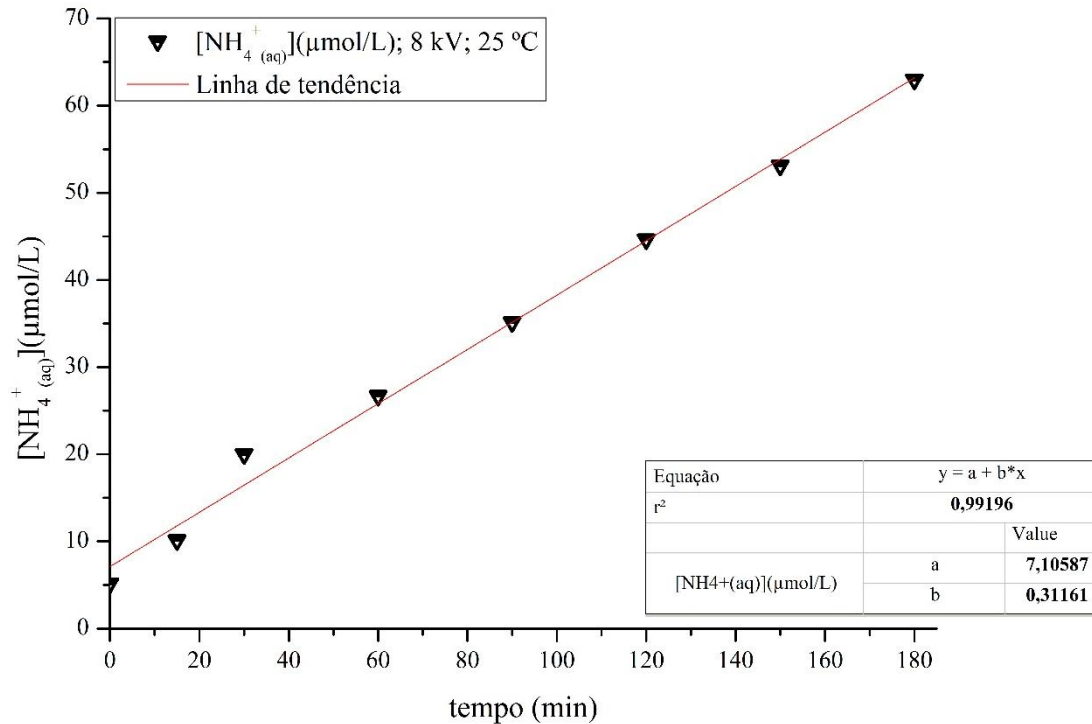


Figura 13 - Concentração de NH_4^+ versus tempo de descarga utilizando tensão de 8 kV à 25 °C
 Fonte: Autoria própria

Os valores de k_{obs} para as tensões aplicadas de 17 kV e 8 kV à 25 °C foram, respectivamente, 0,290 e 0,312 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$.

O conhecimento da cinética de reação do íon amônio infere que, por ser uma reação de ordem zero, ela não depende diretamente da concentração dos seus reagentes, e somente da temperatura do meio. Portanto, se a concentração de ar atmosférico não interfere no valor de k_{obs} , podemos então injetar ar ao sistema, com o objetivo de gerar melhores condições e resultados experimentais na formação da espécie por plasma de ar atmosférico. O sistema não possui nenhum dispositivo de agitação, podendo causar erros como o efeito da capilaridade do amostrador e heterogeneidade da solução, estes contornados pela injeção e, conseqüentemente, agitação do meio reacional. (ATKINS, JONES; 2006; FABRIS; 2015; LUKES et al, 2014).

5.3 EFEITO DA TEMPERATURA NO VALOR DE k_{obs}

Do ponto de vista termodinâmico, com o aumento da temperatura, temos uma maior energia cinética das moléculas do meio e, conseqüentemente, maior probabilidade de colisões e reações acontecerem. Ou seja, segundo o que Arrhenius propôs, empiricamente, na Equação 44, a relação entre temperatura e velocidade de reação e que, na maioria delas, aumenta com a temperatura. Porém, existem exceções que, devido a diferentes efeitos físicos e químicos se comportem diferente (ATKINS, JONES; 2006; CADORIN, 2016; RUSSEL, 2008).

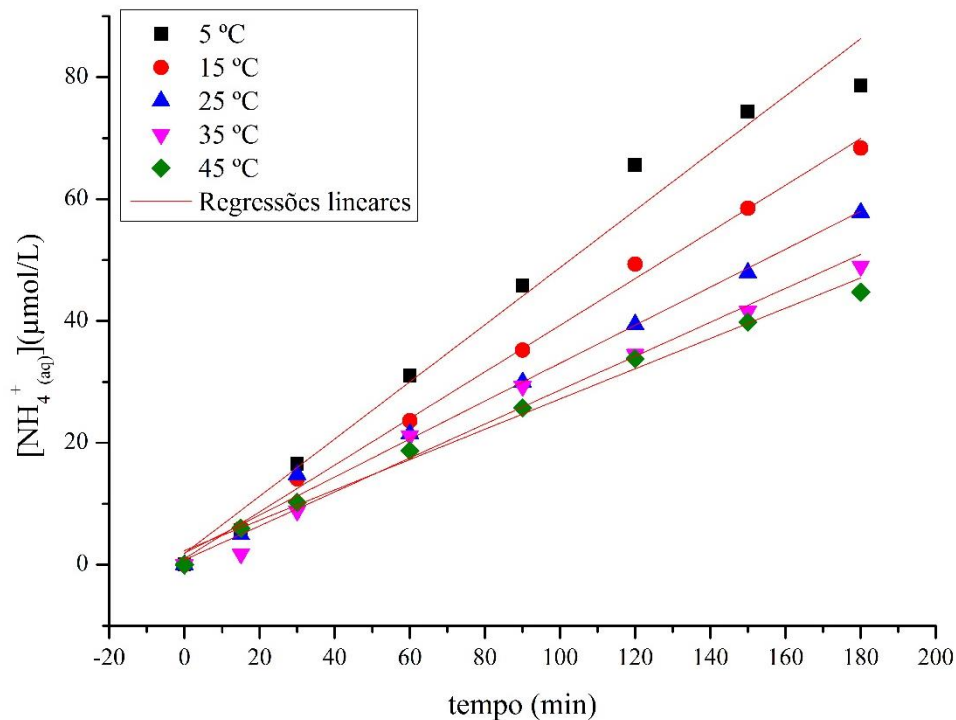


Figura 14 - Gráfico de concentração versus tempo de descarga com diferentes temperaturas do meio reacional
Fonte: Autoria própria

Segundo a Figura 14, para a formação do íon amônio por descarga elétrica geradora de plasma, com um potencial elétrico aplicado de 17 kV, foi observado que, em temperaturas mais altas a produção é menor. Essa característica também é observada quando aplicado um potencial elétrico de 8 kV. Ou seja, essa relação infere que a temperatura ideal para produção do íon amônio é em temperaturas baixas. Na temperatura de 5°C, foi observado a maior produção do íon, com uma concentração de $78,33 \mu\text{mol L}^{-1}$ aplicando-se um potencial de 8 kV.

A Figura 15, relaciona o valor de k_{obs} com a temperatura, com rearranjos matemáticos para a linearização do gráfico.

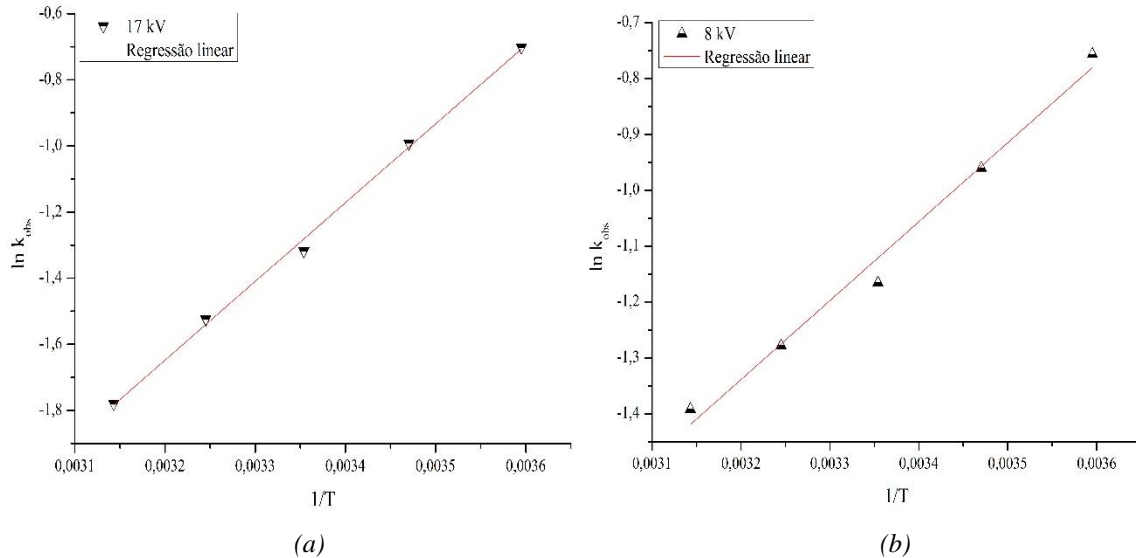


Figura 15 - Gráfico de $\ln k_{obs}$ versus $1/T$ com voltagem de (a) 17kV e (b) 8 kV.
Fonte: Autoria Própria

Como era previsto, a constante de velocidade tem uma relação inversa proporcionalmente com a temperatura. Esse fenômeno pode ser explicado analisando as possíveis rotas química para a formação do íon amônio, Equações 21 à 30, em sistema aquoso de plasma frio. A rota se inicia na formação de espécies na fase gasosa, sucessivas dissociações e reações que podem ocorrer tanto na fase gasosa, na superfície líquido-gás ou na fase aquosa, por solubilização, Figura 16. O nitrogênio necessário, provém do ar atmosférico, que por si só, contém 70% de N_2 . Este, ao ser exposto a um campo elétrico, interage com elétrons de alta energia e dissocia-se em nitrogênio radicalar. Ainda na fase gasosa é formado o radical nitreno ($\bullet NH$), Equação 54. Este, podendo ser absorvido na superfície de água e, posteriormente, solubilizado na fase aquosa, Equação 55.

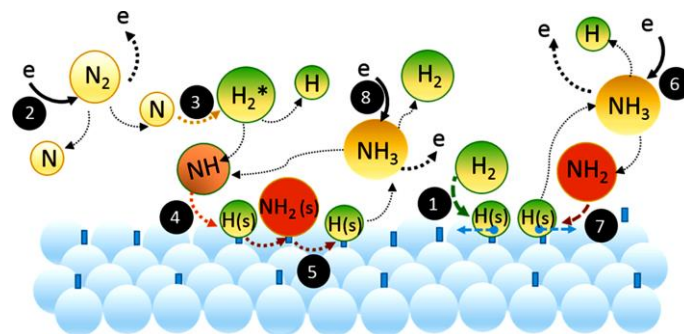


Figura 16 - Esquema ilustrativo de rotas seletivas para síntese de amônia por plasma de baixas temperaturas.
Fonte Hong; Prawer; Murphy, 2017.



Portanto, a solubilidade dos gases em líquidos é uma variável, pois várias espécies dependem deste efeito para sua formação. Segundo a Lei de Henry, Equação 50, vemos que a solubilidade dos gases é dependente linear da pressão (que no caso é a atmosférica e constante durante todo o experimento) e da constante de Henry, este dependente da natureza química do gás, do solvente e de sua temperatura. No que se refere a temperatura, a constante de Henry diminui com o aumento da temperatura, pois irá ter maior agitação das moléculas do líquido e, conseqüentemente, liberação de moléculas de gás do solvente, dificultando assim a solubilização de um outro gás no meio (ATKINS, JONES; 2006).

5.4 EFEITO DA VOLTAGEM NO VALOR DE k_{obs}

O gráfico de $\ln k/T$ versus $1/T$, a partir da Equação 49, Figura 17, relaciona o valor de k_{obs} , obtidos experimentalmente, com a tensão aplicada ao sistema aquoso de plasma frio em fase híbrida de operação.

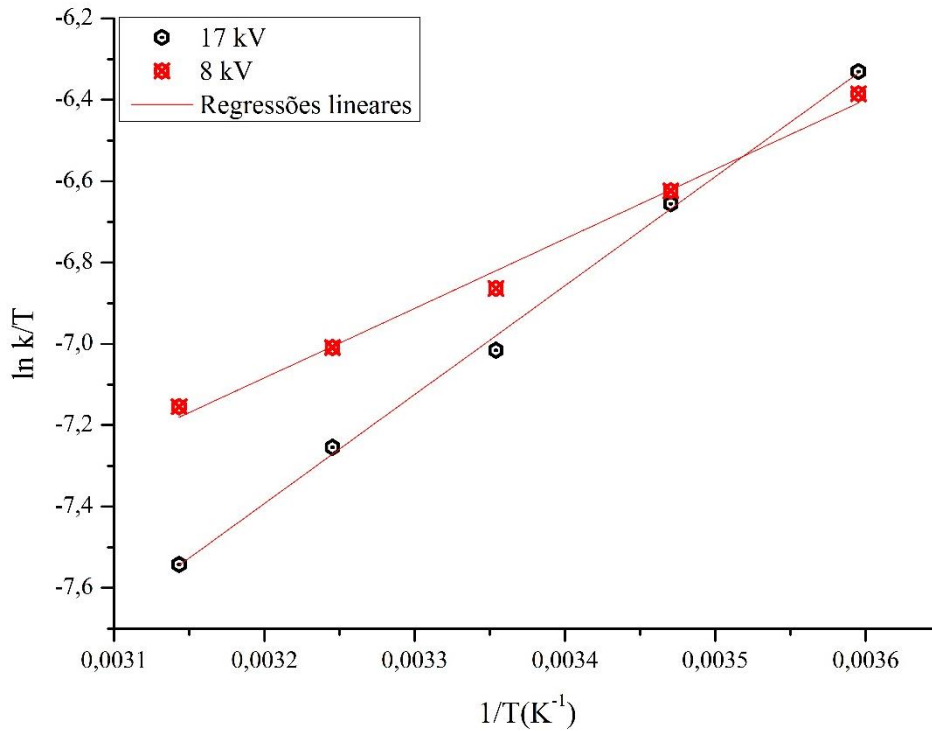
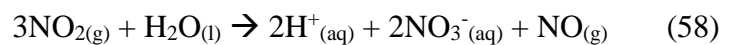


Figura 17 - Gráfico de Eyring relacionando a tensão aplicada ao sistema.
Fonte: Autoria própria

Ao aplicar mais energia no sistema, é de se esperar que maiores concentrações de espécies serão formadas. Segundo Liu et al. (2016), espécies reativas de nitrogênio podem ser classificadas como espécies de curta e longa duração. É relatado a produção de nitritos e nitratos em sistemas aquoso de plasma frio, e um dos possíveis mecanismos é apresentado nas Equações 54 à 58. Para a formação de nitratos também partimos da dissociação dos seus átomos formadores, no caso nitrogênio e oxigênio, e, posteriormente, sua associação na interface gás-líquido do sistema. Segundo Lukes et al. (2014), nitratos também podem ser formados a partir de peróxido de hidrogênio e nitritos, Equação 59.



Estas duas espécies competem pelo nitrogênio atmosférico presente no sistema para sua formação e, no caso para a formação de nitritos, é facilitada pela presença de oxigênio na mesma interface de gás do sistema. Com maior energia aplicada então, é favorecida a formação de nitritos devido à atmosfera presente no sistema, favorecendo a dissociação dos seus átomos formadores (oxigênio e nitrogênio) e formação do nitrito, precursor do nitrato, na mesma fase gasosa do sistema. (FABRIS, 2015; LIU et al., 2016).

5.5 PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DO ÍON AMÔNIO

Os valores termodinâmicos para a formação do íon amônio relacionando-os com o potencial elétrico aplicado é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores termodinâmicos de ativação

| Potencial elétrico aplicado | Energia de ativação E_a (kJ mol⁻¹) | Entalpia de ativação ΔH^{\ddagger} (kJ mol⁻¹) | Entropia de ativação ΔS^{\ddagger} (J K⁻¹ mol⁻¹) |
|------------------------------------|---|--|--|
| 17 kV | -19,80 | -22,27 | -387,72 |
| 8 kV | -11,74 | -14,21 | -359,37 |

Fonte: Autoria própria

Os valores de energia de ativação, E_a , encontrados seguem a lógica de que quanto maior o potencial elétrico aplicado, maior será a formação de espécies reativas de nitrogênio e oxigênio primárias, devido a atmosfera usada. Ou seja, quando aplicado um potencial de 8 kV, observamos menor valor de energia de ativação. Os valores de entropia de ativação, com a voltagem de 17 e 8 kV, respectivamente, variam de -387, 72 à -359,37 J K⁻¹ mol⁻¹. Valores que, segundo Wright (2004), estão de acordo com uma reação associativa, ou seja, 2 espécies formando um complexo ativado semelhante a uma única espécie e com maior organização. Os valores de entalpia de ativação, aumentam ainda mais este argumento, devido a serem valores baixos e negativos, elucidando a possível formação de ligação do tipo associativa entre o nitrogênio e hidrogênio. (FABRIS; BARONCELLO; KHALAF, 2018). Uma hipótese é a que destes valores de energia de ativação correspondem a parte final de formação do íon amônio, com a formação do gás amônia em solução aquosa, Equação 28.

CONCLUSÕES

O presente trabalho foi efetivo na formação do íon amônio em sistema aquoso de plasma frio de ar atmosférico, observando que a cinética se adequa melhor a uma ordem zero de reação e com os valores de k_{obs} diminuindo com o aumento da temperatura e da voltagem aplicada. Os valores de k_{obs} para a formação do íon amônio à 25 °C foram de 0,290 e 0,312 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, para a voltagem de 17 kV e 8 kV respectivamente.

Parâmetros termodinâmicos de ativação foram empregados para elucidar o mecanismo de formação do íon amônio em sistema aquoso de plasma frio de ar atmosférico. Valores de energia de ativação foram menores quando aplicado menor voltagem no sistema, elucidando a formação majoritária de espécies reativas da atmosfera estudada. A entropia de ativação e entalpia de ativação foram calculados e observados baixos e negativos valores, correlacionando o mecanismo associativo de formação do nitrogênio e hidrogênio.

Tais resultados ajudam a entender melhor a química do plasma. O estudo sobre a formação deste íon, pode beneficiar tanto no estudo de degradações, como o meio da agricultura, com utilização de água tratada por plasma afim de nutrição nitrogenada.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, Karla Santos de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, Uberaba, v. 11, n. 2, p.387-400, 15 abr. 2016. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas (IPABHi). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>>. Acesso em: 24 out. 2018.
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Nova Iorque: Bookman, 2006. 922 p. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro.
- ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico-Química**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008.
- BARCELÓ D.; PETROVIC M. **The handbook of environmental chemistry, waste water treatment and reuse in the Mediterranean region**. Heidelberg, Springer, 2011.
- BENETOLI, Luís. O. de B.; CADORIN, Bruno M.; POSTIGLIONE, Cícero. da S.; SOUZA, Ivan. G. de Souza; DEBACHER, Nito. A.. Effect of Temperature on Methylene Blue Decolorization in Aqueous Medium in Electrical Discharge Plasma Reactor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 22, n. 9, p. 55-62, ago. 2011.
- BENETOLI, Luís Otávio de Brito. **Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso**. 2011. 200 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/95044/299819.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 03 mai. 2014.
- BOEHM, D., HESLIN, C., CULLEN, P.J., BOURKE, P., 2016. **Cytotoxic and mutagenic potential of solutions exposed to cold atmospheric plasma**. Sci. Rep. 6, 21464.
- BRISSET, J. L.; MOUSSA, D.; DOUBLA, A.; HNATIUC, E.; HNATIUC, B.; YOUNI, G. K.; HERRY, J. M.; NATALI, 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, 2008.
- BRITO, Núbia Natália de; SILVA, Victor Borges Marinho. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, Goiás, v. 1, n. 3, p.36-47, abr. 2012. Disponível em: <<https://www.revistas.ufg.br/reec/article/download/17000/10840>>. Acesso em: 03 nov. 2018.
- CADORIN, Bruno Mena. **Estudo químico da degradação do corante alaranjado de metila por plasma frio de descarga elétrica de alta tensão**. 2016. 206 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/168245>>. Acesso em: 05 jul. 2018.
- CARRASCO, Esther et al. Neutral and ion chemistry in low pressure dc plasmas of H₂/N₂ mixtures: Neutral and ion chemistry in low pressure dc plasmas of H₂/N₂ mixtures: routes for the efficient production of NH₃ and NH₄⁺. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 13, n. 43, p.19561-19572, set. 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2011/CP/c1cp22284h#!divAbstract>>. Acesso em: 03 nov. 2018.
- CHU, Paul K.; LU, Xinpei. **Low Temperature Plasma Technology: Methods and Applications**. CRC. New York, 2014.
- ENGINEERING TOOLBOX. **Solubility of Gases in Water**. 2008. Disponível em: <https://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html>. Acesso em: 27 nov. 2018.

FABRIS, Camilo. **Estudo cinético da degradação do paraquat em meio aquoso através de um sistema de plasma frio**. 2015. 65 f. TCC (Graduação) – Bacharelado em Química, Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

FABRIS, Camilo; BARONCELLO, Gabriele; KHALAF, Péricles. Degradation of Aqueous Paraquat by Surface Air Plasma: A Kinetic Study. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 29, n. 9, p.1917-1926, mar. 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180067>.

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

HONG, Jungmi; PRAWER, Steven; MURPHY, Anthony B.. Plasma Catalysis as an Alternative Route for Ammonia Production: Status, Mechanisms, and Prospects for Progress. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.15-31, 7 dez. 2017. American Chemical Society (ACS).. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02381>>. Acesso em: 29 out. 2018.

HOUSE, James E. **Principles of Chemical Kinetics**. 2nd Edition. Elsevier. 2007.

JIANG, Bo; ZHENG, Jingtang; LU, Xiu; LIU, Qian; WU, Mingbo; YAN, Zifeng; QIU, Shi; XUE, Qingzhong; WEI, Zhenxing; HUIJI, Xiao; LIU, Mengmeng. Degradation of organic dye by pulsed discharge non-thermal plasma technology assisted with modified activated carbon fibers. **Chemical Engineering Journal**. v. 215-216, p. 969-978, nov. 2012.

JEONG, Heonsang; PARK, Jongtaek; KIM, Hyunook. Determination of NH₄⁺ in Environmental Water with Interfering Substances Using the Modified Nessler Method. **Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 2013, n. 1, p.1-9, jan. 2013. Hindawi Limited. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2013/359217>>. Acesso em: 5 jul. 2018.

JUDÉE, F. et al. Plasma-activation of tap water using DBD for agronomy applications: Identification and quantification of long lifetime chemical species and production/consumption mechanisms. **Elsevier: Water Research**, Paris, v. 133, n. 1, p.47-59, abr. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135417310308>>. Acesso em: 01 out. 2018.

KHALAF, Péricles Inácio. **Obtenção de hidrogênio, carbono nanoestruturado e gás de síntese por plasma térmico de argônio a partir da degradação de metano, biogás e água**. 112 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

LENS, P. N. L. et al. **Nanotechnology for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2013.

LUKES, P.; DOLEZALOVA, E.; SISROVA, I.; CLUPEK, M. Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂. **Plasma Sources Science and Technology**. 23. Feb. 2014.

LUKES, Petr; LOCKE, Bruce R. Plasmachemical oxidation process in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 38, n. 22, p. 4074-4081, nov. 2005.

LIU, D. X. et al. Aqueous reactive species induced by a surface air discharge: Heterogeneous mass transfer and liquid chemistry pathways. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.1-11, 1 abr. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/srep23737>.

PARVULESCU, Vasile I.; MANGUREANU, Monica; LUKES, Petr. Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids. VCH. 2012.

PANNGOM, K., LEE, S.H., PARK, D.H., SIM, G.B., KIM, Y.H., UHM, H.S., PARK, G., CHOI, C.H., 2014. Non-thermal plasma treatment diminishes fungal viability and upregulates resistance genes in a plant host. **PLoS One** 9 (6), e99300.

REDDY, P. Manoj Kumar; MAHAMMADUNNISA, Sk. SUBRAHMANYAM, Ch. Catalytic non-thermal plasma reactor for mineralization of endosulfan in aqueous medium: A green approach for the treatment of pesticide contaminated water. **Chemical Engineering Journal**. v. 238, p. 157-163, set. 2013.

RUSSELL, John Blair. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: Makron, 2008.

SANTOS, Juracir Silva. **Desenvolvimento e otimização de metodologias para determinação de nitrogênio**. 2007. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007

SHEN, J., TIAN, Y., LI, Y., Ma, R., ZHANG, Q., ZHANG, J., FANG, J., 2016. Bactericidal effects against *S. aureus* and physicochemical properties of plasma activated water stored at different temperatures. *Sci. Rep.* 6, 28505.

TANAKA, H., NAKAMURA, K., MIZUNO, M., ISHIKAWA, K., TAKEDA, K., KAJIYAMA, H., UTSUMI, F., KIKKAWA, F., HORI, M., 2016. Non-thermal atmospheric pressure plasma activates lactate in Ringer's solution for anti-tumor effects. *Sci. Rep.* 6,36282.

THOMAS, O.; BURGESS, C. **UV-Visible Spectrophotometry of water and wastewater**. Vol 27. Elsevier. 2007.

WRIGHT, Margaret Robson. **An Introduction to Chemical Kinetics**. Londres: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 461 p

ZHENG, Dawei. **INTERNATIONAL CONFERENCE on FRONTIERS of ENVIRONMENT, ENERGY and BIOSCIENCE**. Pequim: Destech Publications, 2013. 927 p.