

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

**CAMILO FABRIS**

**ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DO PARAQUAT EM MEIO AQUOSO  
ATRAVÉS DE UM SISTEMA DE PLASMA FRIO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2015**

**CAMILO FABRIS**

**ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DO PARAQUAT EM MEIO AQUOSO  
ATRAVÉS DE UM SISTEMA DE PLASMA FRIO**

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.

Pato Branco – PR  
2015

## FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DO PARAQUAT EM MEIO AQUOSO ATRAVÉS DE UM SISTEMA DE PLASMA FRIO** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **7.2.2015-B** de 2015.

Fizeram parte da banca os professores

Péricles Inácio Khalaf

Marlene Capelin Ignoato

Solange Teresinha Carpes

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao professor Péricles pela orientação, empenho e investimento despendidos para a execução do projeto, às professoras Marlene e Solange por terem aceitado o convite para a participação na banca, aos meus pais pela constante presença e apoio, à bolsa de auxílio ao desenvolvimento do TCC (que, caso tivesse sido depositada antes, conforme previsto no edital, teria enriquecido os resultados do trabalho), ao laboratório de usinagem deste câmpus pelas contribuições na confecção e adaptação do sistema montado para a realização desta pesquisa, ao laboratório de química e à central de análises pelo fornecimento de reagentes e água ultrapura, respectivamente. E, claro, à sociedade que mantém instituições como esta através de seus impostos nada baratos.

## EPÍGRAFE

A nessas viagens, no chapadão, ou quando os riachos cortam, muita vez se tinha de matar a sede com águas quase assim, deitadas em feio como um veneno — por não sermos senhores de nossas ações.

## RESUMO

FABRIS, Camilo. Estudo cinético da degradação do paraquat em meio aquoso por um sistema de plasma frio. 2015. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

Entre os processos de oxidação avançados (POAs), as tecnologias de plasma têm se mostrado promissoras, principalmente as de plasma frio aplicadas ao tratamento de corpos de água por características potencialmente viáveis do ponto de vista econômico e ambiental como dispensar aditivos químicos e garantir a degradação dessas moléculas, incluindo as tóxicas, perigosas e sem ou com baixa biodegradabilidade, através de mecanismos de geração de espécies altamente oxidantes, como radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ) e outras espécies reativas oxigenadas (EROs). Neste trabalho, o paraquat, um dos herbicidas mais letais da atualidade, foi degradado em meio aquoso por um sistema de plasma frio previamente montado e sua cinética estudada. Os modelos cinéticos se adequaram melhor aos modelos de segunda ordem e a energia de ativação ( $E_a$ ) encontrada para a reação foi  $13,97 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Contaminantes Orgânicos; Espécies Reativas; Espectrofotometria.

## ABSTRACTS

FABRIS, Camilo. Kinetic study of paraquat degradation in an aqueous medium by a nonthermal plasma system. 2015. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

Among advanced oxidative process (AOPs), plasma technology has been shown to be promising, mainly nonthermal plasma technologies applied to wastewater treatment for its features potentially viable for economic and environmental viewpoint by dispensing chemical additives and guarantee the degradation of these molecules, including toxic, dangerous and without or with low biodegradability, through species mechanisms of species highly oxidants, such as radicals hydroxyl ( $\bullet\text{OH}$ ), hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ozone ( $\text{O}_3$ ) and other reactive species oxygen (ROS). In this work, paraquat, one of the most lethal herbicides in nowadays, was degraded in aqueous medium by a nonthermal plasma system previously done, and its kinetics studied. The kinetic models are suited best to second-order models and the activation energy ( $E_a$ ) found for this a process was  $13.97 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Keywords:** Organic Contaminants; Reactive Species; Spectrophotometry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Estrutura química planar do cátion paraquat. ....	18
Figura 2 — Letalidade relativa de herbicidas comumente utilizados com base na Dose Letal Média (LD50). ....	20
Figura 3 — Temperaturas e densidades dos plasmas. ....	23
Figura 4 — Evolução da curva de descarga elétrica em plasmas. ....	29
Figura 5 — Mudança da concentração de A e B em uma reação do tipo $A \rightarrow B$ . ....	34
Figura 6 — Perfil químico de uma reação química exotérmica. ....	37
Figura 7 — Relação entre velocidade da reação e temperatura para alguns casos de reações químicas. ....	38
Figura 8 — Método gráfico para a determinação da energia de ativação a partir da Relação de Arrhenius. ....	39
Figura 9 — Variação da concentração de A ao longo do tempo em uma reação de ordem zero. ....	41
Figura 10 — Linearização da concentração pelo tempo em reação de primeira ordem. ....	42
Figura 11 — Variação da concentração de A ao longo do tempo em uma reação de primeira ordem. ....	43
Figura 12 — Variação da concentração de A ao longo do tempo em uma reação de segunda ordem. ....	45
Figura 13 — (a) Instalação do sistema de plasma frio: (1) Transformador de alta tensão, (2) câmara de reação ou reator, (3) eletrodo de descarga, (4) eletrodo de contato, (5) osciloscópio, (6) tampas de teflon, (7) amostrador, (8) termômetro, (9) banho termostático. (b) Reator em funcionamento ....	47
Figura 14 — Vistas superior e lateral da tampa inferior de teflon. ....	48
Figura 15 — Varredura UV-VIS da solução estoque (120 $\mu\text{M}$ ) de paraquat. ....	50
Figura 16 — Solução aquosa de paraquat 5 $\mu\text{M}$ submetida à descarga de plasma frio a 25 °C. ....	51
Figura 17 — Água ultrapura submetida à descarga de plasma frio a 25 °C. ....	52
Figura 18 — Espectros para a mistura de $\text{NaNO}_2$ em meio ácido. ....	54
Figura 19 — Espectros para a mistura de $\text{NaNO}_3$ em meio ácido. ....	55



Figura 20 — Cinética de formação de $\text{NO}_3^-$ em fase aquosa a 25 °C sob ação de descarga de plasma frio gerado a partir do ar atmosférico ( $k_{\text{obs}} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).....	56
Figura 21 — Cinética de formação de $\text{NO}_2^-$ em fase aquosa a 25 °C sob ação de descarga de plasma frio gerado a partir do ar atmosférico ( $k_{\text{obs}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).....	57
Figura 22 — Degradação do paraquat 10 $\mu\text{M}$ a 45 °C ( $k_{\text{obs}} = 0,31350 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). 60	
Figura 23— Gráfico de Arrhenius para a degradação do paraquat na faixa de 5 a 45 °C. ....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Parâmetros energéticos para alguns gases.....	26
Tabela 2 — Percentagem de degradação do paraquat para as temperaturas estudadas.....	59

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
3.1 PANORAMA E UTILIZAÇÃO DAS MATRIZES D'ÁGUA.....	16
3.2 PARAQUAT.....	17
3.3 PLASMA.....	21
3.3.1 GERAÇÃO DE PLASMA .....	25
3.3.1.1 SISTEMAS DE PLASMA FRIO PARA EMPREGO NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO .....	27
3.4 CINÉTICA QUÍMICA .....	33
3.4.1 LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS .....	40
3.4.1.1 REAÇÕES QUÍMICAS DE ZERO ORDEM .....	40
3.4.1.2 REAÇÕES QUÍMICAS DE PRIMEIRA ORDEM.....	41
3.4.1.3 REAÇÕES DE ORDEM MAIOR QUE 1 .....	44
3.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO NO ULTRAVIOLETA- VISÍVEL.....	45
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
4.1 SISTEMA DE PLASMA FRIO.....	47
4.2 AMOSTRAGENS DURANTE OS EXPERIMENTOS.....	48
4.3 CARACTERIZAÇÃO DE NITRATO E NITRITO .....	49
4.4 MÉTODO DO ÁCIDO DEHIDROASCÓRBICO .....	49
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>50</b>
5.1 ESPECTRO UV-VIS DO PARAQUAT EM MEIO AQUOSO.....	50
5.2 INTERFERÊNCIA DE ESPÉCIES FORMADAS PELA DESCARGA DE PLASMA FRIO.....	50
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES INTERFERENTES .....	51
5.4 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE NITRATO E NITRITO A PARTIR DA DESCARGA DE PLASMA FRIO .....	56
5.5 DETERMINAÇÃO DO PARAQUAT .....	57

5.3 EFEITO DA TEMPERATURA NA CONSTANTE DE VELOCIDADE OBSERVADA	58
.....	58
5.3.1 ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DO PARAQUAT EM MEIO AQUOSO	59
.....	59
<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de defensores químicos na agricultura é um tema polêmico. A chamada Revolução Verde permitiu com que a produção de alimentos ultrapassasse o crescimento da população em, aproximadamente, 20%, contrariando as expectativas da Teoria Malthusiana. Como consequência, a população hoje está mais bem alimentada, o número de desnutridos e o das que passam fome diminuiu e uma redução significativa da taxa de mortalidade foi constatada, acompanhada por um aumento na expectativa de vida. Tudo isso graças à redução nos preços do modo de produção agrícola e, por extensão, dos alimentos, possibilitada pelas melhorias nas políticas públicas (SRINIVASAN, 2003).

Neste contexto, pesticidas tiveram papel de destaque no combate a pragas de lavouras. Os herbicidas, mais especificamente, tiveram ação controladora significativa sob as ervas daninhas, que competem com culturas de cultivo por água, luz e nutrientes, levando a reduções significativas no rendimento da produção e da colheita (SRINIVASAN, 2003). Em contrapartida, discussões cada vez mais calorosas no meio científico têm surgido no que diz respeito aos impactos provocados por eles na saúde humana e no equilíbrio dos ecossistemas, sobretudo quando arrastados dos meios de cultivo para as matrizes d'água (SRINIVASAN, 2003; NEUMEISTER, ISENRING; 2011).

Tanto pela importância em escala industrial quanto ambiental, a qualidade da água é alvo de preocupação, visto que os mananciais e reservatórios hidrológicos são receptores de resíduos industriais e sanitários. Ultrafiltração, troca iônica, coagulação-floculação, adsorção e tratamento biológico são alternativas tradicionais empregadas, porém a grande demanda de energia e/ou a incapacidade de remover contaminantes satisfatoriamente, bem como o tipo de interação entre resíduos e/ou subprodutos com os sistemas ecológicos, direciona o interesse para os processos oxidativos avançados (POAs), tais como oxidações fotocatalíticas e fotoquímicas, degradação eletroquímica, ozonização, ultrassom e processos Fenton e foto-Fenton (MAGUREANU et al., 2010; MAGUREANU et al. 2011; BENETOLI et al., 2011; BENETOLI et al., 2012; JIANG et al., 2012<sup>a</sup>).

Entretanto, estes artifícios ainda consomem muita energia e necessitam de aditivos para resultados significativos. Potencialmente mais viável, pela

capacidade de operar sem eles e abrindo a possibilidade de economia energética, a tecnologia do plasma frio, sozinha ou combinada a outra, é capaz de produzir espécies ativas através processos oxidativos e redutivos, especialmente radicais livres ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}$ ,  $\bullet\text{H}$  etc.), para a decomposição de contaminantes da água. Além de outras espécies químicas reativas, tais como elétrons de alta energia, íons e espécies moleculares ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $^1\text{O}_2$  etc.) e atômicas, o plasma frio também emite radiação visível e ultravioleta, cavitação e ondas de pressão (MAGUREANU et al., 2010; MAGUREANU et al. 2011; BENETOLI et al., 2011; BENETOLI et al., 2012; JIANG et al., 2012<sup>a</sup>; JIANG et al., 2012<sup>b</sup>).

Em função disso, diversas configurações de sistemas estão sendo desenvolvidas levando-se em conta os fatores relacionados à amostra e aos instrumentais do sistema. Com relação aos primeiros, temperatura, condutividade, pH, volume e concentração da solução e natureza da amostra são os principais responsáveis pelas características e quantidades das espécies oxidantes formadas. Entre os instrumentais, o tipo de material que constitui a câmara do sistema, as características dos eletrodos (dimensão, geometria, posição, distância entre eles, condutividade e ponto de fusão da liga), o arranjo da fonte de energia usada para gerar o plasma através de descargas de alta tensão e o gás aplicado para a geração dele devem ser avaliados (KHALAF, 2009; MAGUREANU et al., 2010; MAGUREANU et al.; 2011; BENETOLI et al., 2011; BENETOLI et al., 2012; JIANG et al., 2012<sup>a</sup>).

Na área da química, apenas o grupo de *Plasma Térmico e Plasma Frio Aplicados em Processos Químicos* da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) está cadastrado no diretório dos grupos de pesquisa brasileiros do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO, 2015).

Sendo assim e não ignorando a escassez de informação a respeito da degradação de compostos orgânicos por plasma frio na literatura, este trabalho visa empregar um sistema de plasma frio previamente construído para a degradação, em meio aquoso, do herbicida paraquat e a partir do ar atmosférico, a fim de avaliar o comportamento cinético, visando a aplicabilidade desta tecnologia para futuro emprego em escala de interesse no âmbito ambiental.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a cinética da degradação do paraquat através de um sistema de plasma frio.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Degradar o paraquat em fase aquosa no sistema de plasma frio de operação em fase gás-líquido;
- Avaliar o efeito da temperatura nas constantes de velocidades observadas ( $k_{obs}$ );
- Obter parâmetros cinéticos como constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) para o processo.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 PANORAMA E UTILIZAÇÃO DAS MATRIZES D'ÁGUA

Utilizar águas subterrâneas e da superfície para a manutenção de suas diversas atividades é fundamental para a humanidade. Sendo assim e avaliando o modo de produção atual, a água é cada vez mais frequentemente retirada da natureza para depois de acrescida de carga biológica, química ou bioquímica, ser devolvida na forma de água residual. Quando essa carga apresenta-se em níveis superiores aos originais diz-se dela contaminante (BARCELÓ, PETROVIC; 2011).

Partindo da premissa de que os contaminantes da água vão se dissipar por diluição, precipitação, dispersão, volatilização e/ou transformações naturais no ambiente, por muito tempo não houve um controle ou regulamentação dessa carga contaminante devolvida. Os resultados logo foram sentidos no equilíbrio do ecossistema e na saúde humana, uma vez que a regeneração natural nem sempre pôde acompanhar a velocidade da civilização e seu desenvolvimento (BARCELÓ, PETROVIC; 2011).

Apesar do reaproveitamento em várias atividades, intencionalmente ou não e com ou sem tratamento, como em irrigações de áreas de cultivo, construções de paisagens e outras atividades especialmente em períodos de secas prolongadas, é de fundamental importância a consideração de que da mesma maneira que a água acumula e transporta nutrientes, ela também o faz com metais pesados e outras espécies que agridem o equilíbrio ambiental (BARCELÓ, PETROVIC; 2011).

Da necessidade de controle dessa carga de contaminantes, formas de tratamento cada vez mais eficazes se tornaram reais e foram desenvolvidas a fim de viabilizar a reutilização desses corpos (BARCELÓ, PETROVIC; 2011).

Esses tratamentos podem ser aplicados separadamente ou combinados entre si em de maneira sequencial variada, permitindo combinações de acordo com a necessidade da qualidade d'água. Basicamente, eles são classificados em preliminares, primários, secundários e terciários (VIRKUTYTE, JEGATHEESAN, SEUNG-HYUN KIM, AL-ABED; 2013).



Os preliminares consistem na separação de detritos de dimensões relativamente grandes em comparação aos demais contaminantes a partir da diferença de tamanho entre os detritos presente na água e o material usado para retê-los. Sendo assim, os detritos com dimensões superiores aos dos espaços do material de retenção ficam contidos nele e duas novas massas são geradas, a sólida e a líquida, ambas destinadas a tratamentos específicos (VIRKUTYTE, JEGATHEESAN, SEUNG-HYUN KIM, AL-ABED; 2013).

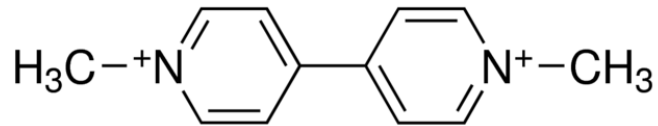
Os primários são caracterizados pela separação de sólidos orgânicos e inorgânicos suspensos. Entre eles pode-se citar a filtração, a decantação, a floculação e afins. São baseados na separação por retenção ou diferença de densidade (VIRKUTYTE, JEGATHEESAN, SEUNG-HYUN KIM, AL-ABED; 2013).

Já os secundários se referem àqueles cuja separação foge ao controle dos primários. Entretanto, podem ser removidos satisfatoriamente sem a aplicação de processos oxidativos avançados (POAs), como, por exemplo, os biológicos e a adsorção (VIRKUTYTE, JEGATHEESAN, SEUNG-HYUN KIM, AL-ABED; 2013).

Finalmente, os terciários englobam os processos oxidativos avançados (POAS). Neles a oxidação se dá pela intervenção de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), direta ou indiretamente. Faz parte deste grupo, também, as ultra e nano filtrações, as quais são capazes de reter partículas não conseguidas pela filtração convencional ou pela adsorção. Ozonização, catálise molhada, fotocatalise, fotólise, processos Fenton, Fenton de alta temperatura e foto-Fenton (BARCELÓ, PETROVIC; 2011), além de tecnologias emergentes de plasma são os principais representantes dessa classe de tratamentos (VIRKUTYTE, JEGATHEESAN, SEUNG-HYUN KIM, AL-ABED; 2013).

### 3.2 PARAQUAT

Da classe dos bipyridilos, o paraquat (cátion 1,1'-dimetil-4,4'-dipiridil), Figura 1, é um viológeno empregado na agricultura devido ao seu custo relativamente acessível, alta eficiência; e rápida, de contato, não seletiva e não sistêmica ação herbicida, desfoliante, dessecante e/ou reguladora de crescimento (SRINIVASAN, 2003; BOELSTERLI, 2007; EISLER, 2007; NEUMEISTER, ISENRING; 2011).



**Figura 1 — Estrutura química planar do cátion paraquat.**  
**Fonte: Autoria própria.**

Ele, assim como outros bipyridilos, é obtido a partir da introdução de grupos quaternizantes aos átomos de nitrogênio, sob condições determinadas. No caso do paraquat dicloratado, a reação parte da quaternização da piridina a 4,4'-dipiridil com cloreto de metila em presença de sódio e amônia anidra (EISLER, 2007).

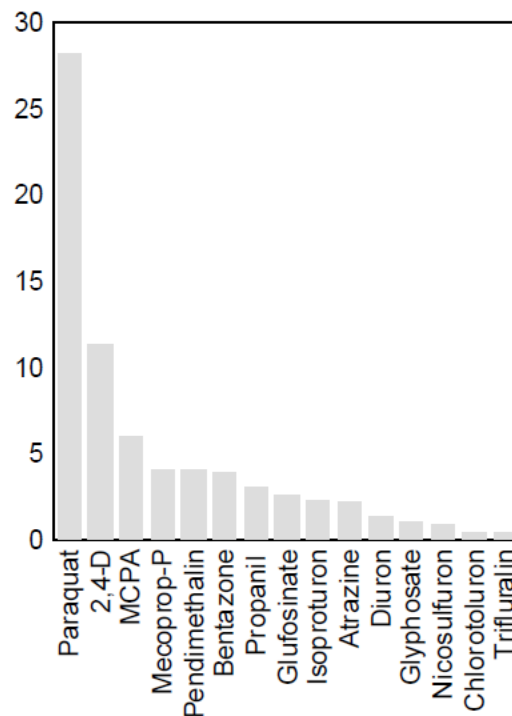
Os termos “não seletivo” e “de contato” referem-se à ação sobre todas as partes verdes de qualquer vegetal com as quais entra em contato físico, quando em presença de luz solar, agindo somente na área aplicada, visto que sua ação ocorre pela interferência no processo de fotossíntese, enquanto que “não sistemática” ao fato de não ser capaz de se mover livremente pela planta ou agir nas raízes delas (SRINIVASAN, 2003; BOELSTERLI, 2007; EISLER, 2007; WARING, STEVENTON, MITCHELL; 2007, NEUMEISTER, ISENRING; 2011).

Ainda que as informações sejam escassas sobre a forma como ele compromete os ecossistemas, é sabido que ele desaparece rapidamente dos corpos d'água, tendendo a se concentrar em lodos, solos e sedimentos — especialmente nos derivados de montmorilonita — por adsorção graças à propriedade dicatiônica de sua molécula planar, que penetra o retículo cristalino de argilominerais formando ligações físicas. Essa forte ligação da molécula com o solo, diminui sua concentração na água, limitando sua disponibilidade para a planta e também dificultando a lixiviação de rochas daquele meio e o arraste para corpos de águas superficiais ou subterrâneas através das chuvas (SRINIVASAN, 2003; NEUMEISTER, ISENRING; 2011).

Ademais, nesta forma dita ligada, ele se torna inerte biologicamente, o que justifica sua ação não sistemática, não causando grandes malefícios às plantas e animais (SRINIVASAN, 2003; NEUMEISTER, ISENRING; 2011).

Entretanto, apesar dessas vantagens ambientais, acrescida da biodegradabilidade quando na forma livre, muitos casos de contaminação, intencional ou acidental, por paraquat têm sido relatados (INFANTE et. al, 2008). A exposição inadequada de animais ou humanos a este herbicida pode causar morte das células neurais, estresse oxidativa, acidente vascular cerebral, doenças pulmonares, induzir ao mal de Parkinson e, possivelmente, como mostram indícios mais recentes, ao câncer. Essa preocupação levou a Agência de Proteção Ambiental (do inglês *Environmental Protection Agency*, EPA) dos Estados Unidos a restringir sua comercialização (WARING, STEVENTON, MITCHELL; 2007).

Sua alta toxicidade aguda, a maior entre os herbicidas do mercado, combinada às maiores taxas de mortalidade — atribuídas também à falta de antídoto para o tratamento por envenenamento — fazem do paraquat o pesticida mais mortal comercializado na atualidade, o que gera discussões sobre sua aplicação. A Figura 2 mostra a toxicidade aguda, embasada na Dose Letal Média ( $LD_{50}$ ), dos principais herbicidas manipulados. Em relação ao glifosato, o mais largamente empregado, o paraquat é 28 vezes mais tóxico, podendo ser ainda mais quando comparado à atrazina (NEUMEISTER, ISENRING; 2011).



**Figura 2 — Letalidade relativa de herbicidas comumente utilizados com base na Dose Letal Média (LD50).**

Fonte: Adaptado de Neumeister, Isenring (2011).

Atualmente, ele está disponível em mais de 130 países, apesar de seu uso ter sido proibido na Europa e a tolerância dos limites nos alimentos e na água rigorosamente restringida na grande maioria dos demais países (SRINIVASAN, 2003; BOELSTERLI, 2007; EISLER, 2007; WARING, STEVENTON, MITCHELL; 2007, NEUMEISTER, ISENRING; 2011).

Normalmente, é comercializado como um sal dicloreto, embora experimentos tenham mostrado que outros ânions na estrutura como o sulfato e o metilsulfato não comprometem sua toxicidade (EISLER, 2007).

Apresenta-se como um pó cristalino de coloração branca, com estrutura química de caráter majoritariamente iônico, completamente ionizável. É inodoro, não volátil, higroscópico, não inflamável, facilmente solúvel em água (numa faixa de 561 a 700 g/L a 20 °C) e moderadamente ou levemente solúvel em solventes orgânicos, mas insolúvel em óleos e gorduras. O ponto de fusão pode variar de 175 a 180 °C, dependendo da pureza, e decomposição térmica acontece a partir dos 345 °C (SRINIVASAN, 2003; BOELSTERLI, 2007; EISLER, 2007; WARING, STEVENTON, MITCHELL; 2007, NEUMEISTER, ISENRING; 2011).

Quando em solução aquosa, o pH é próximo da neutralidade. Em meio ácido, há uma considerável estabilidade. No entanto, em meios alcalinos, não (BOELSTERLI, 2007).

Historicamente, foi utilizado pela primeira vez em plantações de seringueiras, na Malásia, no ano de 1961, depois de o governo deste país, em 1959, ter contratado a britânica *Imperial Chemicals Industry* (ICI) com o intento de encontrar uma alternativa para o uso do arsenito de sódio, herbicida até então dominante no país, mas que não apenas danificava essas árvores como também preocupava pelo potencial contaminante das matrizes d'água que abasteciam a população (SRINIVASAN, 2003; NEUMEISTER, ISENRING; 2011).

O conhecimento de sua estrutura química data de 1882. Suas propriedades herbicidas, no entanto, foram descritas somente em 1955 e o comércio primeiramente ocorreu no Reino Unido a partir de 1962, sob a marca de Gramoxone, com registro de uso pelos Estados Unidos em 1964 (SRINIVASAN, 2003; NEUMEISTER, ISENRING; 2011).

Nos dias de hoje, a China detém os números de maior produção do paraquat e apesar dos problemas que possa causar aos seres humanos, continua sendo bastante empregado para controle de gramíneas e ervas daninhas no meio aquático e em plantações de cultivo, culturas, semeaduras diretas e silvicultura (SRINIVASAN, 2003; NEUMEISTER, ISENRING; 2011).

### 3.3 PLASMA

De ocorrência natural na coroa e ventos do sol e outras estrelas, no espaço interestelar difuso (nebulosas), aurora boreal e raios e relâmpagos, o estado físico plasma consiste de um gás parcialmente ionizado composto de partículas carregadas negativa (elétrons e íons negativos) e positivamente (íons positivos), além de espécies neutras excitadas ou no estado fundamental. Apesar de, a nível macroscópico, ser praticamente neutro devido ao quase equilíbrio entre as concentrações das cargas carregadas, a alta densidade delas é responsável por campos eletromagnéticos e a sua propriedade altamente condutora (FRIDMAN, 2008).

Por se tratar de um sistema multicomponente, o plasma pode apresentar diversas temperaturas, geralmente expressas em eletrovolt (eV). Essas temperaturas são determinadas pela energia média das partículas que o constituem, juntamente com seus graus de liberdade (vibracional, translacional, rotacional e de excitação eletrônica) (FRIDMAN, 2008).

A energia usada para gerá-lo provém de um campo elétrico e primeiramente é acumulada pelos elétrons em seu livre percurso médio. Por estes serem muito mais leves, acabam perdendo parte dela nas colisões com as partículas pesadas (íons e espécies neutras excitadas ou no estado fundamental), o que explica o fato de sua temperatura ser inicialmente maior do que a das demais partículas que o constituem (FRIDMAN, 2008).

Com o tempo, porém, a temperatura pode ser mantida e equilibrada naturalmente, pelo efeito das colisões ou com ajuda de mecanismos de arrefecimento. A Figura 3 apresenta uma relação entre os tipos de plasmas e a relação entre a temperatura do elétron e o número de densidade eletrônica (FRIDMAN, 2008).

A grande concentração de espécies excitadas, carregadas, radicais e fótons de radiação ultravioleta (UV) faz do plasma um sistema quimicamente ativo. Fótons de radiação ultravioleta e partículas pesadas contribuem, respectivamente, para esterilização da água e supressão da barreira de ativação em reações químicas graças a sua alta energia (FRIDMAN, 2008; PARVULESCU, MANGUREANU, LUKES; 2012).

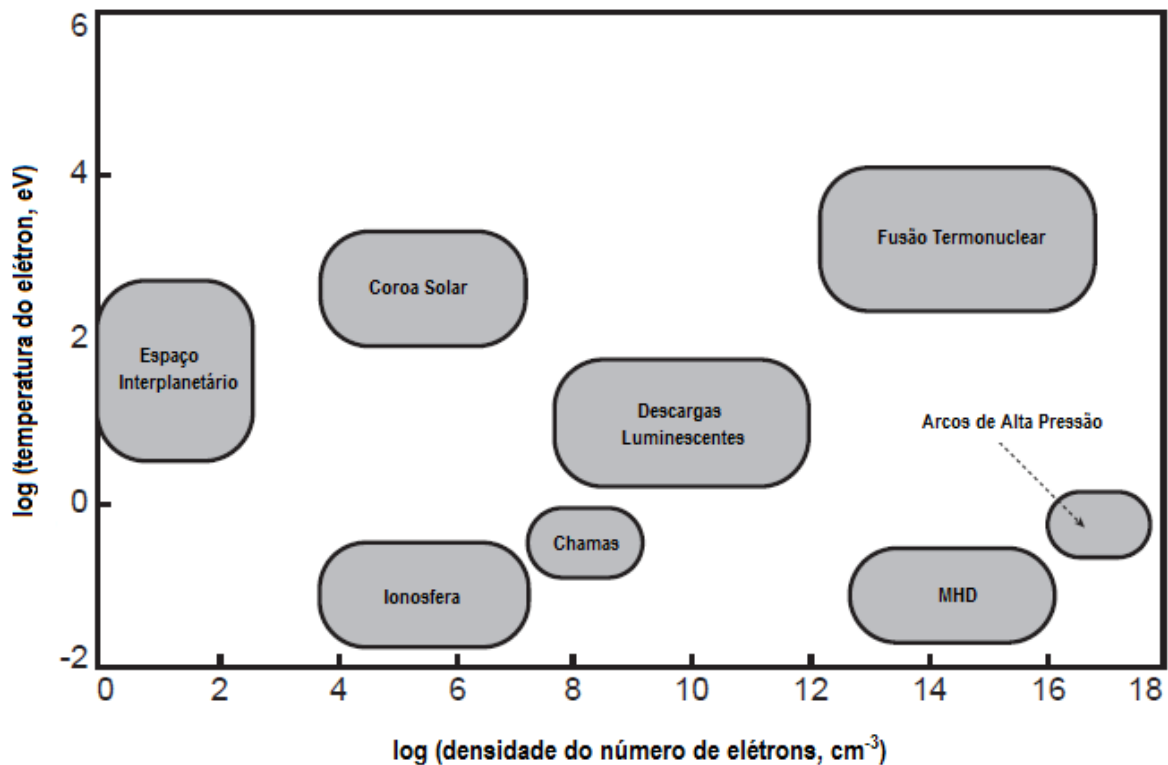


Figura 3 — Temperaturas e densidades dos plasmas.  
Fonte: Fridman (2008).

Tomando-se como referência uma mesma substância, o plasma é obtido conforme a temperatura de suas entidades aumenta e estas se tornam mais energéticas. Logo, é o estado mais energético da matéria. Quando o grau de ionização ( $\alpha_i$ ), definido como a razão entre a densidade das partículas carregadas ( $N_i$ ) e o gás neutro ( $N_n$ ), Equação 1, é próximo da unidade, o plasma é dito completamente ionizado. No entanto, se esse valor está compreendido entre  $10^{-6}$  e  $10^{-1}$ , é dito fracamente ionizado (FRIDMAN, 2008; CHU, LU, 2014).

$$\alpha_i = N_i / (N_i + N_n) \quad (1)$$

Plasmas com  $\alpha_i$  próximos de 1 são encontrados na coroa solar (meio interplanetário), no interior das estrelas e em plasmas de fusão (FRIDMAN, 2008; CHU, LU, 2014).

Quanto ao equilíbrio térmico, os plasmas podem ser classificados em térmicos, não térmicos (ou frios) e em de equilíbrio termodinâmico local (ETL). A diferença entre eles reside no fato de nos do primeiro tipo, a temperatura dos

elétrons e das partículas pesadas serem iguais, enquanto que nas do segundo, a dos elétrons é muito maior do que a das partículas pesadas. Quando em equilíbrio termodinâmico local (ETL), as temperaturas dos elétrons e das partículas pesadas são aproximadamente iguais (ainda que não apresentem distribuição homogênea de propriedades como temperatura, radiação e densidade), porém, a temperatura dos elétrons nos frios é muito maior que nos em equilíbrio termodinâmico (FRIDMAN, 2008; CHU, LU, 2014).

Geralmente, quando em equilíbrio termodinâmico local (ETL), as temperaturas dos elétrons e das partículas pesadas é na faixa de 0,4 a 1 eV. Já nos plasmas frios, a temperatura deles está entre 2 e 10 eV. (FRIDMAN, 2008; CHU, LU, 2014)

Nos plasmas frios, a temperatura dos elétrons é maior do sistema, seguida pela temperatura das partículas com movimentos vibracionais. As temperaturas correspondem às das partículas pesadas neutras, às de movimentos translacionais e aos íons, que apesar de serem basicamente formados pela retirada de elétrons para a formação da corrente de descarga podem ser carregados negativamente quando a atmosfera for composta de gases eletronegativos, tais como oxigênio ( $O_2$ ), cloro ( $Cl_2$ ), hexafluoreto de enxofre ( $SF_6$ ), hexafluoreto de urânio ( $UF_6$ ) e tetracloreto de titânio ( $TiCl_4$ ) (FRIDMAN, 2008; CHU, LU, 2014).

O estado físico do plasma corresponde a aproximadamente 99% do universo visível e sua aplicação pode ser sentida em diversas áreas desde as restritas às mais corriqueiras. Síntese termonuclear e as tecnologias de lasers, lâmpadas fluorescentes, telefones celulares, televisores e a maioria dos computadores são baseadas em aplicações de plasma. Além disso, empregos cada vez mais diretos à medicina, à esfera ambiental, desinfecção microbiológica e ao tratamento de superfícies e fibras têm apresentado resultados satisfatórios (FRIDMAN, 2008; CHU, LU, 2014).

A rápida expansão da química de plasma na atualidade pode ser atribuída a três fatores principais como a obtenção de temperaturas e densidade de pelo menos um de seus componentes acima das convencionais; capacidade de produção de altas concentrações de espécies químicas e energéticas e equilíbrio termodinâmico que permite a manutenção dessas espécies à temperatura ambiente, facilitando sua manipulação e controle (FRIDMAN, 2008; CHU, LU, 2014; PARVULESCU, MANGUREANU, LUKES; 2012).



### 3.3.1 GERAÇÃO DE PLASMA

Os plasmas podem ser produzidos em laboratório e existe uma grande variedade deles. As temperaturas podem variar desde as ligeiramente acima da temperatura ambiente até as comparáveis ao interior das estrelas, com ordem de magnitude para a densidade de elétrons superior a  $10^{15}$ . No entanto, a maioria dos plasmas de significado prático variam a temperatura de seus elétrons de 1 a 20 eV (FRIDMAN, 2008).

A variação dessas propriedades depende das características do aparato como composição do gás utilizado para a geração do plasma, paredes do sistema, e configuração do circuito e dos eletrodos (FRIDMAN, 2008; CHU, LU, 2014; PARVULESCU, MANGUREANU, LUKES; 2012).

Para que haja formação do plasma, não há necessidade de que todas suas partículas sejam ionizadas. A geração dele acontece pela ionização de qualquer gás ou mistura de gases (Tabela 1). Ionizar implica que pelo menos um elétron não deve estar ligado ao átomo ou molécula. Deste modo, para a produção do plasma, é necessário um gás e algum mecanismo capaz de converter átomos e moléculas neutras em elétrons e íons (FRIDMAN, 2008).

Assim, aplica-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos, o que faz com que um campo elétrico seja criado na região que os separa. Quando essa região apresenta distância suficiente e a diferença de potencial consegue retirar um elétron do eletrodo de descarga a partir de um campo elétrico suficientemente intenso, o elétron atinge as moléculas e/ou átomos do gás, desencadeando uma avalanche de choques capazes de retirar outros elétrons de outras moléculas e/ou átomos e/ou íons para originar uma descarga de plasma na direção do eletrodo de contato (FRIDMAN, 2008).

A dependência da diferença de potencial e da voltagem é apresentada pela Equação 2, onde  $E$ ,  $V$  e  $d$  são respectivamente o campo elétrico, a diferença de potencial e a distância entre os eletrodos (FRIDMAN, 2008).

$$E = V/d \quad (2)$$

Descargas de diferentes tipos podem ser geradas em função das características do sistema. Todavia, os parâmetros de classificação divergem significativamente entre autores distintos. Os principais tipos relatados são a descarga luminescente (*glow discharge*), descarga de corona (*corona discharge*), descarga em arco (*arc discharge*) e descarga de arco deslizante (*gliding arc discharge*) (FRIDMAN, 2008).

Em uma visão geral, a descarga luminescente é um tipo de descarga de plasma frio que ocorre em condições de baixa pressão, inferiores à pressão ambiente, mas em sistemas de alta resistência e que, conseqüentemente, proíbem correntes intensas (FRIDMAN, 2008).

As de corona, contudo, ocorrem a pressões maiores, incluindo a ambiente e com baixas correntes. Como o campo elétrico próximo às pontas dos eletrodos é maior do que no restante do gás, ela ocorre próxima de pontas, arestas e fios. Elas também são caracterizadas como descargas de plasma frio (FRIDMAN, 2008).

Sob altas pressões e baixa resistência do circuito, uma descarga em arco pode ser gerada. Nesses sistemas, a intensidade da descarga elétrica, geralmente, é superior a 1 A em voltagens na ordem de 10 V (plasma térmico) (FRIDMAN, 2008).

**Tabela 1 — Parâmetros energéticos para alguns gases**

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

Fonte: Benetoli (2011).

### 3.3.1.1 SISTEMAS DE PLASMA FRIO PARA EMPREGO NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO

Além dos fatores que envolvem amostra e fase de operação, a produção de espécies químicas em um sistema de plasma frio depende das particularidades de cada parte dele, tais como especificidades da fonte de energia, arranjo e características dos eletrodos, controle termostático, câmara de reação e as relações entre eles. Mesmo com uma quantidade razoável de informações a respeito de reatores de plasma térmicos e frios de operação em fases líquida, gasosa ou híbrida (gás-líquido), os pesquisadores não chegaram a um consenso sobre quais deles apresentam melhores resultados, uma vez que os objetivos são diversos e específicos para cada situação (BENETOLI, 2011).

As câmaras de reação atuam como sistemas fechados ou abertos (quando há injeção de gás) em que não há interação química entre suas paredes e a amostra ou fase de operação; é nela que os eletrodos para a descarga são embutidos. Em geral, são feitas e vedadas com algum material inerte e não aderente, evitando assim a transferência de amostra (exceto para amostragens) e dissipação de energia elétrica para a vizinhança ou suas divisórias internas. Em função de propriedades como baixo coeficiente de expansão, estabilidade química e resistências elétrica e mecânica, borrossilicato e quartzo são os materiais mais comumente empregados para esta finalidade (MAGUREANU et. al, 2010; MAGUREANU et. al 2011; BENETOLI et. al, 2011; BENETOLI, 2011; BENETOLI et. al, 2011; CADORIN, 2012; JIANG et. al, 2012<sup>a</sup>).

Devido à aplicação de energia para a geração de plasma em seu interior, a temperatura dentro dessas câmaras tende a aumentar, impossibilitando estudos cinéticos plausíveis. Para resolver este inconveniente, a temperatura é mantida constante através de banhos termostáticos (RUSSEL, 2008). Em geral, trabalha-se com vazão de água, à temperatura constante, circundando seus limites externos numa espécie de camisa de revestimento (BENETOLI, 2011; CADORIN, 2012).

De caráter conectivo, pelo envolvimento entre os sistemas de fonte de energia e câmara de reação, os eletrodos devem ser avaliados em função da geometria, natureza e posição entre si, sendo mais comuns as configurações ponta-

ponta, ponta-plano e plano-plano (BENETOLI, 2011). No caso dos reatores de fase híbrida (gás-líquido), os eletrodos podem ser dispostos em paralelo ou em série. Quando em paralelo, o de descarga fica em uma das fases e o de contato em outra. Associações em série consistem em eletrodos de alta voltagem em ambas as fases, sendo que o de contato é posicionado na interface delas (LUKES et. al, 2005).

No que diz respeito à natureza, o foco da avaliação está na resistência do material à erosão e a facilidade de ele produzir espécies oxidantes quimicamente ativas. Em presença de oxigênio gasoso ( $O_2$ ), a formação de óxidos deve ser levada em conta, pois estes atuam como barreira dielétrica dificultando a oxidação na solução de estudo e podendo afetar a disponibilidade do gás. Com eletrodos de ferro, a formação de íons ferroso ( $Fe^{2+}$ ) e férricos ( $Fe^{3+}$ ) desencadeiam reações Fenton em presença de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), aumentando a concentração de radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ). Entretanto, devido à energia para desgastar o eletrodo e ionizar o ferro, pode haver limitação na formação de outros íons importantes para a degradação dos compostos desejados (BENETOLI, 2011).

Além do mais, se o eletrodo de alta tensão está acima superfície da fase aquosa e o terra imerso na nela, com descarga luminosa, sob a ação do campo elétrico, espécies neutras, radicais e íons podem ser transferidos da fase gasosa para a líquida. Neste caso, espécies ativas são provenientes tanto da fase gasosa quanto da líquida. Em sistemas com descargas corona, faísca ou arco, por exemplo, ozônio na fase gasosa e peróxido de hidrogênio na líquida são frequentemente relatados (LUKES; LOCKE, 2005; XUE; CHEN; HONGLIN, 2007; AN et. al, 2011; ABDELAZIZ et. al, 2012; JIANG et. al, 2012 <sup>a</sup>; JIANG et. al, 2012 <sup>b</sup>; MAGUREANU et. al, 2012, REDDY et. al, 2013).

Lukes et. al concluíram que reatores híbridos apresentaram a vantagem de aprimorar a degradação de compostos como fenol e nitrobenzeno em meio aquoso quando comparados aos de apenas fase líquida graças ao "mecanismo simultâneo de oxidação tanto dos radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ) pela descarga direta na fase líquida quanto pela oxidação destes e também do ozônio ( $O_3$ ) ainda na fase gasosa" (LUKES et. al, 2005, p. 411). Ademais, a combinação sinérgica de ozônio ( $O_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) formados nas fases gasosa e líquida, respectivamente, resultaram na formação adicional de radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ) e outras espécies ativas formadas no gás, que também se dissolvem no meio líquido, contribuindo para a degradação de compostos orgânicos (LUKES et. al, 2005).

A tensão aplicada como função da corrente gera diferentes tipos de descarga. Ela é dependente da fonte de alimentação energética e é crucial para o mecanismo de degradação (KHALAF, 2009). O controle das grandezas elétricas e a sensibilidade do sistema de medição permitem controlar a energia e avaliar a eficiência do processo (MAGUREANU et. al, 2012; REDDY; MAHAMMADUNNISA; SUBRAHMANYAM, 2013; REDDY et. al, 2013).

A eficiência da degradação por um sistema de plasma frio pode ser determinada a partir do rendimento energético (Y), ou seja, a quantidade de composto degradado por unidade de energia consumida através de grandezas como concentração (C) e volume (V) iniciais da solução, da potência média dissipada na descarga (P) e da porcentagem degradada (D) no tempo (t), conforme a equação 3 (MAGUREANU et. al, 2010; REDDY; MAHAMMADUNNISA; SUBRAHMANYAM, 2013; REDDY et. al, 2013):

$$Y \text{ (g/KW h)} = [C \text{ (g/L)} \times V \text{ (L)} \times 0,01 \times D(\%)]/[P(\text{kW}) \times t \text{ (h)}] \quad (3)$$

A evolução da curva de tensão em função da corrente é mostrada na Figura 4 e pode ser explicada por três regiões (KHALAF, 2009).

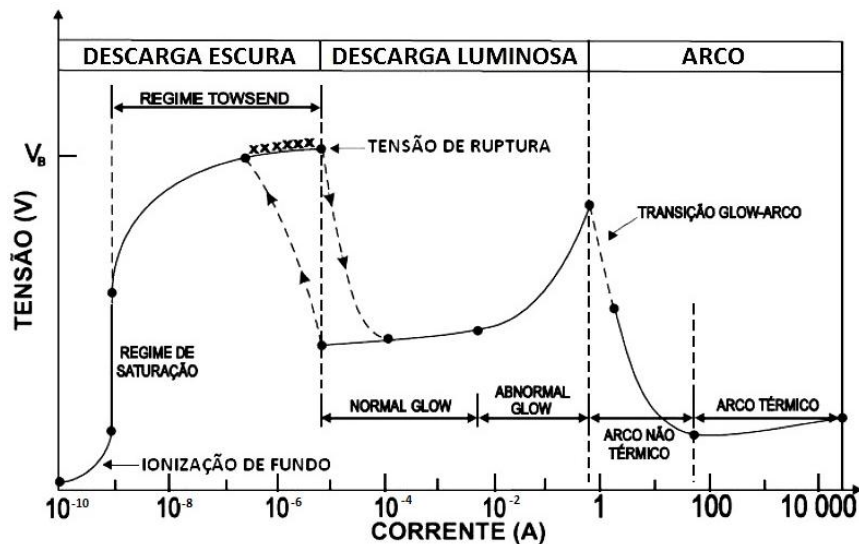


Figura 4 — Evolução da curva de descarga elétrica em plasmas.  
Fonte: Khalaf (2009) apud Coutinho.

De forma sucinta, na primeira, atribuída à descarga escura, a velocidade dos íons e elétrons em direção aos eletrodos é a única responsável pela natureza da descarga. Com um aumento da tensão, essas partículas têm suas velocidades aumentadas, até que seja atingido o regime de saturação, pelo fato de as espécies que chegam ao eletrodo de contato não terem tempo para se recombinar. Ainda, aumentando a tensão, um aumento da corrente, graças à capacidade de os elétrons ionizarem outros átomos, implica na produção de elétrons a mais. Com isso, o campo elétrico aumenta “levando a um aumento exponencial da corrente como função da tensão” (KHALAF, 2009, p. 5), provocando uma avalanche conhecida por efeito corona e fazendo com que uma tensão de ruptura surja como “resposta do circuito externo a esta variação brusca de corrente” (KHALAF, 2009, p. 5).

Na região de descarga luminosa, íons, fótons e partículas neutras bombardeiam o cátodo gerando elétrons secundários e tornando a descarga autossustentada. Eles são acelerados e interagem com átomos ou moléculas do gás residual e formam íons e mais elétrons, que também são acelerados para o cátodo e produzem outros íons secundários. O aparecimento de um gás brilhante indica que a descarga é autossustentada. Quando a tensão cai até o patamar mínimo, a descarga *normal glow* acontece. Com o aumento da tensão, surge a região *abnormal glow* (ou anômala), onde “a densidade de corrente torna-se uma função da tensão para uma pressão constante” (KHALAF, 2009, p. 5).

O arco elétrico é formado na terceira região, onde o plasma pode deixar de ser frio para se tornar térmico, por aquecimento do cátodo, que contribui para a emissão termiônica e o aumento da corrente, “fazendo com que a descarga seja mantida a baixa temperatura e alta corrente” (KHALAF, 2009, p. 5-6).

Estudos têm mostrado que o aumento da corrente elétrica diminui o tempo de degradação da amostra mesmo sob diferentes gases de alimentação (BENETOLI, 2011; BENETOLI et. al, 2012). Com o aumento da energia na descarga, a produção de elétrons livres tende a ser maior, o que aumenta as colisões efetivas entre eles e as partículas pesadas levando a um aumento das concentrações de espécies ativas. Contudo, nem sempre o aumento indefinido de energia no sistema favorece o processo. Isto sugere que os intermediários e produtos em sistema de plasma frio variam de acordo com mecanismos no meio, dependentes da quantidade de energia (LIANG et. al, 2013).

### 3.3.1.2 ATIVIDADE QUÍMICA DOS PLAMAS FRIOS

Uma das vantagens do uso de plasmas frios em relação aos térmicos é a alta eficiência conseguida na produção de elétrons de alta energia. Isso acontece porque nos plasmas frios as perdas de calor são muito menores. Assim, sua energia é mais bem direcionada para o processo primário de geração de elétrons livres (PARVALESCU, MAGUREANU, LUKES; 2012).

Nos térmicos, a grande perda energética na forma de calor combinada a possíveis danos às paredes dos reatores e outras superfícies próximas encarecem o processo. Em condições de altas temperaturas, o controle da cinética das reações é dificultado, bem como a formação de algumas espécies oxidantes de interesse a partir do ar. A formação de ozônio em altas temperaturas, por exemplo, é prejudicada em detrimento à formação das espécies óxido-nitrogenadas (PARVALESCU, MAGUREANU, LUKES; 2012).

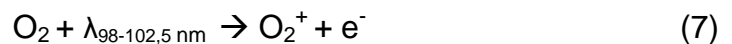
A eficiência na produção de elétrons energéticos é de suma importância porque são eles os agentes dos processos de oxirredução. Existem, pelo menos, três caminhos para a produção dessa avalanche de elétrons proporcionada pelas descargas de plasma: ionização por impacto, fotoionização e destacamento (PARVALESCU, MAGUREANU, LUKES; 2012).

A ionização por impacto é a principal fonte de produção de elétrons e acontece quando estes são acelerados pelo campo elétrico e atingem moléculas ou átomos com energia suficiente para ionizá-los, gerando mais elétrons, que atingem outros átomos e moléculas para a produção de mais elétrons. As Equações 4 e 5 ajudam a entender o fenômeno a partir do choque de um elétron em uma molécula de oxigênio (O<sub>2</sub>) e uma de nitrogênio (N<sub>2</sub>) presentes no ar (PARVALESCU, MAGUREANU, LUKES; 2012).



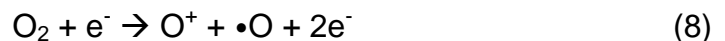
A fotoionização surge como um processo concomitante desencadeado pelo da ionização por impacto. Ela é intermediada por fótons de comprimento de

onda na faixa de 98 a 102,5 nm emitidos pelas moléculas de nitrogênio gasosas excitadas e previamente modificadas pela ação da energia do sistema, que ionizam as moléculas de oxigênio, liberando elétrons, de acordo com as Equações 6 e 7 (PARVALESCU, MAGUREANU, LUKES; 2012).



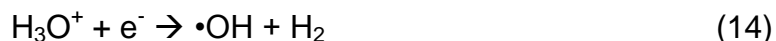
O interesse por essas reações está voltado, principalmente, para a produção de espécies reativas oxigenadas (EROs). Quando as tecnologias de plasma frio são empregadas para o tratamento de águas residuais, essas espécies podem ser dissolvidas heterodinamicamente depois de sua produção em meio gasoso ou formadas em fase aquosa a partir da molécula água quando o sistema de plasma opera em fase gás-líquido. Uma vez em contato com contaminantes no meio e graças a seus elevados potenciais de oxidação, reagem entre si ou com compostos alvo, contribuindo para a degradação parcial ou completa deles (PARVALESCU, MAGUREANU, LUKES; 2012).

O ozônio ( $\text{O}_3$ ), em atmosferas contendo oxigênio ( $\text{O}_2$ ), pode ser formado através de duas etapas. Na primeira, radicais oxigênios livres ( $\bullet\text{O}$ ) são formados primeiramente pelo impacto inelástico dos elétrons com a molécula de oxigênio (Equações de 8 a 10), enquanto que, na segunda, esses radicais se combinam para a formação da molécula de trioxigênio ( $\text{O}_3$ ) (Equação 11), onde M é um terceiro corpo (molécula de  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ ) (PARVALESCU, MAGUREANU, LUKES; 2012).

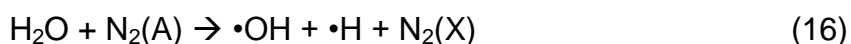


Os radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) podem ser produzidos de acordo com as reações das Equação de 12 a 14. A molécula de água quando atingida pelo elétron livre de alta energia ou radiação ultravioleta se dissocia em radicais hidrogênios ( $\bullet\text{H}$ ) e hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) dando início às reações subsequentes.





As reações secundárias das equações 15 e 16 também podem contribuir para a formação de radicais hidroxilas, onde  $\text{O}({}^1\text{D})$ ,  $\text{N}_2(\text{A})$  e  $\text{N}_2(\text{X})$  são, respectivamente, o oxigênio atômico excitado, o nitrogênio metaestável e a molécula de nitrogênio no estado fundamental.



Esses radicais hidroxilas podem reagir entre si para a formação de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), conforme a Equação 17 e esse peróxido ser decomposto pela ação de radiação ultravioleta em radicais hidroxilas novamente, que podem reagir (Equação 18) por diferentes possibilidades e levar à formação de outros radicais:



### 3.4 CINÉTICA QUÍMICA

Estudar a velocidade das reações químicas significa traçar, em determinadas condições, a variação da concentração de seus reagentes e/ou produtos em função do tempo. Em outras palavras, a cinética química trata da taxa de aparecimento de produtos e/ou da taxa de consumo de reagentes. A Figura 5 apresenta o monitoramento das concentrações de A e B, respectivamente reagentes e produtos em uma reação do tipo  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  em condições de temperatura e volume constantes (HOUSE, 2007).

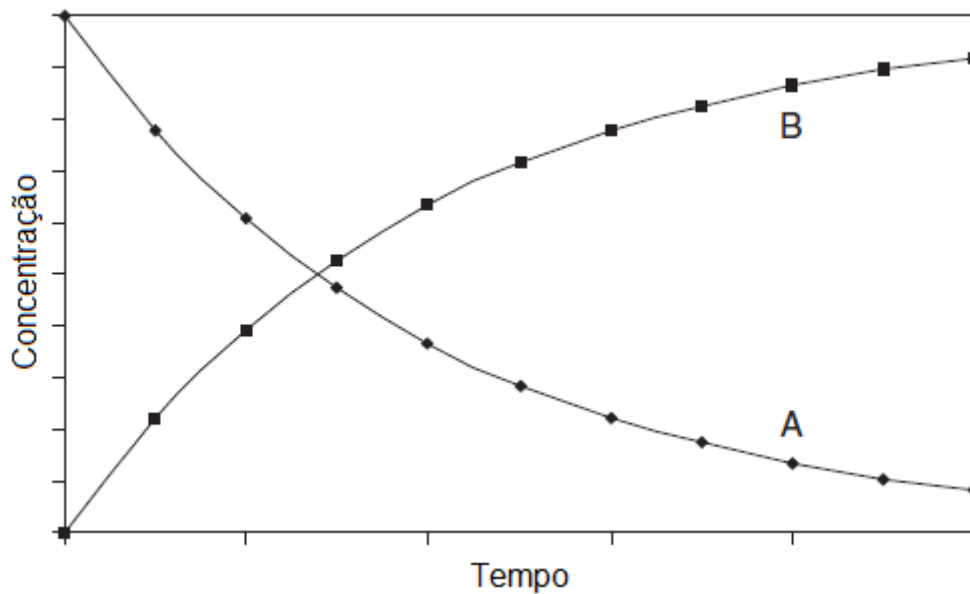


Figura 5 — Mudança da concentração de A e B em uma reação do tipo  $A \rightarrow B$   
 Fonte: House, 2007.

No caso ilustrado, verifica-se, no decurso do tempo, um aumento na concentração de B conforme A vai sendo consumido. Matematicamente, essa mudança pode ser expressa como uma variação negativa da concentração de A ( $-d[A]/dt$ ) e uma variação positiva da concentração de B ( $-d[B]/dt$ ) (HOUSE, 2007).

A dependência dos reagentes ou produtos, portanto, é mediada por equações diferenciais, que quando relacionadas chegam às leis da velocidade. As leis da velocidade, por sua vez, fornecem informações a respeito da concentração de quaisquer espécies a partir do instante em que a reação começa, além de elucidar sobre o processo reacional por meio de etapas que conduzem a um mecanismo (HOUSE, 2007).

Considerando, agora, a reação apresentada pela Equação 19, onde a, b, c e d são os coeficientes estequiométricos correspondentes, nesta ordem, às espécies A, B, C e D (HOUSE, 2007):



Sua lei da velocidade pode ser expressa em função dos reagentes A e B conforme a Equação 20 (HOUSE, 2007):

$$v = k [A]^x [B]^y \dots \quad (20)$$

Nesta equação, os expoentes significam as ordens individuais referentes ao comportamento cinético de cada espécie, sendo o somatório delas o da reação global. Assim, a reação será de zero, primeira, segunda, terceira ou fracionária ordem quando o somatório de  $x$  e  $y$  for 0, 1, 2, 3 ou um número fracionário, respectivamente. Em alguns casos, porém, a lei da velocidade não assume a forma da Equação 20, podendo a ordem das espécies participantes serem indefinidas para cada espécie envolvida, bem como da reação global (HOUSE, 2007; ATKINS; PAULA, 2008).

Essas leis são obtidas somente de maneira empírica, a partir de experimentos com concentrações de reagentes, e não têm relação com a estequiometria da reação, apesar de coincidirem em alguns casos. Para isso, técnicas experimentais são adotadas para o monitoramento da concentração das espécies químicas envolvidas. A escolha delas é dependente da rapidez e das características de cada reação (HOUSE, 2007; ATKINS; PAULA, 2008).

A espectrofotometria é uma técnica bastante utilizada quando, em uma mistura, a substância de interesse absorve fortemente em uma determinada região de fácil acesso do espectro eletromagnético. Se alterações notáveis na condutividade ou no tipo de íons ocorrem no monitoramento do meio, essa reação pode ser monitorada pelo acompanhamento de seu pH e/ou condutividade. Espectrometrias de emissão e massa, ressonâncias magnética nuclear e do spin do elétron e as técnicas cromatográficas são outros frequentemente empregados (HOUSE, 2007; ATKINS; PAULA, 2008).

Os métodos empregados para a determinação das leis de velocidades, mesmo que utilizando diversas técnicas, corriqueiramente, baseiam-se nos métodos do isolamento, que, muitas vezes, é um suporte para o método das velocidades iniciais (HOUSE, 2007; ATKINS; PAULA, 2008).

No método do isolamento, um ou mais reagentes isolam o efeito do outro. Essencialmente, uma reação de ordem maior que 1, cuja lei de velocidade é dada pela Equação 21 no exemplo, é tomada como referência (ATKINS; PAULA, 2008).

$$v = k [A] [B] \quad (21)$$

Esta estratégia fundamenta-se no aumento da concentração até grande excesso de todos os reagentes envolvidos, exceto um. Por estar em grande excesso, o consumo deles é muito pequeno, fazendo com que sejam aproximados a uma constante. Assim, a lei da velocidade dada pela Equação 22 pode ser reescrita pela Equação 23, forçada, por aproximação, a ser de primeira ordem e, por conseguinte, dita de pseudoprimeira ordem (ATKINS; PAULA, 2008).

$$v = k' [A] \quad (22)$$

Onde  $k'$  é dado pela equação 23 e  $[B]_0$  é a concentração do composto isolado (e considerada constante) (ATKINS; PAULA, 2008).

$$k' = k [B]_0 \quad (23)$$

Assim, isolando-se cada um dos reagentes, chega-se a suas ordens individuais e, conseqüentemente, às ordens globais (ATKINS; PAULA, 2008).

No caso do método das velocidades iniciais, as velocidades iniciais são medidas a partir de uma reação com lei de velocidade de pseudoprimeira ordem ou primeira ordem, obtida ou não pelo método do isolamento. Quando aplicado o logaritmo em ambos os lados da equação, gráficos lineares podem ser construídos e o coeficiente angular obtido. Este método, contudo, nem sempre pode ser muito eficaz, haja vista a possível interferência dos produtos durante a reação (ATKINS; PAULA, 2008).

A velocidade das reações químicas é influenciada pelas áreas superficiais, concentrações e propriedades dos reagentes, temperatura e outras espécies que não participem efetivamente delas, como os catalisadores (RUSSELL, 2008). O entendimento de como esses fatores interferem é uma ferramenta que auxilia na compreensão das etapas que conduzem o mecanismo de um fenômeno químico (ATKINS; PAULA 2008; RUSSELL, 2008).

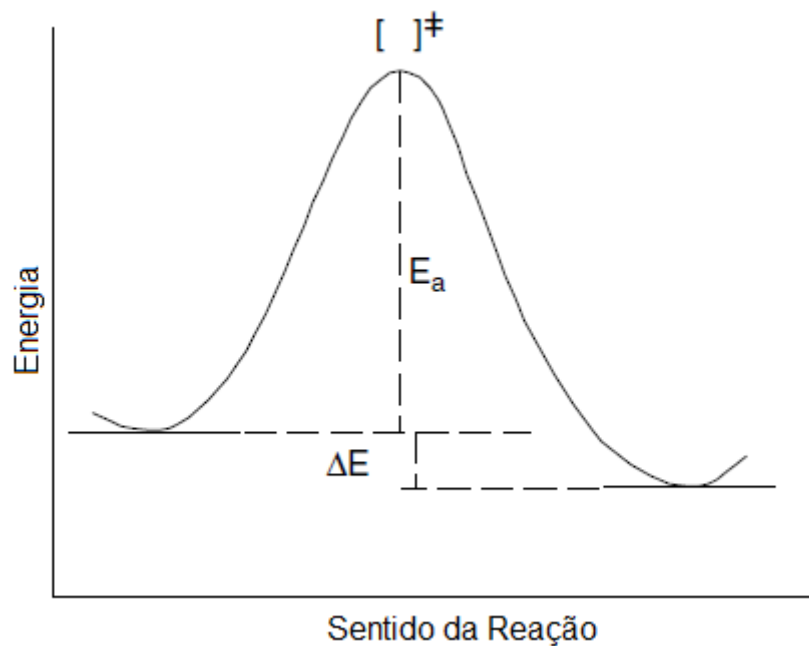
Em qualquer processo químico, para que ocorra transformação de produtos em reagentes, o sistema deve passar por um estado de maior energia que as dos produtos e reagentes. O ápice desse estado é chamado de **complexo ativado** ou **estado de transição** e é representado aqui pelo símbolo  $[‡]^+$  e a altura

dessa barreira pelo quais os reagentes passam até a formação dos produtos, a energia de ativação ( $E_a$ ) (HOUSE, 2007).

O gráfico da Figura 6 exemplifica o perfil químico de uma reação exotérmica. A energia dos produtos é menor que a dos reagentes. A variação de energia no processo, dada pela Equação 24, apresenta, portanto, valor menor do que zero (HOUSE, 2007).

$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} \quad (24)$$

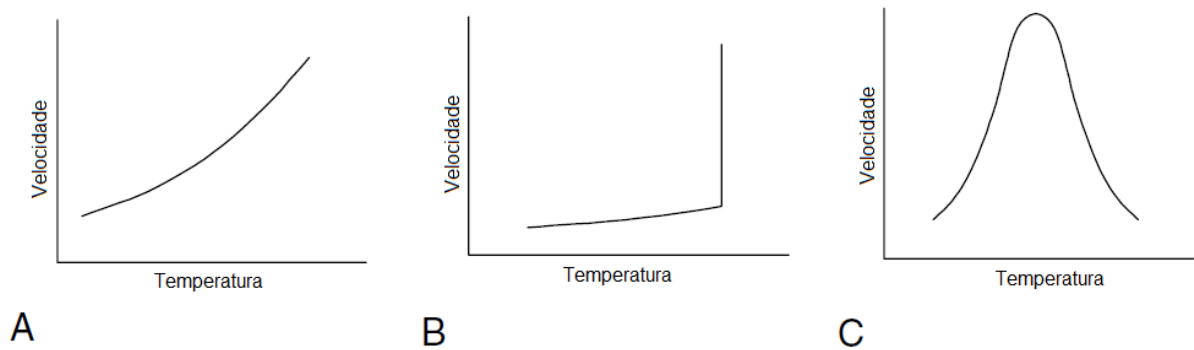
Onde  $\Delta H$ ,  $H_{\text{produtos}}$ ,  $H_{\text{reagentes}}$  são a variação de entalpia e as entalpias dos produtos e reagentes, respectivamente (HOUSE, 2007).



**Figura 6 — Perfil químico de uma reação química exotérmica.**  
**Fonte: House, 2007.**

Quando a reação é endotérmica, o valor dessa variação é maior do que zero, pois a energia dos produtos tem valor maior que o dos reagentes. Em ambos os casos, uma energia de ativação é necessária para que a reação aconteça (HOUSE, 2007; ATKINS; PAULA, 2008).

A maioria das reações químicas tem sua cinética dependente da temperatura. Os comportamentos são variados, sendo que os mais comuns estão apresentados na Figura 7 (HOUSE, 2007).



**Figura 7 — Relação entre velocidade da reação e temperatura para alguns casos de reações químicas.**

Fonte: House, 2007.

No caso do exemplo A, a velocidade da reação aumenta de maneira exponencial conforme a temperatura aumenta. O B é característico de materiais explosivos, que após atingirem a temperatura mínima para a explosão, apresentam um abrupto aumento na velocidade. No caso C, existe uma temperatura ótima, no ponto máximo da curva. Depois deste ponto, a velocidade da reação diminui. Essas reações são características dos processos biológicos, especialmente nos que envolvem enzimas (HOUSE, 2007).

Nas reações que têm sua cinética alterada pelo efeito da temperatura, a Relação de Arrhenius, Equação 25, pode ser aplicada (HOUSE, 2007).

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (25)$$

Onde  $k$  é a constante de velocidade que aparece na Equação 20,  $A$  é o fator de frequência,  $E_a$  a energia de ativação,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta. Tal relação implica que um aumento de temperatura acarreta um aumento da constante de velocidade. Este fato pode ser explicado pela distribuição de energias cinéticas moleculares, que a temperaturas mais elevadas, é deslocada no sentido de maior número de moléculas com velocidades maiores (RUSSELL, 2008).

Se aplicado o logaritmo natural em ambos os membros da Equação 25, a Relação de Arrhenius pode ser linearizada e a partir dela a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator de frequência calculados (Equações 26 e 27) (HOUSE, 2007).

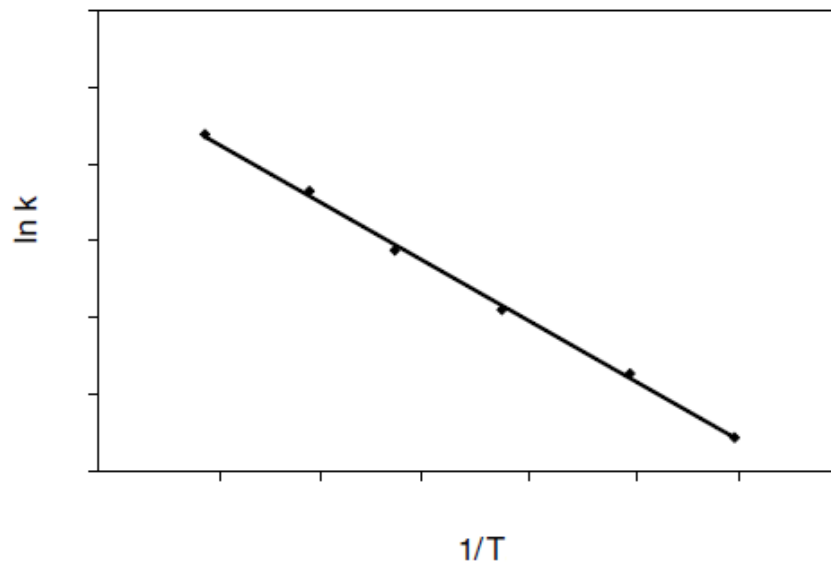
$$\ln k = \ln A e^{-E_a/RT} \quad (26)$$

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (27)$$

A relação dada pela Equação 27 pode ser comparada a uma equação afim (Equação 28) e seu coeficiente angular obtido a partir da reta apresentada pela Figura 8 (HOUSE, 2007).

$$y = ax + b \quad (28)$$

O sentido físico-químico do coeficiente angular é a razão entre energia de ativação ( $E_a$ ) e a constante dos gases ( $R$ ) (HOUSE, 2007).



**Figura 8 — Método gráfico para a determinação da energia de ativação a partir da Relação de Arrhenius.**  
Fonte: House, 2007.

### 3.4.1 LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS

#### 3.4.1.1 REAÇÕES QUÍMICAS DE ZERO ORDEM

Nas reações químicas de zero ordem, a velocidade das reações químicas não depende da concentração dos reagentes ou pelo menos isso é verdade para uma grande gama de valores de concentrações (HOUSE, 2007).

Assumindo uma reação do tipo  $A \rightarrow B$  com lei de velocidade do tipo  $v = k[A]^0$ , ou seja,  $v = k$ , a variação da concentração pode ser dada pela relação da Equação 29, reorganizada pela expressão da Equação 30 (HOUSE, 2007):

$$k = - d[A]/dt \quad (29)$$

$$k dt = - d[A] \quad (30)$$

Integrando-se os dois membros no intervalo de tempo compreendido entre os tempos inicial (0) e final para as concentrações correspondentes  $[A]_0$  e  $[A]$ , conforme a Equação 31 chega-se à expressão da Equação 32, uma função de primeiro grau (HOUSE, 2007):

$$k \int_0^t dt = - \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] \quad (31)$$

$$[A] = A_0 - kt \quad (32)$$

O gráfico da Figura 9 representa o comportamento da concentração em função do tempo para uma reação de zero ordem (HOUSE 2007).

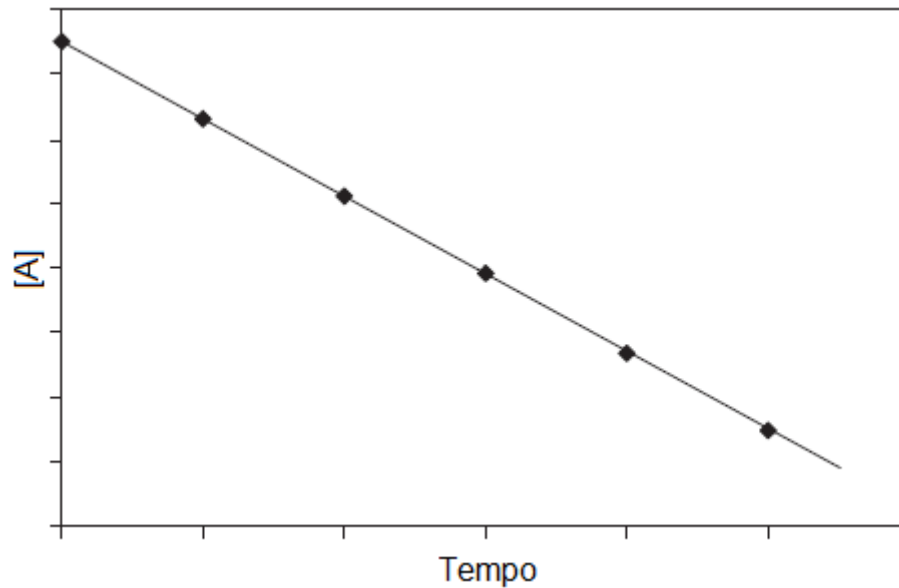
Para a determinação do tempo de meia-vida, pode-se assumir que  $[A] = [A]_0/2$  (Equação 33):

$$\frac{1}{2} [A]_0 = [A]_0 - kt_{1/2} \quad (33)$$

Logo,

$$t_{1/2} = [A]_0/2k \quad (34)$$





**Figura 9 —** Variação da concentração de A ao longo do tempo em uma reação de ordem zero.  
**Fonte:** House, 2007.

### 3.4.1.2 REAÇÕES QUÍMICAS DE PRIMEIRA ORDEM

Partindo do pressuposto de que uma reação química do tipo  $A \rightarrow B$  tenha sua lei da velocidade dada por  $v = k[A]$ . Esta é uma reação de primeira ordem e, portanto, dependente da concentração do reagente. Isso significa que a taxa de aparecimento de B dependerá da taxa de consumo de A, que, por sua vez, pode ser representada matematicamente pela Equação 35 e rearranjada como mostra a Equação 36 (HOUSE, 2007).

$$k = - d[A]/dt \quad (35)$$

$$k dt = - d[A]/[A] \quad (36)$$

Sabendo que o tempo varia desde o tempo inicial da reação (0) ao tempo final (t) e que, da mesma forma, a concentração de A ([A]) varia de seu valor inicial  $[A]_0$  no tempo inicial a seu valor final, [A], no final, a relação diferencial pode ser integrada considerando estes intervalos conforme Equações de 37 a 39 (HOUSE, 2007).

$$k \int_0^t dt = - \int_{[A]_0}^{[A]} d[A]/[A] \quad (37)$$

$$kt = \ln[A]_0 / \ln[A] \quad (38)$$

$$kt = \ln[A]_0 - \ln[A] \quad (39)$$

A Equação 40 é uma equação afim (de primeiro grau),  $y = ax + b$ , que pode ser reescrita conforme Equações 40 e 41 (HOUSE, 2007; ATKINS; PAULA, 2008):

$$kt - \ln[A]_0 = - \ln[A] \quad (40)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (41)$$

Deste modo, pelo método gráfico, a partir de dados experimentais de monitoramento da concentração da espécie A ao longo do tempo, os valores da constante da velocidade podem ser determinados para qualquer reação de primeira ou pseudoprimeira ordem (HOUSE, 2007).

O Gráfico da Figura 10 apresenta a variação de concentração do reagente A em função do tempo a partir dos dados fornecidos por um experimento hipotético após serem linearizados para aplicação da Equação 41. Neste caso, o coeficiente linear da reta, é o valor da constante de velocidade (HOUSE, 2007).

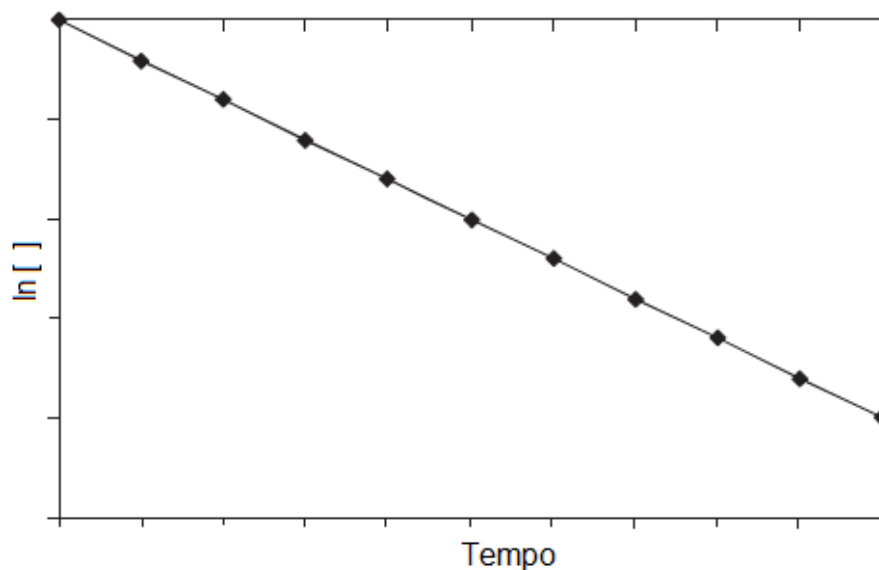


Figura 10 — Linearização da concentração pelo tempo em reação de primeira ordem.  
Fonte: House, 2007.

Faz-se necessário a ressalva de que os métodos para a determinação da concentração em função do tempo devem ser confiáveis, simples e rápidos, de maneira a minimizar os erros (HOUSE, 2007).

Aplicando o número de Euler (e) a ambos os membros da Equação 41, ela pode ser reescrita pela reação dada pela Equação 42, cujo comportamento é um decaimento exponencial (HOUSE, 2007).

$$[A] = [A]_0 + e^{-kt} \quad (42)$$

O gráfico da variação da concentração em função do tempo para uma reação de primeira ordem é apresentado pela Figura 11 (HOUSE, 2007).

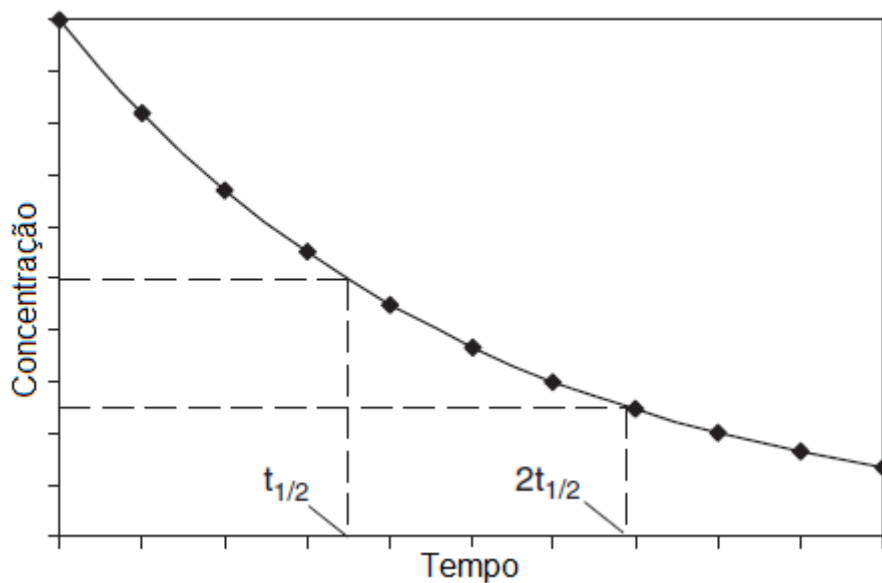


Figura 11 — Variação da concentração de A ao longo do tempo em uma reação de primeira ordem.

Fonte: House, 2007.

Deste gráfico, ainda, outra informação pode ser retirada: o tempo de meia-vida, que é o tempo no qual a concentração da espécie considerada cai pela metade. A partir da Equação 43, ela pode ser obtida da seguinte maneira (HOUSE, 2007):

$$kt_{1/2} = \ln[A]_0 / (\ln[A]/2) \quad (43)$$

$$kt_{1/2} = \ln 2 \quad (44)$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (45)$$

Para a determinação da lei de velocidade, aconselha-se o estudo da reação por vários tempos de meia-vida (HOUSE, 2007).

### 3.4.1.3 REAÇÕES DE ORDEM MAIOR QUE 1

Para reações de ordem superior a 1, através do mesmo raciocínio dos casos anteriores, é possível escrever que para uma reação do tipo  $A \rightarrow B$ , a lei da velocidade será dada por  $v = k[A]^n$ , sendo  $n > 1$ . Da mesma maneira, a taxa de consumo de A será dada pela equação diferencial  $v = -d[A]/dt$ , que pode ser escrita conforme a Equação 46 e rearranjada na Equação 47 (HOUSE, 2007).

$$-d[A]/dt = k [A]^n \quad (46)$$

$$-d[A]/[A]^n = k dt \quad (47)$$

Integrando-se os dois termos, chega-se a relação genérica da Equação 48:

$$1/[A]^{n-1} - 1/[A]_0^{n-1} = (n - 1)kt \quad (48)$$

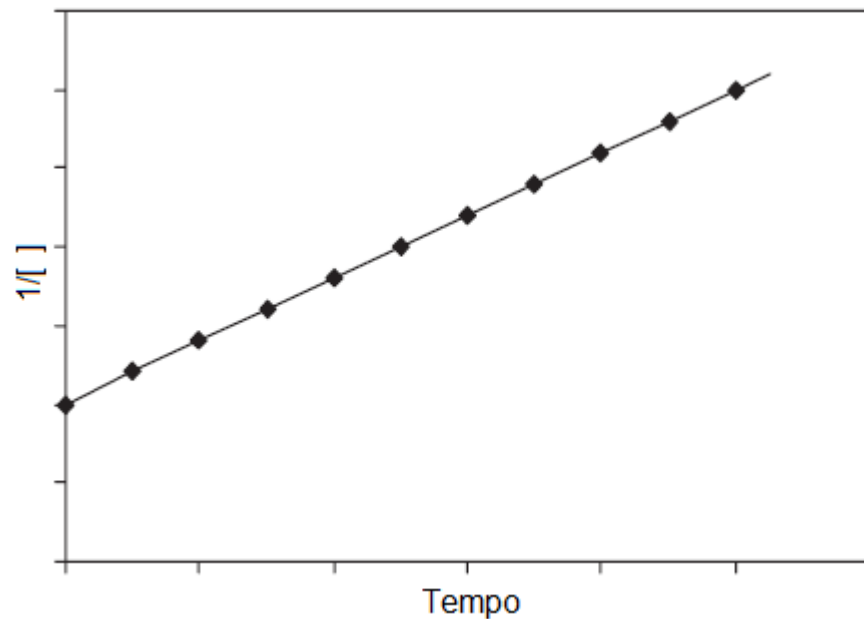
O tempo de meia-vida, portanto, em termos gerais, será:

$$t_{1/2} = 2^{n-1} - 1 / [(n - 1)k[A]_0^{n-1}] \quad (49)$$

Nas reações químicas de segunda ordem (Figura 12), onde  $n = 2$ , a lei da velocidade e o tempo de meia-vida, seriam, respectivamente determinados pelas relações das Equações 50 e 51 (HOUSE, 2007):

$$1/[A] = kt + 1/[A]_0 \quad (50)$$

$$t_{1/2} = 1/k[A]_0 \quad (51)$$



**Figura 12 —** Variação da concentração de A ao longo do tempo em uma reação de segunda ordem.

Fonte: House, 2007.

Comparando os tempos de meia-vida das reações de primeira e segunda ordem, pode-se inferir, então, que para as de primeira, ele independe da concentração inicial do reagente, enquanto que para a de segunda é inversamente proporcional a ela (HOUSE, 2007).

### 3.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A espectrometria de absorção de radiação no ultravioleta-visível (UV-VIS) é uma das técnicas espectroscópicas mais empregadas para a identificação e determinação de diferentes espécies em meios desconhecidos graças a características como sensibilidade, precisão, custo e relativa facilidade de emprego para uma grande variedade de amostras (THOMAS, BURGESS; 2007).

Dependendo das características de determinada radiação compreendida na faixa do espectro eletromagnético que abrange as radiações ultravioleta e visível, comportamentos ópticos característicos de absorção e emissão podem ser traçados e analisados na resolução de um problema quando ela interage com átomos e/ou moléculas de uma amostra (THOMAS, BURGESS; 2007).

A Lei de Lambert-Beer relaciona a absorbância com a concentração de uma determinada espécie em um meio conforme a Equação 52, onde  $A$  é a absorbância,  $C$  é a concentração,  $b$  a espessura da cubeta e  $\epsilon_{\lambda}$  a absortividade molar em um comprimento de onda ( $\lambda$ ) específico (THOMAS, BURGESS; 2007).

$$A = \epsilon_{\lambda} c b \quad (52)$$

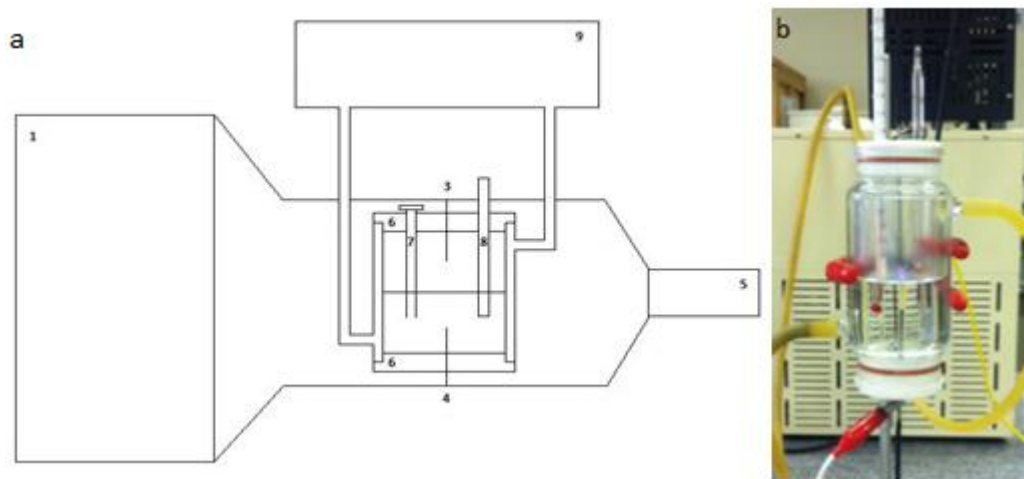
Da Lei de Lambert-Beer, portanto, infere-se que a absorbância é diretamente proporcional à concentração do analito desde que a temperatura seja mantida constante, a radiação seja perfeitamente monocromática, não haja interação entre o analito e outras espécies em solução, a radiação incida na cubeta em incidência normal e as perdas sejam descompensadas devido à dispersão e reflexão da radiação (THOMAS, BURGESS; 2007).

Quando esses pressupostos não são possíveis, desvios são verificados (THOMAS, BURGESS; 2007).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 SISTEMA DE PLASMA FRIO

O sistema global de plasma frio montado é basicamente composto de três partes individuais interligadas: elétrica, com fonte de alta tensão e osciloscópio; câmara de reação encamisada e de controle de temperatura. A configuração da instalação e o reator em funcionamento estão apresentados na Figura 13.

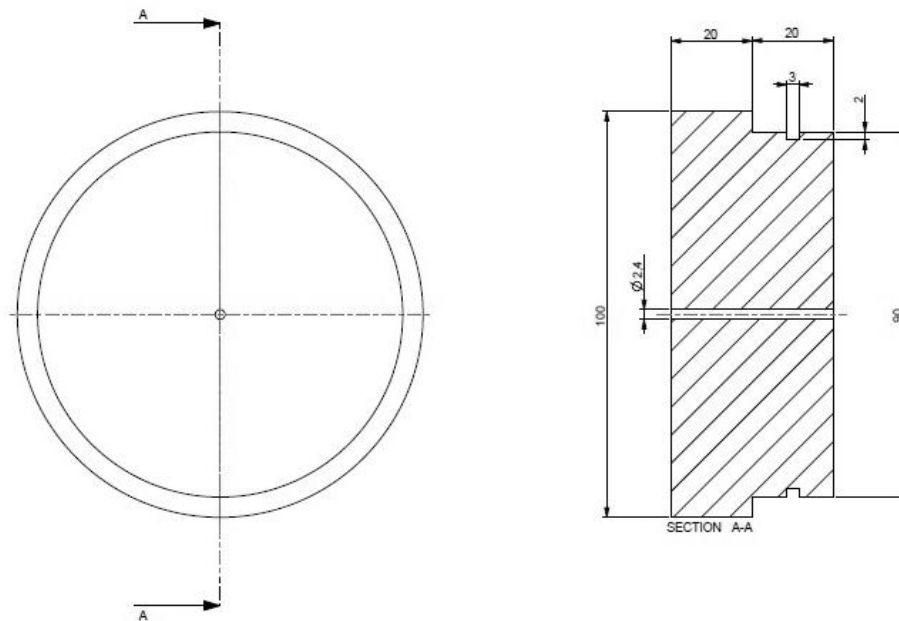


**Figura 13 — (a) Instalação do sistema de plasma frio: (1) Transformador de alta tensão, (2) câmara de reação ou reator, (3) eletrodo de descarga, (4) eletrodo de contato, (5) osciloscópio, (6) tampas de teflon, (7) amostrador, (8) termômetro, (9) banho termostático. (b) Reator em funcionamento**

Fonte: Autoria própria.

A parte elétrica é constituída de um transformador de alta tensão (Neonena, 8 kV, corrente alternada, 30 mA, 60 Hz) conectado à câmara de reação por uma fiação de cobre revestida de silicone e através de dois eletrodos, um de descarga e outro de contato em configuração ponta-ponta. Um osciloscópio é acoplado para o controle das grandezas elétricas envolvidas. Os eletrodos de tungstênio (Energyac, 2% torinado,  $\varnothing = 2,4$  mm) foram escolhidos devido às suas propriedades físicas como resistência à erosão (devido ao elevado ponto de fusão) e a distância entre suas pontas fixadas em 4 cm de maneira que o efeito da distância na degradação não seja uma variável.

Cilíndrica e de vidro, a câmara de reação tem capacidade interna para 200 mL, sendo metade dela preenchida com a solução e a outra com ar atmosférico, constituindo um sistema de fase híbrida (gás-líquido). É vedada com tampas superior e inferior, ambas de politetrafluoretileno (teflon) perfuradas concêntricamente para o encaixe dos eletrodos (Figura 14). Na parte superior, há dois orifícios a mais: um para a amostragem e outro para o termômetro de álcool (Incoterm 5021).



**Figura 14 — Vistas superior e lateral da tampa inferior de teflon.**  
**Fonte: Autoria própria.**

A temperatura da solução é controlada por uma instalação de banho termostático (Microquímica, MQBMP-01, Florianópolis, Brasil), na qual a água circula entre as paredes da câmara de reação encamisada.

#### 4.2 AMOSTRAGENS DURANTE OS EXPERIMENTOS

As amostragens da solução foram realizadas por sucção com auxílio de uma seringa em tempos pré-determinados a partir de um amostrador cilíndrico de



vidro ( $\varnothing_{\text{externo}} = 7 \text{ mm}$ ) fixado por um orifício à tampa superior, de modo que entrasse em contato com a fase líquida.

Curvas de calibração foram montadas sempre que necessária a quantificação.

Um volume inicial de 100 mL de solução de paraquat 10  $\mu\text{M}$  (Sigma-Aldrich, 98%) foi submetido à descarga sendo realizadas amostragens de 0,9 mL nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min.

Cada amostra era imediatamente transferida para microtubos (Eppendorf) para posteriores reações e/ou leituras diretas pela técnica da espectrometria de absorção de radiação no ultravioleta-visível (UV-VIS).

Para o teste preliminar foi utilizado paraquat 5  $\mu\text{M}$  e as leituras foram feitas de maneira direta, ou seja, sem reação.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DE NITRATO E NITRITO

Misturas aproximadamente equimolares de ácido clorídrico e nitrato de sódio e ácido clorídrico e nitrito de sódio foram preparadas e as leituras realizadas diretamente pela técnica da espectrometria de absorção de radiação no ultravioleta-visível (UV-VIS).

#### 4.4 MÉTODO DO ÁCIDO DEHIDROASCÓRBICO

O método colorimétrico do ácido dehidrosascórbico foi utilizado para a determinação de paraquat em fase aquosa. Em condições básicas, há a formação do radical livre paraquat, que absorve em 600 nm. O reagente 1 ( $R_1$ ) foi preparado a partir da dissolução de 0,04403 g de ácido ascórbico, 0,17835 g de iodato de potássio e 0,1861 g de EDTA e completados com água destilada até 50 mL; e o reagente  $R_2$  uma solução 1 M de hidróxido de sódio (NaOH).

Para a formação do radical, as soluções foram misturadas de modo que suas concentrações estivessem otimizadas para detecção de melhor sinal.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ESPECTRO UV-VIS DO PARAQUAT EM MEIO AQUOSO

O espectro da Figura 15 mostra a varredura UV-VIS da solução de paraquat 120  $\mu\text{M}$  em água ultrapura. Esta solução foi utilizada como estoque para os demais experimentos.

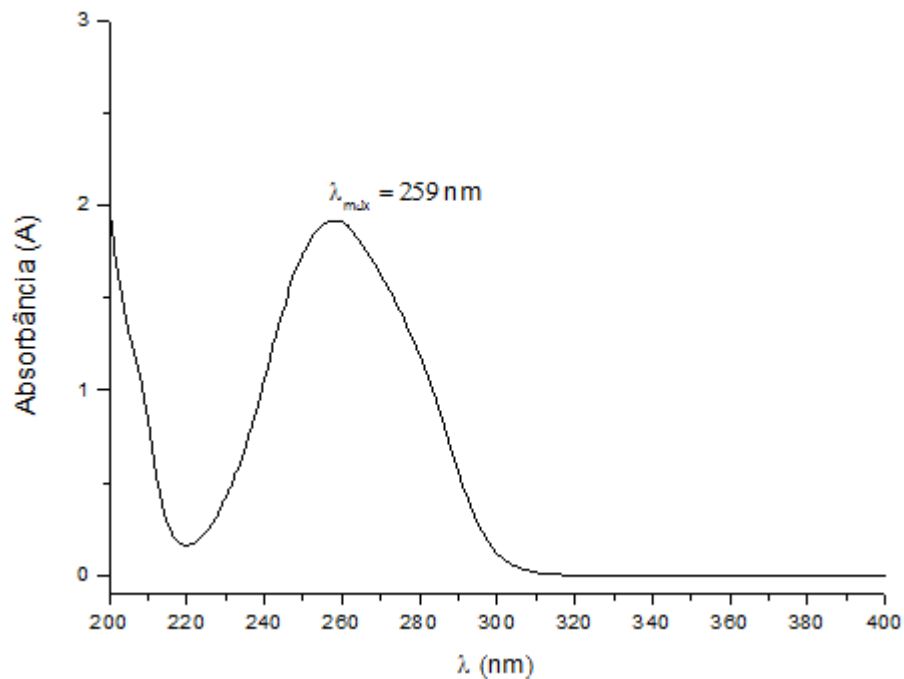
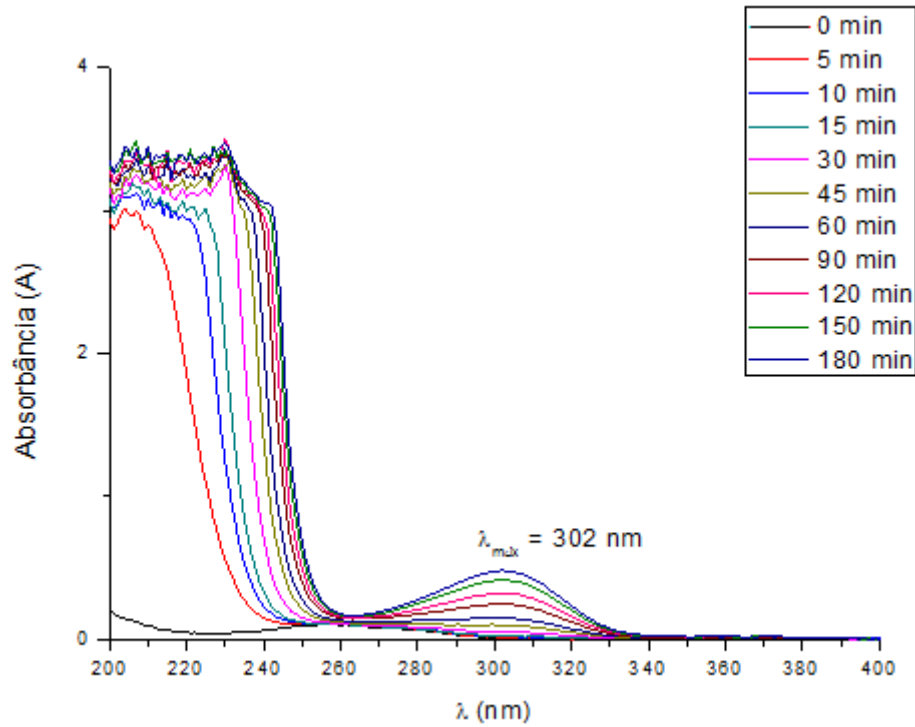


Figura 15 — Varredura UV-VIS da solução estoque (120  $\mu\text{M}$ ) de paraquat.  
Fonte: Autoria própria.

### 5.2 INTERFERÊNCIA DE ESPÉCIES FORMADAS PELA DESCARGA DE PLASMA FRIO

O comportamento de uma solução de paraquat 5  $\mu\text{M}$  foi analisado ao longo do tempo quando submetida a uma descarga de plasma frio no sistema montado à temperatura de 15  $^{\circ}\text{C}$ . Os resultados aparecem na Figura 16.

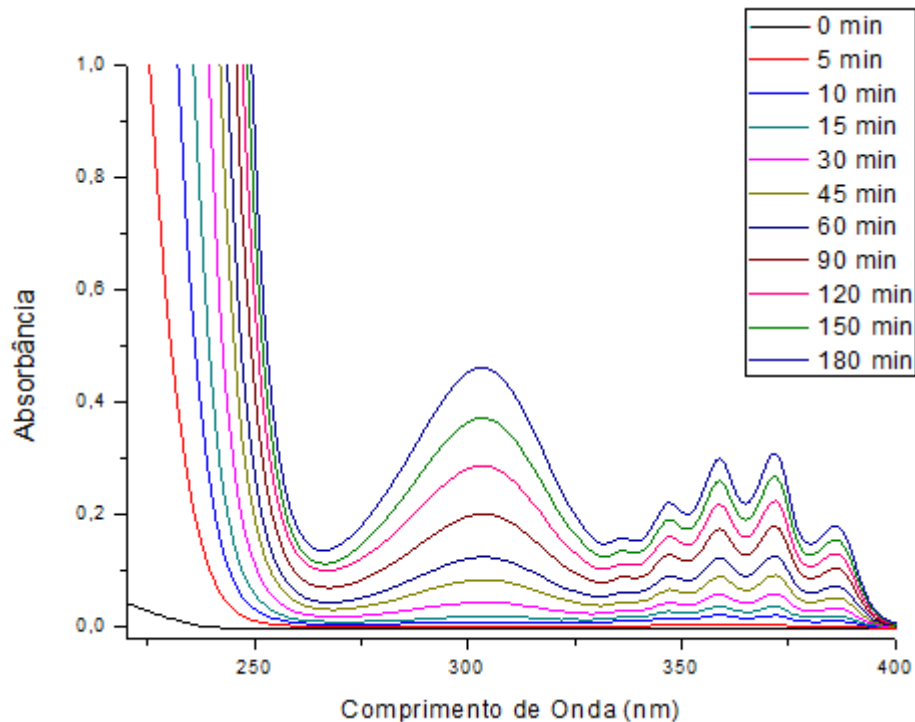


**Figura 16 — Solução aquosa de paraquat 5  $\mu\text{M}$  submetida à descarga de plasma frio a 25 °C. Fonte: Autoria própria.**

O comprimento de onda de absorção de máxima intensidade para o paraquat é 259 nm. Entretanto, verifica-se que com o tempo de tratamento, essa região é mascarada por uma espécie que absorve fortemente em 302 nm e cuja absorção de radiação aumenta com a sucessão tempo.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES INTERFERENTES

A fim de verificar se este composto era um produto da degradação, um experimento foi conduzido nas mesmas condições sem o analito; ou seja, somente com água ultrapura. O espectro está apresentado na Figura 17.



**Figura 17 — Água ultrapura submetida à descarga de plasma frio a 25 °C.**  
**Fonte: Autoria própria.**

Pela comparação dos espectros, o composto que absorve em 302 nm também aparece sem a presença do paraquat, não sendo, portanto, um produto da degradação de sua molécula.

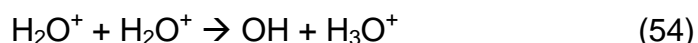
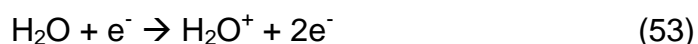
As espécies oxidantes formadas em solução aquosa dependem de características do sistema de operação. A atmosfera utilizada para a geração do plasma é um fator crucial nos âmbitos quanti e qualitativos, visto que os elétrons, acelerados pelo campo elétrico, adquirem energia que será dissipada na colisão com átomos ou moléculas constituintes deste gás, gerando íons e espécies ativas a partir dele (FRIDMAN, 2008).

Quando empregada atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ), são relatadas a formação de espécies transientes e de longa vida com alto potencial oxidativo chamadas de espécies reativas nitrogenadas (ERNs) tanto no meio gasoso quanto, por dissolução de parte delas por mecanismos de fluxo hidrodinâmicos, no meio aquoso (BENETOLI, et al., 2011; CADORIN, et al.; 2015; LUKES, DOLEZALOVA, CLUPEK; 2013). O ar é constituído de aproximadamente 70% de nitrogênio. Logo,

essas espécies reativas nitrogenadas (ERNs) seriam esperadas nestas condições (LUKES, DOLEZALOVA, CLUPEK; 2013).

Variando apenas o gás de alimentação para a geração do plasma, em experimentos separados, estudando a degradação do azul de metileno em um sistema similar, Benetoli et al. (2011) observaram um decaimento do pH acompanhado de correlacionado aumento na condutividade de suas amostragens .

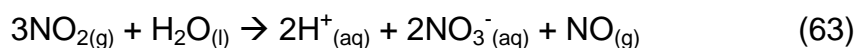
Este comportamento pode ser atribuído principalmente à formação de íons hidroxônios ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) em fase aquosa de acordo com as equações 53 e 54:

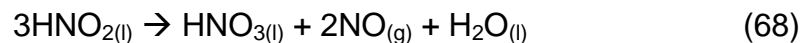
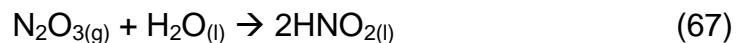
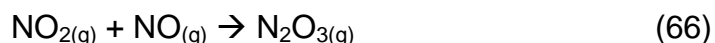
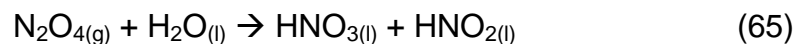


A maior variação encontrada por Benetoli et al. (2011) foi para a atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), seguida pela de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e argônio (Ar). A justificativa para a maior acidificação da solução submetida ao plasma gerado em atmosfera de nitrogênio reside no fato de que outros ácidos são formados pela dissociação do nitrogênio da atmosfera e do oxigênio, que poderia estar dissolvido em fase aquosa ou ter sido formado a partir do oxigênio da molécula da água de acordo com as reações de 55 a 58.



Em atmosfera de ar atmosférico, as reações representadas pelas Equações de 59 a 68 são ainda mais prováveis, considerando a maior disponibilidade de oxigênio no sistema.





Com base nessas possibilidades, os experimentos foram conduzidos. As Figuras 18 e 19 e as equações 69 e 70 mostram os espectros obtidos e os fenômenos ocorridos a partir dessas misturas.

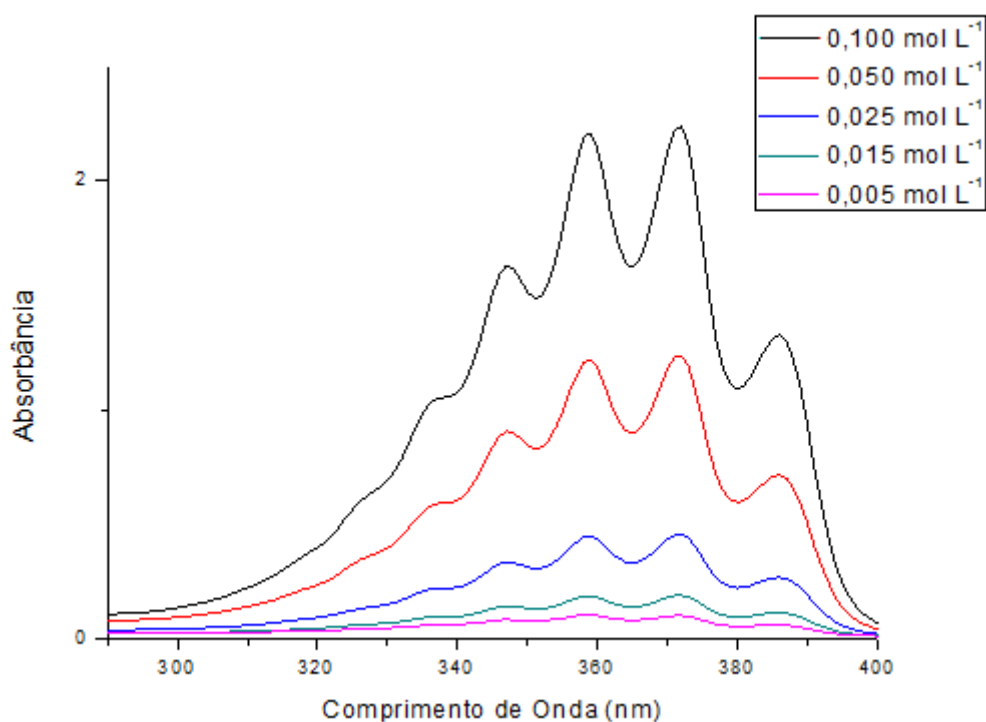
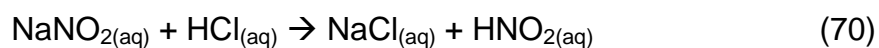
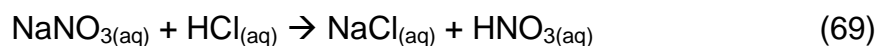
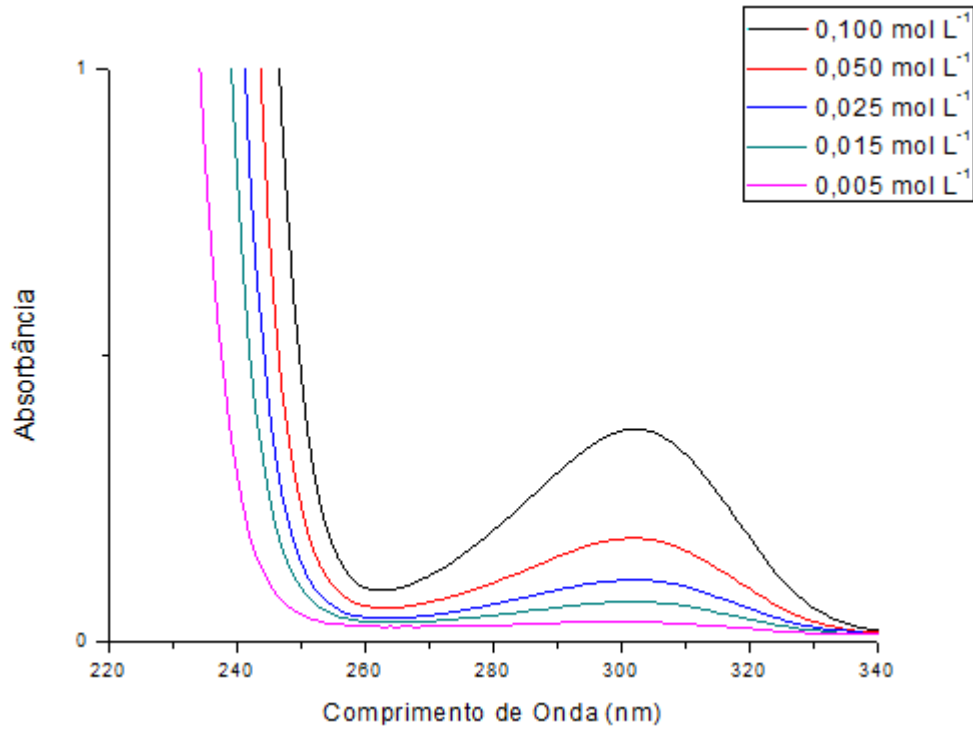


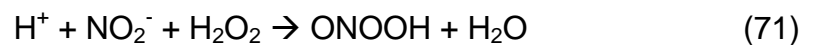
Figura 18 — Espectros para a mistura de  $\text{NaNO}_2$  em meio ácido.  
Fonte: Autoria própria.



**Figura 19 — Espectros para a mistura de NaNO<sub>3</sub> em meio ácido.**  
**Fonte: Autoria própria.**

Comparando esses resultados com a literatura, infere-se que essas espécies referem-se, respectivamente ao nitrito (cinco bandas de absorção em 336 nm, 346 nm, 359 nm, 372 nm e 386 nm ) e nitrato (banda de absorção em 302 nm) devido à similaridade do comportamento de absorção.

De acordo Lukes et al. (2014), o nitrato também pode ser formado por um processo de isomerização do peroxinitrito, cuja formação se dá imediatamente a partir do nitrito e do peróxido de hidrogênio em meio ácido de acordo com a Equação 71.



#### 5.4 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE NITRATO E NITRITO A PARTIR DA DESCARGA DE PLASMA FRIO

Pela Lei de Lambert-Beer, a concentração é proporcional à absorbância. Assim, é possível determinar sua cinética de formação. O valor de do coeficiente de correlação ( $r^2$ ) para a cinética de formação de  $\text{NO}_3^-$  em fase aquosa a partir de descarga de plasma gerada por ar atmosférico, Figura 20, a 25 °C foi 0,9945, indicando que a relação atende à Lei de Lambert-Beer e a uma cinética de formação de ordem zero, com  $k_{\text{obs}}$  de  $2,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Da mesma maneira, a formação de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), Figura 21, se adéqua melhor ao modelo cinético de ordem zero ( $r^2 = 0,96022$ ), com  $k_{\text{obs}}$  de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Esse comportamento não depende da concentração dos reagentes, no caso a concentração de nitrogênio do ar e sim do efeito da temperatura e segundo Lukes et. al (2014) indica efeito direto da descarga de plasma.

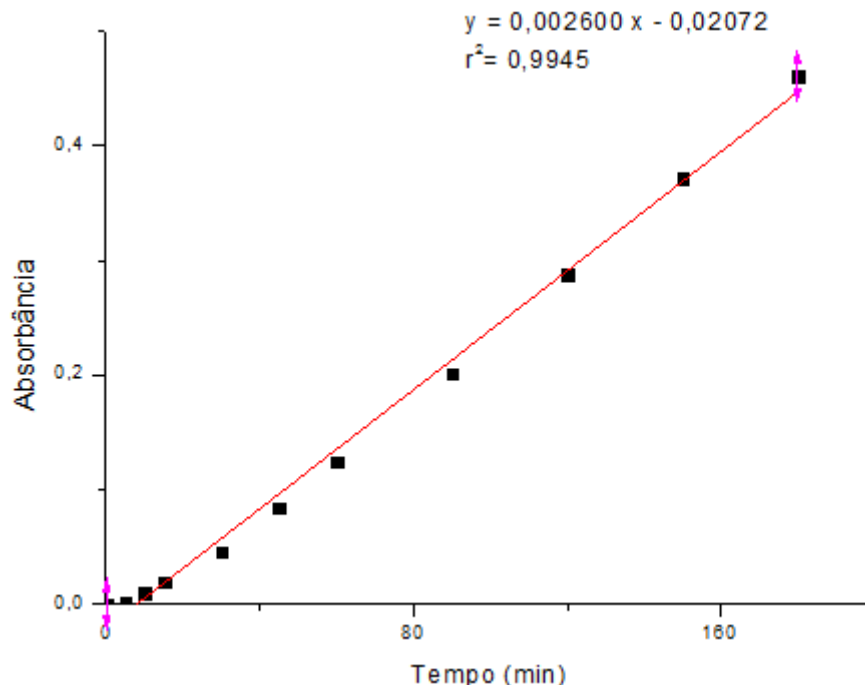


Figura 20 — Cinética de formação de  $\text{NO}_3^-$  em fase aquosa a 25 °C sob ação de descarga de plasma frio gerada a partir do ar atmosférico ( $k_{\text{obs}} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).  
Fonte: Autoria própria.



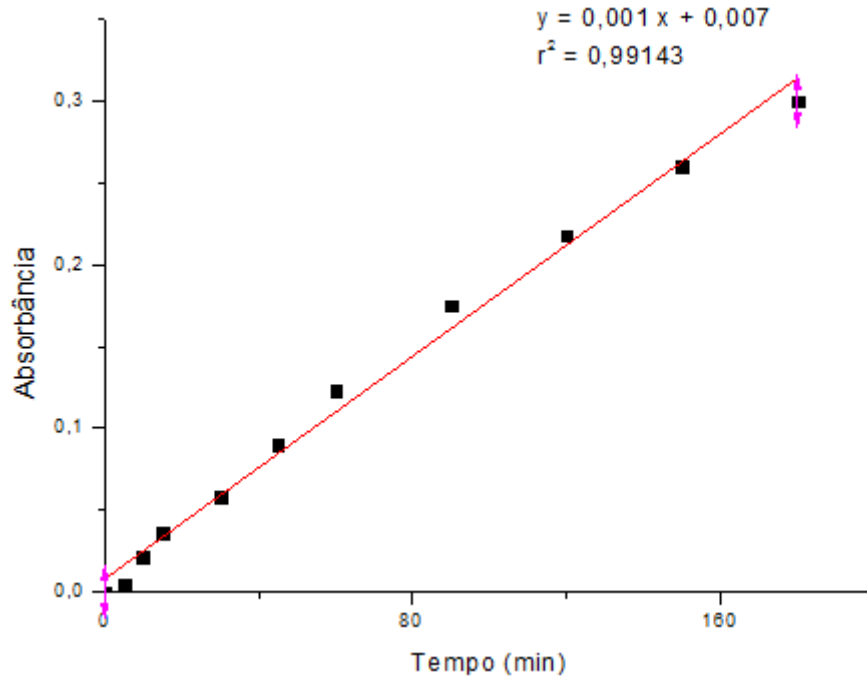


Figura 21 — Cinética de formação de  $\text{NO}_2^-$  em fase aquosa a 25 °C sob ação de descarga de plasma frio gerado a partir do ar atmosférico ( $k_{\text{obs}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).  
Fonte: Autoria própria.

O conhecimento desta cinética permitiu com que as condições do experimento fossem adequadas para a obtenção de melhores resultados na degradação do paraquat em meio aquoso, pois o sistema não possui agitação além da vibração da incidência da descarga sobre a superfície, os gradientes de temperatura nas massas de fluido e a formação de bolhas de gás do ânodo em direção ao cátodo.

Portanto, se a concentração de ar atmosférico não interfere na formação dessas espécies, mais ar pôde ser injetado com intenção de homogeneizar a solução antes das amostragens, evitando que o efeito da capilaridade no amostrador contribuísse para erros.

## 5.5 DETERMINAÇÃO DO PARAQUAT

A produção de nitrato, com banda de absorção em 302 nm, uma região muito próxima a de absorção máxima do paraquat (259 nm) não permite

acompanhar a degradação deste herbicida por análises espectrofotométricas de forma direta, pois, conforme verificado pelos experimentos preliminares, com o aumento do tempo de descarga a partir do ar atmosférico, a concentração dessas espécies aumenta consideravelmente a ponto de sobrepor a região de maior absorção da radiação UV-VIS do herbicida.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos recomenda que a determinação de paraquat em matrizes aquosas seja feita por cromatografia de alta eficiência (CLAE) com detecção espectrofotométrica na região do ultravioleta. Entretanto, essas metodologias demandam tempo e grandes quantidades de solventes e reagentes, o que acaba gerando uma grande quantidade de água residual e elevando o custo da análise (INFANTE et al., 2008).

A cromatografia iônica, por sua vez, além do tempo que necessita para o equilíbrio entre as fases móvel e estacionária, é suscetível a variações de temperatura e pH (INFANTE et al, 2008).

Pensando nisso, outros métodos foram desenvolvidos a fim de facilitar esta determinação. Uma delas é a determinação espectrofotométrica embasada na reação do paraquat com o ditionito de sódio em condições básicas. Essa reação produz, por redução, um radical livre azul de paraquat que pode ser lido em 600 nm. Entretanto, tanto o reagente como o produto são bastante instáveis (INFANTE et al., 2008).

A metodologia do ácido dehidroascórbico, proposta neste trabalho, visa contornar a necessidade do uso da cromatografia líquida de alta eficiência optando por uma alternativa mais rápida, barata e com menor carga de resíduos, mas que segundo estudos tem dado resultados satisfatórios e concordantes dentro de um nível de confiança de 95% (INFANTE et. al, 2008).

### 5.3 EFEITO DA TEMPERATURA NA CONSTANTE DE VELOCIDADE OBSERVADA

A percentagem de degradação (PD) do herbicida alvo deste estudo pode ser calculada através da relação da Equação 72:

$$PD = [1 - (A_{\text{final}} - A_{\text{inicial}})]100\% \quad (72)$$

Onde  $A_{\text{final}}$  e  $A_{\text{inicial}}$  são, respectivamente, as absorvâncias das amostras final e inicial. A Tabela 2 apresenta a percentagem de degradação do paraquat para cada um dos valores utilizados na faixa de 5 a 45 °C.

**Tabela 2 — Percentagens de degradação do paraquat para as temperaturas estudadas.**

Temperatura (°C)	PD (%)	$k_{\text{obs}}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
45	87,6	0,31350
25	77,4	0,20540
10	71,8	0,16197
5	61,5	0,14570

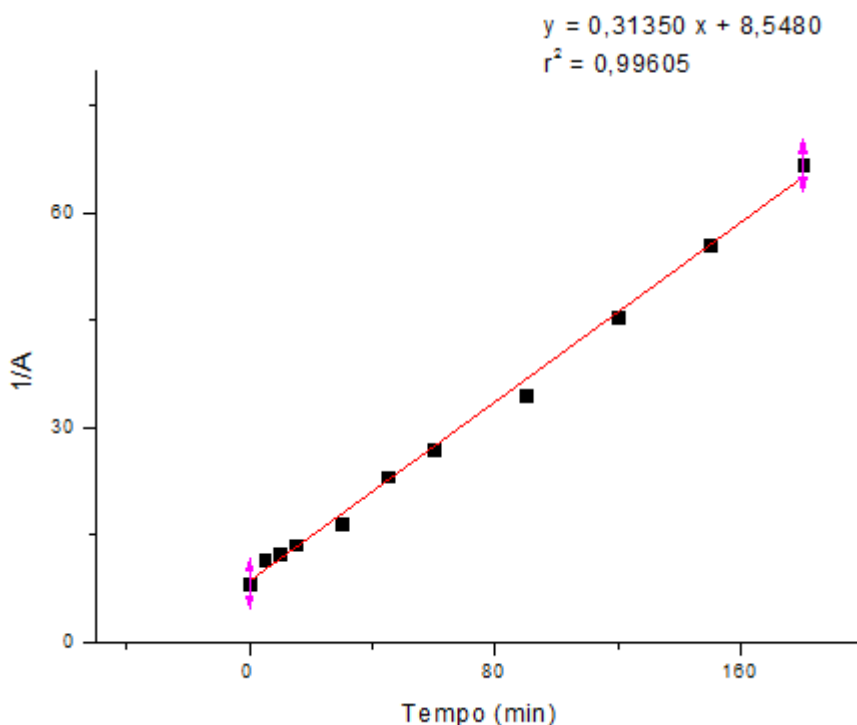
**Fonte: Autoria própria**

Verifica-se que a  $k_{\text{obs}}$  aumenta conforme aumento da temperatura devido a maior energia cinética das moléculas em maiores temperaturas.

### 5.3.1 ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DO PARAQUAT EM MEIO AQUOSO

Para a determinação dos comportamentos cinéticos, as absorvâncias foram consideradas, tomando em conta os princípios da Lei de Lambert-Beer, a qual estabelece que a concentração é diretamente proporcional à absorvância. Os valores de absorvância foram observados em 600 nm, referentes ao radical livre paraquat. Os modelos cinéticos foram comparados entre si através do valor do  $r^2$ . Para todos os valores, a cinética se ajustou melhor ao modelo de segunda ordem.

Os gráficos do inverso da absorvância ( $1/A$ ) em função do tempo são apresentados pela Figura 23.



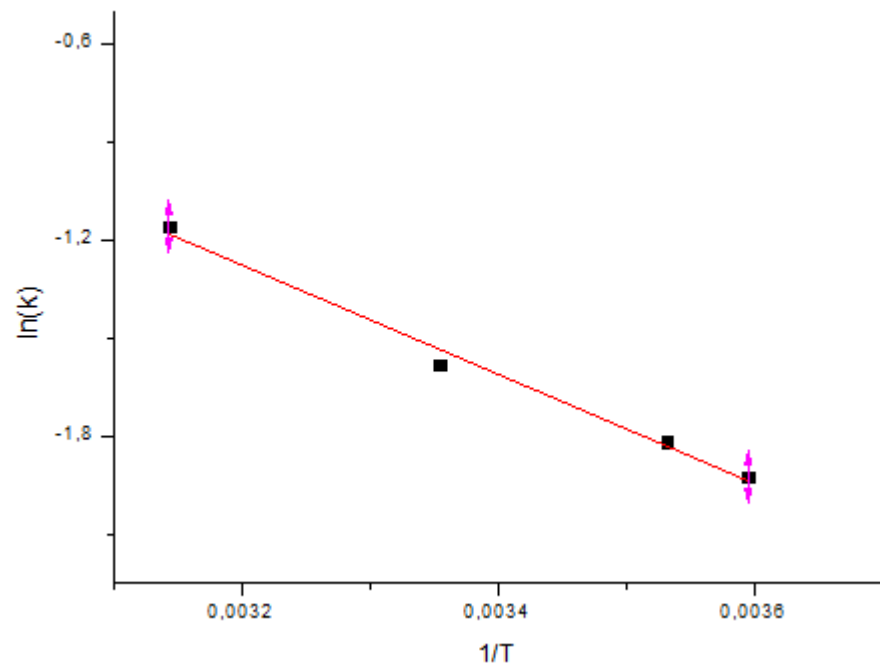
**Figura 22 — Degradação do paraquat 10  $\mu\text{M}$  a 45  $^{\circ}\text{C}$  ( $k_{\text{obs}} = 0,31350 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).  
Fonte: Autoria própria.**

Em todos os casos, a absorvância diminui com o tempo de descarga de plasma, indicando degradação da estrutura do paraquat. Entre os mecanismos possíveis estão a ação direta do elétron e a formação de espécies oxidativas, como as nitrogenadas e as oxigenadas.

Para a determinação da energia de ativação ( $E_a$ ), o gráfico de Arrhenius foi montado pela relação entre o inverso da temperatura ( $\text{K}^{-1}$ ) contra o logaritmo natural da constante de velocidade observada,  $k_{\text{obs}}$  ( $\text{L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), para cada temperatura na faixa estudada, conforme Figura 24.

A partir do coeficiente angular da reta ( $m$ ), ela pôde ser calculada de acordo com a reação da Equação 73, onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1}$ ).

$$E_a = m R \quad (73)$$



**Figura 23— Gráfico de Arrhenius para a degradação do paraquat na faixa de 5 a 45 °C.**  
Fonte: Autoria própria.

Deste modo, a energia de ativação encontrada para a degradação do paraquat a partir da descarga de plasma frio é de  $13,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ , valor próximo ao encontrado na descoloração do azul de metileno ( $13,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) por Benetoli et al. (2011) em um sistema similar alimentado por gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ).

## CONCLUSÕES

Conforme os resultados apresentados, o sistema de plasma frio montado foi eficaz na degradação do paraquat, uma vez que a absorbância diminuiu ao longo do tempo de tratamento em todas as temperaturas na faixa considerada.

As degradações do paraquat melhor se ajustaram aos modelos de cinéticos de segunda ordem, sendo que a  $k_{obs}$  aumentou com o aumento da temperatura na faixa considerada.

Nitrito e nitrato foram identificados como espécies formadas na degradação a partir da ionização do ar atmosférico, composto majoritariamente de  $N_2$  (aproximadamente 71%) e  $O_2$ . A formação dessas espécies seguiu a um modelo de ordem zero, com  $k_{obs}$  de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para o  $NO_2^-$  e  $2,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para o  $NO_3^-$  a 25 °C.

A energia de ativação calculada pela Equação de Arrhenius para o processo de degradação do paraquat foi de  $13,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Entender a cinética de degradação de contaminantes orgânicos em fase aquosa por essa tecnologia emergente é de fundamental importância para fins econômicos e ambientais, pois isso permite a avaliação de outras configurações de sistemas a fim de se aperfeiçoar o processo.

## REFERÊNCIAS

- ABDELAZIZ, Ayman A.; SETO, Takafumi; ABDEL-SALAM, M.; OTANI, Yoshio. Influence of nitrogen excited species on the destruction of naphthalene in nitrogen and air using surface dielectric barrier discharge. **Journal of Hazardous Materials**. v. 246-247, p. 26-33, dez. 2012.
- ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico-Química**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008.
- BRANDHUBER, Philip J.; KORSHIN, Gregory. Residual Concentrations of Hydrogen Peroxide in Advanced Oxidation Process. WateReuse Foundation. 2009.
- BRITO, Núbia Natália de; SILVA, Victor Borges Marinho. Processo Oxidativo Avançado e Sua Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**. v. 1, n. 3, p. 36-47, abr. 2012.
- 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.
- 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, L. O. B. de; CADORIN, B. M.; BALDISSARELLI, V. Z.; GEREMIAS, R.; SOUZA, I. G. de; DEBACHER, N. A.. Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. **Journal of Hazardous Materials**. v. 237-238. p. 55-62, jul. 2012.
- BOELSTERLI, Urs A. Mechanistic Toxicology. The Molecular Basis of Hw Chemicals Disrupt Biological Targets. CRC Press. Second Edition. 2007.
- CADORIN, Bruno Mena. **Degradação de Corantes Azo por Plasma Frio de Descarga Corona**. 2012. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/96167/303917.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 03 mai. 2014.
- CHEN, Xihua; BIAN, Wenjuan; SONG, Xuehong; LIU, Deqi; ZHANG, Jiao. Degradation of 4-chlorophenol in a dielectric barrier discharge system. Separation and Purification Technology. 120. 102-109. Out. 2013.
- CHEN, Hsin Liang; LEE, How-Ming; CHENG, Li Chun; CHANG Moo Been; YU, Sheng Jen; LI, Shou-Nan. Influence of Nonthermal Plasma Reactor Type on CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> Abatements. IEEE Transactions on Plasma Science. Vol 36, nº 2, 509-515. Abr. 2005.
- CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO. Disponível em: <<http://www.cnpq.br/>>. Acesso em: 06 out 2015.
- CHU, Paul K.; LU, Xinpei. Low Temperature Plasma Technology: Methods and Applications. CRC. New York, 2014.
- DOJCINOVIC, Biljana P.; MANOJLOVIC, Dragan; ROGLIC, Goran M.; OBRADOVIC, Bratislav M.; KURAIKA, Milorad M.; PURIC, Jagos. Plasma assisted degradation of phenol solutions. Vacuum. 83. 234-237. 2008/2009.

EISLER, Ronald. *Eisler's Encyclopedia of Environmentally Hazardous Priority Chemicals*. Elsevier. Amsterdam, Netherlands. 2007.

FENG, Jingwei; ZHENG, Zheng; SUN, Yabing; LUAN, Jingfei; WANG, Zhen; WANG, Lianhong; FENG, Jianfang. Degradation of diuron in aqueous solution by dielectric barrier discharge. *Journal of Hazardous Materials*. 154. 1081-1089. Nov. 2007.

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

GAO, Lihong; SUN, Lei; WAN, Shungang; YU, Zebin; LI, Mingjie. Degradation kinetics and mechanism of emerging contaminants in water by dielectric barrier discharge non-thermal plasma: The case of 17  $\beta$ -Estradiol. *Chemical Engineering Journal*. 790-798. Mai. 2013.

HOUSE, James E. *Principles of Chemical Kinetics*. 2<sup>nd</sup> Edition. Elsevier. 2007.

HUANG, Fangmin; CHEN, Li; WANG, Honglin; FENG, Tianzhao; YAN, Zongcheng. Degradation of methyl orange by atmospheric DBD plasma: Analysis of the degradation effects and degradation path. **Journal of Electrostatics**. v. 70, n. 1, p. 43-47, out. 2011.

INFANTE, M. Carlos; RUBIO-MORALES A.; GUARDIA M. de; ROCHA, Fabio R. P. A multicommutated flow system with solenoid micro-pumps for paraquat determination in natural waters. *Talanta*. 2008. P. 1376-1381.

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.

JIANG, Bo; ZHENG, Jingtang; LIU, Quian; WU, Mingbo. Degradation of azo dye using non-thermal plasma advanced oxidation process in a circulatory airtight reactor system. **Chemical Engineering Journal**. v. 204-206, p. 32-39, jul. 2012.

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**. 2009. 112 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/123456789/92487/276043.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 093 mai. 2014.

KIM, Kil-Seong; YANG, Churl-Shin; MOK, Y. S.. Degradation of veterinary antibiotics by dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*. 219. 19-27. Jan. 2013.

LIANG, Wen-Jun; MA, Lin; LIU, Huan; LI, Jian. Toluene degradation by non-thermal plasma combined with a ferroelectric catalyst. **Chemosphere**. p. 1390-1395, mai. 2013.

LUKES, Petr; CLUPEK, Martin; BABICKY, Vaclav; JANDA, Vaclav; SUNKA, Pavel. Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 8, n. 3, p. 409-416, jan. 2005.

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.

MAGUREANU, M.; PIROI, D.; MANDACHE, N. B.; DAVID, V.; MEDVEDOVICI, A.; BRADU, C.; PARVULESCU, V. I.. Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water by non-thermal plasma treatment. **Water Research**. v. 44, n. 11, p. 3445-3453, mar. 2010.

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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>2</sub>. **Plasma Sources Science and Technology**. 23. Feb. 2014.



MAGUREANU, M.; PIROI, D.; MANDACHE, N. B.; DAVID, V.; MEDVEDOVICI, A.; BRADU, C.; PARVULESCU, V. I.. Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment. **Water Research**. v. 45, n. 11, p. 3407-3416, mar. 2011.

MAGUREANU, Monica; BRADU, Corina; PIROI, Daniela; MANDACE, Nicolae Bogdan; PARVULESCU, Vasile. Pulsed Corona Discharge for degradation of Methylene Blue in Water. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**. v. 33, n. 1, p. 51-64, nov. 2012.

NEUMEISTER, Lars; ISENRING, Richard. Paraquat: unacceptable health risks for users. 3<sup>rd</sup> edition. 2011.

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

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.

REDDY, P. Manoj Kumar; RAJU, Rama B.; KARUPPIAH, J.; REDDY, Linga E.; SUBRAHMANYAM, Ch.. Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. **Chemical Engineering Journal**. v. 17, p. 41-47, nov. 2013.

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

SRINIVASAN, Prasanna. Paraquat: a unique contributor to agriculture and sustainable development. New Delhi, India. 2003.

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

WANG, Tie Cheng; LU, Na; LI, Jie; WU, Yan. Degradation of pentachlorophenol in soil by pulsed corona discharge plasma. *Journal of Hazardous Materials*. 180. 436-441. Abr. 2010.

WARING, R. H.; STEVENTON, G. B.; MITCHELL, S. C. *Molecules of Death*. Second Edition. Imperial College Press. London. 2007.

XUE, Jing; CHEN, Li, HONGLIN, Wang. Degradation mechanism of Alizarin Red in hybrid gas-liquid phase dielectric barrier discharge plasmas: Experimental and theoretical examination. **Chemical Engineering Journal**. v. 138, p. 120-127, mai. 2007.

ZHANG, Ruobing; ZHANG, Chi; CHENG, Xing Xin; WANG, Liming; WU, Yan; GUAN, Zhicheng. Kinetics of decolorization of azo dye by bipolar pulsed barrier discharge in a three-phase discharge plasma reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 142. 105-110. Ago. 2006.