

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGE3M)

Luana Silveira de Oliveira  
Engenheira de Materiais

**PLASMA NÃO-TÉRMICO: UM ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS  
PARÂMETROS DE PROCESSO APLICADOS A DESCOLORAÇÃO E  
MINERALIZAÇÃO DO AZUL DE METILENO**

Porto Alegre  
2019

LUANA SILVEIRA DE OLIVEIRA

**PLASMA NÃO-TÉRMICO: UM ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS  
PARÂMETROS DE PROCESSO APLICADOS A DESCOLORAÇÃO E  
MINERALIZAÇÃO DO AZUL DE METILENO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica na área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Porto Alegre  
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Jane Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Luiz Carlos Pinto Silva Filho

Vice-Diretor: Carla ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINAS, MATERIAIS  
E METALÚRGICA

Coordenador: Afonso Reguly

Vice-Coordenador: Andrea Moura Bernardes

de Oliveira, Luana Silveira  
PLASMA NÃO-TÉRMICO: UM ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS  
PARÂMETROS DE PROCESSO APLICADOS A DESCOLORAÇÃO E  
MINERALIZAÇÃO DO AZUL DE METILENO / Luana Silveira de  
Oliveira. -- 2019.  
72 f.  
Orientador: Antonio Shigueaki Takimi.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. plasma não-térmico. 2. processos oxidativos  
avançados. 3. tratamento de efluentes. 4.  
mineralização. 5. degradação. I. Takimi, Antonio  
Shigueaki, orient. II. Título.

LUANA SILVEIRA DE OLIVEIRA

**PLASMA NÃO-TÉRMICO: UM ESTUDO DA INFLUENCIA DOS  
PARÂMETROS DE PROCESSO APLICADOS A DESCOLORAÇÃO E  
MINERALIZAÇÃO DO AZUL DE METILENO NO TRATAMENTO DE  
SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica na área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

\_\_\_\_\_  
Orientador: Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

\_\_\_\_\_  
Coordenador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Felipe Antônio Lucca Sánchez - Unisinos \_\_\_\_\_

Silvana Da Dalt – UFRGS \_\_\_\_\_

Prof<sup>a</sup>. Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro – PPGE3M \_\_\_\_\_

*Para minha avó Josefa  
(Tagnocchi) Lessa de Oliveira por seu  
exemplo de diligência.*

## AGRADECIMENTOS

À Capes e CnPq pelo aporte financeiro.

À UFRGS e demais instituições públicas que estiveram presentes na minha formação educacional, sem as quais nada disto seria possível.

Ao prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi por ser um orientador com todo o significado que a palavra abrange e pela amizade que vem desde o período de graduação.

Aos laboratórios e funcionários parceiros que auxiliaram no desenvolvimento desta pesquisa: Lapol (Patrícia Cofferi), Lacor, Leme (oficina), Laboratório de Análise de Águas (Maria José Cecília Cardoso), Central Analítica (Bruna dos Santos), eletrônica do Instituto de Física (Mauro Fin).

Aos colegas do Eletrocorr, especialmente, Bruna Luísa Bones e Marcelo Laert Hochudt que acompanharam e contribuíram muito ao longo desta jornada.

À Maria Nair Prestes dos Santos que além de fazer seu trabalho diário de manter no laboratório limpo, sempre nos traz uma palavra de incentivo.

À minha família que tem contribuído para que eu possa atingir meus objetivos e muitas vezes foram a força para seguir, especialmente meu marido Tadeu Mendonça Fagundes, minha irmã Marisol Silveira de Oliveira, meu cunhado Ricardo Thormann Scherer, minha avó Josefa Lessa de Oliveira e meus pais José Alberto Lessa de Oliveira e Paula Silveira de Oliveira (*in memoriam*).

Aos amigos que se fizeram presente das mais diversas formas e contribuíram para manter meu equilíbrio: Analice Turski Silva Diniz, Bruna Berti Souza, Cláudia Zatti Petter, Fernanda Gomes de Azevedo, Gilvane Ferreira de Oliveira Pires, Lauren Arrussul Carus, Michele Piacentini da Silveira, Rafaela Gonçalves, Sarana Fochezatto e Silvia Machado Viegas.

À Zeila Bedin pelo suporte ao longo dos últimos anos que me fortaleceu para os desafios.

E a todos que não foram diretamente citados, mas que ajudaram e torceram pelo meu êxito.

## RESUMO

O aumento da demanda por água nas diversas atividades humanas impacta diretamente no volume de efluentes que precisam ser tratados para possibilitar o reaproveitamento ou correta disposição na natureza. Entre os processos de tratamento indicados para compostos resistentes aos processos tradicionais existem os processos oxidativos avançados (POA) que são baseados na produção de radicais de forte potencial reativo para quebrar moléculas. Na categoria dos POA, o tratamento de soluções por plasma não-térmico (PNT) se apresenta como uma opção promissora devido a capacidade de formar grandes quantidades de radicais e a possibilidade atuar em conjunto com fontes limpas de energia sem necessitar de produtos químicos extras. A fim de elucidar a correlação entre os parâmetros do processo do PNT e a eficiência do tratamento, o presente trabalho investigou o efeito da exposição de soluções aquosas de 25 e 50 mg/L de azul metileno ao PNT. Parâmetros de processo como concentração inicial da solução, tempo de exposição ao plasma, material do eletrodo, distância eletrodo-solução e a presença de barreira dielétrica foram avaliados em função do grau de descoloração da solução durante o tratamento, variação de pH, taxa de mineralização, formação de sulfatos e nitratos e consumo energético. Os resultados apontaram que os fatores tempo, concentração e material do dielétrico foram significativos na descoloração do AM. Além disso, a produção de sulfatos e nitratos e a mineralização da solução são influenciadas pela presença de dielétrico, sendo este último parâmetro de análise também afetado pela concentração. O melhor resultado para mineralização foi para soluções de 25 mg/L utilizando barreira dielétrica que apresentaram uma remoção de carbono acima de 20%.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados, plasma não-térmico, tratamento de efluentes, mineralização, descoloração.

## ABSTRACT

The increase in water demand in several human activities directly impacts the volume of effluents that need to be treated to allow for reuse or correct disposal in nature. Among the treatments indicated for compounds resistant to traditional processes, there are the Advanced Oxidation Processes (AOP), which are based in the production of radicals with strong reactive potential to break molecules. In the context of AOP, the treatment of solutions via Non-Thermal Plasma (NTP) presents itself as a promising option, given its capacity of forming high amounts of radicals and the possibility of being used along clean energy sources without extra chemical products. In order to elucidate the correlation between the parameters of the NTP process and the efficiency of the treatment, the present work investigates the effect of exposure of water solutions of 25 and 50 mg/L of Methylene Blue (MB) to the NTP. Several parameters of the process, such as initial solution concentration, exposure time to plasma, electrode material, distance between electrode and solution, and presence of dielectric barrier were analyzed in respect to the level of discoloration of the solution during the process, pH variation, rate of mineralization, formation of sulfates and nitrates, and energy usage. Results indicate that time of process, solution concentration, and dielectric material were significant in the level of discoloration of MB. Furthermore, the production of sulfates and nitrates, as well as the level of mineralization of the solution, were found to be significantly influenced by the presence of a dielectric, with the latter also being affected by the initial compound concentration. The best result to mineralization is 20% of removal to solution of 25 mg/L in presence of barrier dielectric.

Keywords: advanced oxidizing processes, discoloration, effluent treatment, mineralization, non-thermal plasma.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PRODUTOS GERADOS PELO PLASMA NÃO-TÉRMICO. ....	21
FIGURA 2 - ESQUEMA DE UMA ESTRUTURA PONTA PLANO. NO DETALHE OBSERVAMOS AS LINHAS EQUIPOTENCIAIS E O DESLOCAMENTO DE ELÉTRONS QUE COLIDEM COM PARTÍCULAS NEUTRAS GERANDO IONIZAÇÃO. ....	22
FIGURA 3 - FOTOGRAFIA DE UMA DESCARGA TRANSIENTE. TEMPO DE EXPOSIÇÃO 0,05 SEGUNDOS. ....	24
FIGURA 4 - ILUSTRAÇÃO DOS TRÊS MODOS DE DESCARGA ELÉTRICA EM FASE AQUOSA. (A) FILAMENTAR, (B) TRANSIENTE, (C) ARCO. ....	24
FIGURA 5 - MODELOS DE REATORES UTILIZADOS EM DESCARGA ELÉTRICA EM INTERFACE PLASMA-LÍQUIDO. (A) DESCARGA DIRETA EM LÍQUIDO (B) PLASMA SEM CONTATO COM O LÍQUIDO (C) PLASMA EM FASE GASOSA COM ELETRODO EM LÍQUIDO (D) DESCARGA SUPERFICIAL (E) PLASMA EM MULTIFASE..	25
FIGURA 6 - MODELO DE UM REATOR DE ARCO DESLIZANTE. ....	26
FIGURA 7 - ESQUEMA DAS REAÇÕES DAS ESPÉCIES MAIS IMPORTANTES E PRINCIPAIS MECANISMOS. ....	28
FIGURA 8 - REAÇÃO DE FOTÓLISE DA ÁGUA EM HIDROXILA. ....	30
FIGURA 9 - ETAPAS DA FORMAÇÃO DO CONE DE TAYLOR. A) INDUÇÃO DAS PARTÍCULAS, B) FORMAÇÃO DO CONE, C) DESPRENDIMENTO DE GOTÍCULAS. ....	31
FIGURA 10 - ESTRUTURA DOS PARÂMETROS INVESTIGADOS NAS DUAS ETAPAS. ....	33
FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DO PROJETO DO EXPERIMENTO .....	34
FIGURA 12 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO EXPERIMENTO DA ETAPA I. ....	35
FIGURA 13 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO EXPERIMENTO DA ETAPA II. ....	37
FIGURA 14 - ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO NO ESPECTRO VISÍVEL. ....	41
FIGURA 15 - ABSORBÂNCIA DAS AMOSTRAS EM 665 NM EM RELAÇÃO AO TEMPO DE TRATAMENTO COM PLASMA. ....	42
FIGURA 16 - NÍVEL DE PH DAS SOLUÇÕES EM RELAÇÃO AO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO PLASMA. .	43
FIGURA 17 - GRÁFICOS APRESENTANDO A ABSORBÂNCIA DE AMOSTRAS EXPOSTAS AO TRATAMENTO POR 10 MIN (ESQUERDA) E 15 MIN (DIREITA), COM SOLUÇÃO INICIAL DE AZUL DE METILENO DE 25 MG/L (ACIMA) E 50 MG/L (ABAIXO). ....	44
FIGURA 18 - EFICIÊNCIA DE DESCOLORAÇÃO AO LONGO DO TEMPO. ....	45

FIGURA 19 - COMPILAÇÃO DOS GRÁFICOS DOS EFEITOS PRINCIPAIS PARA ABSORBÂNCIA GERADOS PELO SOFTWARE MINITAB NA ETAPA I.....	47
FIGURA 20 - EFICIÊNCIA DE DESCOLORAÇÃO MÉDIA PARA AS AMOSTRAS DA ETAPA II..	49
FIGURA 21 - COMPILAÇÃO DOS GRÁFICOS DOS EFEITOS PRINCIPAIS PARA ABSORBÂNCIA GERADOS PELO SOFTWARE MINITAB NA ETAPA II.....	51
FIGURA 22 - INTERAÇÃO DA FATORES MATERIAL E CONCENTRAÇÃO NA ETAPA II.....	52
FIGURA 23 - COMPARATIVO ENTRE A RELAÇÃO COT/COT <sub>i</sub> MÉDIA E TAXA DE REMOÇÃO DAS AMOSTRAS. AS BARRAS EM TONS DE AZUL SÃO AS AMOSTRAS TRATADAS EM REATOR COM BARREIRA DIELÉTRICA E AS AMOSTRAS NA ESCALA DE CINZA AS AMOSTRAS TRATADAS EM REATOR SEM BARREIRA DIELÉTRICA.....	53
FIGURA 24 - COMPILAÇÃO DOS GRÁFICOS DOS EFEITOS PRINCIPAIS PARA COT/COT <sub>i</sub> GERADOS PELO SOFTWARE MINITAB NA ETAPA II.....	56
FIGURA 25 - ESQUEMA DO CAMINHO DEGRADAÇÃO DO AM. (A) DETECÇÃO POR GC/MS E (B) DETECÇÃO POR LC/MS. ....	57
FIGURA 26 - FORMAÇÃO DE SULFATO MÉDIA DAS AMOSTRAS.....	58
FIGURA 27 - FORMAÇÃO DE NITRATOS MÉDIA DAS AMOSTRAS.....	59
FIGURA 28 - PH DAS AMOSTRAS NAS ETAPAS I E II.....	60
FIGURA 29 - CONDUTIVIDADE MÉDIA DAS AMOSTRAS.....	61
FIGURA 30 – EFICIÊNCIA ENERGÉTICA MÉDIA DAS AMOSTRAS. ....	62

**LISTA DE TABELAS**

TABELA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE PLASMA TÉRMICO E NÃO-TÉRMICO.....	19
TABELA 2 - CONTRIBUIÇÃO DAS REAÇÕES PARA PRODUÇÃO DOS RADICAIS AQUOSOS.....	29
TABELA 3 - POTENCIAL DE OXIDAÇÃO DE RADICAIS COMUNS.....	30
TABELA 4 - FATORES PRINCIPAIS ESTUDADOS NA ETAPA I E SEUS RESPECTIVOS NÍVEIS.....	36
TABELA 5 - FATORES PRINCIPAIS ESTUDADOS NA ETAPA II E SEUS RESPECTIVOS NÍVEIS.....	38
TABELA 6 - RELATÓRIO ANOVA GENERALIZADA DOS FATORES ANALISADOS PARA ABSORBÂNCIA DO COMPOSTO NA ETAPA I.....	46
TABELA 7 - RELATÓRIO ANOVA GENERALIZADA DOS FATORES ANALISADOS PARA ABSORBÂNCIA DO COMPOSTO NA ETAPA II.....	50
TABELA 8 - COMPARATIVO DA MINERALIZAÇÃO DE AM COM OUTROS ESTUDOS.....	54
TABELA 9 - RELATÓRIO ANOVA GENERALIZADA DOS FATORES ANALISADOS PARA COT/COTI PARA AMOSTRAS DA ETAPA II.....	55
TABELA 10 - COMPARATIVO DA PERFORMANCE DE DESCOLORAÇÃO USANDO PLASMA.....	63

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS**

ABIT - Associação Brasileira das Indústrias Têxteis

AM - Azul de Metileno

ANA – Agência Nacional de Águas

ANOVA - Análise de Variâncias

CPE - Contaminantes de Preocupação Emergente

COT - Carbono Orgânico Total

COTi - Carbono Orgânico Total inicial

DBD - Descarga em Barreira Dielétrica

DBO - Demanda Biológica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

NDIR - Infravermelho Não Dispersivo

PNT - Plasma Não Térmico

PT – Plasma Térmico

POA - Processos Oxidativos Avançados

Te – Temperatura dos elétrons

Tp - Temperatura do plasma

UV - Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	14
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
3.1. Tratamento Convencional de Efluentes.....	15
3.2. Processos Oxidativos Avançados .....	16
<b>3.3. Plasma</b> .....	18
3.3.1. Plasma Não-térmico .....	20
3.3.2. Reatores para tratamento em plasma .....	25
3.3.3. Interação do plasma na interface gás-líquido .....	27
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	32
4.1. Etapa I .....	35
4.2. Etapa II .....	36
4.3. Caracterização das Amostras .....	38
4.3.1. Espectrofotometria UV-Vis .....	38
4.3.2. Medidas de pH.....	39
4.3.3. Carbono Orgânico Total (COT).....	39
4.3.4. Cromatografia Iônica .....	39
4.3.5. Eficiência energética.....	39
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	41
5.1. Resultados da Etapa I .....	41
5.2. Resultados da Etapa II .....	48
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	64
<b>7. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO</b> .....	65

## 1. INTRODUÇÃO

As inúmeras atividades econômicas são impactadas por questões relativas à água, pois dependem deste recurso em condições adequadas às suas necessidades, de modo que o contexto em que estão inseridos torna os impactos nos recursos hídricos um fator importante. Apesar do Brasil ter abundância de reservas de água em seu território, sua distribuição não coincide com a concentração populacional, pois as maiores reservas de água estão na região amazônica, enquanto a maior parte da população localiza-se na costa brasileira.

Os mananciais próximos a grandes cidades e parques indústrias são ativos imprescindíveis para manutenção das atividades, devido a captação de água em reservatórios muito distantes elevar o custo do fornecimento. A água no Brasil, segundo a Agência Nacional das Águas (ANA, 2019), é consumida prioritariamente pela irrigação de plantações, abrangendo 52% da água retirada, informação que entra em ressonância com a extensiva atividade agrícola do país, seguido pelo uso em abastecimento urbano (23,8%) e industrial (9,1%).

A poluição usualmente vinculada aos agrotóxicos e correlatos é denominada poluição não pontual ou poluição difusa, que decorre quando uma parte considerável do produto liberado não atinge seu alvo principal e é perdido. Há estudos que indicam uma perda para o ambiente superior a 80% que gera uma contaminação dispersa do ar, solo e água (HOFFMANN, A.; SILVEIRA, S. V. DA; GARRIDO, 2016).

Na indústria, aproximadamente 20% dos corantes utilizados em tingimento e impressões têxteis são eliminados no efluente, pois não fixam nos produtos têxteis (THANAVEL et al., 2019). Segundo a Associação Brasileira das Indústrias Têxteis (ABIT), o Brasil produziu 1,3 milhão de toneladas de produtos têxteis em 2017 (ABIT, 2018). Estima-se que em média 200 L de água são necessários para fabricar 1 kg de tecido (GHALY et al., 2017). A descarga de efluentes contendo corantes sem tratamento resulta em alteração do pH, redução da penetração da luz e solubilidade do gás, além de aumento

no DQO, DBO, COT dos recursos hídricos que causa efeitos adversos em variadas formas de vida (THANAVEL et al., 2019).

O progresso dos métodos analíticos identificou a presença de uma classe denominada contaminantes de preocupação emergente (CPE), que abrange fármacos ansiolíticos, anti-inflamatórios, retardantes de chama, antibióticos entre outros (KÜMMERER; DIONYSIOU; FATTA-KASSINOS, 2016). Eles têm efeitos prejudiciais nos sistemas endócrinos de seres humanos e animais selvagens e alguns apresentam bioacumulação em animais macroinvertebrados (BHATTACHARYA et al., 2018). Alguns tipos de compostos, podem gerar produtos tóxicos após o processo convencional de tratamento, como o caso dos corantes do tipo azo que podem ser convertidos em aminas aromáticas que têm efeitos mutagênicos e carcinogênico (THANAVEL et al., 2019).

Entre os processos de tratamento de efluentes mais recentes, o tratamento utilizando PNT tem potencial para ser empregado em efluentes contendo compostos orgânicos persistentes até efluentes cotidianos. O método consiste no uso de uma diferença de potencial capaz de acelerar os elétrons do meio (gás, líquido) gerando sucessivas colisões com as demais partículas e formando radicais que têm papel fundamental na quebra das moléculas orgânicas. Existem diversas configurações para tratamento a plasma possíveis que influenciam nos resultados.

Assim, de forma a contribuir com o desenvolvimento da técnica, este estudo visa avaliar a correlação entre os principais parâmetros do processo de tratamento de efluentes por PNT e a eficiência do mesmo, empregando azul de metileno como indicador.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo avaliar a correlação entre os principais parâmetros do processo do PNT na eficiência do tratamento de efluentes, sendo azul de metileno o composto modelo. Afim de concretizar o objetivo principal serão realizados os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolver um reator para o tratamento à plasma de soluções aquosas;
- Avaliar a influência do material do eletrodo na degradação de soluções contendo azul de metileno (AM);
- Avaliar a influência da concentração das soluções na degradação de soluções contendo azul de metileno (AM);
- Avaliar a influência do tempo de exposição das soluções ao tratamento na degradação de soluções contendo azul de metileno (AM);
- Avaliar a influência da distância entre eletrodo e a solução na degradação composto azul de metileno (AM);
- Avaliar a influência da presença de barreira dielétrica na degradação de soluções contendo azul de metileno (AM);



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Tratamento Convencional de Efluentes

Segundo um dos últimos relatórios da Unesco (WWAP, 2019), a demanda mundial por água aumenta 1% ao ano desde 1980, o que deve se manter até 2050. Estima-se que apenas 2,5% da água disponível na Terra é adequada para o consumo humano, desta forma é necessário utilizar os recursos hídricos de forma cuidadosa (BCC RESEARCH, 2018). A diminuição do volume de água potável global é um dos determinantes principais para o desenvolvimento de métodos de tratamento de efluentes a fim de minimizar o impacto de suas descargas nos recursos hídricos existentes (BCC RESEARCH, 2018).

O tratamento de efluentes em geral segue a estratégia de tratamento em três etapas. A primeira etapa consiste em remover sólidos suspensos, óleos e graxas através de processos mecânicos e/ou físico-químicos. Na segunda etapa em geral é o tratamento biológico para reduzir a demanda biológica de oxigênio, óleos remanescentes e a cor, podendo variar entre as plantas de operação de acordo com a natureza do efluente. A terceira etapa, também denominada etapa de polimento, envolve os processos que objetivam permitir que o efluente atinja os parâmetros adequados para retornar ao ambiente como adição de cloro e tratamento com radiação ultravioleta. A cloração é o processo mais utilizado por seu baixo custo, porém seu uso pode gerar compostos organoclorados que são cancerígenos ou perigosos ao meio ambiente (BCC RESEARCH, 2018; VANRAES; NIKIFOROV; LEYS, 2016).

Os métodos convencionais de tratamento utilizados pelas indústrias para muitos efluentes não garantem a eliminação dos contaminantes e/ou possuem desvantagens como apontam alguns estudos (CADORIN, 2012; LOCKE; LUKEŠ, 2018; VANRAES; NIKIFOROV; LEYS, 2016). Por exemplo, os processos de floculação/coagulação envolvem excesso de polieletrólitos ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , amônia, etc.) em diversos usos (MALIK; ABDUL; MALIK, SALMAN AKBAR, 2001) além de serem ineficazes para muitos micropoluentes (VANRAES; NIKIFOROV; LEYS, 2016). A adsorção se mostra um método efetivo em pequena escala, porém apenas transfere os poluentes do meio

líquido para o sólido, sem decompor em um produto menos tóxico (CADORIN, 2012; FORTINO, 2012).

A eliminação de um composto e suas características, como coloração e odor não garante a boa qualidade da água, pois os produtos de reação podem ser mais prejudiciais do que o composto original. A mineralização dos compostos, isto é, a completa conversão do composto alvo em dióxido de carbono, água e eventualmente, outro composto inorgânico, deve ser o objetivo almejado pelos processos de tratamento (RIBEIRO et al., 2015). No entanto, a completa mineralização não é um requisito obrigatório no tratamento de águas, exceto quando o composto alvo ou seus produtos de degradação são tóxicos ou perigosos (MAGUREANU; MANDACHE; PARVULESCU, 2015). Deste cenário surge o estímulo para o contínuo desenvolvimento de processos de remoção de compostos orgânicos que atendam a esta demanda.

### **3.2. Processos Oxidativos Avançados**

O fundamento de todos os Processos Oxidativos Avançados (POAs) é a geração de radicais com alto potencial oxidativo, especialmente hidroxilas, que tenham capacidade de degradar moléculas de diversos compostos devido seu caráter não seletivo (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). Em especial, são aplicados em compostos que são resistentes ou parcialmente removidos pelos demais tratamentos, situação recorrente em efluentes dos setores industriais, como por exemplo, os setores: farmacêutico, coureiro, petroquímico e têxtil (BCC RESEARCH, 2016). Nesses setores, existem compostos perigosos aos seres vivos que são descartados nos efluentes, como os antibióticos, pesticidas e outros. Muitos compostos são altamente estáveis, como a atrazina, que é um pesticida encontrado em águas de países que o baniram há décadas (VANRAES; NIKIFOROV; LEYS, 2016).

Embora os POAs apresentem em sua maioria um custo elevado quando comparados aos processos tradicionais, são métodos de interesse para degradação de poluentes orgânicos de difícil remoção como hidrocarbonetos halogenados (triclorometano, tricloroetileno) e aromáticos (benzeno, tolueno, xileno) (BCC RESEARCH, 2016). Além disso, o desenvolvimento de fontes

alternativas de energia, como a energia solar, pode tornar os POAs competitivos até mesmo para os outros compostos orgânicos que atualmente são tratados por processos tradicionais (MALIK; ABDUL; MALIK, SALMAN AKBAR, 2001).

Os POAs incluem uma série de tecnologias que abrangem o uso de radiação ultravioleta (UV), ozônio ( $O_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ) no tratamento dos efluentes (RIBEIRO et al., 2015). Alguns POAs típicos são: processo de Fenton, ozonização, oxidação catalítica, fotocatalise heterogênea, oxidação eletroquímica ou mesmo a combinação de alguns deles, como por exemplo os processos foto-Fenton e eletro-Fenton (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).

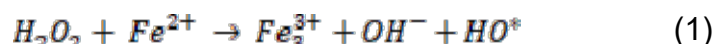
Em relação aos métodos que envolvem a geração de radicais hidroxila, os POAs podem ser divididos em processos químicos, eletroquímicos, sonoquímicos e fotoquímicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Os POAs convencionais também podem ser classificados como processos homogêneos e heterogêneos, dependendo se ocorrem em uma única fase ou utilizam um catalisador heterogêneo como os catalisadores suportados em metal, materiais de carbono ou semicondutores como  $TiO_2$ ,  $ZnO$  e  $WO$  (DE OLIVEIRA, 2014; RIBEIRO et al., 2015).

Os tratamentos que empregam radiação UV têm como desvantagem a instabilidade das lâmpadas UV convencionais após longos períodos de uso em decorrência do superaquecimento e baixa eficiência fotônica que gera um alto consumo energético (NCIBI et al., 2018).

Dos tratamentos de oxidação sem UV, estima-se que 90% sejam métodos de ozonização, que têm como principal desvantagem a baixa mineralização (ESPLUGAS et al., 2007). Os processos baseados em ozônio, e peróxido de hidrogênio, geram baixas quantidades da radical hidroxila, necessitando etapas adicionais, como aplicação de outros processos em conjunto, como radiação UV (NCIBI et al., 2018) ou catalisadores para obter melhores resultados na formação de radicais hidroxilas (BCC RESEARCH, 2016). A vantagem da ozonização frente ao processo tradicional de cloração, é o efeito desinfetante mais efetivo do ozônio além de dispensar a necessidade

de estoque e manuseio de produtos químicos, não trazendo efeitos colaterais a saúde e meio ambiente (MALIK; ABDUL; MALIK, SALMAN AKBAR, 2001).

Outra categoria importante de POAs são os baseados no efeito Fenton, que se utiliza do forte poder catalítico que íons de ferro têm para gerar uma alta quantidade de radicais hidroxilas (TIYA-DJOWE et al., 2015). A Equação 1 é reconhecida como reação de Fenton:



A partir da Equação 1 implica-se que a oxidação de íons ferrosos a férricos na presença de  $H_2O_2$  resulta em radicais hidroxila. (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). O ferro é adicionado em pequena quantidade atuando como catalisador, enquanto o  $H_2O_2$  é consumido continuamente para produzir radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Algumas revisões recentes (BCC RESEARCH, 2016; NCIBI et al., 2018) sobre POA descrevem os métodos envolvendo plasma não-térmico (PNT), oxidação eletroquímica, radiação gama e ionizante como os mais modernos neste campo de pesquisa, mas que ainda precisam de mais pesquisas para a aplicação. Outra revisão Brandenburg et al. (2018), enfatiza o potencial do PNT pela habilidade de gerar simultaneamente, radiação UV, ondas de choque e radicais com alto poder oxidante que são componentes de interesse para descontaminação e esterilização.

### 3.3. Plasma

Uma série de tecnologias que usam plasma está presente em produtos de uso corriqueiro, como lâmpadas, televisores, equipamento de corte e solda, e também em processos produtivos centenários, como a fabricação de ozônio. (FRIDMAN, 2008). Diversas configurações de descarga elétrica geram plasmas, e estes podem ser classificados em dois grandes grupos: plasma térmico (PT), também denominado plasma quente; e PNT ou plasma frio.

No PT, incorpora-se uma quantidade de energia suficiente para que ocorra um equilíbrio térmico entre todos os constituintes do plasma (elétrons e

íons). No caso do PNT, há demanda de uma menor quantidade de energia e a principal característica é a alta diferença de temperatura entre os elétrons e os íons mais pesados que formam o plasma (JIANG et al., 2014). Como os elétrons são partículas de menor massa, é possível acelerá-los rapidamente sob um campo elétrico, chegando em faixas de temperatura entre 10000K a 250000K (KIM, 2004). Um quadro comparativo entre os dois tipos de plasma é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Comparação entre plasma térmico e não-térmico.

	Plasma Térmico	Plasma Não-térmico
Características	$T_e = T_p$ Alta densidade eletrônica $(10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3})$	$T_e \gg T_p$ Baixa densidade eletrônica $(< 10^{19} \text{ m}^{-3})$
Exemplos	Tochas de arco de plasma $T_e = T_p \sim 10.000\text{K}$	Descarga luminosa $T_e \sim 10000\text{K} - 100000\text{K}$ $T_p \sim 300\text{K} - 1000\text{K}$

e = elétron, p = plasma

Fonte: Adaptado de (CADORIN, 2016).

Em 1785, Cavendish publicou o famoso trabalho “*Experiments on Air*” (Experimento em ar), que pode ser considerado o primeiro experimento envolvendo a interação plasma-líquido e que teve foco na produção de ácido nítrico usando faíscas elétricas no ar (ANDERSON, 2016). Pouco mais de uma década depois, em 1796 pesquisadores alemães reportaram o uso de descargas elétricas na conversão de hidrocarbonetos em um produto de aspecto oleoso (BITTENCOURT, 2004). Estes trabalhos são considerados na literatura como os trabalhos pioneiros sobre interação do plasma com uma superfície líquida.

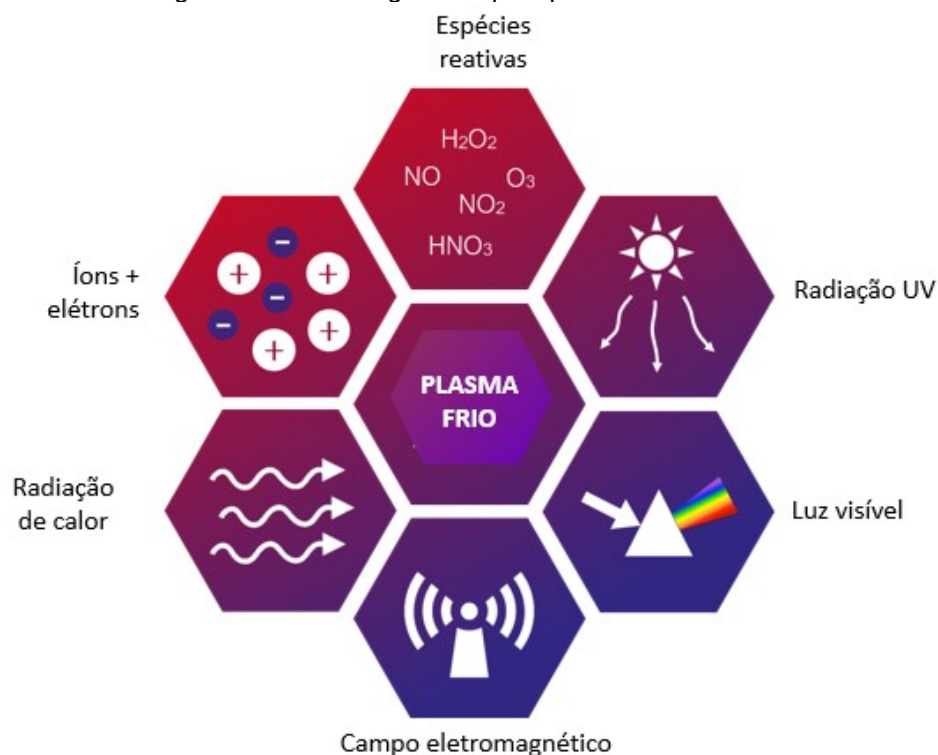
Uma descoberta de extrema importância no progresso das aplicações do plasma ocorreu em 1857, quando a empresa Siemens desenvolveu o

equipamento denominado "descarga silenciosa" ("*silent discharge*") que se consolidou com o nome de DBD (descarga com barreira dielétrica) (KIM, 2004). O equipamento é utilizado para produção de ozônio e mantém-se até hoje como a principal rota de produção em larga escala deste gás (MACHALA; GRAVES, 2017). O ozonizador da Siemens foi a primeira aplicação industrial de um PNT e continua sendo a mais importante, pois segue em uso sem grandes modificações por mais de 150 anos (KIM, 2004).

### 3.3.1. Plasma Não-térmico

O baixo custo associado ao PNT o classifica dentro das tecnologias que têm possibilidade de atingir grande número de pessoas de forma econômica (MACHALA; GRAVES, 2017). A alta energia conferida aos elétrons pela diferença de potencial faz com que suas colisões com outras partículas desprendam elétrons e forme radicais que desencadeiam as reações usadas nas aplicações de PNT (ANDERSON, 2016). Uma fração significativa da energia dissipada no PNT é convertida em radiação UV que participa das reações fotoquímicas (BRUGGEMAN et al., 2016). A Figura 1 ilustra todos os produtos obtidos no processo de geração de PNT.

Figura 1 - Produtos gerados pelo plasma não-térmico.



Fonte: Adaptado de (COLD ATMOSPHERIC PLASMA FROM BASIC RESEARCH TO PRACTICAL APPLICATION, 2019)

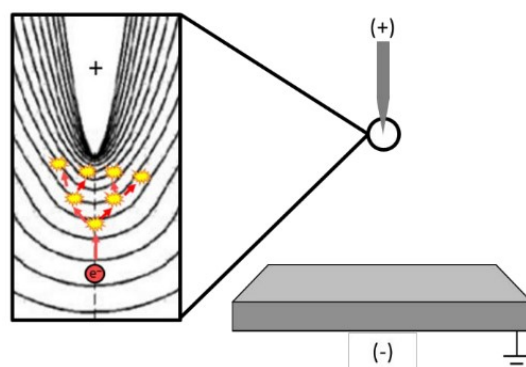
Estudos têm sido realizados empregando o PNT para aplicações em diversas áreas, como o tratamento de efluentes, desinfecção de águas, substituição de pesticidas, remoção de incrustações, esterilização e tratamentos médicos (MACHALA et al., 2009; MAGUREANU; MANDACHE; PARVULESCU, 2017; PATIL et al., 2016; PEMEN et al., 2017). A capacidade do plasma em decompor compostos orgânicos e inorgânicos é de interesse para diversas áreas e possibilita diversas aplicações (BRUGGEMAN et al., 2016). A água ativada por plasma apresenta efeitos antimicrobianos promovidos pelo ozônio que se dissolve na água (MACHALA; GRAVES, 2017).

A geração do PNT ocorre por altas diferenças de potencial elétrico aplicado entre dois eletrodos, diretamente no líquido, no ar ou sobre a solução líquida desejada, desencadeando os processos físicos e químicos necessários para a quebra das moléculas (LOCKE et al., 2006). A descarga corona, que ocorre a pressões relativamente altas (incluindo a pressão atmosférica), é uma das mais utilizada e pode ser considerado a maior exemplo de PNT sob pressão atmosférica (FRIDMAN, 2008). Este tipo de descarga ocorre em uma região que possua um campo elétrico não-uniforme associada a uma geometria

de curvatura elevada, usualmente pontiaguda, capaz de induzir um alto gradiente de potencial elétrico, o que acaba promovendo uma descarga pouco luminosa (JIANG et al., 2014).

Na descarga corona, quando uma alta diferença de tensão entre os eletrodos é aplicada, uma ruptura dielétrica do meio ocorre, partindo do eletrodo de maior curvatura, onde o gradiente do campo elétrico local é acentuado. O forte campo elétrico faz com que os elétrons sejam acelerados em direção ao ânodo. Se esses elétrons estiverem suficientemente energizados, pode ocorrer uma série de colisões com átomos ou moléculas presentes nesse percurso, como ilustrado na Figura 2. Isso faz com que aconteça o desprendimento de mais elétrons das partículas que sofrem colisão dos elétrons primários, desencadeando um efeito cascata de formações de elétrons, chamado de avalanche de Townsend (ANDERSON, 2016).

Figura 2 - Esquema de uma estrutura ponta plano. No detalhe observamos as linhas equipotenciais e o deslocamento de elétrons que colidem com partículas neutras gerando ionização.



Fonte: Adaptada de (ANDERSON, 2016).

Inicialmente os elétrons possuem mais energia que átomos, íons e moléculas, mas a colisão dos elétrons com as partículas pesadas (efeito Joule) ocasiona o equilíbrio da temperatura exceto se não houver tempo ou energia suficiente para o equilíbrio (como nas descargas corona) (FRIDMAN, 2008). A tensão aplicada deve ter uma duração curta para que seja extinta antes que a descarga se torne-se muito condutiva e transforme-se em arco elétrico (TENDERO et al., 2006).



Afim evitar essa tendência de formar arco foi desenvolvido o uso de barreiras dielétricas, pois os íons gerados pela descarga se acumulam no dielétrico produzindo um campo elétrico reverso, parando o fluxo de corrente em poucos nanossegundos (ANDERSON, 2016). Devido à curta duração da microdescarga, somente as partículas carregadas mais leves (elétrons) ganham uma alta energia, enquanto o restante das partículas mais pesadas e neutras permanecem com temperaturas próximas à ambiente. Por sua vez, os elétrons energéticos iniciam as reações químicas induzidas por plasma que são responsáveis pela produção de íons e radicais livres que destroem os poluentes (MALIK; ABDUL; MALIK, SALMAN AKBAR, 2001).

Diversos estudos citam o comportamento das descargas dividindo-as em 3 tipos: filamental (*streamer discharge*), transiente (*spark with streamer*), arco (*spark discharge*) (BROGNOLI, 2017; JANDA; MARTIŠOVITŠ; MACHALA, 2011; LOCKE et al., 2006; SATO, 2009). Na descarga do tipo filamental muitos canais filamentosos de plasma se formam, mas a energia é relativamente fraca e uma quantidade menor de radicais é gerada (JANDA; MARTIŠOVITŠ; MACHALA, 2011). Na descarga tipo arco um canal de ionização é formado, apresentando um forte energia e emissão de UV e elétrons muito energéticos, esse canal é muito efetivo em excitar e ionizar moléculas, sendo capaz de formar mais radicais comparado a descarga do tipo filamental (SUGIARTO; SATO, 2001).

A descarga transiente produz mais canais de ionização e sua energia aparenta ser intensa e os canais mais alongados que nos outros casos. A formação de espécies reativas ocorre ao redor dos canais, que por estarem em maior quantidade associados a uma forte energia são mais efetivo para gerar um amplo número de espécies ativas (SATO, 2009). Uma imagem da descarga transiente é apresentada na Figura 3.

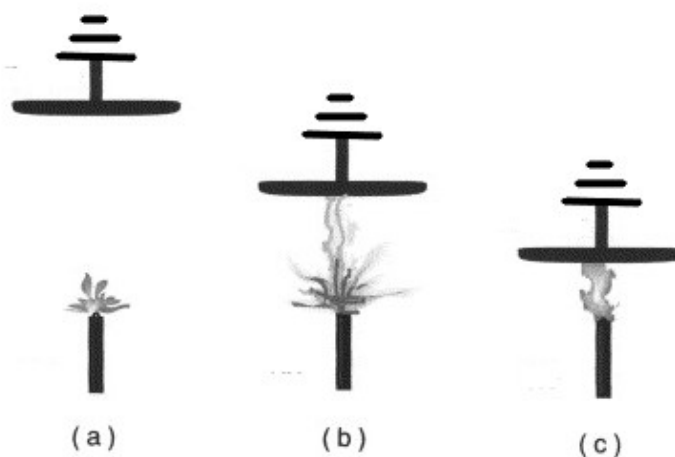
Figura 3 - Fotografia de uma descarga transiente. Tempo de exposição 0,05 segundos.



Fonte: (JANDA; MARTIŠOVITŠ; MACHALA, 2011)

Estes três tipos de descarga são alterados variando a distância entre os eletrodos (SUGIARTO; SATO, 2001). Os dois métodos mais comuns para impedir a formação da descarga transiente são baseados na cobertura de ao menos um eletrodo com um isolante (por exemplo, DBD) ou usando uma tensão de pulsos muito curtos (JANDA; MARTIŠOVITŠ; MACHALA, 2011). Essas descargas são apresentadas na Figura 4.

Figura 4 - Ilustração dos três modos de descarga elétrica em fase aquosa. (a) filamental, (b) transiente, (c) arco.

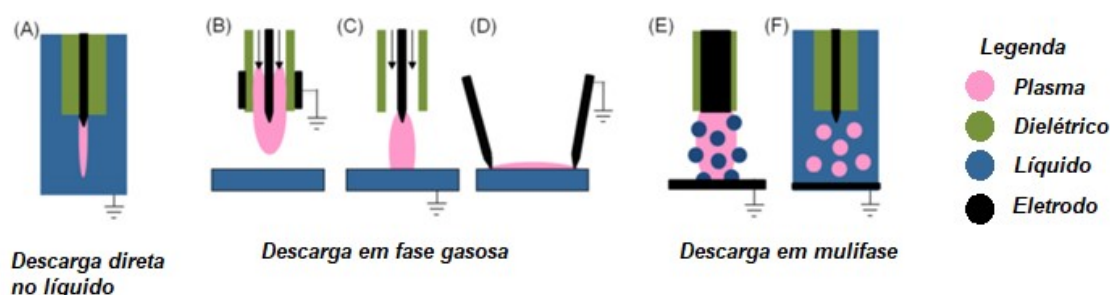


Fonte: Adaptado de (SUGIARTO; SATO, 2001).

### 3.3.2. Reatores para tratamento em plasma

A utilização do PNT pode ser conduzida em diversos reatores que se distinguem basicamente pela estrutura geométrica e pelo meio onde ocorre a formação do plasma (LOCKE et al., 2006; ADAMOVICH et al., 2017). Em relação ao meio, este pode ser gasoso, aquoso ou híbrido (BRUGGEMAN; LEYS, 2009). No que diz respeito à geometria, podem se fazer presentes variadas configurações, que se relacionam a características relevantes para o processo (VANRAES; NIKIFOROV; LEYS, 2016). As principais configurações de reatores usados em interação plasma-líquido podem ser observadas na Figura 5.

Figura 5 - Modelos de reatores utilizados em descarga elétrica em interface plasma-líquido. (A) Descarga direta em líquido (B) Plasma sem contato com o líquido (C) Plasma em fase gasosa com eletrodo em líquido (D) Descarga superficial (E) Plasma em multifase.



Fonte: Adaptado de (BRUGGEMAN et al., 2016).

A geração de descargas corona diretamente em água (Figura 5A) tem como desvantagem a alta energia consumida, que é aproximadamente 10 vezes maior que descargas sobre a água (MAROTTA et al., 2011). A descarga na água requer aquecimento e vaporização para formar as bolhas e canais de plasma, gerando um aumento do uso de energia em relação ao emprego apenas na produção de espécies reativas (BARTRAM et al., 1998; BRANDENBURG et al., 2018; LOCKE et al., 2006; VANRAES; NIKIFOROV; LEYS, 2016).

Dentre as possibilidades geométricas de reatores, os tipos ponta-ponta e ponta-plano são mais recorrentes e recebem este nome fazendo referência ao formato dos eletrodos (BRUGGEMAN et al., 2016). A geometria pontiaguda do eletrodo de alta voltagem favorece a ruptura da descarga elétrica como

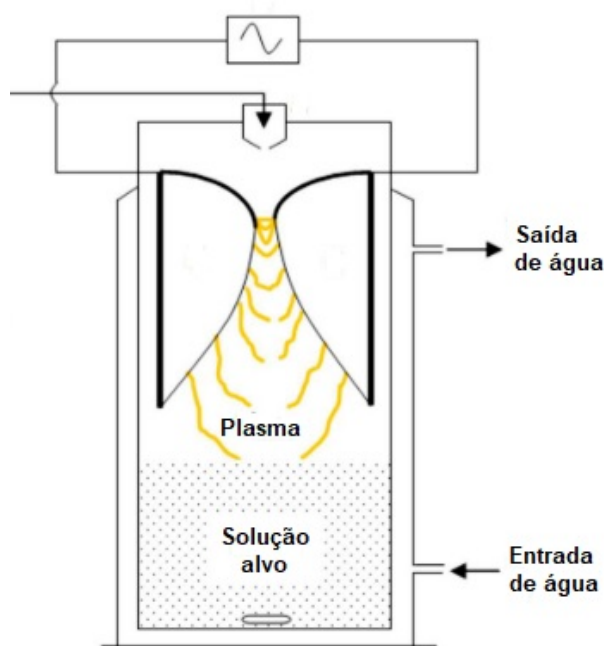
discutido anteriormente. Outros reatores muito estudados são os com DBD e arco deslizante (PATIL et al., 2016).

Um típico reator ponta-plano pode ser configurado em um reator do tipo DBD utilizando um ou os dois eletrodos revestidos com um isolante, através de uma cobertura dielétrica. Geralmente a barreira dielétrica é feita de vidro ou quartzo. No entanto, um estudo traz a informação que uma camada de água sobre um dos eletrodos pode agir como dielétrico no caso da aplicação em tratamento de águas (MALIK; ABDUL; MALIK, SALMAN AKBAR, 2001). Na revisão de Bruggeman *et al* (2016) o comportamento de eletrodos líquidos é tratado de forma similar a eletrodos resistivos que estabilizam a descarga elétrica.

A barreira dielétrica evita a formação de um arco elétrico que promova o equilíbrio térmico das partículas do plasma, o que geraria um PT que demanda maior energia para ser mantido (JANDA; MARTIŠOVITŠ; MACHALA, 2011). Por sua vez, o modelo de reator de arco deslizante é composto de dois eletrodos em forma de semicírculo, havendo um fluxo de gás entre eles que promove o deslocamento do arco elétrico e inibe o aquecimento local e migração para PT (PATIL et al., 2016), conforme ilustrado na

Figura 6.

Figura 6 - Modelo de um reator de arco deslizante.



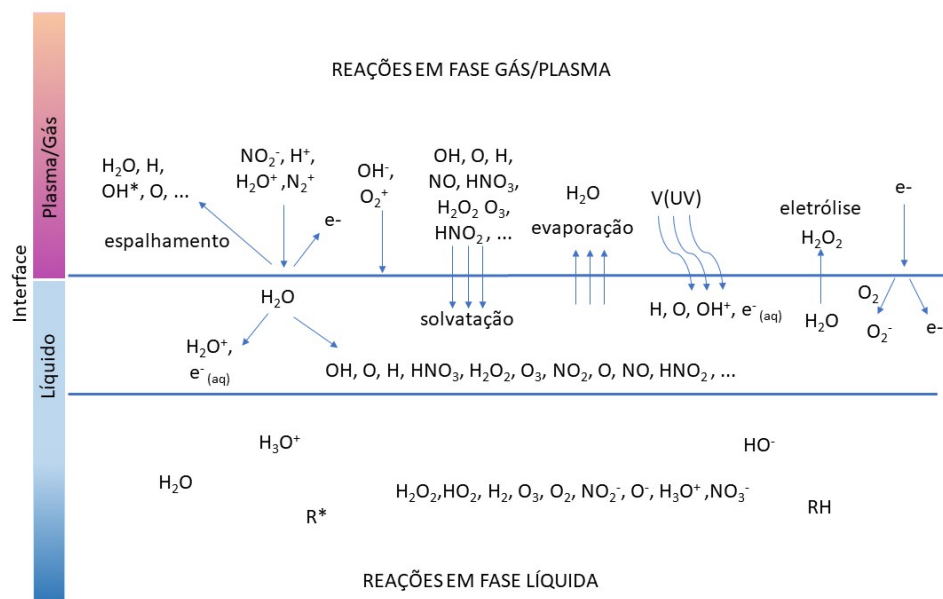
Fonte: Adaptado de (TIYA-DJOWE et al., 2015).

As configurações multifásicas (Figura 5E-F) são estratégias para aumentar a área de interface entre o plasma e o líquido através da geração de bolhas no interior do líquido ou aspersão da solução na região do plasma (BRUGGEMAN et al., 2016). Através da configuração do reator, é possível promover o fluxo do líquido na zona do plasma a fim de ampliar a exposição do líquido ao plasma ou ampliar a zona do plasma pela configuração do equipamento e distribuição de eletrodos (VANRAES; NIKIFOROV; LEYS, 2016). Grabowski *et al.* (2006) estudou o efeito da circulação do líquido e concluiu que há um aumento de 23% na quantidade de ozônio dissolvido no líquido quando em circulação, em comparação com o líquido estático, além de um aumento na quebra das moléculas de fenol, embora em menor proporção.

### 3.3.3. Interação do plasma na interface gás-líquido

As interações entre o plasma e o líquido são difíceis de prever e não estão completamente descritas na literatura especializada (ANDERSON, 2016). Na Figura 7 estão mostrados alguns dos processos cuja ocorrência é prevista. Esses processos incluem reações químicas em fase gasosa e líquida, transporte de espécies entre as fases, transferência de massa e calor, e reações na interface (BRUGGEMAN et al., 2016). As reações são de fundamental importância para compreender os processos químicos e físicos que ocorrem na interface. Entretanto, deve ser levando em consideração o alto nível de complexidade nestes processos, visto que inúmeros ocorrem simultaneamente, como já mencionado anteriormente (BRUGGEMAN; LEYS, 2009).

Figura 7 - Esquema das reações das espécies mais importantes e principais mecanismos.



Fonte: Adaptado de (ANDERSON, 2016; BRUGGEMAN et al., 2016).

A grande variedade de processos que ocorrem na interação plasma-líquido tem gerado esforço dos pesquisadores para entendê-los, porém há uma lacuna no conhecimento quando se trata destes fenômenos ocorrendo simultaneamente (ADAMOVICH et al., 2017). As reações das espécies de curta duração ocorrem, em sua maioria, na interface. A espessura dessa região é variável, uma vez que as espécies apresentam profundidade de penetração relacionadas com seus respectivos tempos de vida (BRUGGEMAN et al., 2016). Outro ponto não esclarecido é o papel das espécies de alta reatividade com ínfimo tempo de vida, cuja presença ainda não é possível quantificar devido a sua instabilidade. Isso acontece, pois, essas espécies não são seletivas ou sofrem influência da atividade do plasma, o que torna difícil relacionar sua influência nas reações (ANDERSON, 2016). Alguns trabalhos têm sido dedicados a refinar esse conhecimento por meio de experimentos e através de métodos de simulação (SAMUKAWA et al., 2012).

No estudo de Tian e Kushner (2014) de simulação computacional de um modelo DBD foi atribuído um percentual de importância para cada reação na formação de algumas das espécies encontradas, ao utilizar gás contendo oxigênio e nitrogênio sobre uma camada líquida de água com presença de um hidrocarboneto tipo alcano. Os resultados obtidos para as reações estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Contribuição das reações para produção dos radicais aquosos.

Espécie	Reação	Peso
$OH_{\alpha\sigma}$	$h\nu + H_2O_{\alpha\sigma} \rightarrow \bullet H_{\alpha\sigma} + \bullet OH_{\alpha\sigma}$	39%
	$H_2O_{\alpha\sigma}^+ + H_2O_{\alpha\sigma} \rightarrow H_3O_{\alpha\sigma}^+ + \bullet OH_{\alpha\sigma}$	28%
	$H_3O_{\alpha\sigma}^+ + HO_{\alpha\sigma}^- \rightarrow \bullet H_{\alpha\sigma} + \bullet OH_{\alpha\sigma} + H_2O_{\alpha\sigma}$	25%
	$e_{\alpha\sigma} + H_2O_{\alpha\sigma}^+ \rightarrow H_{\alpha\sigma}^{\bullet} + OH_{\alpha\sigma}$	4%
	$OH + H_2O_{\alpha\sigma} \rightarrow OH_{\alpha\sigma} + H_2O_{\alpha\sigma}$	3%
	$H_{2\alpha\sigma} + H_2O_{2\alpha\sigma} \rightarrow H_{\alpha\sigma}^{\bullet} + \bullet OH_{\alpha\sigma} + H_2O_{\alpha\sigma}$	1%
$H_2O_{2\alpha\sigma}$	$\bullet OH_{\alpha\sigma} + \bullet OH_{\alpha\sigma} \rightarrow H_2O_{2\alpha\sigma}$	88%
	$H + HO_{2\alpha\sigma} \rightarrow H_2O_{2\alpha\sigma}$	8%
	$H_2O_2 + H_2O_{\alpha\sigma} \rightarrow H_2O_{2\alpha\sigma} + H_2O_{\alpha\sigma}$	4%
$HO_{2\alpha\sigma}$	$\bullet H_{\alpha\sigma} + O_{2\alpha\sigma} \rightarrow \bullet HO_{2\alpha\sigma}$	100%
$O_{3\alpha\sigma}$	$O_3 + H_2O_{\alpha\sigma} \rightarrow O_{3\alpha\sigma} + H_2O_{\alpha\sigma}$	100%
$HNO_{2\alpha\sigma}$	$HNO_2 + H_2O_{\alpha\sigma} \rightarrow HNO_{2\alpha\sigma} + H_2O_{\alpha\sigma}$	40%
	$NO_{\alpha\sigma} + \bullet OH_{\alpha\sigma} \rightarrow HNO_{2\alpha\sigma}$	27%
	$N_2O_{3\alpha\sigma} + H_2O_{\alpha\sigma} \rightarrow HNO_{2\alpha\sigma} + HNO_{2\alpha\sigma}$	26%
	$NO_{\alpha\sigma} + NO_{2\alpha\sigma} + H_2O_{\alpha\sigma} \rightarrow HNO_{2\alpha\sigma} + HNO_{2\alpha\sigma}$	7%
$HNO_{3\alpha\sigma}$	$NO_{\alpha\sigma} + \bullet HO_{2\alpha\sigma} \rightarrow HNO_{3\alpha\sigma}$	89%
	$HNO_3 + H_2O_{\alpha\sigma} \rightarrow HNO_{3\alpha\sigma} + H_2O_{\alpha\sigma}$	11%
$HOONO_{\alpha\sigma}$	$NO_{\alpha\sigma} + \bullet HO_{2\alpha\sigma} \rightarrow HOONO_{\alpha\sigma}$	89%
	$HOONO + H_2O_{\alpha\sigma} \rightarrow HOONO_{\alpha\sigma} + H_2O_{\alpha\sigma}$	11%

Fonte: Adaptado de (TIAN; KUSHNER, 2014).

As hidroxilas, que são os radicais mais importantes para aplicações de POA, têm um tempo de vida muito reduzido, cerca de  $10^{-9}$  s, o que torna seu armazenamento inviável e faz necessário seu uso *in situ* (CADORIN, 2016). Comparadas às outras espécies reativas, as hidroxilas possuem potencial de oxidação elevado, como pode ser visto na Tabela 3, sendo inferior somente ao flúor (MALIK; ABDUL; MALIK, SALMAN AKBAR, 2001). Além das hidroxilas, o processo do plasma é fonte de espécies que estão entre as mais oxidantes, como  $O\bullet$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2H\bullet$  (SAMUKAWA et al., 2012).

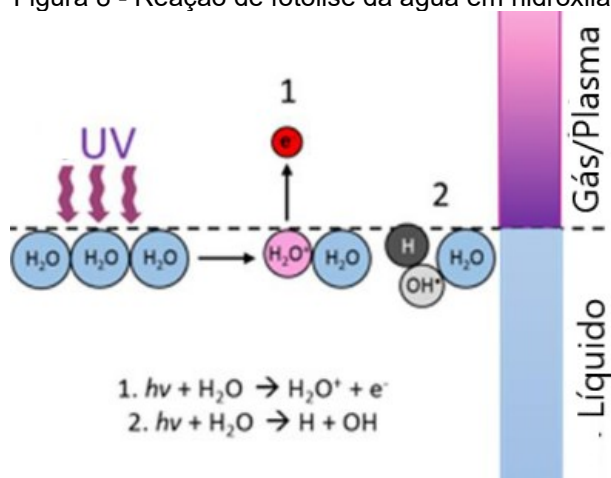
Tabela 3 - Potencial de oxidação de radicais comuns.

Espécies	Potencial de oxidação (V)
F <sub>2</sub>	3,03
<b>OH•</b>	2,80
<b>O•</b>	2,42
<b>O<sub>3</sub></b>	2,07
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	1,78
<b>O<sub>2</sub>H•</b>	1,70
Cl <sub>2</sub>	1,26

Fonte: Adaptado de (MALIK; ABDUL; MALIK, SALMAN AKBAR, 2001).

O ozônio (O<sub>3</sub>), um dos compostos gerados durante o tratamento da água com PNT, apresenta aplicação em processos de descontaminação e tem um tempo de vida mais longo em solução (LUKES et al., 2014). Embora o processo de tratamento de água com PNT tenha algumas similaridades ao processo de ozonização, existe um incremento de eficiência devido a utilização do plasma *in situ* que permite que os radicais de curta duração participem do processo. A presença de radiação UV durante o tratamento com PNT aumenta a quantidade de radicais hidroxilas produzidas, pois a principal reação de geração de hidroxilas emprega radiação UV (TIAN; KUSHNER, 2014). Essa constatação é vista na Tabela 2 e esquematizado na Figura 8.

Figura 8 - Reação de fotólise da água em hidroxila.

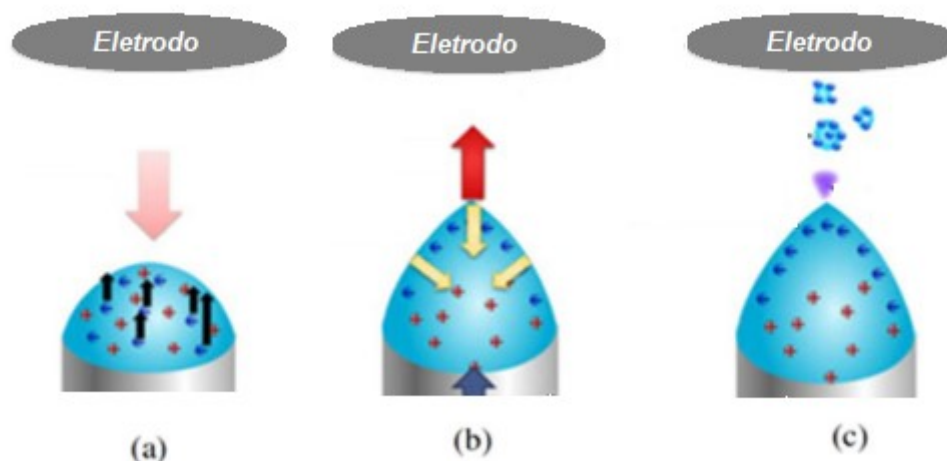


Fonte: Adaptado de (ANDERSON, 2016)



Em interfaces gás/líquido ocorre uma baixa taxa de transporte no líquido resultando em uma alta diferença de temperatura e concentração entre o plasma e o líquido, desencadeando a recombinação e extinção dos radicais (JIANG et al., 2014). Na superfície do líquido exposto ao plasma formam-se estruturas chamadas de cones de Taylor, como ilustra a Figura 9. Isso ocorre porque o campo elétrico da fase gasosa induz as cargas iônicas do líquido, dando origem a uma forma semelhante à um cone na superfície do líquido. No cone, pequenas gotículas se desprendem do líquido em direção ao eletrodo, facilitando as reações químicas. Este efeito é conhecido e aplicado em diversas áreas, como eletro-fiação de nanofibras e espectrometria de massa (BRUGGEMAN et al., 2016).

Figura 9 - Etapas da formação do cone de Taylor. a) indução das partículas, b) formação do cone, c) desprendimento de gotículas.



Fonte: Adaptado de (BRUGGEMAN et al., 2016).

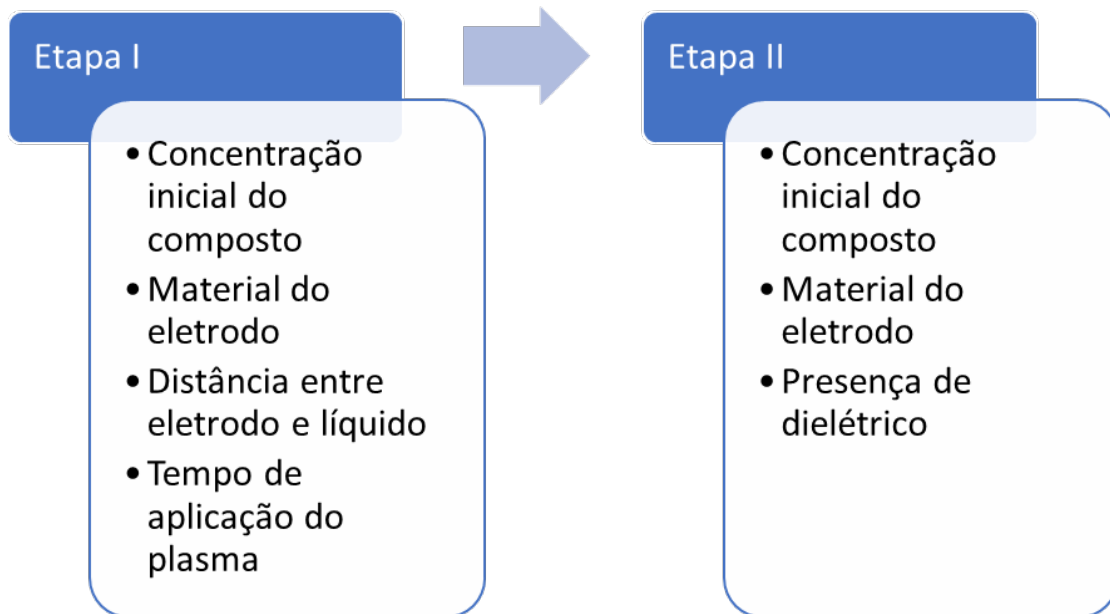
Os cones de Taylor que favorecem a transferência de massa e a presença de hidroxilas são fundamentais na degradação de compostos (BRUGGEMAN et al., 2016). O estudo de Jiang *et al.* (2014) indicou que o plasma aplicado diretamente sobre o efluente promoveu uma taxa de degradação de 2 a 3 vezes maior que utilizando ozônio produzido externamente para a degradação de azul de metileno (AM). O PNT se mostra uma tecnologia sustentável para tratamento de água utilizando somente eletricidade sem adição de outros produtos químicos, além de apresentar propriedades antimicrobianas que podem atuar na eliminação de biofilmes (PEMEN et al., 2017). Esses efeitos sinérgicos do PNT fazem dele extremamente competitivo aos POA existentes.

A descarga elétrica *in situ* é claramente o melhor método entre as tecnologias da próxima geração para tratamento de água pois é ambientalmente correto e seu desenvolvimento o tem tornado mais efetivo que os oxidantes e desinfetantes tradicionais (MALIK; ABDUL; MALIK, SALMAN AKBAR, 2001). Os processos de ozonização têm custo elevado e o ozônio não reage diretamente com muitas espécies químicas. Estratégias adicionais são necessárias afim de aumentar a eficiência da geração de ozônio como dispersão de ozônio na água e a conversão de ozônio em radicais livres (por exemplo, pelo uso combinado de UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com ozônio) (BRANDENBURG et al., 2018).

#### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

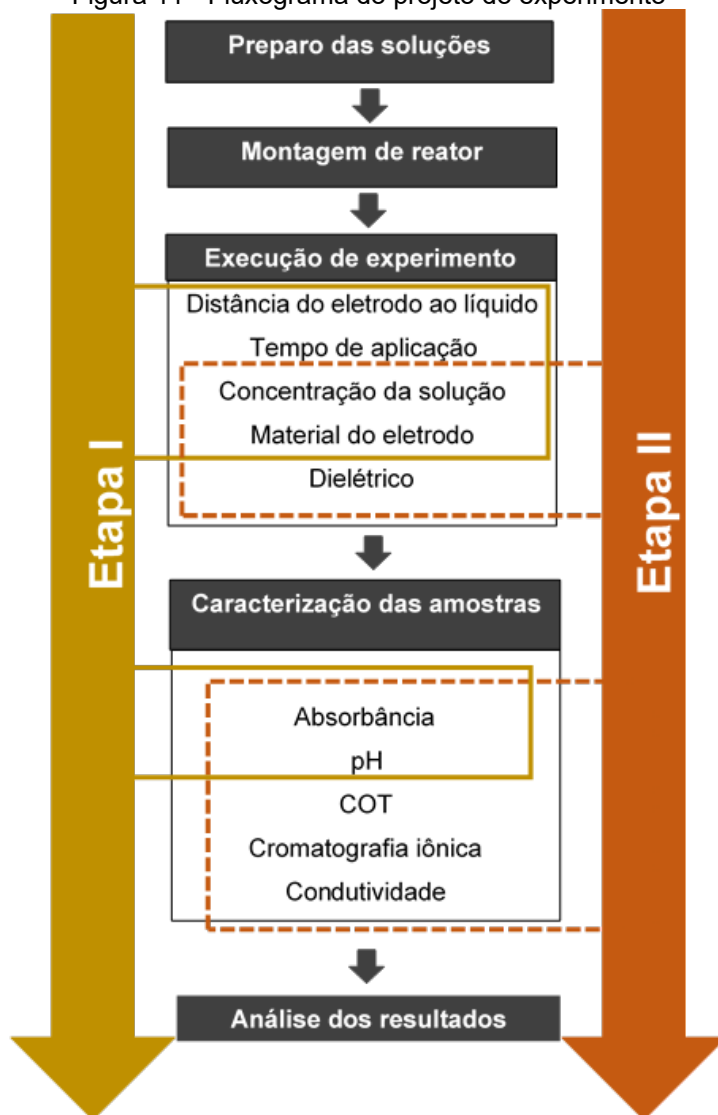
O planejamento experimental foi desenvolvido em duas etapas. Na primeira etapa foi avaliada a influência de quatro parâmetros de processo em uma estrutura simplificada de reator e foram executados 24 ensaios. Os dados obtidos na etapa I foram avaliados através do método estatístico de Análise de Variância (ANOVA), permitindo definir quais parâmetros continuariam a ser investigados e aprofundados na segunda etapa. A etapa II consistiu de 16 ensaios para a avaliação de três fatores. Na etapa II foram elaborados dois modelos de reatores que foram avaliados juntamente com os parâmetros significativos da etapa I. A Figura 10 ilustra os itens estudados em cada etapa.

Figura 10 - Estrutura dos parâmetros investigados nas duas etapas.



A metodologia de Projetos de Experimentos foi empregada neste trabalho, permitindo a escolha de métodos que otimizem o número de ensaios e amostras sem interferir negativamente na confiabilidade dos resultados e são abordados mais profundamente por Montgomery (2013). Os parâmetros escolhidos para iniciar as investigações foram determinados pelo estudo prévio da literatura dos fatores relevantes no processo. Optou-se por avaliar os dados utilizando a metodologia ANOVA generalizada com um nível de significância de 0,05. Essa análise foi realizada com auxílio do software Minitab para efetuar os cálculos estatísticos e geração dos p-valores para todos os fatores e suas interações de 2ª ordem. As interações em ordem superior 2ª ordem foram consideradas no termo de erro da análise. Um panorama geral da metodologia do experimento é apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma do projeto do experimento

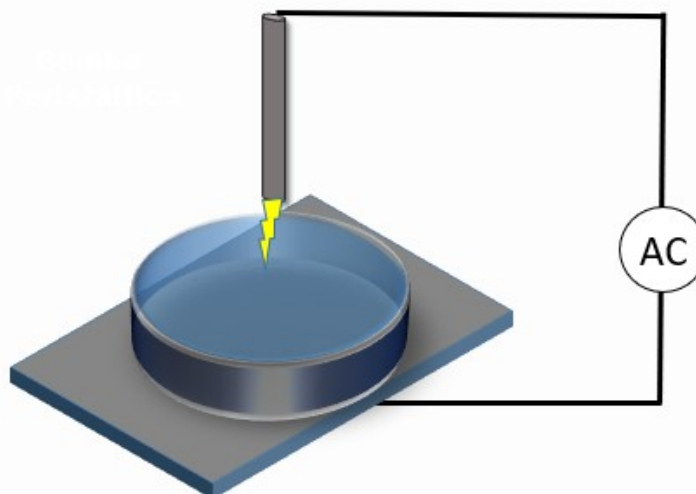


Todos os experimentos foram conduzidos em atmosfera ambiente, usando a configuração ponta-plano para o reator de plasma com uma fonte de corrente alternada modulada com tensão média de 9 kV e tensão pico de 14 kV e eletrodo cambiável de aço inoxidável ou cobre. As soluções empregadas foram obtidas pela dissolução do azul de metileno (Dinâmica) em água deionizada, gerando uma solução mãe de 500mg/L. Soluções com concentrações distintas foram obtidas a partir da diluição da solução mãe e a ordem de execução dos ensaios foi aleatorizada previamente de modo a distribuir possíveis erros intrínsecos.

#### 4.1. Etapa I

Na primeira etapa, alíquotas de 50 mL das soluções foram submetidas ao tratamento com PNT em uma placa de Petry. O reator para tratamento com PNT na primeira etapa (Figura 12) consistiu em um eletrodo de alta voltagem alimentado pela fonte de corrente que foi colocado sobre solução líquida contida na placa de Petry onde ocorriam as descargas sobre a solução contendo o composto orgânico. Neste processo, o vidro da placa de Petry desempenhou a função de barreira dielétrica para as descargas, que caracteriza o reator a plasma de DBD. Os eletrodos utilizados foram agulhas de aço inox e um fio de cobre, o diâmetro maior era de aproximadamente 0,5 mm.

Figura 12 - Desenho esquemático do experimento da etapa I.



Nessa etapa, a variável resposta utilizada foi a absorbância das soluções no comprimento de onda característico do azul de metileno (665 nm). Os quatro fatores de estudo foram as variáveis i) tempo de exposição da solução ao plasma, ii) concentração de azul de metileno em solução, iii) distância do eletrodo à solução e iv) material do eletrodo. As condições de estudo programadas para cada fator são descritas na Tabela 4 com seu respectivo nível (número de condições testadas) e condições testadas.

Tabela 4 - Fatores principais estudados na etapa I e seus respectivos níveis.

Fator	Tipo	Níveis	Condições
Tempo(min)	Fixo	3	10; 15; 20
Concentração (mg/L)	Fixo	2	25; 50
Material	Fixo	2	Cu; Fe
Distância (mm)	Fixo	2	4; 8

As amostras foram nomeadas utilizando 5 e 7 caracteres que indicam os parâmetros adotados, sempre na mesma ordem de informações, com o formato VXXYY/ZZ, onde V(mm) indica a distância da solução, XX descreve material do eletrodo (Fe ou Cu), YY indica a concentração (mg/L) e ZZ que indica o tempo de exposição ao plasma, quando esta informação não está em um dos eixos dos gráficos.

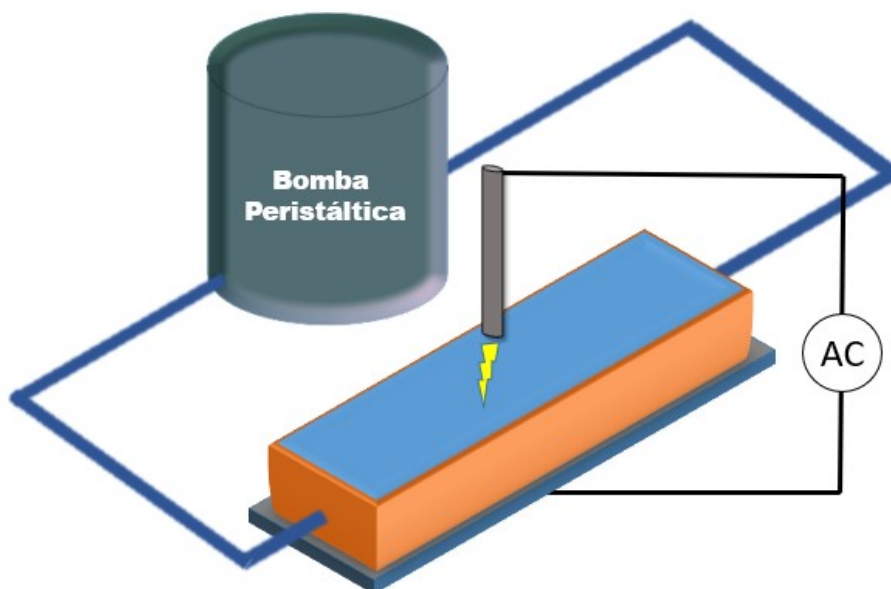
#### 4.2. Etapa II

A segunda etapa do experimento empregou dois modelos de reatores diferentes do utilizado na primeira etapa. Os reatores da segunda etapa possuem circulação da solução contendo o composto orgânico alvo. A circulação do líquido foi promovida por uma bomba peristáltica de 12 V com fluxo de até 100 mL/min. A fonte de energia utilizada para gerar as descargas foi a mesma empregada na primeira etapa. Os eletrodos utilizados era chapas de 1 mm de espessura, 30 mm de altura, 15 mm de largura e foi realizado o corte em 45° a partir do centro, formando uma região pontiaguda. O esquema do sistema utilizado na Etapa II é ilustrado na Figura 13.

O corpo dos reatores utilizados para a exposição da solução ao plasma tem as dimensões aproximadas de 76x26x26 mm, sendo as laterais fabricada com lâminas de vidro de espessura de 1,1 mm e o fundo em aço carbono, obtendo uma capacidade de 40 mL de solução no reator. Como mencionado, na segunda etapa foram utilizados dois tipos de reatores distintos pela sua base. Um dos reatores possui uma lâmina de vidro de espessura aproximada de 1,1 mm sobre a base de aço carbono, enquanto que o outro não apresenta esta lâmina, que foi utilizada como barreira dielétrica entre o fundo do reator e

o líquido. O restante da estrutura se manteve similar entre os reatores da primeira etapa.

Figura 13 - Desenho esquemático do experimento da etapa II.



Da mesma forma que na primeira etapa, a variável resposta principal foi a absorvância das soluções no comprimento de onda característico do azul de metileno (665 nm) e a ordem de execução dos ensaios foi aleatorizada previamente de modo a distribuir possíveis erros intrínsecos. Os três fatores de estudo foram i) concentração de azul de metileno em solução, ii) material do eletrodo e iii) presença de dielétrico no reator. As condições de estudo programados para cada fator são descritos na Tabela 5, indicando o nível e condições de cada fator. As amostras foram nomeadas de maneira idêntica à primeira etapa, utilizando 5 caracteres que indicam os parâmetros adotados, sempre na mesma ordem de informações BXXYY, onde B indica a presença ou não da barreira dielétrica, XX indica o material do eletrodo e YY faz referência a concentração da solução em (mg/L).

Tabela 5 - Fatores principais estudados na etapa II e seus respectivos níveis.

Fator	Tipo	Níveis	Condições
Concentração (mg/L)	Fixo	2	25; 50
Material	Fixo	2	Cu; Fe
Dielétrico	Fixo	2	Com; Sem

### 4.3. Caracterização das Amostras

Após cada tratamento das soluções de diferentes configurações e períodos de tratamento, foram coletadas as amostras para serem submetidas aos métodos analíticos: espectrofotometria de UV/Visível e avaliação de pH. Na segunda etapa foram incorporadas às anteriores a análise de carbono orgânico total (COT), cromatografia iônica e eficiência energética (EEO).

#### 4.3.1. Espectrofotometria UV-Vis

As amostras foram analisadas logo após a aplicação do tratamento em um equipamento próximo, afim de evitar divergências nos resultados causadas pelo espécies reativas de longa duração que poderiam continuar a atuar nas amostras. O espectrofotômetro UV/Vis empregado foi um Pro-Tools UV-1600, utilizando cubetas de polimetil-metacrilato (PMMA) com caminho ótico de 10 mm e faixa de aplicação de 300 nm a 900nm, a fim de observar a variação de absorbância nas soluções contendo azul de metileno. A degradação do grupo cromóforo do azul de metileno foi medida utilizando o comprimento de onda de 665 nm (característico do azul de metileno) e a eficiência de descoloração (T) foi calculada através da Equação 1.

$$T = (A_0 - A)/A_0 \quad (1)$$

onde  $A_0$  é a Absorbância inicial, e  $A$  indica a Absorbância final.



#### 4.3.2. Medidas de pH

A variação de pH das soluções foi verificada utilizando fitas indicadoras de pH produzida pela Macherey-Nagel (MN) na faixa de 2 a 9 para as amostras e comparado com a escala de cores característica.

#### 4.3.3. Carbono Orgânico Total (COT)

As análises de concentração de carbono orgânico total (COT) das amostras foram realizadas em um analisador de carbono modelo VCSH-OCT da marca Shimadzu. A oxidação da solução ocorre através do método de oxidação por combustão catalítica na temperatura de 680 °C e a detecção é realizada por infravermelho não dispersivo (NDIR). As amostras foram diluídas em 100 vezes. As gráfico dos resultados obtidos para essa técnica neste trabalho aparecem normalizados e estão indicados pela razão entre o COT e o COT inicial (COTi).

#### 4.3.4. Cromatografia Iônica

A fim de determinar os produtos inorgânicos decorrentes da degradação do AM, foram realizadas análises de cromatografia iônica em um equipamento DIONEX ICS 3000 acoplado a um detector de condutividade. As amostras foram diluídas em ¼ afim de obter uma condutividade inferior à 200 µS para não causar danos ao equipamento.

#### 4.3.5. Eficiência energética

Afim de determinar o consumo energético demandado e conseguir fazer uma correlação com o custo financeiro do processo a corrente foi medida utilizando um amperímetro conectado ao sistema. Com os valores de corrente e tensão da rede de energia que alimenta o equipamento foi possível obter a potência do equipamento. Como é de domínio geral a potência é diretamente proporcional à tensão e corrente aplicada ao sistema.

Afim de determinar a eficiência energética para degradação do AM, foi utilizada uma fórmula que emprega a energia de entrada consumida (kWh) por

unidade removida de AM (g), podendo ser aplicado para absorvância, DQO e COT (SUN et al., 2019). A equação para eficiência energética ( $\eta$ ) é a seguinte:

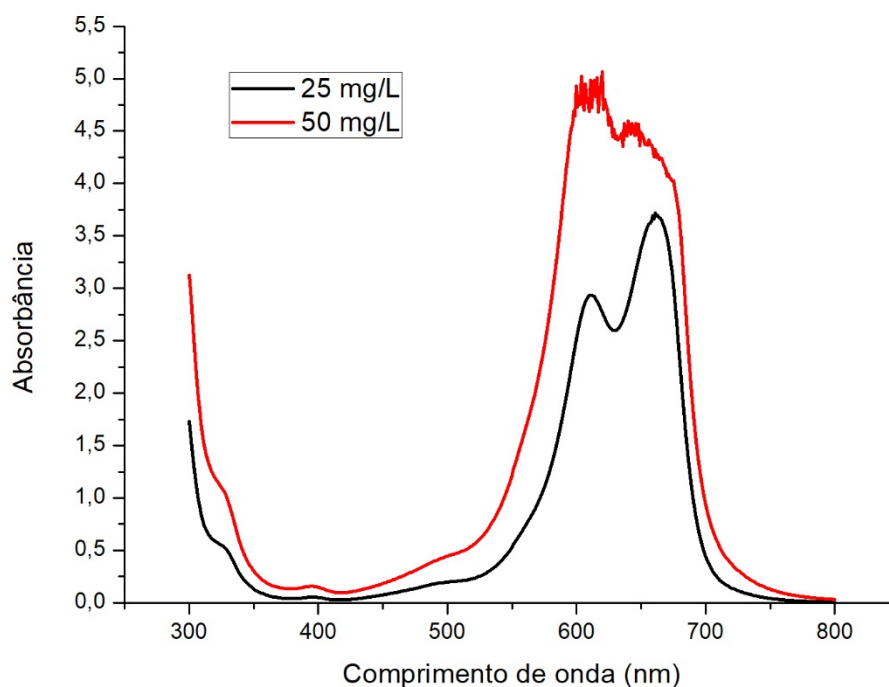
$$\eta = E / Co.V.T$$

Onde  $\eta$  é indicado kWh.g-1,  $E$  é a energia de entrada consumida em kWh,  $Co$  é a concentração inicial da solução,  $V$  é o volume de solução tratada em litros e  $T$  é a eficiência de descoloração dada em percentual. Do sistema de tratamento das soluções obtivemos os valores de corrente médio da rede e a tensão no equipamento conectando um multímetro em paralelo ao sistema. As informações obtidas permitiram calcular a potência utilizada pelo equipamento em 10 min e depois convertemos para os valores em uma hora de aplicação, afim de obter  $E$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A curva característica do AM na faixa do visível apresenta uma absorção maior em 665 nm. Na Figura 14 pode-se observar o comportamento das soluções de 25 e 50 mg/L antes do tratamento. O pico de absorção em 665 nm foi utilizado para o acompanhamento da redução do composto nas soluções tratadas, pois é característico da solução de AM.

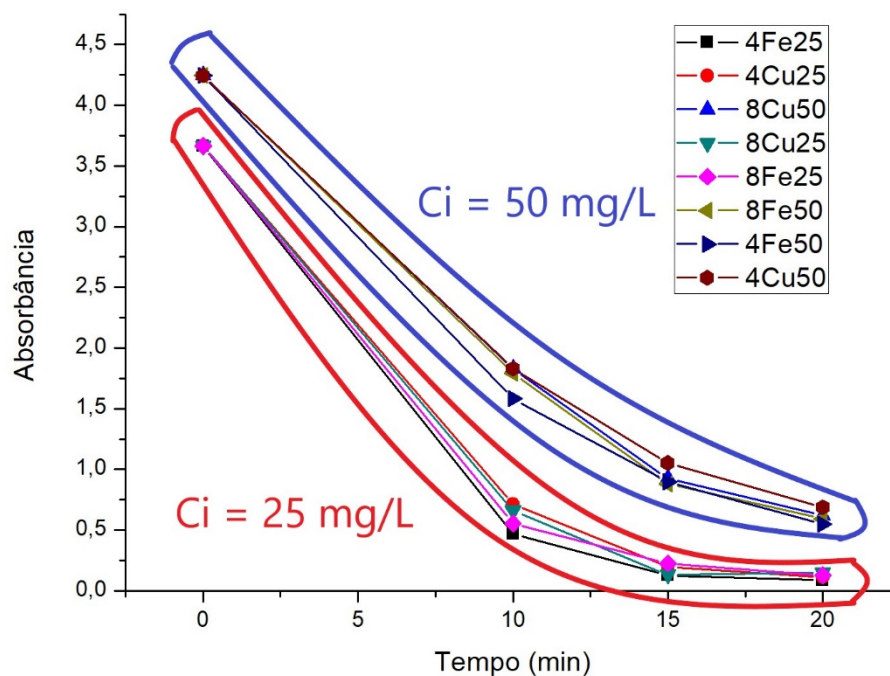
Figura 14 - Absorbância da solução de azul de metileno no espectro visível.



### 5.1. Resultados da Etapa I

A absorbância no comprimento de onda característico do azul de metileno para todas as configurações foi acompanhada ao fim de cada tratamento. Os dados foram compilados para observar o decaimento da absorbância ao longo do tempo de tratamento, conforme apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Absorbância das amostras em 665 nm em relação ao tempo de tratamento com plasma.



O grupo de amostras destacados em vermelho são as soluções com concentração inicial de 25 mg/L e as circulares em azul são de 50 mg/L. Observa-se um rápido decaimento da absorbância em função do tempo de aplicação do plasma em todas as configurações propostas. O comportamento apresentado indica a descoloração da solução contendo AM decorrente da degradação da molécula pelas espécies reativas geradas na interação do PNT com a solução (CADORIN, 2012).

Os primeiros 10 minutos apresentaram um decaimento mais expressivo e após esse comportamento se mantém de modo mais lento, especialmente para as amostras menos concentradas. Tal comportamento é característico de reações de primeira ordem, onde a velocidade de reação é proporcional à concentração dos reagentes (TIYA-DJOWE et al., 2015)

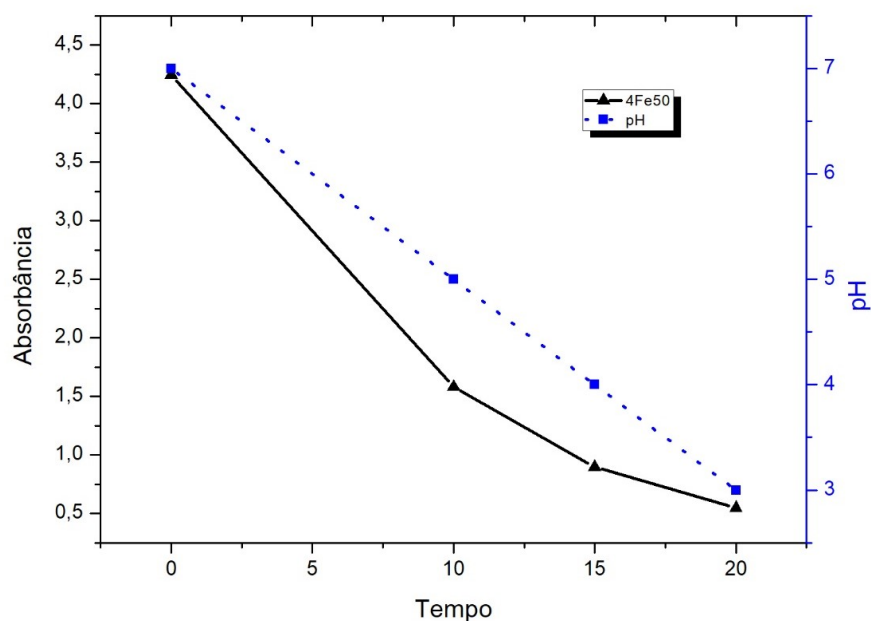
Além da análise de absorbância, foram realizadas análises de pH previamente e após tratamento. As soluções inicialmente apresentam um pH neutro. Após o tratamento houve um decréscimo do pH até chegar ao valor de pH 3 para as amostras expostas ao PNT por 20 minutos. A redução do pH é

descrita em estudos anteriores que apontam um rápido decaimento do pH das soluções para valores entre 2-3 quando aplicado o PNT (TIYA-DJOWE et al., 2015; YAN et al., 2005).

Uma explicação para essa drástica queda do pH é a formação de  $\text{NO}_x$  durante a descarga em fase gasosa (CADORIN, 2012). Os ácidos nitroso e nítrico se dissociam em água causando a queda do pH, estes foram formados a partir de  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ , respectivamente, por reação com o radical hidroxila (BOSI et al., 2017; CHANDANA; MANOJ KUMAR REDDY; SUBRAHMANYAM, 2015). O estudo de Tampieri et al. (2018) indica também como principal fator da redução de pH a formação de ácido nítrico.

A Figura 16 mostra o comportamento do pH para a amostra 4Fe50, as outras amostras foram omitidas por apresentarem o mesmo comportamento. Isso ocorre, pois, o método utilizado para averiguar o pH tem pouca sensibilidade e pode não ter captado variações mais sutis.

Figura 16 - Nível de pH das soluções em relação ao tempo de exposição ao plasma.

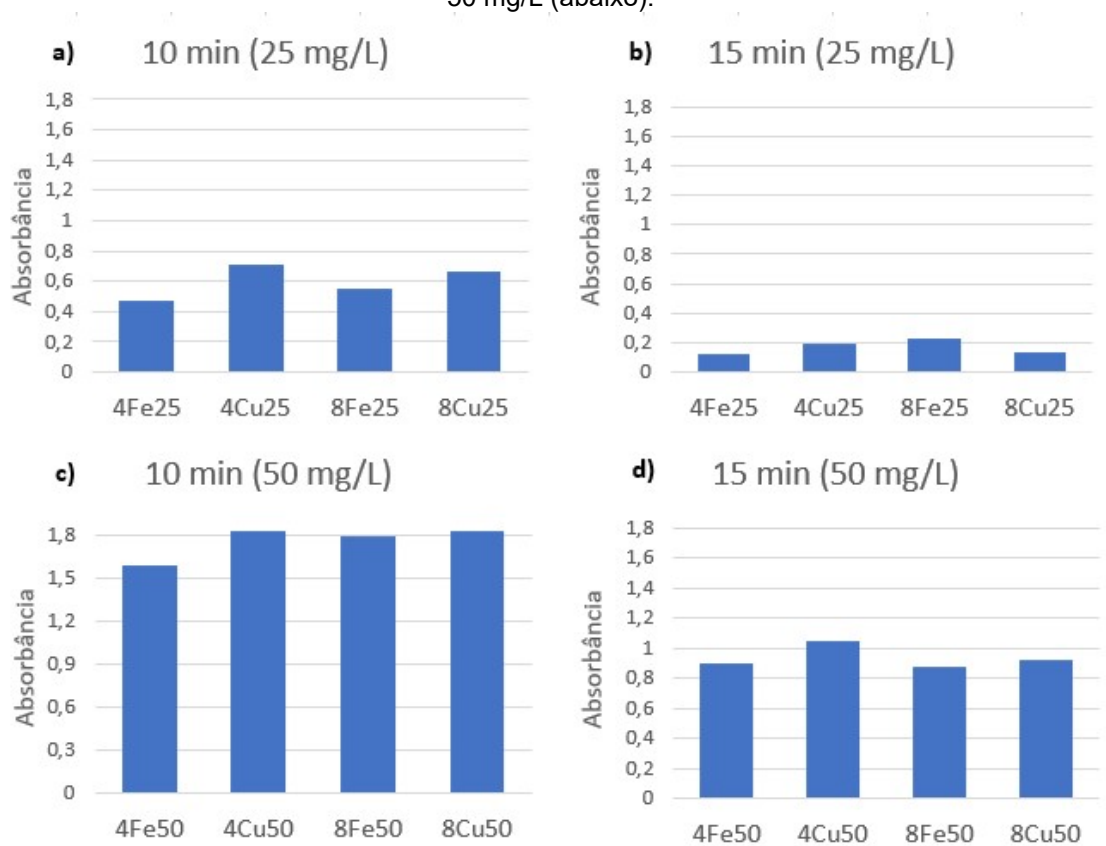


Cadorin(2012) realizou um comparativo entre atmosferas contendo exclusivamente oxigênio, argônio ou nitrogênio e observou que em todos os casos ocorre uma acidificação do meio. No entanto, no meio que contém apenas nitrogênio o decaimento do pH ocorre mais rapidamente, pois favorece

a formação dos radicais  $\bullet\text{NO}$  que são formadores dos ácidos nitrogenados, como  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HNO}_3$  (BOSI et al., 2017; CADORIN, 2012). Como os experimentos do presente trabalho foram realizados ao ar, a presença majoritária de nitrogênio pode ter sua parcela de contribuição neste resultado.

Após a análise de pH são apresentadas as relações entre as absorvâncias das soluções em função dos parâmetros estudados. Os resultados das análises são ilustrados na Figura 17.

Figura 17 - Gráficos apresentando a absorvância de amostras expostas ao tratamento por 10 min (esquerda) e 15 min (direita), com solução inicial de azul de metileno de 25 mg/L (acima) e 50 mg/L (abaixo).

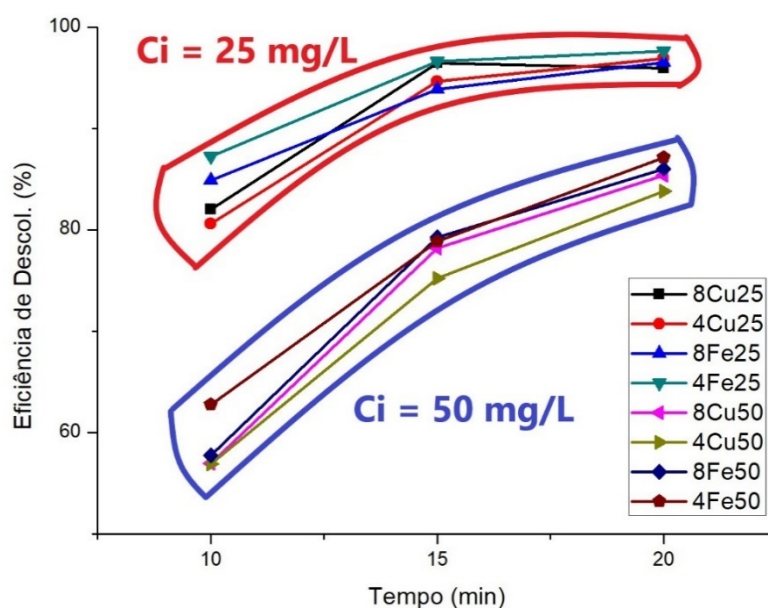


Em todas as configurações, exceto na amostra 8Fe25/15, o eletrodo de aço apresenta menor absorvância comparado ao eletrodo de cobre. Essa influência na absorvância pode ser atribuída à reação de Fenton, promovida pela liberação de íons de Ferro na solução devido a uma possível erosão do eletrodo, o que promove reações paralelas que aceleram a descoloração do composto. Um estudo de Yan *et al.* (2005) obteve um desempenho melhor

utilizando eletrodo de aço inoxidável comparado aos eletrodos de alumínio e latão e atribui o efeito catalítico gerado pelo eletrodo ao efeito Fenton.

A eficiência de descoloração de cada solução no comprimento de onda de 665 nm foi analisada. A Figura 18 apresenta os resultados para as soluções em função do tempo de exposição da solução ao PNT.

Figura 18 - Eficiência de descoloração ao longo do tempo.



Observou-se que o aumento do tempo de tratamento leva a uma maior eficiência de descoloração do azul de metileno em todas as soluções. Tal comportamento é devido à degradação do grupo cromóforo que resulta na diminuição da absorbância. Dentre os parâmetros investigados observa-se também uma influência da concentração inicial das soluções na eficiência de descoloração analisando a Figura 18 e similar aos resultados encontrados por outros estudos, sendo um deles empregando AM (CHANDANA et al., 2015; MANOJ KUMAR REDDY et al., 2013).

As soluções com maior concentração inicial tiveram uma menor eficiência de descoloração que as soluções menos concentradas o que sugere melhores resultados para soluções diluídas. Resultado similar foi observado por Tiya-Dowe et al. (2015) que considerou como fator limitante a quantidade de espécies reativas que a descarga é capaz de gerar para quebrar as moléculas

alvo, que foi a mesma hipótese levantada por (BROGNOLI, 2017) que apontou a formação de hidroxila como fator limitante no processo, mas neste caso não foi observado uma velocidade de reação semelhante independente da concentração.

Um outro ponto de vista, considera o fato que ocorre uma conversão inicial muito rápida do composto alvo e depois as reações seguem uma taxa mais lenta. Esse comportamento poderia sugerir que ocorre uma competição entre a degradação do composto alvo e a decomposição dos produtos intermediários que vão se formando passado o tempo inicial e em concentrações iniciais maiores há uma quantidade maior destes produtos intermediários (GARCÍA et al., 2017; PIROI et al., 2009).

Para uma maior confiabilidade dos resultados, foi realizada ANOVA. Os resultados obtidos pela análise realizada no software Minitab são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Relatório ANOVA generalizada dos fatores analisados para absorvância do composto na etapa I.

Fatores	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
<b>Tempo(min)</b>	<b>2</b>	<b>2,89628</b>	<b>1,44814</b>	<b>647,28</b>	<b>0,000</b>
<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>1</b>	<b>3,91381</b>	<b>3,91381</b>	<b>1749,37</b>	<b>0,000</b>
<b>Material</b>	<b>1</b>	<b>0,04350</b>	<b>0,04350</b>	<b>19,45</b>	<b>0,002</b>
Distância (mm)	1	0,00153	0,00153	0,69	0,429
<b>Tempo(min) × Concentração (mg/L)</b>	<b>2</b>	<b>0,44837</b>	<b>0,22418</b>	<b>100,20</b>	<b>0,000</b>
Tempo(min) × Material	2	0,01581	0,00791	3,53	0,074
Tempo(min) × Distância (mm)	2	0,00797	0,00398	1,78	0,223
Concentração (mg/L) × Material	1	0,00324	0,00324	1,45	0,259
Concentração (mg/L) × Distância (mm)	1	0,00042	0,00042	0,19	0,676
<b>Material × Distância (mm)</b>	<b>1</b>	<b>0,02318</b>	<b>0,02318</b>	<b>10,36</b>	<b>0,011</b>
Erro	9	0,02014	0,00224		
Total	23	7,37424			



A ANOVA mostrou como significativos os seguintes fatores: tempo, concentração, material e as interações tempo  $\times$  concentração e material  $\times$  distância (destacados em negrito na Tabela 6). Os efeitos primários estudados pelo método estatístico são apresentados na Figura 19 e mostram uma maior influência dos parâmetros de tempo e concentração na descoloração das soluções. Os fatores tempo e concentração já foram discutidos em detalhes anteriormente.

Figura 19 - Compilação dos gráficos dos efeitos principais para absorvância gerados pelo software Minitab na etapa I.



O material do eletrodo se apresenta como um fator significativo, porém, com uma menor relevância quando comparado à concentração inicial e ao tempo de tratamento. A utilização do eletrodo de aço inoxidável gera menores valores médios de absorvância, tendência também observada por Yan et al. (2005). A influência do material do eletrodo é atribuída à oxidação do ferro do eletrodo e remoção deste por erosão, sendo incorporada à solução tratada e promovendo reações Fenton nesta solução, catalisando a produção de espécies reativas.

Por fim, analisando o parâmetro distância de maneira isolada, não foi possível verificar uma influência significativa na redução da absorvância das soluções de AM. A hipótese levantada para esse resultado é que a diferença de 4 mm para esse sistema montado foi muito pequena que seja observado influências e o erro experimental pode ter ocultado, visto que Cadourin (2016) observou influência na descoloração de alaranjado de metila.

Nas interações entre dois fatores, das 6 possibilidades existentes apenas duas se apresentaram significativas. A primeira delas diz respeito a tempo e

concentração, já discutida a influência dos fatores individuais. A segunda é a interação entre material e distância, mas como o fator distância isoladamente não apresentou significância tornou-se menos relevante que os fatores primários.

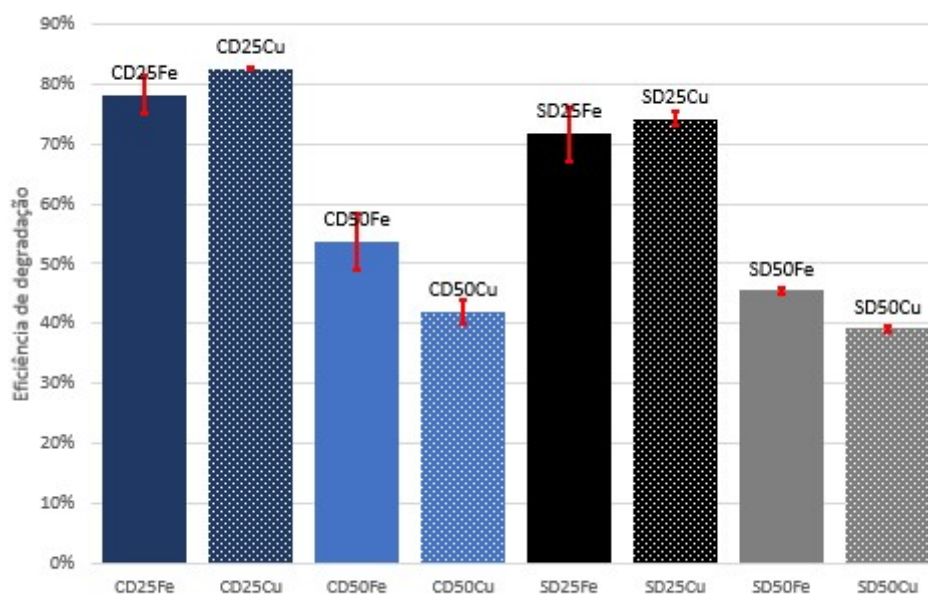
Desta maneira, nenhum efeito secundário foi considerado na segunda etapa do estudo. O efeito do tempo de tratamento na absorvância foi desconsiderado para a etapa seguinte, visto que na primeira etapa foi possível determinar um tempo de aplicação adequado para verificar os efeitos do plasma na solução.

## **5.2. Resultados da Etapa II**

Na segunda etapa dos experimentos, a condição do modelo de reator foi adicionada. Com isso, buscou-se observar a influência da barreira dielétrica. Além disso, os parâmetros que apresentaram significância pela ANOVA na primeira etapa foram mantidos, exceto o fator tempo, como descrito anteriormente, que foi mantido constante em 10 minutos para todos os experimentos. Esse valor foi escolhido, pois, como observado na primeira etapa, o tempo é suficiente para observar uma degradação consistente do composto modelo. Por fim, na segunda etapa, os experimentos foram realizados em duplicata afim de reduzir o erro.

A Figura 20 apresenta os resultados da eficiência de degradação média para cada tratamento testado.

Figura 20 - Eficiência de descoloração média para as amostras da Etapa II. As colunas em tons de azul são as amostras tratadas em reator com barreira dielétrica e as amostras na escala de cinza são amostras tratadas em reator sem barreira dielétrica. As barras vermelhas indicam o desvio padrão.



De maneira similar à primeira etapa, verificou-se uma maior eficiência de descoloração nos compostos de menor concentração inicial, como visto nas amostras que apresentam as concentrações de 25 mg/L. Como também pode ser visto através da Figura 20, a utilização de barreira dielétrica levou a uma maior eficiência de degradação em relação aos tratamentos que não utilizaram barreira dielétrica. Isso mostra que a barreira dielétrica é benéfica no aumento de descoloração do azul de metileno.

Um estudo de Sato (2009) reportou uma degradação mais rápida para o corante Rodamina B variando o tipo de descarga. A eficiência ocorreu na seguinte ordem: transiente, arco, filamentar. Uma das características da barreira dielétrica é evitar a transição da descarga do tipo arco para filamentar (JANDA; MARTIŠOVITŠ; MACHALA, 2011). O resultado obtido na avaliação da absorvância das soluções de AM possivelmente está relacionado com o tipo de descarga gerada em cada reator.

As amostras que utilizaram eletrodo de aço inoxidável em soluções de menor concentração apresentaram maiores valores de eficiência de degradação após tratamento em relação ao eletrodo de cobre. Nas soluções de

50 mg/L o efeito inverso é observado nas soluções de 25 mg/L e neste caso, se observa um desempenho melhor para o eletrodo de cobre. Esse comportamento não foi observado na primeira etapa, onde o uso de eletrodo de aço inoxidável se mostrou mais eficaz em todas situações, exceto na amostra 8FE25 com 15 minutos de tratamento.

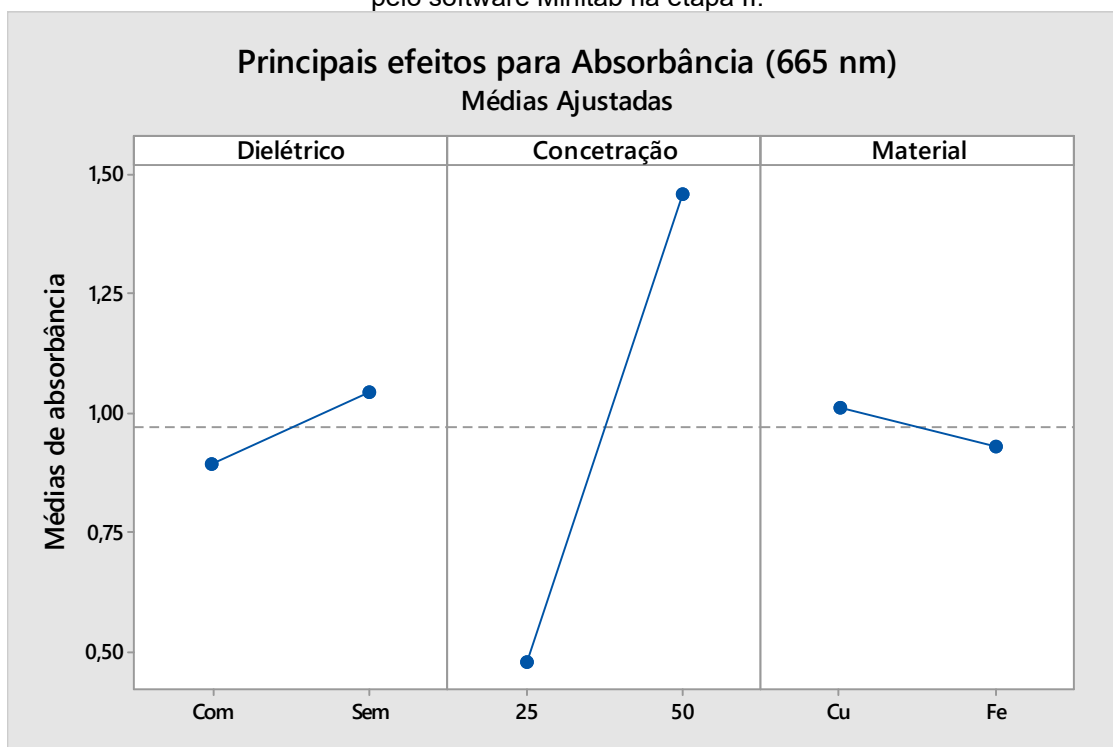
A **Tabela 7** apresenta os dados obtidos na ANOVA para a variável resposta absorvância, analisando a significância dos fatores primários e secundários na absorvância do composto.

Tabela 7 - Relatório ANOVA generalizada dos fatores analisados para absorvância do composto na etapa II.

Fatores	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
<b>Dielétrico</b>	<b>1</b>	<b>0,09015</b>	<b>0,09015</b>	<b>20,03</b>	<b>0,002</b>
<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>1</b>	<b>3,85043</b>	<b>3,85043</b>	<b>855,53</b>	<b>0,000</b>
<b>Material</b>	<b>1</b>	<b>0,02831</b>	<b>0,02831</b>	<b>6,29</b>	<b>0,033</b>
Dielétrico*Concentração (mg/L)	1	0,00005	0,00005	0,01	0,916
Dielétrico *Material	1	0,00273	0,00273	0,61	0,456
<b>Concentração (mg/L) *Material</b>	<b>1</b>	<b>0,09781</b>	<b>0,09781</b>	<b>1,45</b>	<b>0,001</b>
Erro	9	0,04051	0,00450		
Total	15	4,10998			

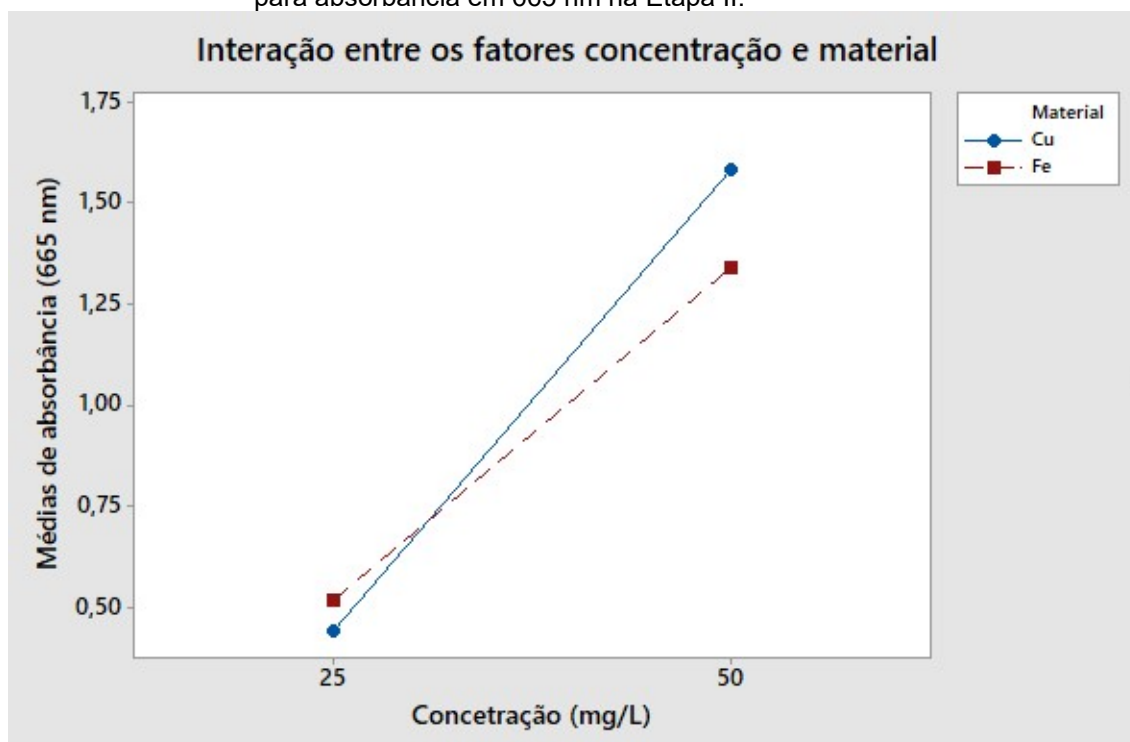
A ANOVA confirmou que os fatores selecionados na primeira etapa de estudo para a segunda etapa continuam significativos. O novo fator inserido nesta etapa, presença de material dielétrico no modelo de reator apresentou-se significativa. O efeito de cada fator primário na absorvância média é mostrado na Figura 21, onde se observa que o fator concentração inicial apresenta uma maior contribuição para a variação de absorvância, seguida da influência do dielétrico e, por fim, do material do eletrodo.

Figura 21 - Compilação dos gráficos dos efeitos principais para absorbância gerados pelo software Minitab na etapa II.



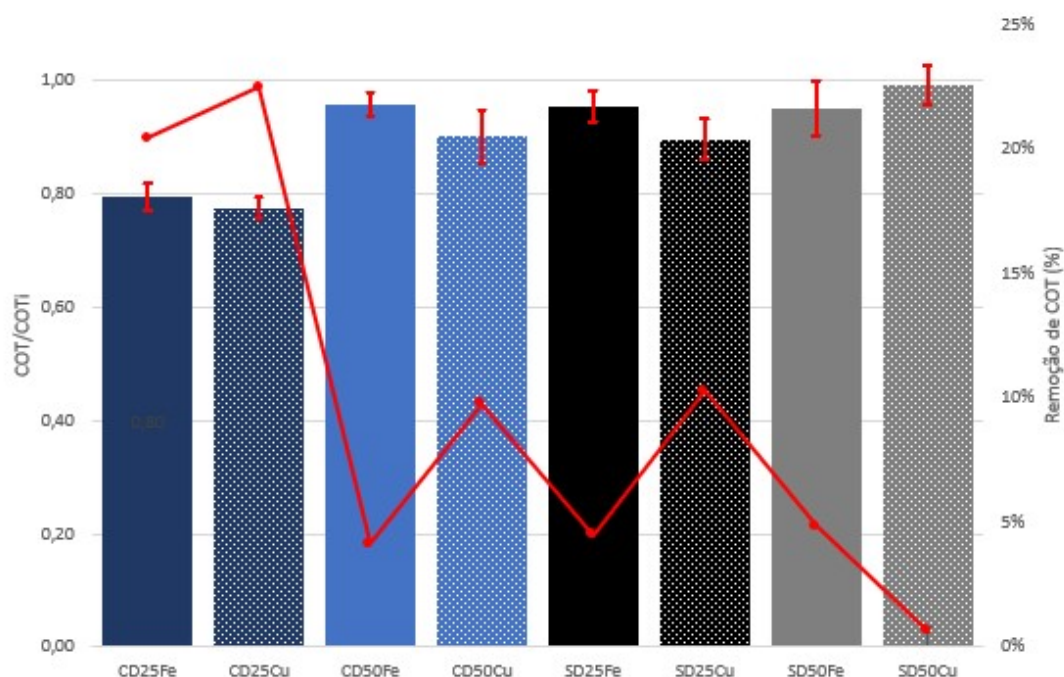
A interação entre os fatores material do eletrodo e concentração da solução na absorbância de AM se apresentou significativa na ANOVA, como já identificado anteriormente. Na Figura 22 podemos observar que a diferença de resultado entre os eletrodos é mais acentuada em soluções mais concentradas. Na Etapa I esse fator pode ter ficado encoberto pelo erro experimental e com o aumento de amostras pode ser observado. Na literatura não foi encontrado resultado similar, especialmente porque as interações entre fatores não costumam ser abordadas desta forma e investigações mais detalhadas são necessárias para compreender qual efeito está ocorrendo.

Figura 22 - Interação da fatores material do eletrodo e concentração da solução de AM para absorvância em 665 nm na Etapa II.



A redução da absorvância do AM não indica necessariamente a mineralização do composto, mas sim que houve uma mudança na estrutura química da molécula, seja ela a mineralização ou a formação de compostos intermediários. Afim de complementar as informações obtidas na espectroscopia de UV-Vis, foi realizada uma análise de COT. A redução no valor do COT mostra que uma parte do composto foi efetivamente mineralizado. A Figura 23 mostra os resultados de COT/COTi para as amostras analisadas.

Figura 23 - Comparativo entre a relação COT/COTi média e taxa de remoção das amostras. As colunas em tons de azul são as amostras tratadas em reator com barreira dielétrica e as amostras na escala de cinza são amostras tratadas em reator sem barreira dielétrica. As barras vermelhas indicam o desvio padrão.



Observou-se que as amostras com menor concentração de AM tratadas no reator com barreira dielétrica apresentam uma mineralização maior (20%) do que as demais, que obtiveram mineralização máxima de 10%. Isso mostra que a barreira dielétrica contribui para a mineralização do composto em solução. Esse comportamento observado na mineralização pode estar relacionado à mudança do tipo de descarga causada pela presença da barreira dielétrica como discutido na influência na absorvância das soluções.

A mineralização também foi influenciada pela concentração das soluções, podemos verificar que mesmo com o avanço promovido pela barreira dielétrica, as amostras de 50 mg/L tiveram praticamente a mesma mineralização das amostras de 25 mg/L sem barreira dielétrica que por sua vez foi bem mais expressivo que as amostras de 50 mg/L sem barreira. Este efeito pode ser atribuído a formação de compostos intermediários que competem com as moléculas de AM pelas espécies reativas disponíveis (MALIK, 2010).

Resultados obtidos por outros grupos de pesquisa que empregaram o AM como corante modelo estão compilados na **Tabela 8 - Comparativo da mineralização de AM com outros estudos**. Tabela 8, onde se pode observar

que o melhor resultado obtido no presente estudo é competitivo comparado aos demais trabalhos, visto que, mesmo com menor tempo de tratamento, foi possível alcançar uma mineralização superior à 20%. Infelizmente a maioria dos estudos abordam apenas a taxa de remoção vinculada aos resultados de eficiência de descoloração o que deixa uma lacuna com relação a formação de compostos intermediários e mineralização.

Tabela 8 - Comparativo da mineralização de AM com outros estudos.

Método	Remoção de COT (%)	Tempo de aplicação (min)	Condições	Referência
Plasma não-térmico DBD	23	10	25 mg/L de AM, pH=7	Este estudo (melhor resultado)
Plasma não-térmico DBD	21	25	100 mg/L de AM	(MANOJ KUMAR REDDY et al., 2013)
Foto-fenton	86	60	20 mg/L de AM	(AHMED; YAAKOB; AKHTAR, 2016)
Plasma não-térmico DBD	38	30	100 ppm de AM	(WU et al., 2019)

De maneira similar à análise de absorvância, empregou-se a ANOVA para o esclarecimento da influência dos fatores envolvidos nos valores de COT, que serão apresentados na Tabela 9.

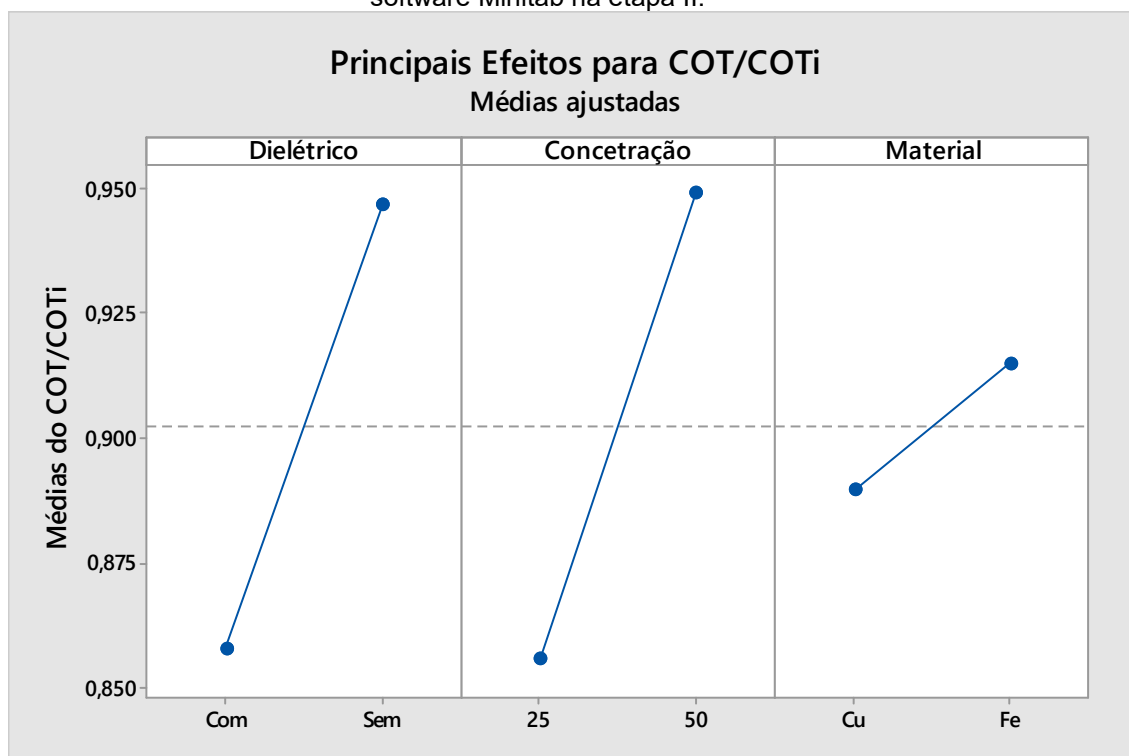


Tabela 9 - Relatório ANOVA generalizada dos fatores analisados para COT/COTi para amostras da etapa II.

Fatores	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
<b>Dielétrico</b>	<b>1</b>	<b>0,031</b>	<b>0,032</b>	<b>22,97</b>	<b>0,001</b>
<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>1</b>	<b>0,034</b>	<b>0,035</b>	<b>25,24</b>	<b>0,001</b>
Material	1	0,003	0,003	1,87	0,205
<b>Dielétrico*Concentração (mg/L)</b>	<b>1</b>	<b>0,011</b>	<b>0,010</b>	<b>7,64</b>	<b>0,022</b>
Dielétrico *Material	1	0,001	0,001	0,48	0,506
Concentração (mg/L) *Material	1	0,001	0,001	0,54	0,481
Erro	9	0,012	0,001		
Total	15	0,093			

A ANOVA confirma que a concentração e o dielétrico são dois fatores que influenciam de modo significativo na mineralização do composto, como já observado na Figura 23. Os valores de P indicam uma maior significância para os fatores concentração inicial e dielétrico, como visto na Figura 24, que mostra a influência dos principais efeitos no COT/COTi das soluções.

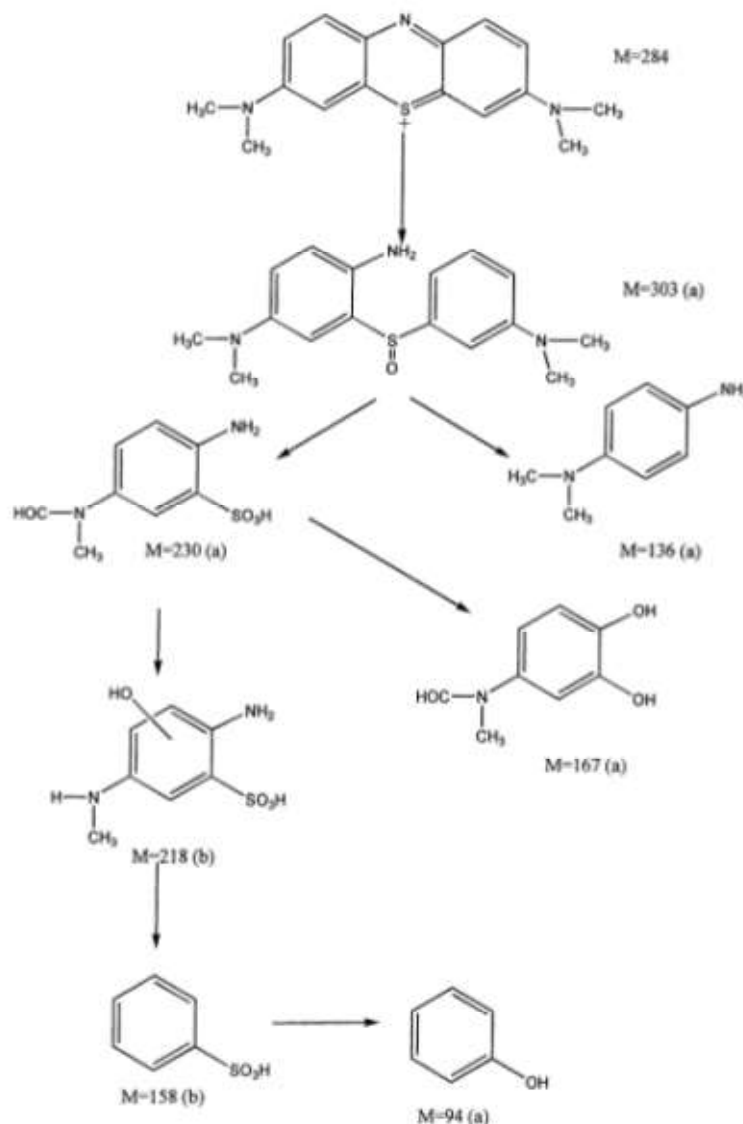
Figura 24 - Compilação dos gráficos dos efeitos principais para COT/COTi gerados pelo software Minitab na etapa II.



Neste caso os dois tratamentos com maior eficiência de absorvância também foram os dois com maior mineralização, embora uma parte do composto tenha se convertido em compostos intermediários, uma parcela foi mineralizada, de fato.

As etapas de decomposição do AM identificadas no estudo de Houas et al. (2001) que utilizou POA traz como caminho de degradação as etapas descritas na Figura 25 (HOUAS et al., 2001).

Figura 25 - Esquema do caminho de degradação do AM. (a) Detecção por GC/MS e (b) Detecção por LC/MS.



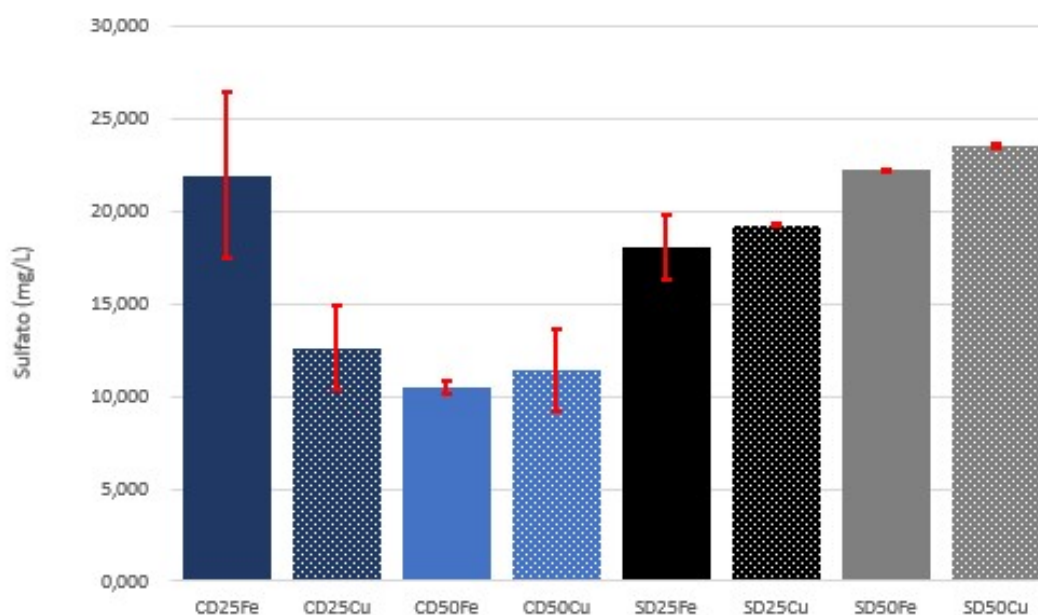
Fonte: (HOUAS et al., 2001)

Através da Figura 25 identifica-se uma tendência do AM em formar compostos intermediários aromáticos, deixando de apresentar sua cor característica, porém apenas uma parte atinge a total mineralização. Fato observado em outros estudos, como por exemplo, a coloração do Carmim de Índigo que desapareceu após um minuto, porém, seus intermediários demandaram 60 minutos para serem decompostos (MALIK, 2010). A mineralização é fundamental para que se evite a formação de compostos intermediários mais tóxicos que o composto inicial e algumas vezes mais estável também (RODRIGUEZ; SANTOS; ROMERO, 2011). No entanto, a

maioria dos estudos não aborda a mineralização, apenas desativação da molécula principal.

O azul de metileno apresenta em sua estrutura molecular enxofre, conforme Figura 25, e, conseqüentemente, há formação de sulfatos quando ocorre mineralização completa. A Figura 26 mostra o resultado das concentrações de sulfato, em mg/L, nas amostras analisadas por cromatografia iônica.

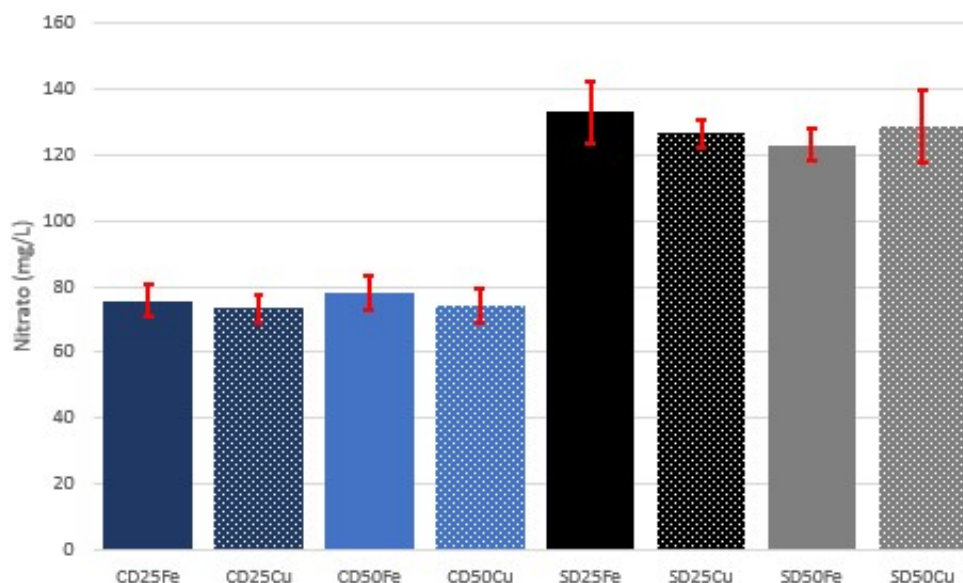
Figura 26 - Formação de sulfato média das amostras. As colunas em tons de azul são as amostras tratadas em reator com barreira dielétrica e as amostras na escala de cinza são amostras tratadas em reator sem barreira dielétrica. As barras vermelhas indicam o desvio padrão.



Observa-se que o tratamento a plasma de todas as soluções formou sulfatos, após o tratamento, todas as amostras apresentaram pelo menos 10 mg/L de sulfatos. Como há o dobro de moléculas de AM nas amostras mais concentradas, uma suposição seria que se formaria o dobro de íons sulfato da degradação do AM, porém, a formação de sulfatos não está diretamente relacionada a concentração inicial das soluções. Além disso, observa-se que os tratamentos sem uso de barreira dielétrica formaram mais sulfatos, exceto pelas amostras CD25Fe, que apresentaram comportamento anômalo com quantidades similares as amostras sem barreira dielétrica.

A análise de cromatografia iônica também permitiu a análise de quantidade de nitratos formados no processo de plasma a frio. A Figura 27 mostra os resultados dessa análise.

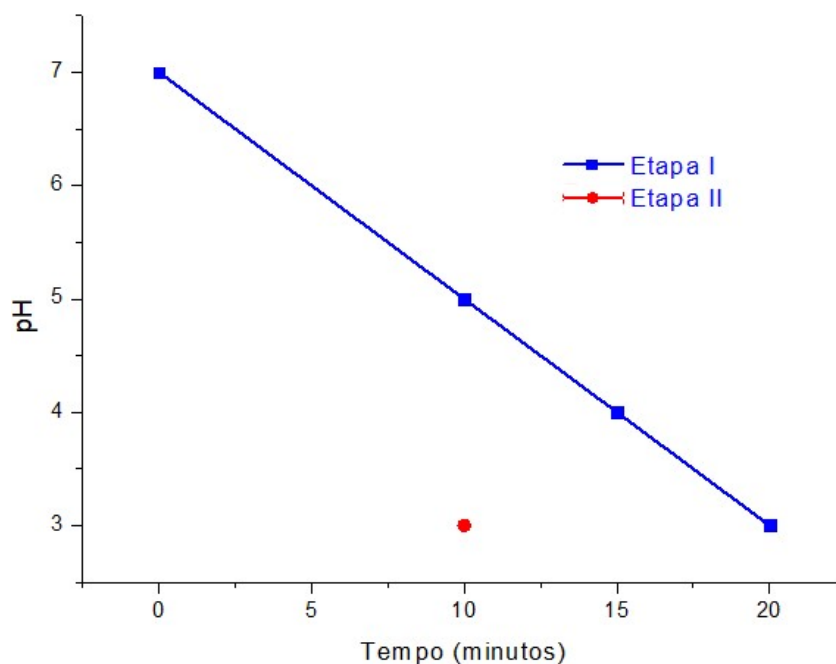
Figura 27 - Formação de nitratos média das amostras. As colunas em tons de azul são as amostras tratadas em reator com barreira dielétrica e as amostras na escala de cinza são amostras tratadas em reator sem barreira dielétrica. As barras vermelhas indicam o desvio padrão.



Através da Figura 27, percebe-se uma interferência do dielétrico na formação de nitratos, que é expressivamente maior na ausência do mesmo. Da mesma forma que o enxofre, o nitrogênio está presente no composto de AM, porém uma proporção de 1:3. Com isso, também se supôs a formação de compostos nitrogenados inorgânicos pela degradação de azul de metileno. No entanto, observou-se em geral uma formação maior de nitratos do que de sulfatos. Isso é coerente, pois a formação de nitratos está correlacionada com presença nitrogênio em abundância no ar que é capturado pelas reações (MALIK; ABDUL; MALIK, SALMAN AKBAR, 2001). O único fator significativo para o nitrato é o dielétrico, de modo que a origem dos nitratos encontrados é majoritariamente do  $N_2$  atmosférico, sendo este o fator determinante.

Na Figura 28 é demonstrado o comportamento do pH nas duas etapas do estudo.

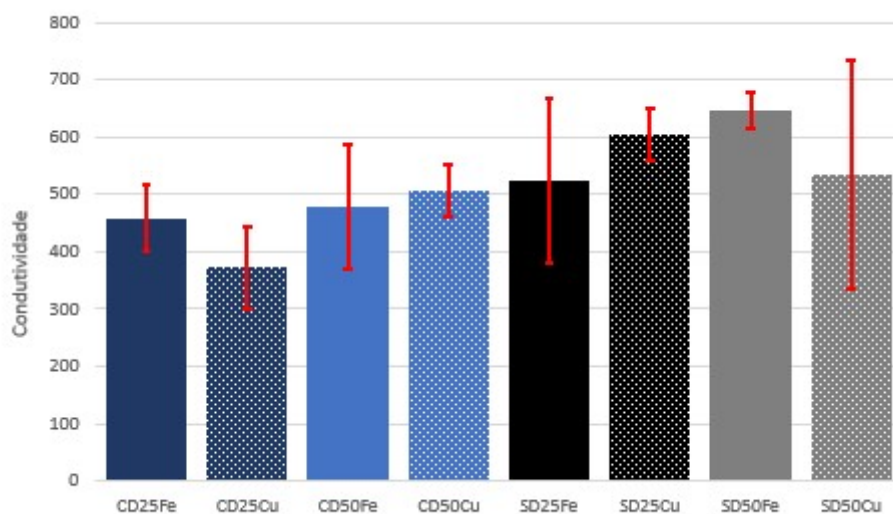
Figura 28 - pH das amostras nas Etapas I e II.



O pH das amostras da Etapa II pós-tratamento têm um valor próximo de 3. Da mesma maneira que na Etapa I houve a acidificação do meio. Um fato novo desta etapa é que as amostras atingem pH 3 com 10 minutos de tratamento, enquanto as amostras da Etapa I atingiram pH ~5 neste mesmo período de tempo, atingindo o valor pH 3 somente após 20 minutos. A queda do pH em um tempo de tratamento inferior ao que ocorreu na Etapa I pode estar relacionada a saturação da solução em relação as espécies acidificantes formadas. A aceleração deste processo de acidificação está vinculada à circulação da solução nos reatores, pois o reator não possuía circulação da solução na Etapa I (GRABOWSKI et al., 2006).

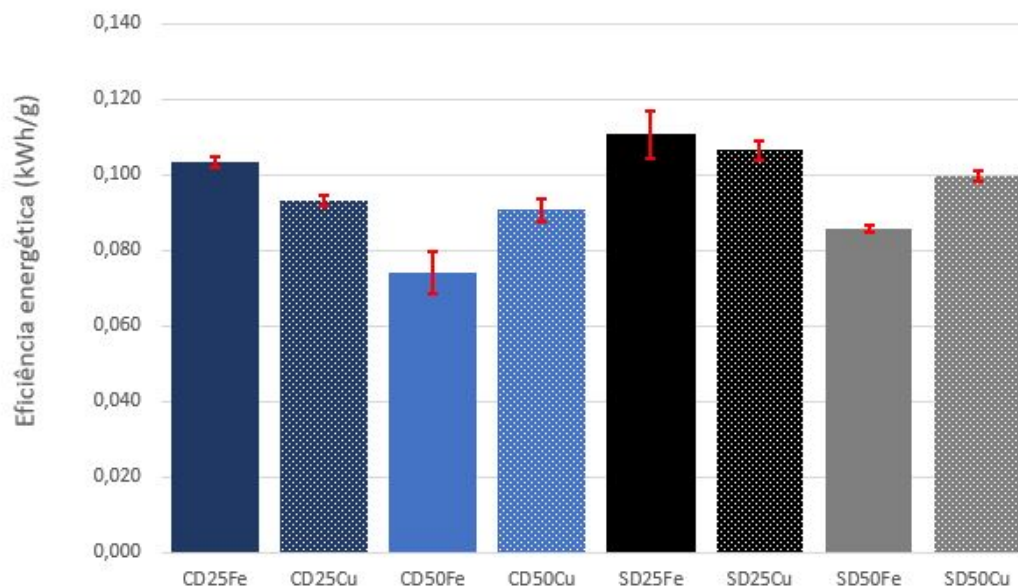
Os resultados da análise de condutividade após o tratamento de PNT são ilustrados na Figura 29.

Figura 29 - Condutividade média das amostras em ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). As colunas em tons de azul são as amostras tratadas em reator com barreira dielétrica e as amostras na escala de cinza são amostras tratadas em reator sem barreira dielétrica. As barras vermelhas indicam o desvio padrão.



As amostras apresentaram uma elevação expressiva de condutividade, que possuíam inicialmente  $24 \mu\text{S}/\text{cm}$ , sendo maior para as amostras tratadas no reator que não possui barreira dielétrica. Comportamento similar foi verificado por Chandana *et al.* (2015) em um estudo utilizando AM e inclusive observou um aumento contínuo até 40 min de aplicação. Marotta *et al.* (2012) mostraram que variação da condutividade nas soluções não impacta na degradação do fenol utilizando duas soluções com condutividade inicial de  $1-2 \mu\text{S}/\text{cm}$  e  $400 \mu\text{S}/\text{cm}$ . O aumento expressivo da condutividade ocorre principalmente pela formação de ácidos nitrogenados quando dissociados em água sob atmosfera contendo nitrogênio, além da contribuição íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  que promove o aumento da condutividade de modo mais sutil quando o gás é oxigênio e argônio (YAN *et al.*, 2005).

Figura 30 – Eficiência energética média das amostras. As colunas em tons de azul são as amostras tratadas em reator com barreira dielétrica e as amostras na escala de cinza são amostras tratadas em reator sem barreira dielétrica. As barras vermelhas indicam o desvio padrão.



A eficiência energética das amostras apresentou valores entre 0,074 e 0,110 kWh/g, como observado na Figura 30. Estimando um custo de R\$ 0,57 por kWh e utilizando o consumo médio das amostras com mineralização acima de 20%, o custo para tratar 10L de solução é cerca de R\$ 0,19.

Comparando aos valores encontrados por Sun *et al.* (2019) que compilou resultados obtidos por diferentes processos de tratamento a plasma para o AM, o se observa que o resultado obtido para o conjunto de parâmetros com melhor resultado de mineralização, está adequado aos demais, considerando que não houve adição de gases de custo mais elevado. A Tabela 10 mostra os dados compilados por Sun *et al.* (2019) e o resultado da amostra com melhor desempenho em mineralização (resultado em negrito).



Tabela 10 - Comparativo da performance de descoloração usando plasma.

<b>Método</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Volume (mL)</b>	<b>Gás</b>	<b>Fase da descarga</b>	<b>Tempo de tratamento (min)</b>	<b>T (%)</b>	<b>η (kWh/g)</b>
Plasma Jet	5	100	Argônio	gás	15	100	3,38
Plasma Jet	50	0	Argônio	gás	40	96	2,5
Descarga corona	56	300	ar	gás-líquido	180	95,7	0,71
DBD	50	50	Oxigênio	gás	20	99,98	1,2
DBD	200	20	ar + oxigênio	-	10	98	0,2
DBD	100	100	Ar	gás-líquido	25	91,81	0,056
DBD	300	500	Oxigênio	gás-líquido	10	97,3	0,039
<b>DBD*</b>	<b>25</b>	<b>40</b>	<b>Ar</b>	<b>gás-líquido</b>	<b>10</b>	<b>83</b>	<b>0,095</b>

Fonte: Adaptado de (SUN et al., 2019).

## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho teve êxito em desenvolver um reator em escala laboratorial para tratamento de soluções contendo azul de metileno e avaliar os parâmetros definidos inicialmente utilizando as ferramentas estatísticas. As análises realizadas mostraram que o aço como eletrodo tende a contribuir mais na descoloração do composto alvo e a distância entre a solução e o eletrodo nas condições estudadas não se apresentou significativa. Outro fator importante foi o tempo de exposição ao tratamento, quanto mais tempo de exposição maior a descoloração do composto, inicialmente ocorre uma descoloração mais acentuada que vai reduzindo ao passar do tempo.

A eficiência na descoloração foi maior para as amostras menos concentradas e os melhores resultados de mineralização também se apresentaram para esse grupo de amostras. Outro fator que apresentou bons resultados na mineralização foi a presença da barreira dielétrica. Além disso, quando o objetivo é a maior descoloração e mineralização de AM o desempenho mais eficaz é para soluções de 25mg/L e barreira dielétrica. Esse resulta se mostra positivo para aplicações de polimento da água, onde os compostos apresentam-se muito diluídos.

## 7. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

(ABIT), Associação Brasileira de Indústria Têxtil. **Perfil do Setor**. 2018. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 30 ago. 2019.

ADAMOVICH, I. et al. The 2017 {Plasma} {Roadmap}: {Low} temperature plasma science and technology. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 50, n. 32, p. 323001, 2017. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/50/i=32/a=323001>>

AHMED, Yunus; YAAKOB, Zahira; AKHTAR, Parul. Degradation and mineralization of methylene blue using a heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible and solar light irradiation. **Catalysis Science and Technology**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 1222–1232, 2016.

ANA, Agência Nacional de Águas. **Informe anual Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil : informe 2018 / Agência Nacional de Águas**. Brasília. Disponível em: <[http://biblioteca.ana.gov.br/index.asp?codigo\\_sophia=77855](http://biblioteca.ana.gov.br/index.asp?codigo_sophia=77855)>.

ANDERSON, Carly Elizabeth. **Interactions of Non-Thermal Air Plasmas with Aqueous Solutions**. 2016. [s. l.], 2016.

BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>>

BARTRAM, Jamie et al. Characterization of Effluent from Textile Wet Finishing Operations. **Project report prepared under Grant X**, [s. l.], v. I, n. April, p. 108, 1998.

BCC RESEARCH. **ENV008E - Water and Wastewater Treatment Technologies: Global Markets**. . Wellesley: BCC Research, 2018. Disponível em: <978-1-62296-864-0>.

BCC RESEARCH. **ENV034A - Advanced Oxidation Technologies: Global Markets ABOUT**. Wellesley: BCC Research, 2016.

BENETOLI, L. O. B. Desenvolvimento E Aplicação De Reator De Plasma Frio Na Degradação Do Corante Azul De Metileno Em Meio Aquoso. [s. l.], p. 200, 2011.

BHATTACHARYA, Shantanu et al. **Water Remediation Energy, Environment, and Sustainability**. [s.l.] : Springer Nature, 2018. Disponível em: <<http://www.springer.com/series/15901>>

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of Plasma**. 3ª Edição ed. São Paulo: Springer, 2004.

BOSI, Franco J. et al. Characterization and comparative evaluation of two atmospheric plasma sources for water treatment. **Plasma Processes and Polymers**, [s. l.], n. June, p. 1–10, 2017.

BRANDENBURG, Ronny et al. White paper on the future of plasma science in environment, for gas conversion and agriculture. **Plasma Processes and Polymers**, [s. l.], n. December 2017, p. 1–18, 2018.

BROGNOLI, Rafael. Estudo Da Oxidação Do Fenol Por Plasma Frio Sob Atmosfera. [s. l.], 2017.

BRUGGEMAN, Peter; LEYS, Christophe. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 42, n. 5, 2009.

BRUGGEMAN, P. J. et al. Plasma-liquid interactions: A review and roadmap. **Plasma Sources Science and Technology**, [s. l.], v. 25, n. 5, 2016.

CADORIN, Bruno Mena. **Degradacao de corantes azo por plasma frio de descarga corona**. 2012. UFSC, [s. l.], 2012.

CADORIN, Bruno Mena. Estudo Químico da Degradação do corante Alaranjado de Metila por Plasma Frio de Descarga Elétrica de Alta Tensão. [s. l.], 2016.

CHANDANA, L. et al. Atmospheric pressure non-thermal plasma jet for the degradation of methylene blue in aqueous medium. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 282, p. 116–122, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.027>>

**Cold atmospheric plasma From basic research to practical application.** 2019.

CHANDANA, L.; MANOJ KUMAR REDDY, P.; SUBRAHMANYAM, Ch. Atmospheric pressure non-thermal plasma jet for the degradation of methylene blue in aqueous medium. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 282, p. 116–122, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.027>>

DE OLIVEIRA, Luana Silveira. Síntese de óxido de zinco nanoestruturado e sua caracterização microestrutural e de propriedades fotocatalíticas aplicadas à degradação de corantes. [s. l.], 2014.

ESPLUGAS, Santiago et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 149, n. 3, p. 631–642, 2007.

FORTINO, Patricia. **Pós-tratamento de Efluente Têxtil Usando Coagulação/Floculação Combinado com Processos de Separação por Membranas.** 2012. UFRGS, [s. l.], 2012.

FRIDMAN, Alexander. **Plasma Chemistry.** Cambridge: Cambridge University Press, 2008. Disponível em: <<http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=ZzmtGEHCC9MC&oi=fnd&pg=PR39&dq=Plasma+chemistry&ots=YhbAAcm08f&sig=iHC2mizqtafrUBFdPIMf50p6bvA>>

GARCÍA, María C. et al. Microwave atmospheric pressure plasma jets for wastewater treatment: Degradation of methylene blue as a model dye. **Chemosphere**, [s. l.], v. 180, p. 239–246, 2017.

GHALY, A. E. et al. Chemical Engineering & Process Technology Production , Characterization and Treatment of Textile Effluents : A Critical Review. [s. l.], n. January 2014, 2017.

GRABOWSKI, L. R. et al. Corona above water reactor for systematic study of aqueous phenol degradation. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 3–17, 2006.

HOFFMANN, A.; SILVEIRA, S. V. DA; GARRIDO, L. da R. (Ed. ). GESTÃO AMBIENTAL. In: **Produção integrada de uva para processamento: fertilidade e manejo do solo e da água**. 1. ed. Brasília: Embrapa, 2016. p. 17–28.

HOUAS, Ammar et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001.

JANDA, Mario; MARTIŠOVITŠ, Viktor; MACHALA, Zdenko. Transient spark: A dc-driven repetitively pulsed discharge and its control by electric circuit parameters. **Plasma Sources Science and Technology**, [s. l.], v. 20, n. 3, 2011.

JIANG, Bo et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 236, p. 348–368, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.090>>

KIM, Hyun-Ha. Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects. **Plasma Processes and Polymers**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 91–110, 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.200400028>>

KÜMMERER, Klaus; DIONYSIOU, Dlonysios D.; FATTA-KASSINOS, Despo. **Scope of the Book Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse**. [s.l: s.n.]. v. 45

KUSHNER, Wei Tian; Mark J. **Atmospheric pressure dielectric barrier discharges interacting with liquid covered tissue**, 2014.

LOCKE, B. R. et al. Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 882–905, 2006.

LOCKE, Bruce R.; LUKEŠ, Petr. Special issue: Plasma and Liquids. **Plasma Processes and Polymers**, [s. l.], v. 15, n. 6, p. 1–5, 2018.

LUKES, P. et al. 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**, [s. l.], v. 23, n. 1, 2014.

MACHALA, Z. et al. DC discharges in atmospheric air for bio-decontamination - spectroscopic methods for mechanism identification. **European Physical Journal D**, [s. l.], v. 54, n. 2, p. 195–204, 2009.

MACHALA, Zdenko; GRAVES, David B. Frugal Biotech Applications of Low-Temperature Plasma. **Trends in Biotechnology**, [s. l.], v. xx, p. 1–3, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.07.013>>

MAGUREANU, Monica; MANDACHE, Nicolae Bogdan; PARVULESCU, Vasile I. **Degradation of pharmaceutical compounds in water by NTP treatment**, 2015.

MAGUREANU, Monica; MANDACHE, Nicolae Bogdan; PARVULESCU, Vasile I. Degradation of the chlorophenoxyacetic herbicide 2,4-D by plasma-ozonation system. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 336, p. 52–56, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.050>>

MALIK, Muhammad Arif. Water Purification by Plasmas : Which Reactors are Most Energy Efficient ? [s. l.], p. 21–31, 2010.

MALIK, Muhammad Arif; ABDUL, Ghaffar; MALIK, SALMAN AKBAR. Water purification by electrical discharges. **Plasma Sources Science and Technology**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 82, 2001. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0963-0252/10/i=1/a=311>>

MANOJ KUMAR REDDY, P. et al. Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 217, p. 41–47, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.116>>

MAROTTA, Ester et al. Advanced oxidation process for degradation of aqueous phenol in a dielectric barrier discharge reactor. **Plasma Processes and Polymers**, [s. l.], v. 8, n. 9, p. 867–875, 2011.

MAROTTA, Ester et al. Comparison of the rates of phenol advanced oxidation in deionized and tap water within a dielectric barrier discharge reactor. **Water Research**, [s. l.], v. 46, n. 19, p. 6239–6246, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.022>>

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**. 8<sup>a</sup> ed. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2013.

NCIBI, Mohamed Chaker et al. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 208, p. 56–76, 2018.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, Minghua; OTURAN, Mehmet A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, [s. l.], 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653517321732>>

PATIL, B. S. et al. Plasma Nitrogen Oxides Synthesis in a Milli-Scale Gliding Arc Reactor: Investigating the Electrical and Process Parameters. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 241–257, 2016.

PEMEN, A. J. M. et al. Power Modulator for High-Yield Production of Plasma-Activated Water. **IEEE Transactions on Plasma Science**, [s. l.], v. 45, n. 10, p. 2725–2733, 2017.

PIROI, D. et al. Decomposition of organic dyes in water using non-thermal plasma. **Ispec\_19**, [s. l.], p. 1–4, 2009.



RIBEIRO, Ana R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, [s. l.], v. 75, p. 33–51, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>>

RODRIGUEZ, Sergio; SANTOS, Aurora; ROMERO, Arturo. Effectiveness of AOP ' s on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates : Nicotine removal with Fenton ' s Reagent. **DES**, [s. l.], v. 280, n. 1–3, p. 108–113, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.055>>

SAMUKAWA, Seiji et al. The 2012 plasma roadmap. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 45, n. 25, 2012.

SATO, M. Degradation of organic contaminants in water by plasma. [s. l.], v. 3, n. 1, p. 8–14, 2009.

SAWAFTA, Riham; SHAHWAN, Talal. A comparative study of the removal of methylene blue by iron nanoparticles from water and water-ethanol solutions. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 273, p. 274–281, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.010>>

SUGIARTO, Anto Tri ;.; SATO, Masayuki. Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution. [s. l.], p. 1–5, 2001.

SUN, Yi et al. Combination of plasma oxidation process with microbial fuel cell for mineralizing methylene blue with high energy efficiency. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], n. July, p. 121307, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121307>>

TAMPIERI, Francesco et al. Removal of persistent organic pollutants from water using a newly developed atmospheric plasma reactor. [s. l.], n. December 2017, 2018.

TENDERO, Claire et al. Atmospheric pressure plasmas : A review. [s. l.], v. 61, p. 2–30, 2006.

THANAVEL, Muruganandham et al. Combined biological and advanced

oxidation process for decolorization of textile dyes. **SN Applied Sciences**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 1–16, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42452-018-0111-y>>

TIAN, Wei; KUSHNER, Mark J. Atmospheric pressure dielectric barrier discharges interacting with liquid covered tissue. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 47, n. 16, 2014.

TIYA-DJOWE, Antoine et al. Enhanced discolouration of methyl violet 10B in a gliding arc plasma reactor by the maghemite nanoparticles used as heterogeneous catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 953–960, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.016>>

VANRAES, Patrick; NIKIFOROV, Anton Y.; LEYS, Christophe. Electrical Discharge in Water Treatment Technology for Micropollutant Decomposition. **Plasma science and technology**, [s. l.], p. 457–506, 2016. b.

WWAP. **The United Nations World Water Development Report 2019: Leaving No One Behind**. Paris.

WU, Lihang et al. Degradation of Methylene Blue via Dielectric Barrier Discharge Plasma Treatment. **Water**, [s. l.], v. 11, n. 9, p. 1818, 2019.

YAN, Jian Hua et al. Plasma chemical degradation of phenol in solution by gas-liquid gliding arc discharge. **Plasma Sources Science and Technology**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 637–644, 2005.