



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TATIANE FONSECA DE MELO

EFEITO DO PLASMA FRIO ATMOSFÉRICO NA PRECIPITAÇÃO DE SAIS DE ÁGUAS
HIPERSALINAS NATURAIS

MOSSORÓ

2023

TATIANE FONSECA DE MELO

EFEITO DO PLASMA FRIO ATMOSFÉRICO NA PRECIPITAÇÃO DE SAIS DE ÁGUAS
HIPERSALINAS NATURAIS

Dissertação apresentada ao Mestrado em
Ciência e Engenharia de Materiais do Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal Rural do
Semiárido como requisito para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Linha de Pesquisa: Aplicações tecnológicas de
materiais regionais.

Orientador: Clodomiro Alves Júnior, Prof. Dr.

MOSSORÓ

2023

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

M(528 Melo, Tatiane Fonseca.
)e Efeito do plasma frio atmosférico na
 precipitação de sais de águas hipersalinas
 naturais / Tatiane Fonseca Melo. - 2023.
 64 f. : il.

 Orientador: Clodomiro Alves Junior.
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2023.

 1. água hipersalina. 2. plasma frio. 3.
tratamento. 4. sais. 5. precipitação. I. Alves
Junior, Clodomiro , orient. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

TATIANE FONSECA DE MELO

**EFEITO DO PLASMA FRIO ATMOSFÉRICO NA PRECIPITAÇÃO DE SAIS DE
ÁGUAS HIPERSALINAS NATURAIS**

Dissertação apresentada ao Mestrado em
Ciência e Engenharia de Materiais do Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal Rural do
Semiárido como requisito para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Linha de Pesquisa: Aplicações tecnológicas de
materiais regionais.

Defendida em: ____ / ____ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Clodomiro Alves Junior, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente

Rodrigo Sávio Pessoa, Prof. Dr. (ITA)
Membro Examinador

Nito Angelo Debacher, Prof. Dr. (UFSC)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, Francisco Antônio e Francisca Raimunda, pelo amor incondicional, ensinamentos e esforços que me permitiram o alcance de tantos objetivos.

Ao meu esposo Manoel Tito, pelo companheirismo, compreensão e apoio ao longo desse percurso.

Ao meu orientador Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior por toda dedicação, competência e incentivo, fundamentais para o desenvolvimento dessa pesquisa e cruciais para meu enriquecimento profissional.

Aos amigos, Geidilany, Karine, Rayane, João Paulo e em especial, Lucas e Rútilo, por todas as contribuições prestadas direta e indiretamente à essa dissertação.

Aos profissionais Leonardo, Jussier, Prof. Dr. Ricardo Leite, Prof. Francismar e a toda equipe do laboratório de solos da UFERSA, pelo suporte dado nas análises.

Por fim, agradeço à Banca Examinadora que se disponibilizou a colaborar com este estudo.

“Um cientista em seu laboratório não é um mero técnico: ele também é uma criança que enfrenta fenômenos naturais que o impressionam como se fossem contos de fadas.”

Marie Curie

RESUMO

Águas hipersalinas, resultantes da água do mar residual pós extração do NaCl, foram tratadas por plasma frio atmosférico. Tem-se como objetivo no presente trabalho, investigar o mecanismo de precipitação de sais em águas hipersalinas naturais submetidas à ação de plasma frio atmosférico, como forma de reaproveitamento desse subproduto. O tratamento foi realizado em quatro amostras diferentes, aplicando plasma por descarga de barreira dielétrica durante gotejamento. Após o gotejamento, a fração sólida e líquida foram separadas por um sistema de filtração em vácuo e, posteriormente submetidas às análises químicas e DRX. Foram realizados testes comparativos de precipitação por gotejamento sem plasma e com plasma, inclusive invertendo a polarização da descarga elétrica, para distintas taxas de interação gota-plasma. Além disso, foram realizadas análises de imagem, MEV e EDS de cristais formados em gotas tratadas e não tratadas após evaporação. Foi constatado que a interação com o plasma resulta numa maior taxa de precipitação de sais sob a forma de numerosos cristais cúbicos. Ao contrário dos cristais formados sem tratamento por plasma, que possuem forma piramidal e são até 10 vezes maiores. Outrossim, a interação com o plasma favoreceu à extração diferenciada da quantidade e composição dos sais quando comparada com a extração sem tratamento, indicando que a descarga atua de modo diferente do mecanismo de precipitação por supersaturação sobre íons de cargas opostas, mas pode favorecer à obtenção de cristais mais puros em halita do que o processo de evaporação natural. Por fim, foi observado que o aumento do tempo de interação entre gota e plasma até 10 segundos é proporcional ao aumento da precipitação de sais, para diferentes polarizações da descarga. Já a formação de espécies reativas do plasma no líquido hipersalino tende a aumentar com o tempo de interação.

Palavras-chave: água hipersalina; plasma frio; tratamento; sais; precipitação.

ABSTRACT

Hypersaline waters, resulting from residual seawater after NaCl extraction, were treated by atmospheric cold plasma. The objective of this work is to investigate the mechanism of salt precipitation in natural hypersaline waters subjected to the action of atmospheric cold plasma, as a way of reusing this by-product. The treatment was carried out on four different samples, applying plasma by dielectric barrier discharge during dripping. After dripping, the solid and liquid fractions were separated by a vacuum filtration system and subsequently submitted to chemical analysis and XRD. Comparative tests of precipitation by dripping without plasma and with plasma were carried out, including inverting the polarization of the electrical discharge, for different droplet-plasma interaction rates. In addition, image, SEM and EDS analyzes of crystals formed in treated and untreated droplets after evaporation were performed. It was found that the interaction with the plasma results in a higher rate of precipitation of salts in the form of numerous cubic crystals. Unlike the crystals formed without plasma treatment, which have a pyramidal shape and are up to 10 times larger. Furthermore, the interaction with the plasma favored the differentiated extraction of the amount and composition of the salts when compared with the extraction without treatment, indicating that the discharge acts differently from the supersaturation precipitation mechanism on oppositely charged ions, but may favor obtaining of purer crystals in halite than the natural evaporation process. Finally, it was observed that the increase in the interaction time between drop and plasma up to 10 seconds is proportional to the increase in salt precipitation, for different discharge polarizations. The formation of reactive plasma species in hypersaline fluid tends to increase with interaction time.

Keywords: hypersaline water; cold plasma; treatment; salts; precipitation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da zona salineira do Rio Grande do Norte.	18
Figura 2 - Cristalizadores (a), estocagem de sal (b) e fluxograma de funcionamento de uma salina (c).	19
Figura 3 – Ordem de precipitação de sais segundo Copeland (1967) e Baseggio (1973).	20
Figura 4 - Morfologia de diferentes cristais obtidos por microscopia eletrônica de varredura em sal marinho.	21
Figura 5 - Comparação do processo de nucleação em uma etapa e duas etapas, para uma solução supersaturada.	22
Figura 6 - Capturas em diferentes tempos de simulação molecular do processo de nucleação em solução de NaCl.	23
Figura 7 - Cristais de NaCl de morfologia hopper (a), cúbica (b) e cristais de tremonha (c). .	24
Figura 8 - Representação esquemática de uma descarga corona.	26
Figura 9 - Representação esquemática de uma descarga por barreira dielétrica.	27
Figura 10 - Representação de uma descarga elétrica na fase líquida (a), descarga em fase gasosa com eletrodo líquido (b) e descarga de bolha em líquido (c).	28
Figura 11 - Principais reações em descarga PoL quando o cátodo é líquido (a) e quando o ânodo é líquido (b).	28
Figura 12 - Sequência de frames mostrando efeito da interação entre descarga corona e uma gota séssil de água salina.	30
Figura 13 - Comportamento elétrico para HV aplicada no anel sem interação (a) e durante interação com gota hipersalina (b).	32
Figura 14 - Ilustração do aparato experimental I.	33
Figura 15 - Coleta de gota após passar pelo eletrodo (a) evaporação do líquido em lâmina de vidro (b) e observação dos cristais formados em gotas após tempo de evaporação, com auxílio de lupa estereoscópica (c).	34
Figura 16 - Representação esquemática das polarizações HV no anel (a) e HV na agulha (b) utilizadas para o tratamento.	35
Figura 17 - Comportamento elétrico para HV aplicada na agulha sem interação (a) e durante interação com gota hipersalina (b).	36
Figura 18 - Representação esquemática do aparato experimental II.	36
Figura 19 - Comparação entre massa de sal precipitado após gotejamento de 100 mL de águas hipersalinas não tratadas e tratadas por plasma.	37

Figura 20 – íons positivos (em roxo) e negativos (em verde) solvatados por moléculas de água (em branco e vermelho) (a), realinhamento das camadas de hidratação pelo campo elétrico (b), favorecimento da precipitação por aproximação dos íons de cargas opostas (c).	38
Figura 21 - Recortes da interação entre plasma e gota hipersalina durante 1 segundo e representação esquemática de alterações microscópicas na gota. Início de formação da gota, as espécies iônicas encontram-se solvatadas pela água (a), aumento de volume da gota, os dipolos são atraídos pelo campo elétrico e as espécies iônicas se aproximam, precipitando (b) e (c), desvio da gota em direção à região de plasma devido à atração de mais moléculas de água, mais espécies precipitam (d) e (e).	39
Figura 22 - Gota hipersalina presa à agulha antes (a) e após 240 min. de evaporação (b).	41
Figura 23 - Cristais formados em gotas não tratadas de Amostra 1 (a), Amostra 2 (c), Amostra 3 (e), Amostra 4 (g) e em gotas tratadas por plasma de Amostra 1 (b), Amostra 2 (d), Amostra 3 (f), Amostra 4 (h), após evaporação.	42
Figura 24 - Distribuição de tamanho de partículas em gotas tratadas para Amostra 1 (a), Amostra 2 (b), Amostra 3 (c) e Amostra 4 (d).	44
Figura 25 - Distribuição de tamanho de partículas em gotas não tratadas para Amostra 1 (a), Amostra 2 (b), Amostra 3 (c) e Amostra 4 (d).	45
Figura 26 - Cristais de halita após secagem completa de gota de água hipersalina sem tratamento (a) e com tratamento por plasma (b).	45
Figura 27 - EDS em linha realizado em gota de água hipersalina não tratada, após evaporação completa.	46
Figura 28 - EDS para diferentes pontos de cristais formados por evaporação completa de gotas hipersalinas tratadas.	47
Figura 29 - % (m/m) Para componentes majoritários no precipitado formado com e sem tratamento por plasma em Amostra 1 (a), Amostra 2 (b), Amostra 3 (c) e Amostra 4 (d).	48
Figura 30 - Componentes majoritários em mg/ml e % (m/m) para porção filtrada da Amostra 1 (a), Amostra 2 (b), Amostra 3 (c) e Amostra 4 (d).	49
Figura 31 - DRX do precipitado obtido sob diferentes condições de tratamento de águas hipersalinas.	50
Figura 32 - pH antes e após tratamento por plasma em diferentes amostras de águas hipersalinas.	51
Figura 33 - Condutividade antes e após tratamento por plasma, para diferentes amostras de águas hipersalinas.	52

Figura 34 - Massa de sal precipitado após tratamento por DBD em diferentes polarizações e taxas de interação.....	53
Figura 35 - % (m/m) de espécies de sódio (a), potássio (b), magnésio (c), cálcio (d), cloro (e) e sulfatos (f) em precipitado obtido sob diferentes polarizações de DBD e taxas de interação..	55
Figura 36 - pH do líquido filtrado após tratamento por plasma em diferentes polarizações e taxas de interação.....	57
Figura 37 - Concentrações de nitritos e nitratos em líquido tratado por diferentes polarizações e taxas de interação gota-plasma.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAP	Plasma Frio Atmosférico
CC	Corrente Contínua
CNT	Teoria Clássica da Nucleação
DBD	Descarga por Barreira Dielétrica
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
HV	Alta Voltagem
LTE	Plasma de Equilíbrio Termodinâmico Local
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Normas Brasileiras
N-LTE	Plasmas de Equilíbrio Termodinâmico Não Local
NT	Não-tratado
pH	Potencial Hidrogeniônico
PiL	Plasma em líquido
PoL	Plasma sobre líquido
RCS	Espécies Reativas de Cloro
RNS	Espécies Reativas de Nitrogênio
RONs	Espécies Reativas de Oxigênio e Nitrogênio
T	Tratado
UR	Umidade Relativa
UV-Vis	Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivos.....	17
1.1.1 Geral	17
1.1.2 Específicos	17
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 Produção de sal marinho e importância para a região	18
2.1.1 Processo de precipitação de sais	19
2.1.2 Nucleação e crescimento de cristais	21
2.1.3 Subproduto e possibilidades de reaproveitamento	24
2.2 Plasma.....	25
2.2.1 CAP: características e aplicações	26
2.2.2 Interação plasma-líquido	27
2.2.3 Plasma-solução salina.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Experimento I: tratamento de águas hipersalinas por plasma	31
3.2 Experimento II: Influência da polarização do plasma e taxa de interação	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1 Experimento I.....	37
4.1.1 Formação de precipitado e deformação da gota	37
4.1.2 Morfologia dos cristais e tamanho médio de grãos	41
4.1.3 Composição química e DRX	47
4.1.4 Alterações na condutividade e pH do filtrado	51
4.2 Experimento II	53
4.2.1 Precipitação de sais.....	53
4.2.2 Alterações composicionais	54

4.2.3 Alterações do pH e formação de espécies reativas de nitrogênio (RNS) em filtrado	
.....	56
CONCLUSÕES	58
REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

Grande parte da produção de sal marinho no Brasil é oriunda do litoral potiguar, tendo em vista a ampla disponibilidade de matéria prima (água do mar e de estuários) aliada a condições climáticas e topográficas favoráveis da região. Nesse quesito, destacam-se a zona estuarina Rio Apodi-Mossoró, sistema estuarino Piranhas-Açu e sistema estuarino Guamaré-Galinhas (COSTA et al., 2013).

Como resultado da extração de sais por evaporação da água do mar, um subproduto saturado em espécies minerais é formado (LOGANATHAN; NAIDU; VIGNESWARAN, 2017). Esse subproduto é uma água hipersalina, com altas concentrações de magnésio, potássio, cálcio, sulfato, cloreto, sais duplos etc. que produzem impacto negativo na vida marinha (se for devolvido ao ambiente marinho) (HUSSEIN; ZOHDY; ABDELKREEM, 2017; MAVUKKANDY et al., 2019) ou salinização do solo (se mantido no solo).

Em contrapartida, muito tem se falado em processos de modernização na indústria salineira do Rio Grande do Norte, que tornem seu produto cada vez mais competitivo no mercado. Como resultado disso, há uma preocupação com o manejo adequado dos produtos e subprodutos, em respeito às normas ambientais (COSTA et al., 2013). Dessa forma, o gerenciamento adequado das águas hipersalinas é essencial e, considerando sua rica composição mineral, a recuperação de alguns componentes pode mitigar a escassez de recursos minerais de alta qualidade, essenciais para atender demandas crescentes em todo o mundo (MAVUKKANDY et al., 2019).

Apesar de algumas tecnologias atualmente disponíveis para a recuperação de águas hipersalinas, sua aplicação é por vezes inviável devido ao alto investimento agregado. Assim, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas com baixo custo de manutenção, baixo consumo energético e alta capacidade de extração de produtos, para que o manejo desse subproduto seja eficiente (MAVUKKANDY et al., 2019).

No grupo das tecnologias com potencial para atender a estes requisitos, o Plasma Frio Atmosférico (CAP) se sobressai, uma vez que oferece vantagens exclusivas como baixo custo e consumo energético, facilidade de implementação e versatilidade (EKANAYAKE et al., 2020). O uso da técnica para tratamento de águas salinas (águas com algum teor de sais dissolvidos) tem crescido desde o ano de 2005, sobretudo em estudos relacionados área fundamental, medicina de plasma e remediação ambiental, onde foi demonstrado o potencial do plasma na precipitação de sais (MELO et al., 2022). Ekanayake et al. (2020) mostraram a possibilidade de dessalinização de água do mar usando plasma de pressão atmosférica; Barauna et al. (2017), observaram a precipitação seletiva de sais em tratamento de salmoura por descarga

corona; Almada et al. (2021) descobriram que a evaporação de uma gota de água salina pode ser ativada por uma descarga corona pulsada, formando cristais de tamanho e morfologia característicos; Alves Junior et al. (2021) observaram que a configuração catódica de uma descarga corona é mais favorável para extração de sais de águas salinas, em relação à configuração anódica.

Nesse contexto, o presente estudo utiliza plasma frio de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) para investigar os efeitos do tratamento por plasma em águas hipersalinas naturais, oriundas da produção de sal marinho no município de Grossos, Rio Grande do Norte, como ferramenta potencial para a recuperação de sais.

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

Investigar a modificação do mecanismo e cinética de precipitação de sais em águas hipersalinas naturais sob ação do plasma frio atmosférico, como técnica potencial para reaproveitamento desse subproduto da indústria salineira.

1.1.2 Específicos

- Avaliar propriedades físico-químicas de águas hipersalinas antes e após interação com plasma frio atmosférico;
- Investigar possíveis diferenças quanto a composição, massa e microestrutura de cristais formados sob ação do plasma, em comparação com processo de evaporação natural;
- Verificar a influência do tempo de interação plasma-líquido na variação da massa e composição do precipitado;
- Analisar composição química de águas hipersalinas tratadas em diferentes condições, quanto à formação de espécies reativas do plasma.

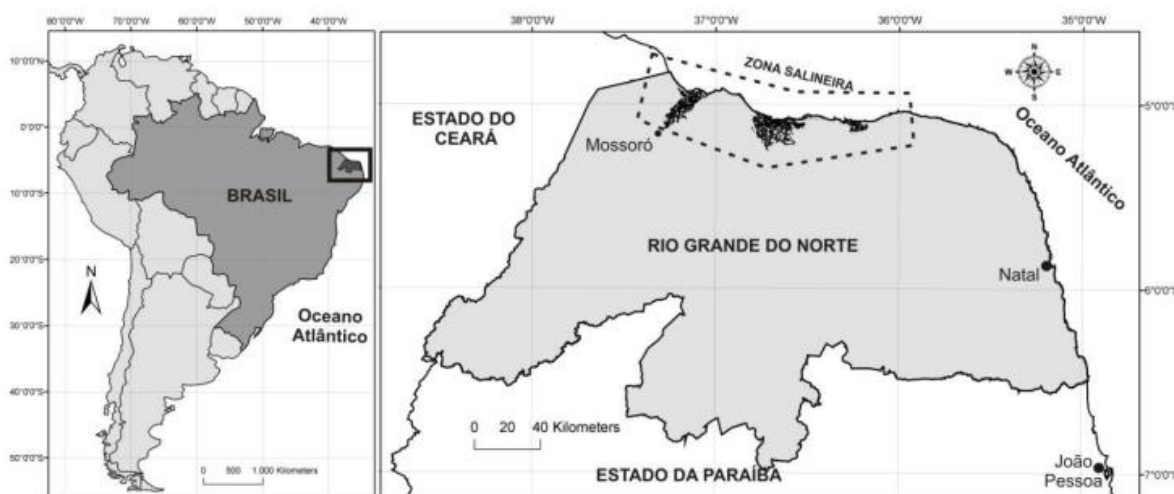
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Produção de sal marinho e importância para a região

O Brasil está entre os dez maiores produtores de sal marinho do mundo (NATIONAL MINERALS INFORMATION CENTER, 2020). Essa produção ocorre predominantemente numa faixa particular do litoral brasileiro, denominada de zona salineira, devido a combinação de fatores ambientais como clima semiárido, baixos índices pluviométricos, aliados à disponibilidade de águas salinas e presença de fortes ventos, que permitem a aceleração da evaporação (COSTA et al., 2018; MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002). Inserido nesse quadro favorável, o Rio Grande do Norte se tornou um grande produtor de sal marinho frente a outras regiões do país (COSTA et al., 2013).

As principais empresas salineiras do Brasil estão situadas às margens dos estuários do litoral setentrional do Rio Grande do Norte (Figura 1), onde são produzidos 97% do sal marinho consumido e exportado no país, movimentando a economia local (SIESAL, 2010; COSTA et al., 2013). Dados referentes ao ano de 2012, apontam que o maior núcleo de salinas no Estado corresponde ao município de Grossos (782 ha), seguidos por Mossoró, Areia Branca e Guamaré, com áreas de 55,2 ha; 54,3 ha e menos de 1 ha, respectivamente (COSTA et al., 2013).

Figura 1 - Localização da zona salineira do Rio Grande do Norte.

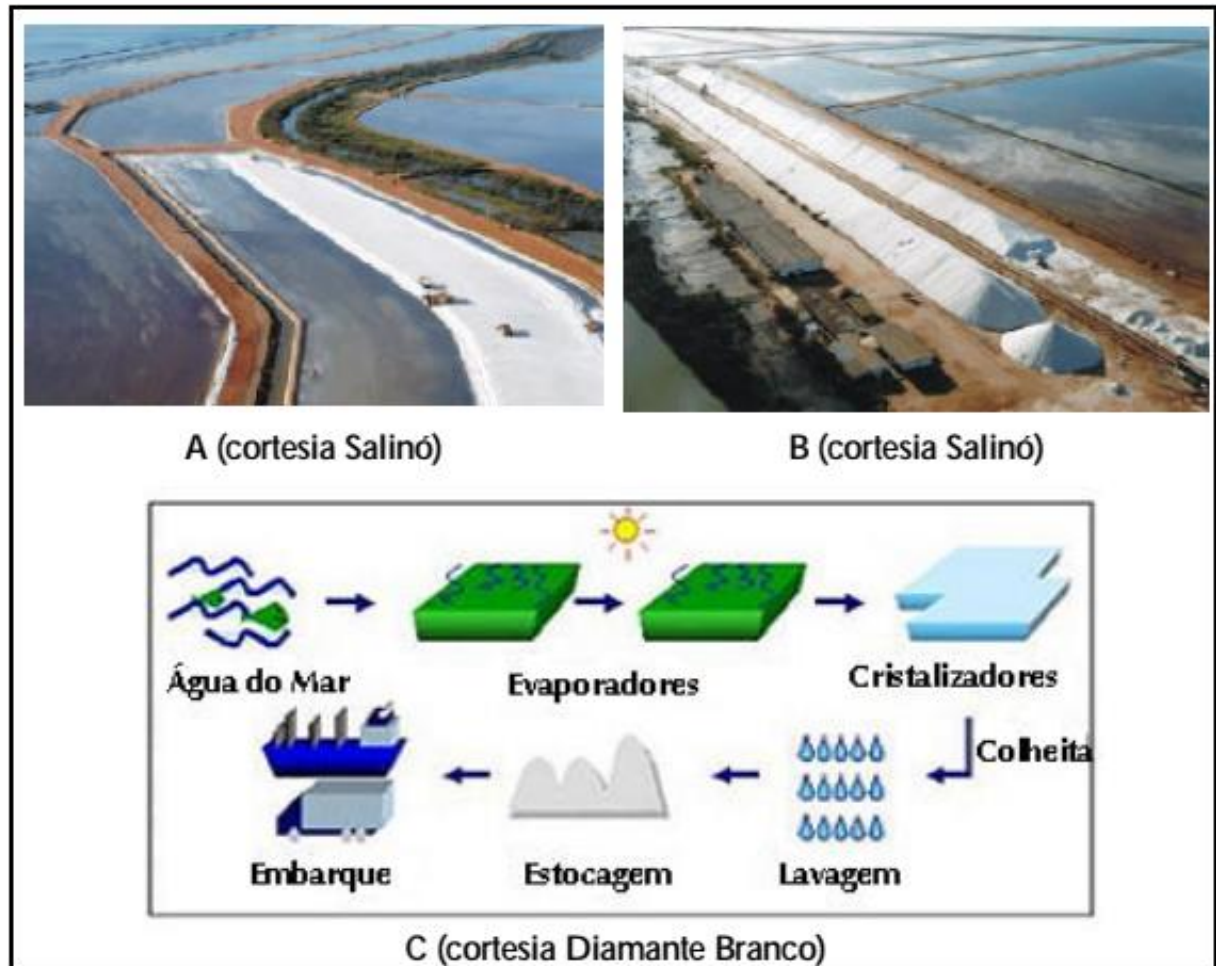


Fonte: Costa et al. (2013).

Essas salinas são ecossistemas artificiais compostos por tanques rasos interconectados, onde a água do mar é captada e movimentada por gravidade ou bombeamento, aumentando sua salinidade ao longo do processo. Ao atingir uma saturação de 99,7% em cloreto de sódio, a salmoura é transferida para tanques cristalizadores, de 20 cm de altura, onde ocorre a precipitação final dos cristais de halita (COSTA et al., 2013, 2018; ROCHA, 2011). A Figura

2 apresenta fotografias de uma salina e representa esquematicamente o processo de produção de sal.

Figura 2 - Cristalizadores (a), estocagem de sal (b) e fluxograma de funcionamento de uma salina (c).

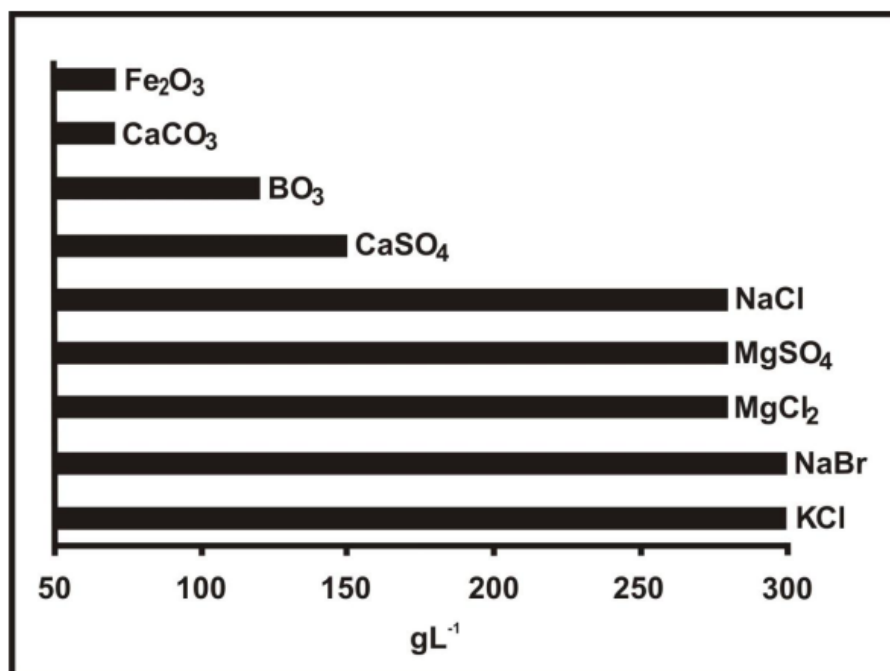


Fonte: Melo, Carvalho, Pinto (2008).

2.1.1 Processo de precipitação de sais

A ordem de precipitação dos sais durante a evaporação da água do mar ocorre de acordo com a solubilidade dos diversos compostos presentes em solução. Dessa forma, os sais menos solúveis precipitam primeiro, conforme a sequência: calcário (CaCO_3), gesso (CaSO_4), halita (NaCl), sais de potássio e silvinita (NaCl sistema KCl) e sais de magnésio (bischofite – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (BASEGGIO, 1973; COSTA et al., 2018; OREN, 2002; ROCHA et al., 2012). Essas e outras informações importantes sobre a ordem de precipitação de sais marinhos estão resumidas na Figura 3.

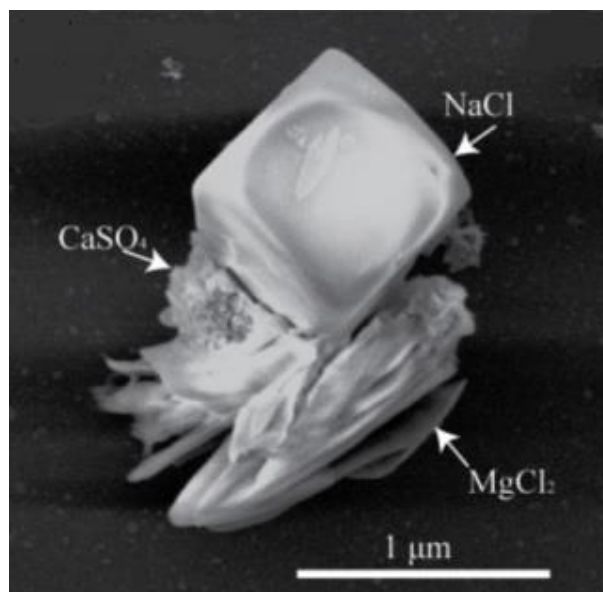
Figura 3 – Ordem de precipitação de sais segundo Copeland (1967) e Baseggio (1973).



Fonte: Costa et al. (2014).

Inicialmente, o cálcio se associa aos carbonatos formando a calcita, que precipita quando a salinidade da salmoura atinge concentrações entre 50 e 80 g/L, ao mesmo tempo em que Fe_2O_3 começa a precipitar. Acima de 100 g/L, ocorre a precipitação de BO_3 e, na sequência, o cálcio associa-se aos sulfatos formando gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4), precipitando em grandes quantidades até a salinidade de 150 e 160 g/L. Essas são as duas primeiras fases do processo de precipitação (COSTA et al., 2018; OREN, 2002, 2009). Os cristais de halita (NaCl) precipitam preferencialmente na faixa de concentração entre 240-270 g/L e, acima de 280 g/L sais mais solúveis como silvita (sistema NaCl-KCl), a epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), a biscofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e a polialita ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) passam a se associar a estes (BASEGGIO, 1973; KENDALL, HARWOOD, 1996; COSTA, 2018). A Figura 4 mostra a morfologia de cristais presentes no sal marinho.

Figura 4 - Morfologia de diferentes cristais obtidos por microscopia eletrônica de varredura em sal marinho.



Fonte: Adaptado de Li et al. (2016).

2.1.2 Nucleação e crescimento de cristais

A interpretação microscópica da formação dos cristais em água do mar é de natureza complexa, sobretudo considerando que o sistema em questão é multicomponente, no entanto, a literatura existente possibilita apenas uma compreensão genérica do processo.

A nucleação é o processo que ocorre quando um aglomerado de átomos cristalinos se forma dentro de um líquido super-resfriado ou solução saturada. De acordo com a Teoria Clássica da Nucleação (CNT), considerando os aglomerados cristalinos de átomos como objetos macroscópicos separados do líquido por uma fina interface, a interação entre a energia livre interfacial γ_s e a diferença de energia livre entre a fase líquida e cristalina $\Delta\mu_v$ descreve a termodinâmica do cristal, de modo que a energia livre ΔG_n para a formação tridimensional de um núcleo cristalino esférico de raio r , pode ser descrita como a soma de um termo de superfície e um termo de volume, respectivamente, como mostra a Equação 1 (SOSSO et al., 2016).

$$\Delta G_n = 4\pi r^2 \gamma_s - \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta\mu_v \quad (1)$$

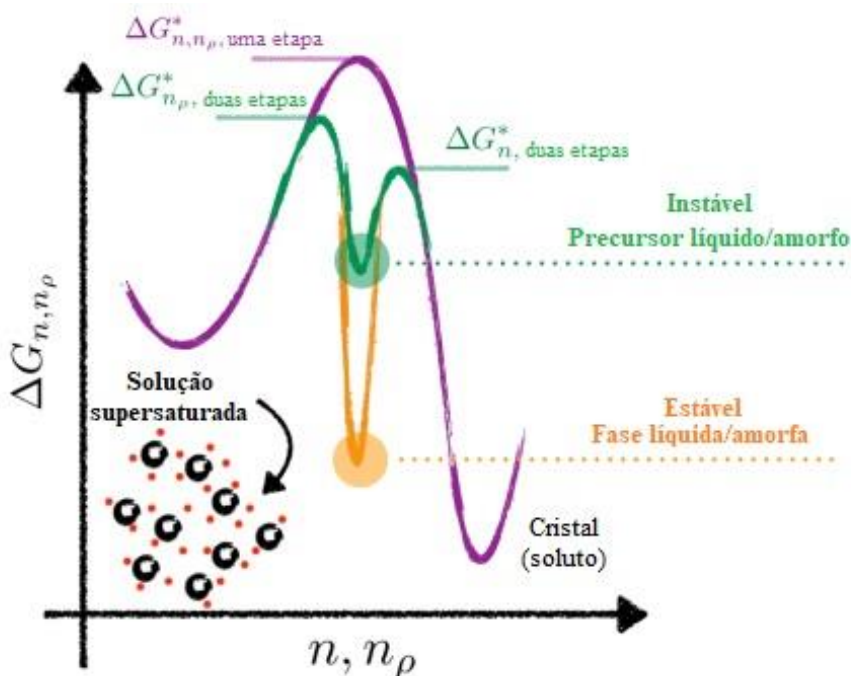
Na nucleação de soluções, γ_s e $\Delta\mu_v$ dependem principalmente da supersaturação (SOSSO et al., 2016).

Em outras palavras, de acordo com CNT o sistema deve superar uma única barreira de energia livre, correspondente à formação de um núcleo cristalino de tamanho crítico n^* , o qual

representa a quantidade de átomos incluídos no aglomerado cristalino, para que o valor de $\Delta\mu_v$ se iguale a ΔG_n . Nesse caso, a cinética de nucleação presume que não existe correlação entre eventos sucessivos para aumentar ou diminuir o tamanho do núcleo, de modo que os átomos podem tanto se ordenar em uma estrutura cristalina quanto se dissolver na fase líquida, no entanto, uma vez que o tamanho crítico do núcleo cristalino é atingido, o cristal cresce em dimensões macroscópicas rapidamente (SOSSO et al., 2016).

O arcabouço teórico da CNT é aprimorado com a teoria de nucleação em duas etapas, que ajuda a elucidar mecanismos de nucleação em estruturas mais complexas como líquidos de diferentes densidades. Na nucleação em duas etapas, o sistema deve ultrapassar uma primeira barreira de energia livre ($\Delta G^*_{n,\rho}$) formando um grupo de átomos de tamanho $n^*\rho$, sem ordem cristalina definida e que pode ser instável ou estável em relação ao líquido supersaturado. Na sequência, é necessário que o sistema supere uma segunda barreira de energia livre (ΔG^*_n), correspondente à organização das moléculas em uma estrutura cristalina (SOSSO et al., 2016). Esse processo é esquematizado graficamente na Figura 5.

Figura 5 - Comparação do processo de nucleação em uma etapa e duas etapas, para uma solução supersaturada.

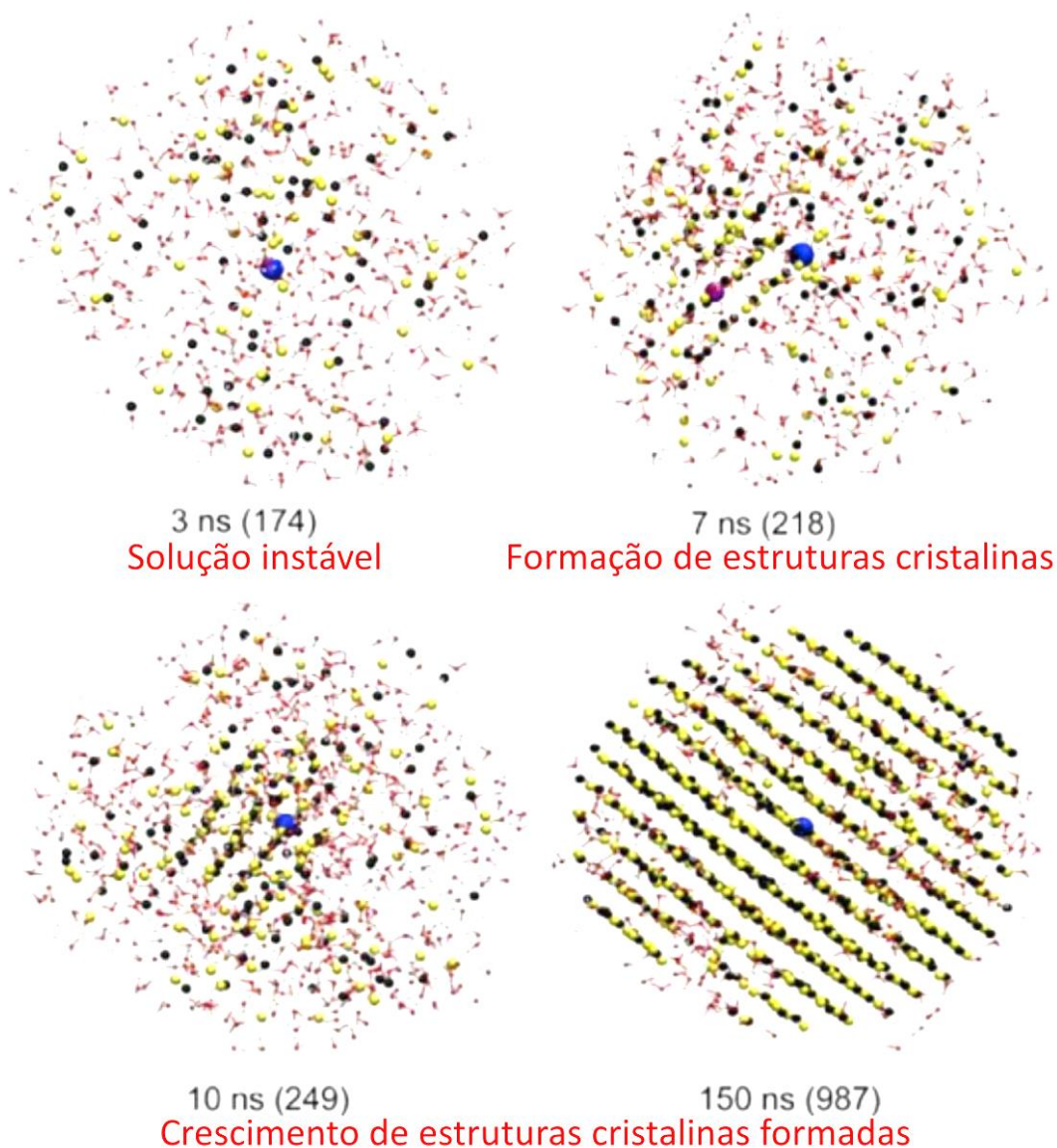


Fonte: Adaptado de Sosso et al. (2016).

A nucleação em duas etapas mostrou-se satisfatória na interpretação de resultados de dinâmica molecular para formação de cristais de NaCl em solução saturada. Chakraborty e Patey (2013), observaram a formação inicial de um núcleo de cloreto de sódio, seguido pela

formação e crescimento da estrutura cristalina (CHAKRABORTY; PATEY, 2013). A Figura 6 ilustra a formação microscópica dos cristais de halita ao longo do tempo. As esferas amarelas representam íons sódio e as roxas, cloretos. Os números entre parênteses são as quantidades totais de Na^+ e Cl^- em um raio de 2 nm do íon de referência central (em azul).

Figura 6 - Capturas em diferentes tempos de simulação molecular do processo de nucleação em solução de NaCl.



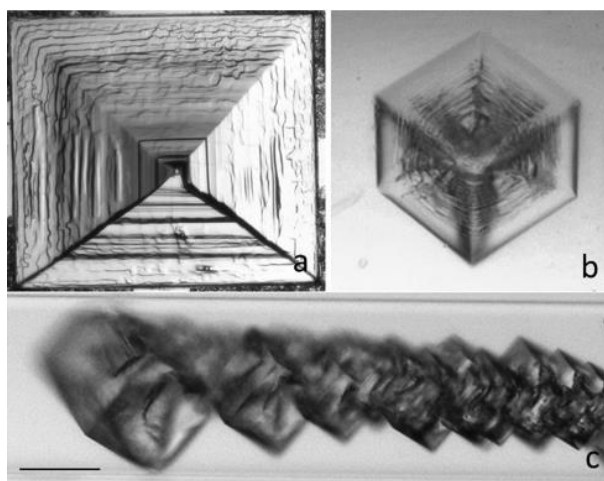
Fonte: Adaptado de Chakraborty e Patey (2013).

Uma vez que os núcleos podem formar aglomerados, monocamadas planas e redes cristalinas em um processo que ocorre muito rapidamente e que é favorecido em zonas de alta supersaturação, após atingir um certo tamanho crítico o núcleo se torna estável no sistema supersaturado e, quando isso acontece, é observado o crescimento de cristais em tamanho

visível. Entretanto, muitos núcleos não atingem a maturidade, pois devido a sua alta instabilidade acabam se redissolvendo (MULLIN, 2001).

No NaCl as estruturas cristalinas podem assumir a forma cúbica ou se conectarem sob a forma de cristais de tremonha e pirâmide oca (*hopper*), conforme ilustra a Figura 7. A organização dos cristais sob diferentes estruturas está diretamente relacionada à supersaturação do líquido, de modo que a morfologia cúbica dos cristais de halita é característica do processo de evaporação de soluções em baixa supersaturação, enquanto a interconexão desses cristais formando estruturas maiores tende a ocorrer quando o líquido se encontra em elevadas taxas de supersaturação (DESARNAUD et al., 2018).

Figura 7 - Cristais de NaCl de morfologia *hopper* (a), cúbica (b) e cristais de tremonha (c).



Fonte: Desarnaut et al. (2018).

2.1.3 Subproduto e possibilidades de reaproveitamento

Após a precipitação da maior parte do NaCl, resta uma solução hipersalina conhecida como água-mãe, contendo concentrações elevadas de magnésio, potássio, cálcio, cloretos e sulfatos que são, em geral, descartadas de volta no mar (COSTA et al., 2018). Esse resíduo, apesar de rico em nutrientes pode ser prejudicial para alguns organismos, principalmente em razão das elevadas concentrações de Mg^{2+} (JAVOR, 1989; ROCHA et al., 2012). Por isso, sua devolução ao mar não é recomendada (BALAREW. CHR, 1993; HUSSEIN; ZOHDY; ABDELKREEM, 2017).

O magnésio pode estar presente como cloretos (9,44%), sulfatos (6,5%) e brometos (0,22%). Entre esses, o cloreto de magnésio é o que apresenta maior valor potencial como matéria prima, no entanto, requer um processamento da bischofite ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) e carnalita

(KCl. MgCl₂. 6H₂O), ambas de origem oceânica, para obtenção de um produto puro (ROCHA et al., 2012; JADHAV, 1983).

Na Espanha, a água-mãe é utilizada para recuperar epsomita (MgSO₄·7H₂O), bischofite (MgCl₂·6H₂O) e bromo por evaporação solar. Porém, com a precipitação adicional, uma mistura complexa de cristais halita, silvita e sais duplos de potássio e magnésio torna a recuperação difícil e ineficiente (ROCHA et al., 2012; FERNÁNDEZ-LOZANO, 1973). Considerando a dificuldade de separação das espécies minerais de águas hipersalinas por métodos convencionais como a evaporação, uma tecnologia que viabilize a extração eficiente desses produtos é de grande interesse atualmente, tal como o plasma frio atmosférico.

2.2 Plasma

O plasma é o estado da matéria em que moléculas de gás se dissociam formando partículas carregadas, elétrons e átomos em estado fundamental e excitado. Consiste em um meio quimicamente ativo, apesar de ser eletricamente neutro do ponto de vista macroscópico (FRIDMAN; KENNEDY, 2011; REZAEI et al., 2019; TENDERO et al., 2006).

O plasma pode ser criado pelo fornecimento de energia térmica, radiação eletromagnética ou descarga elétrica a um gás, sendo esta última a mais comum. A energia é inicialmente transmitida aos elétrons do gás e desses para as espécies neutras através de colisões elásticas (que aumentam apenas a energia cinética) e inelásticas (que modificam a estrutura eletrônica, gerando espécies excitadas e íons) (TENDERO et al., 2006).

Dependendo de como são ativados e da quantidade de energia transferida, os plasmas podem gerar elétrons com energia próxima às energias das demais espécies, denominado de Plasmas de Equilíbrio Termodinâmico Local (LTE), ou com energia muito maior que as demais espécies, denominado de Plasmas de Equilíbrio Termodinâmico Não Local (N-LTE) (TENDERO et al., 2006).

Para ser considerado um plasma térmico, isto é, LTE, é necessário que as reações químicas sejam governadas por colisões micro reversíveis além de que as temperaturas das partículas pesadas devem estar próximas a temperatura dos elétrons. Uma vez que essas regras são muito rígidas, a maioria dos plasmas utilizados em laboratório desviam dessa condição, sendo considerados plasma não-térmicos ou frios (FRIDMAN; KENNEDY, 2011; REZAEI et al., 2019; TENDERO et al., 2006).

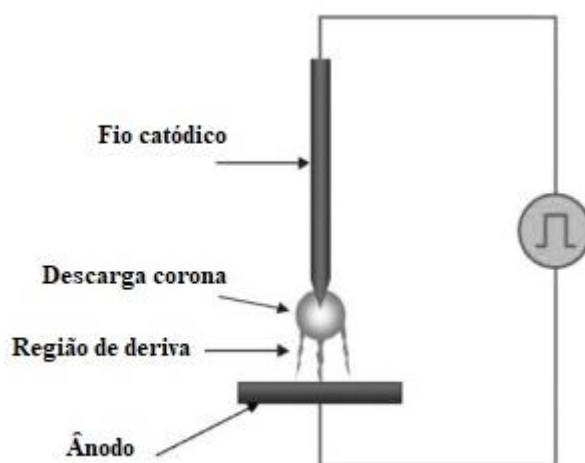
2.2.1 CAP: características e aplicações

Entre os plasmas não térmicos, aqueles que atuam em pressão atmosférica têm ganhado interesse considerável atualmente, uma vez que podem operar no ar ambiente, evitam o aquecimento indesejado do gás e não requerem equipamentos sofisticados para sua aplicação (MOREAU; ORANGE; FEUILLOLEY, 2008; REZAEI et al., 2019).

As fontes para produção de plasma frio atmosférico podem ser classificadas quanto ao modo de excitação das partículas em: plasma inflamado por radiofrequência; descargas de micro-ondas; descargas de corrente contínua (CC) e de baixa frequência. As descargas CC e de baixa frequência podem funcionar em modo contínuo ou pulsado, permitindo diferentes arranjos de eletrodo, sendo a descarga corona e descarga por barreira dielétrica as mais populares (TENDERO et al., 2006).

A descarga corona consiste numa descarga não-térmica com baixa densidade de corrente, produzido entre um eletrodo pontual e outro planar. Ela é produzida por uma fonte de alimentação pulsada ou não-pulsada. Sua principal característica é a criação de uma coroa de iluminação ao redor do eletrodo e pulsos de curta duração, o que a difere do arco elétrico. É uma descarga localizada, o que dificulta um tratamento homogêneo de materiais, logo, para resolver esse problema a descarga por barreira dielétrica foi desenvolvida. A configuração da descarga corona é ilustrada na Figura 8 (LOCKE et al., 2006; TENDERO et al., 2006).

Figura 8 - Representação esquemática de uma descarga corona.

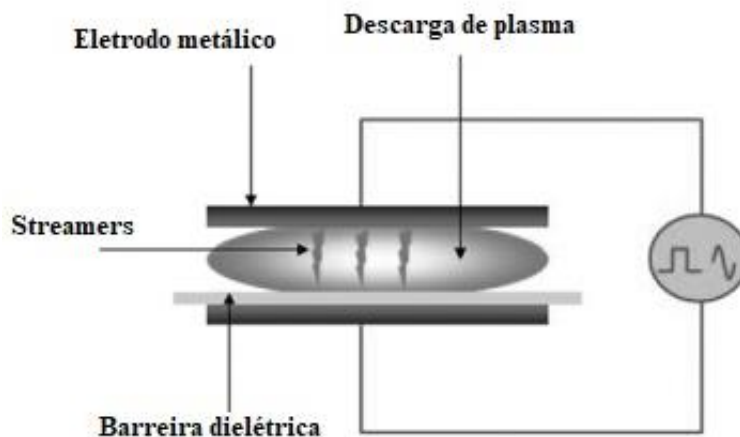


Fonte: Adaptado de Tenders et al. (2006).

A DBD consiste de dois eletrodos, um deles, ou os dois, coberto por um material dielétrico, que atua limitando a corrente de descarga e evitando a transição para um arco elétrico, além de garantir uma descarga homogênea. A descarga pode ser gerada por uma fonte

de energia alternada, contínua ou pulsada (TENDERO et al., 2006; XU, 2001). A Figura 9 é uma representação de uma DBD.

Figura 9 - Representação esquemática de uma descarga por barreira dielétrica.



Fonte: Adaptado de Tenders et al. (2006).

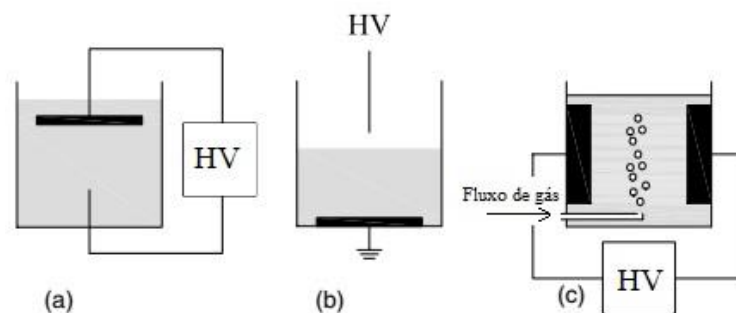
Devido a estas características, os plasmas oferecem inúmeras possibilidades de aplicações práticas, seja por sua densidade de energia superior a meios químicos comuns, seja pela presença de espécies energéticas capazes de iniciar reações difíceis de ser obter por mecanismos químicos convencionais (FRIDMAN; KENNEDY, 2011).

2.2.2 Interação plasma-líquido

A interação plasma-líquido é um campo de pesquisa emergente, tendo em vista as inúmeras possibilidades de aplicação da radiação ultravioleta, ondas de choque e radicais ativos característicos, como OH, H₂O₂ e oxigênio atômico oriundos desse processo, tais como a descontaminação e esterilização, por exemplo (BRUGGEMAN; LEYS, 2009).

Essa interação pode ocorrer por meio de descargas dentro do líquido (PiL) ou sobre o líquido (PoL), que por sua vez, podem ser subdivididas em descargas elétricas na fase líquida; descarga em fase gasosa com eletrodo líquido e descargas de bolha em líquido, como ilustra a Figura 10 (BRUGGEMAN; LEYS, 2009). Tanto em PiL quanto em PoL, coexistem além da fase líquida e sólida, uma interface plasma-líquido, onde ocorrem as reações químicas mais importantes, uma vez que o potencial de penetração das espécies redutoras é baixo (CHEN; LI; LI, 2015).

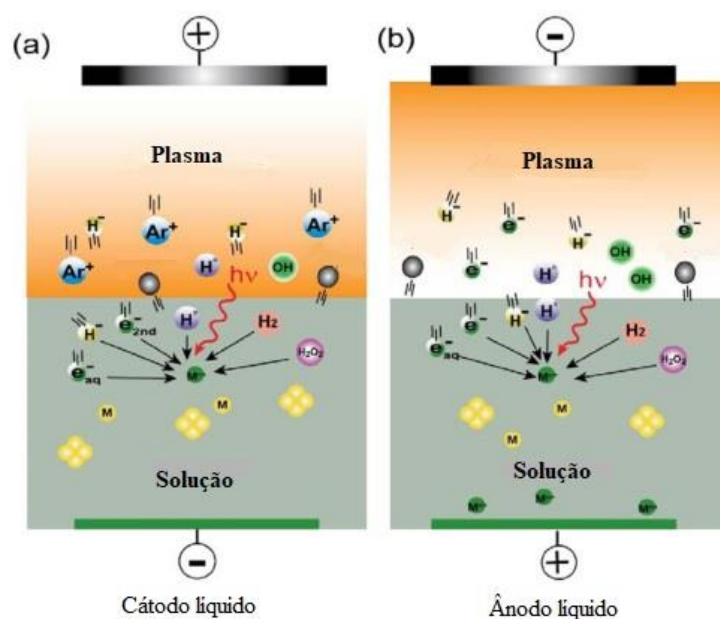
Figura 10 - Representação de uma descarga elétrica na fase líquida (a), descarga em fase gasosa com eletrodo líquido (b) e descarga de bolha em líquido (c).



Fonte: Adaptado de Bruggeman, Leys (2009).

Em descargas sobre o líquido, o mecanismo de interação difere para a polarização catódica e anódica, conforme ilustrado na Figura 11 (CHEN; KANEKO; HATAKEYAMA, 2012). Quando o cátodo é líquido, há uma queda de tensão na superfície do líquido, formando uma bainha catódica que acelera os íons do plasma em direção a solução e induz a emissão de elétrons secundários (e^-_{2nd}) ou a decomposição de componentes do líquido. Por outro lado, quando o ânodo é líquido não há queda de alta tensão na superfície, de modo que um fluxo de elétrons de baixa energia chega à solução, produzindo espécies redutoras como e^-_{aq} , H, H_2O_2 e radiação ultravioleta, de menor eficiência (CHEN; KANEKO; HATAKEYAMA, 2012; CHEN; LI; LI, 2015; MELO et al., 2022).

Figura 11 - Principais reações em descarga PoL quando o cátodo é líquido (a) e quando o ânodo é líquido (b).



Fonte: Adaptado de Chen, Kaneko, Hatakeyama (2012).

As espécies redutoras oriundas dessa interação podem ser de vida curta, cuja duração no meio é de alguns segundos (radicais livres, elétrons secundários e^-_{aq} , H atômico, $H^\cdot$ e luz ultravioleta), ou de vida longa, que apresentam maior tempo de permanência no líquido (H_2 , H_2O_2 , NO_3^- etc.) (CHEN; LI; LI, 2015; GIRARD et al., 2016; KHLIUSTOVA et al., 2019; MOHADES et al., 2015).

Quando são operados em ar ambiente, N_2 e O_2 acabam atuando na zona de reação causando o efeito adicional de acidificação do líquido pela formação de espécies de nitrogênio (NO_2 , NO_3 , HNO etc.), bem como pela ionização da água pelos elétrons do plasma (CHEN; LI; LI, 2015; REZAEI et al., 2019). Além disso, a formação de espécies reativas do plasma em solução é também a precursora de variações na condutividade do líquido.

Ao contrário do plasma sobre líquido, PiL são operadas em bolhas de líquido ou em pequenos canais de vapor (*streamer*), criado pelo aquecimento joule e eletrólise da água. Em ambos os casos, apesar da diferença nos processos de descarga, as espécies reativas dominantes são semelhantes àsquelas do PoL originando-se da decomposição da água pelo plasma (O atômico, H atômico e radicais OH , principalmente). O comportamento para polarização anódica e catódica pode ser interpretado analogamente ao que ocorre em PoL (CHEN; LI; LI, 2015).

2.2.3 Plasma-solução salina

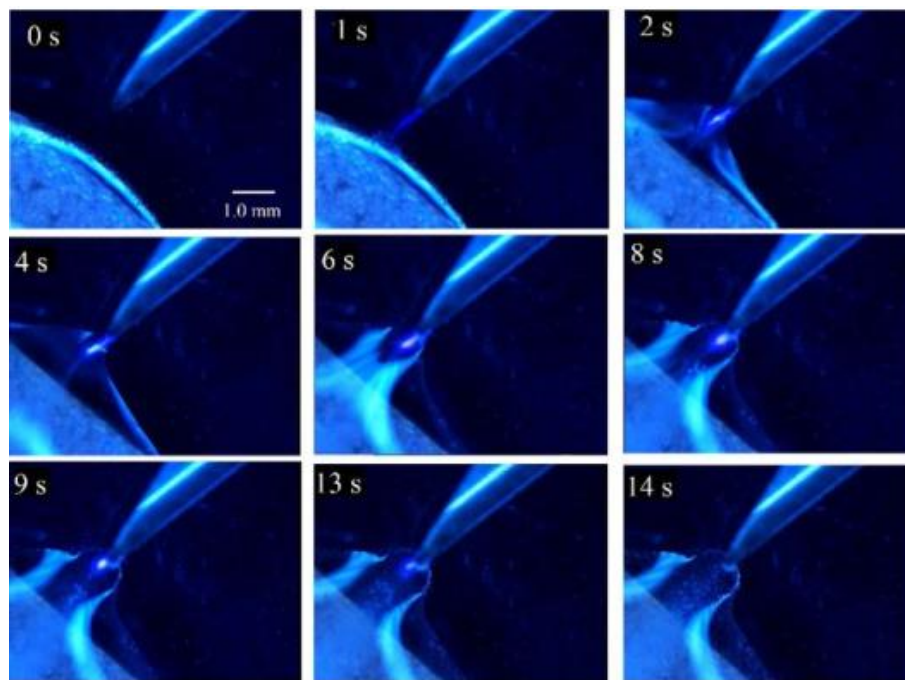
As reações desencadeadas na interação plasma-líquido estão condicionadas a fatores como o tipo de descarga e as propriedades da solução (YANG et al., 2010). Desse modo, soluções aquosas iônicas como a água do mar são especialmente interessantes, uma vez que podem responder a campos elétricos mais fortemente do que líquidos de baixa condutividade (ALVES-JUNIOR et al., 2021).

O estudo da interação plasma-solução salina ganhou força a partir do ano de 2005, impulsionado por investigações na área fundamental e medicina de plasma, que buscam desvendar os principais mecanismos de modificação de propriedades do líquido iônico pelo plasma, bem como suas aplicações práticas na área da saúde e ambiental, por exemplo (MELO et al., 2022).

Em água do mar essa interação pode produzir reações químicas adicionais entre as espécies reativas da descarga em fase gasosa e os íons que se encontram solvatados no meio líquido, induzindo transformações físico-químicas como a precipitação de cristais em água do mar, o que torna o plasma uma tecnologia promissora também para processos de dessalinização (EKANAYAKE et al., 2020).

Durante a interação entre plasma e uma gota séssil de água salina foi mostrado que a descarga elétrica ocasiona a deformação do líquido em direção ao eletrodo de alta tensão e, em poucos segundos, desencadeia a precipitação de numerosos cristais de NaCl de pequeno tamanho (Figura 12), em virtude do efeito de aquecimento localizado da descarga corona (ALMADA et al., 2021). Simulações de dinâmica molecular apontam que essa deformação da gota salina sob ação da descarga elétrica é proporcional tanto ao aumento intensidade do campo elétrico quanto à elevação da temperatura (CHATTERJEE et al., 2021).

Figura 12 - Sequência de frames mostrando efeito da interação entre descarga corona e uma gota séssil de água salina.



Fonte: Almada et al. (2021).

Contudo, a deformação da superfície só ocorre quando essas instabilidades geradas pela intensidade do campo elétrico (E) não podem ser compensadas pelos efeitos da força gravitacional (g) e tensão superficial do líquido (γ). A Equação 2 mostra como estas variáveis se relacionam ao limite de estabilidade para uma interface líquido-ar sob tensão elétrica homogênea perpendicular (BRUGGEMAN et al., 2007; BRUGGEMAN; LEYS, 2009; MELCHER, 1969):

$$E = \sqrt{\frac{2\sigma}{\epsilon} \sqrt{\frac{\rho g}{\gamma}}} \quad (2)$$

Por outro lado, investigações na interação do plasma com gota de água salina em queda livre, evidenciam que, mesmo minimizando o efeito do aquecimento localizado com a aplicação

de uma descarga por barreira dielétrica, o efeito de deformação da gota e precipitação de numerosos cristais de pequeno tamanho é mantido. Isso indica que a ação campo elétrico é determinante para a obtenção desses resultados além de potencialmente precursora de modificações na composição do sal (ALVES-JUNIOR et al., 2022).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental foi dividido em duas partes, a fim de avaliar a influência de diferentes parâmetros no processo de precipitação de águas hipersalinas tratadas por plasma frio atmosférico.

3.1 Experimento I: tratamento de águas hipersalinas por plasma

Quatro amostras de águas hipersalinas naturais, caracterizadas na Tabela 1, foram submetidas a tratamento por plasma frio atmosférico em um dispositivo de descarga por barreira dielétrica.

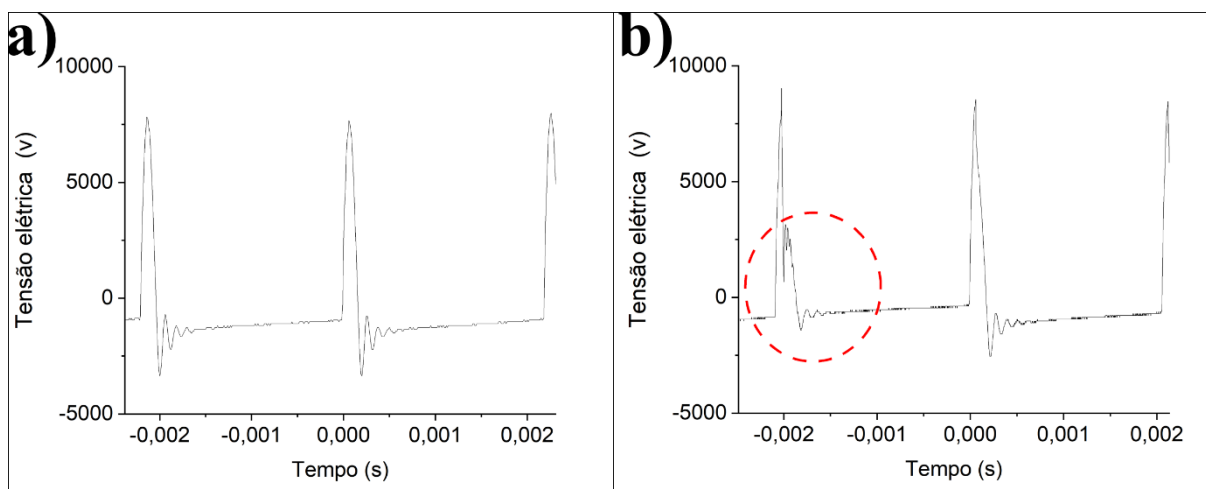
Tabela 1 - Caracterização das diferentes amostras de águas hipersalinas utilizadas.

Analito	Densidade (g/cm³)	Concentração salina (g/L)
Amostra 1	1,198	240
Amostra 2	1,208	260
Amostra 3	1,228	285
Amostra 4	1,250	291

Fonte: Autor (2023).

O eletrodo de plasma consistiu em um tubo de vidro de 10 mm de diâmetro (dielétrico), com uma agulha de aço inoxidável de 1,7 mm em seu interior, por onde o líquido foi gotejado e onde foi conectado o polo de aterramento. Externamente ao tubo, um anel de cobre de 2 mm de espessura foi posicionado perpendicularmente à agulha e conectado a fonte de alta tensão CC pulsada, operando nos parâmetros aproximados de 11,5 kV e 450 Hz, que foram ajustados com auxílio de um osciloscópio digital Keysight, modelo DSO-X 2022-A. A figura 13 apresenta o comportamento elétrico da descarga antes e durante a interação com a gota.

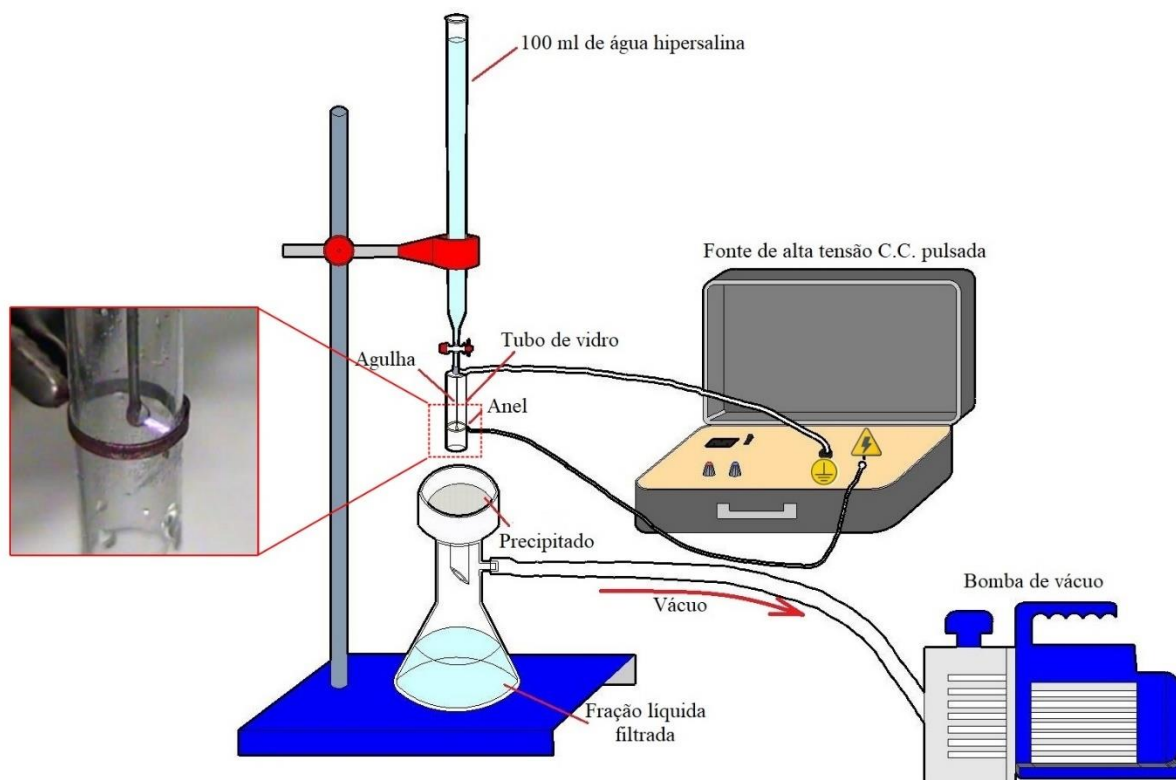
Figura 13 - Comportamento elétrico para HV aplicada no anel sem interação (a) e durante interação com gota hipersalina (b).



Fonte: Autor (2023).

Acima do eletrodo foi conectada uma bureta, com a vazão ajustada para 50 $\mu\text{L/s}$ (1 gota/s) e preenchida com 100 mL de água hipersalina a ser tratada gota a gota. Após tratadas, a fração sólida (precipitado) e líquida (filtrado) das gotas foram separadas sob filtração a vácuo, onde um funil de Buchner com papel de filtro qualitativo (14 μm) foi acoplado a um Kitassato de 500 mL, conectado a uma bomba de vácuo Primatec Modelo 132 (Figura 14). Ao fim do tratamento, o volume do líquido filtrado foi aferido cuidadosamente com auxílio de uma pipeta graduada de 10 mL $\pm$ 0,06 mL.

Figura 14 - Ilustração do aparato experimental I.



Fonte: Autor (2023).

O procedimento foi realizado em temperatura ambiente de 25 °C, umidade relativa (UR) de $50\% \pm 2,7\%$ e repetido para as quatro amostras supracitadas, com a fonte de plasma ligada (amostra tratada) e desligada (amostra controle), para fins de comparação. As amostras tratadas por plasma são referidas aqui como T e as amostras controle, como NT (referente a não-tratadas).

Após o gotejamento de todo o líquido, os papéis de filtro contendo o precipitado foram submetidos a secagem completa em estufa a 40 °C durante 6 horas e, posteriormente, pesados em balança analítica Shimadzu AY220, com resolução de 0,0001g. Em seguida os papéis foram devidamente lavados com água deionizada, de modo a se obter uma solução de 100 mL do precipitado, que foi analisada quanto a composição química para determinação dos componentes majoritários Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} .

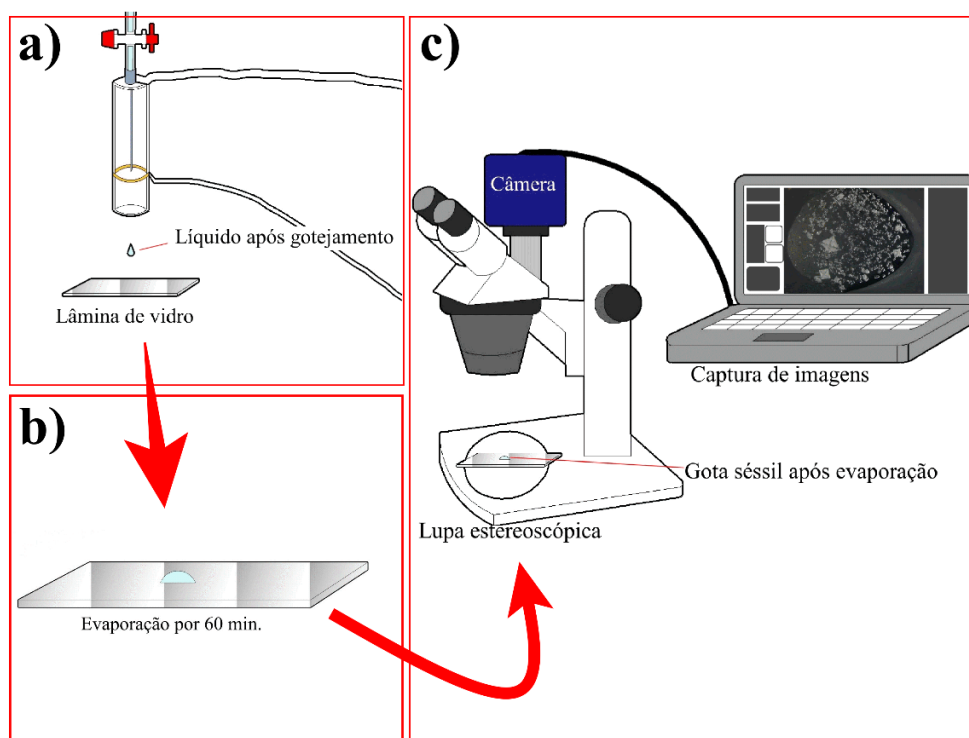
Sódio e potássio foram quantificados por fotometria de chama, em um fotômetro de chama Digimed, modelo DM-62, conforme NBR 13806 e 13805; a determinação de cálcio e magnésio foi feita por titulação complexométrica, de acordo com NBR 13799 e NBR 12621; a quantificação de cloretos, pelo método de Mohr (NBR 13797) e sulfato foi determinado pelo método turbidimétrico, em espectrofotômetro UV-VIS, modelo Genesys 10S (ABNT, 1997; 1992; NATIONAL ENVIRONMENTAL RESEARCH CENTER, 1974).

A fração líquida foi submetida a análises de pH em pHmetro de bancada Bel, modelo PHS3BWe e condutividade elétrica através de um medidor portátil de CE/Resistividade/TDS/NaCl Hanna, modelo HI98192, antes e após o gotejamento. Além disso, soluções a 1% do líquido (v/v), foram também submetidas às análises químicas anteriormente mencionadas. Todos os procedimentos analíticos foram realizados em triplicata.

Outros testes foram realizados para complementar a discussão dos resultados, tais como: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) em gotas; Difração de Raios-X (DRX) do precipitado e análises de imagens dos cristais em gotas, com auxílio do *software Image J*.

Para as análises de imagem dos cristais, gotas de diferentes amostras de águas hipersalinas em diferentes condições de tratamento foram coletadas em lâminas de vidro, após passarem pelo eletrodo e submetidas à evaporação por 60 minutos em condições ambiente, possibilitando a observação dos cristais formados no líquido durante evaporação, em lupa estereoscópica, conforme Figura 15. Após análise de imagem, as mesmas gotas foram submetidas à secagem completa durante 24 horas em dessecador e então, analisadas por MEV e EDS.

Figura 15 - Coleta de gota após passar pelo eletrodo (a) evaporação do líquido em lâmina de vidro (b) e observação dos cristais formados em gotas após tempo de evaporação, com auxílio de lupa estereoscópica (c).



Fonte: Autor (2023).

3.2 Experimento II: Influência da polarização do plasma e taxa de interação

A literatura aponta que a inversão da polarização do plasma pode ocasionar a geração de espécies reativas distintas, passíveis de desencadear diferentes reações durante a interação plasma-líquido. Esse comportamento foi observado para líquidos hipersalinos por Alves Junior et al. (2021), empregando uma descarga corona. Aliado a isto, é possível que fatores como taxa de interação gota-plasma acentuem a modificação de propriedades da água salina e seus sais.

A fim de investigar a influência desses efeitos na configuração experimental utilizada neste trabalho, 100 mL da Amostra 1 foi submetida ao tratamento por DBD em polarização análoga ao experimento I (HV no anel) e em polarização oposta a essa (HV na agulha), durante distintas taxas de interação gota-plasma, descritas na Tabela 2.

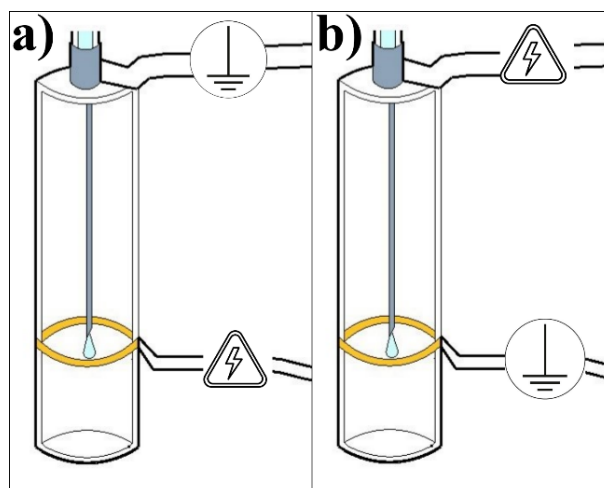
Tabela 2 - Taxas de interação entre gota e plasma em diferentes polarizações.

Polarização	Taxa de interação gota-plasma			
	1	2	3	4
HV anel	50 $\mu\text{L/s}$	10 $\mu\text{L/s}$	5 $\mu\text{L/s}$	3,3 $\mu\text{L/s}$
HV agulha	50 $\mu\text{L/s}$	10 $\mu\text{L/s}$	5 $\mu\text{L/s}$	3,3 $\mu\text{L/s}$

Fonte: Autor (2023).

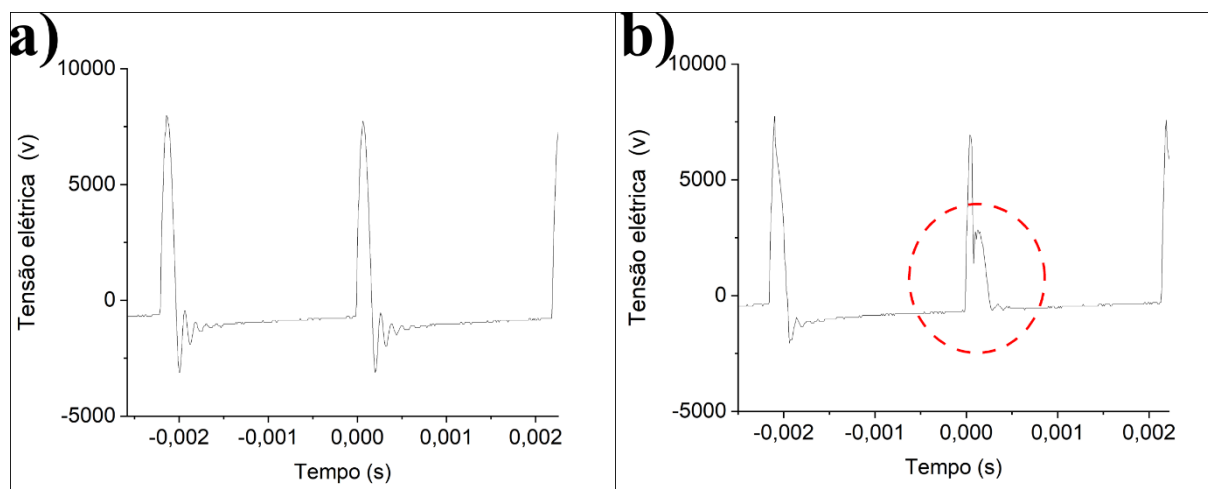
A mudança da polarização foi feita invertendo-se a conexão dos fios da agulha e do anel, conforme mostrado na Figura 16. Analogamente ao experimento I, o comportamento elétrico da descarga para HV aplicado na agulha é mostrado na Figura 17. As taxas de gotejamento foram ajustadas com auxílio de uma bomba peristáltica Thermo Scientific, Modelo 910-0025 (Figura 18).

Figura 16 - Representação esquemática das polarizações HV no anel (a) e HV na agulha (b) utilizadas para o tratamento.



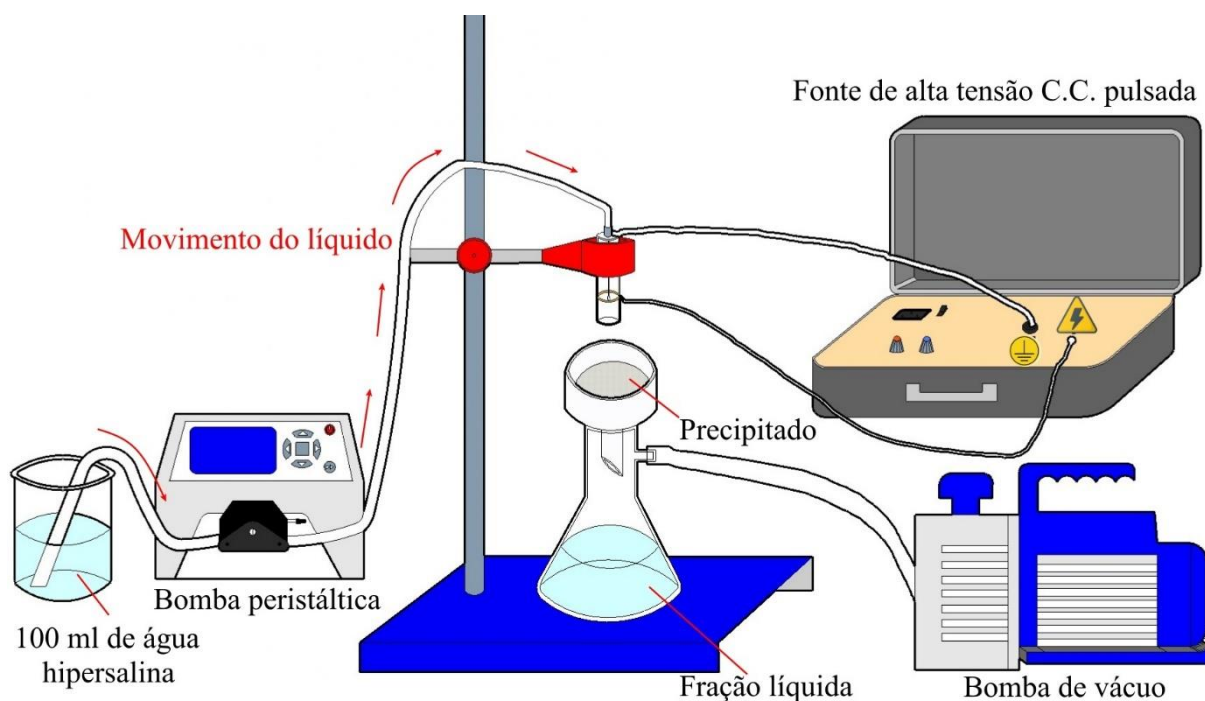
Fonte: Autor (2023).

Figura 17 - Comportamento elétrico para HV aplicada na agulha sem interação (a) e durante interação com gota hipersalina (b).



Fonte: Autor (2023).

Figura 18 - Representação esquemática do aparato experimental II.



Fonte: Autor (2023).

As frações sólida e líquida foram devidamente coletadas, armazenadas e analisadas conforme procedimento adotado no experimento I. Além disso, a formação de espécies reativas de nitrogênio em função do aumento do tempo de tratamento por plasma foi monitorada com auxílio fitas semiquantitativas de nitrito e nitrato, marca QUANTOFIX SULFITO 10-1000 mg/L, para nitratos e espectrofotometria de absorção Uv-Vis, para nitritos conforme NBR 12619 (ABNT, 1992).

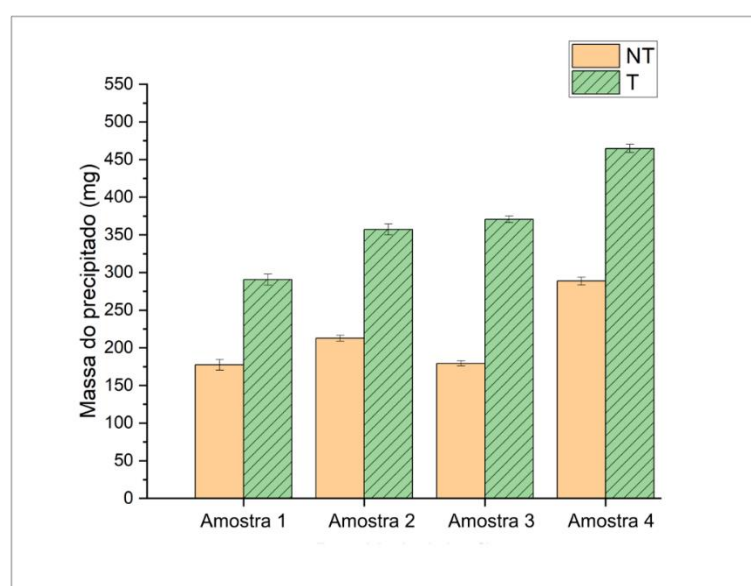
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Experimento I

4.1.1 Formação de precipitado e deformação da gota

A interação com o plasma favoreceu ao aumento da massa de precipitado retido no papel de filtro, em todas as amostras, quando comparado com a precipitação sem plasma (Figura 19). Esses aumentos demonstram que a ação do plasma desencadeou uma maior obtenção de sal.

Figura 19 - Comparação entre massa de sal precipitado após gotejamento de 100 mL de águas hipersalinas não tratadas e tratadas por plasma.



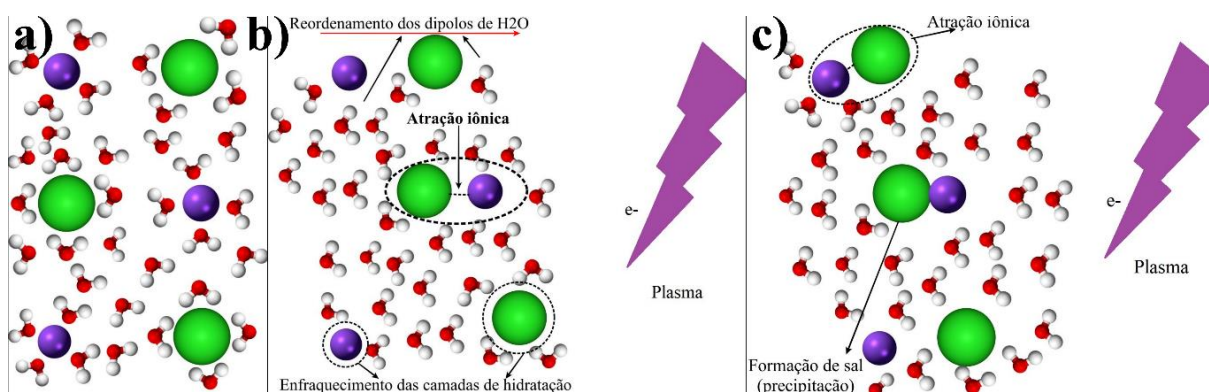
Fonte: Autor (2023).

Na precipitação por evaporação natural de soluções salinas, na medida que a água evapora, aumenta-se a concentração de íons solvatados, reduzindo assim a distância relativa entre estes. Quando dois íons solvatados e de cargas opostas, se encontram a uma distância crítica, na qual a força de atração é maior que a de repulsão da dupla camada de solvatação, haverá a formação de sítios favoráveis à nucleação. Esses núcleos crescem, formando aglomerados cristalinos. Com o passar do tempo, a taxa de nucleação diminui, uma vez que os íons da solução são consumidos pelo processo cristalização, isto é, a organização em uma estrutura cristalina característica (REN; WANG, 2015).

Sob ação de um campo elétrico, no entanto, as espécies iônicas em solução supersaturada têm sua dupla camada de solvatação enfraquecida, uma vez que o campo externo tende a realinhar os dipolos das moléculas de água que envolvem os íons (ALMADA et al., 2021; YANG et al., 2010). O enfraquecimento da camada de solvatação aumenta a liberdade dos íons, de modo que as espécies que estão no limite de solubilidade tendem a formar pares

com mais facilidade (ALMADA et al., 2021; BARAUNA et al., 2017). Esse processo é esquematicamente representado na Figura 20 e explica por que a massa do precipitado é sempre maior quando submetida à ação do plasma e aumenta com a densidade do líquido, já que uma maior densidade indica um maior número espécies passíveis de precipitar em condições favoráveis, por unidade de volume.

Figura 20 – Íons positivos (em roxo) e negativos (em verde) solvatados por moléculas de água (em branco e vermelho) (a), realinhamento das camadas de hidratação pelo campo elétrico (b), favorecimento da precipitação por aproximação dos íons de cargas opostas (c).



Fonte: Autor (2023).

Outro fenômeno frequentemente atribuído ao aumento da precipitação em águas salinas tratadas por plasma é a evaporação por aquecimento localizado. Entretanto, para a configuração empregada no escopo deste trabalho, o efeito de evaporação por aquecimento não parece ser o principal mecanismo para tais resultados, uma vez que o volume de água coletado após o gotejamento com e sem plasma foi sempre o mesmo (Tabela 3), confirmando que as perdas de líquido durante o processo foram ocasionadas pelas condições ambiente do experimento (absorção pelo papel filtro, respingos durante a descarga etc.) e não pela ação do plasma.

Tabela 3 - Volume final do líquido em diferentes condições de tratamento.

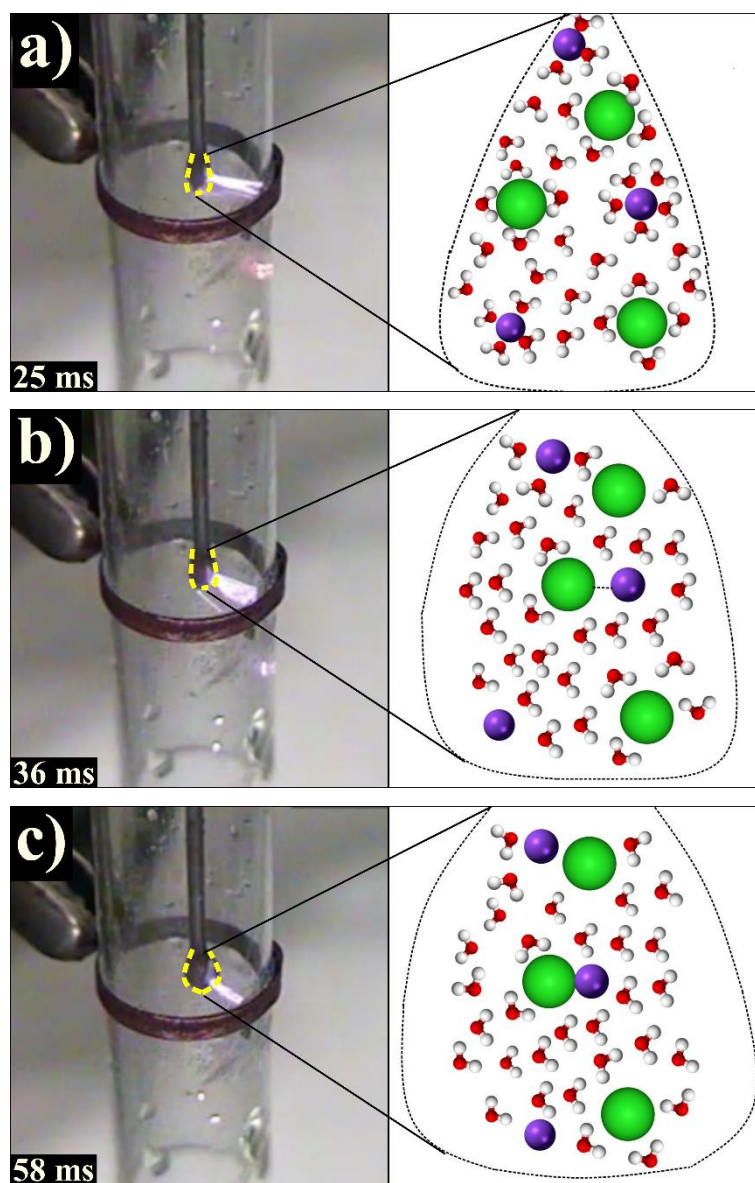
Analito	Volume da fração líquida filtrada (mL)	
	Não tratado	Tratado
Amostra 1	95,3	95,3
Amostra 2	95,3	95,3
Amostra 3	95,3	95,3
Amostra 4	95,3	95,3

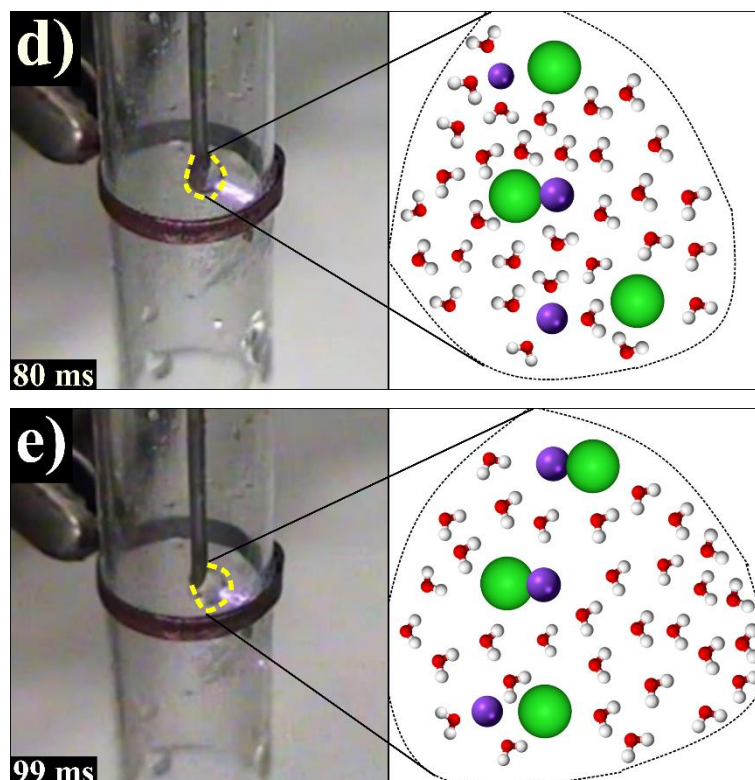
Fonte: Autor (2023).

A baixa temperatura na zona de plasma é um efeito comum de uma descarga atmosférica fria, onde os elétrons apresentam altas temperaturas, mas não a transferem para as espécies mais pesadas (BARAUNA et al., 2017; FRIDMAN; KENNEDY, 2011). Desse modo, é suposto que o principal mecanismo de precipitação nesse caso, esteja mais relacionado à redução da energia

de ativação (ΔG_n) por enfraquecimento da camada de solvatação dessas espécies na presença do campo elétrico, conforme mencionado (SOSSO et al., 2016). Como resultado, a nucleação das espécies e sua organização sob uma estrutura cristalina é mais favorável na presença do plasma. Esse fenômeno pode estar relacionado a efeitos adicionais observados durante o tratamento, como a deformação da gota pelo campo elétrico, conforme ilustra a Figura 21.

Figura 21 - Recortes da interação entre plasma e gota hipersalina durante 1 segundo e representação esquemática de alterações microscópicas na gota. Início de formação da gota, as espécies iônicas encontram-se solvatadas pela água (a), aumento de volume da gota, os dipolos são atraídos pelo campo elétrico e as espécies iônicas se aproximam, precipitando (b) e (c), desvio da gota em direção à região de plasma devido à atração de mais moléculas de água, mais espécies precipitam (d) e (e).





Fonte: Autor (2023).

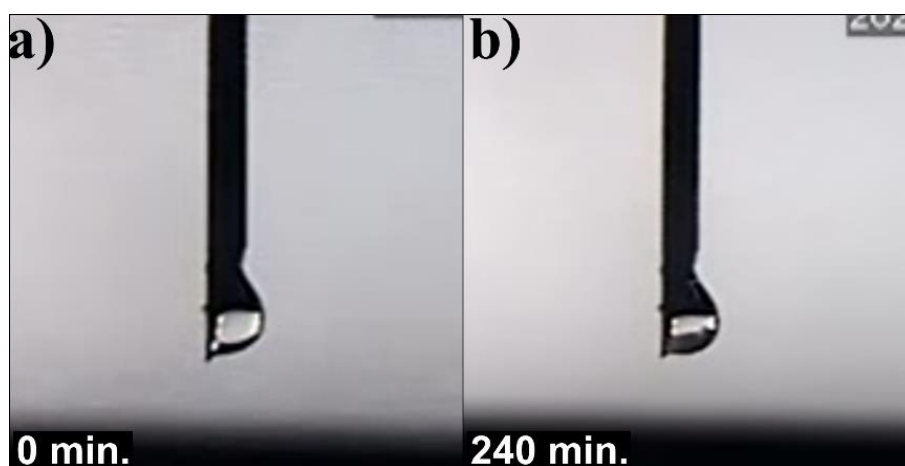
Uma vez iniciada a queda da gota, esta começa a se expandir até encontrar um tamanho crítico no qual a descarga elétrica se inicia. No estágio inicial, a descarga apresenta uma maior intensidade luminosa (Figura 21 a-b). À medida que a gota se expande, nota-se uma deformação em seu volume, acompanhada de um movimento vibracional. Uma justificativa provável para a ocorrência desse fenômeno é a mudança do centro de gravidade provocada pela frequência do campo elétrico. Em um estágio posterior, o brilho da descarga se torna menos intenso ao passo que a deformação do líquido em direção a região de geração do plasma é nítida (Figura 21 c-e). Após liberação pela agulha a gota é completamente atraída pela descarga e, posteriormente se fragmenta por choque com o tubo de vidro.

É fato que líquidos podem sofrer deformações pela ação de um campo elétrico e, essas deformações recebem o nome de cones de Taylor (BRUGGEMAN; LEYS, 2009; SHIRAI et al., 2014). Uma vez que a configuração do eletrodo utilizada neste estudo é horizontal, a deformação ocasionada pela ação do campo elétrico não é exatamente similar a um cone, mas as explicações para a ocorrência desse fenômeno mostram coerência com os resultados obtidos. Estudos por dinâmica molecular, por exemplo, mostram que instabilidades na superfície de cones de Taylor têm origem na reordenação dos dipolos da água na direção da descarga (VANRAES; BOGAERTS, 2018). Isso justifica a ocorrência da deformação da gota em direção à região do plasma, na Figura 21.

4.1.2 Morfologia dos cristais e tamanho médio de grãos

O monitoramento por vídeo do processo de evaporação em gotas presas à agulha foi realizado, na tentativa de elucidar o mecanismo de formação dos cristais na gota em queda livre. No entanto, os métodos disponíveis não permitiram a observação de possíveis cristais formados em gotas tratadas e não tratadas, após 240 minutos de evaporação em 25 °C e UR 50%, conforme Figura 22. Apesar disso, o aumento da massa de precipitado formado na condição de tratamento por plasma aponta para a ocorrência de maior formação dos núcleos salinos sob ação da descarga, desse modo, é suposto que esses sítios de nucleação apresentem tamanho muito pequeno na gota pendente, inviabilizando a detecção pelos métodos de gravação de vídeo, mas são grandes suficiente para serem retidos no filtro de porosidade de 14 µm.

Figura 22 - Gota hipersalina presa à agulha antes (a) e após 240 min. de evaporação (b).



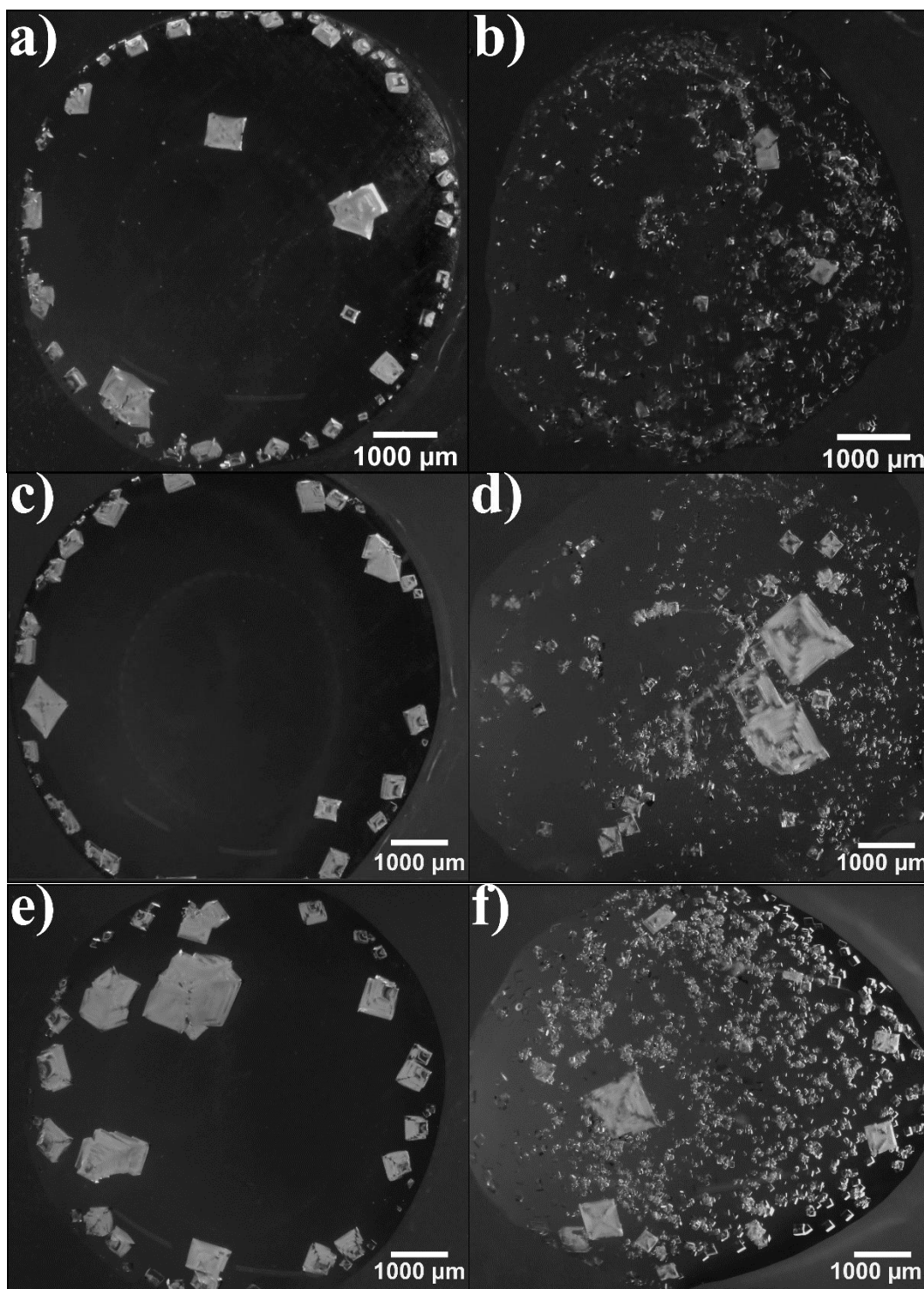
Fonte: Autor (2023).

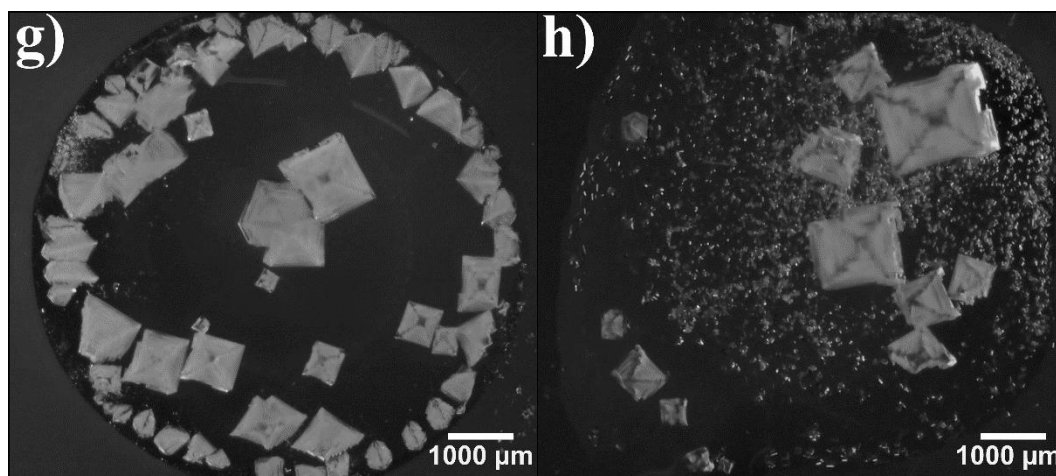
Além disso a ausência de uma superfície de contato com a gota pendente pode ter dificultado o crescimento dos núcleos em tamanho visível, já que a superfície pode atuar como local de nucleação heterogênea e reduzir a barreira de energia livre para formação de núcleos de maior tamanho (GREGSON; ROBINSON; MILES; ROYALL; REID, 2018). Dessa forma, o processo de formação dos cristais foi analisado para uma gota séssil sob lupa estereoscópica.

Após o gotejamento, cristais formados em gotas tratadas e não tratadas, coletadas em lâmina de vidro e submetidas à evaporação em 25 °C e 50% (UR) por 60 min., foram analisados em lupa estereoscópica e confirmam que a interação com o plasma ocasiona uma cinética de cristalização e crescimento de cristais distinta da condição sem tratamento. Nas gotas tratadas, houve a formação de uma grande quantidade de cristais cúbicos com pequeno tamanho, quando

comparados aos que se formaram nas gotas que não foram submetidas à interação com a descarga elétrica, conforme mostrado na Figura 23.

Figura 23 - Cristais formados em gotas não tratadas de Amostra 1 (a), Amostra 2 (c), Amostra 3 (e), Amostra 4 (g) e em gotas tratadas por plasma de Amostra 1 (b), Amostra 2 (d), Amostra 3 (f), Amostra 4 (h), após evaporação.





Fonte: Autor (2023).

A quantidade de aglomerados cristalinos nas gotas demonstra comportamento crescente com o aumento da densidade do líquido em ambas as condições (NT e T), apesar das diferenças de tamanho. Isso está de acordo com o esperado a partir da pesagem do precipitado, uma vez que houve um crescente aumento da massa em função da densidade. A grande quantidade de cristais nas gotas tratadas justifica a diferença na massa do precipitado em relação à condição sem tratamento.

Conforme discussões anteriores, a ação do campo elétrico possibilita a combinação de íons individuais de cargas opostas, favorecendo a precipitação. No entanto, essa ação também proporciona a movimentação de íons positiva e negativamente carregados em direções contrárias, o que resulta inibição da formação de grandes aglomerados em detrimento da formação de estruturas menores (REN; SHI; WANG, 2014). Por isso, na condição com tratamento os cristais formados possuem um tamanho reduzido em relação àqueles formados nas gotas não tratadas.

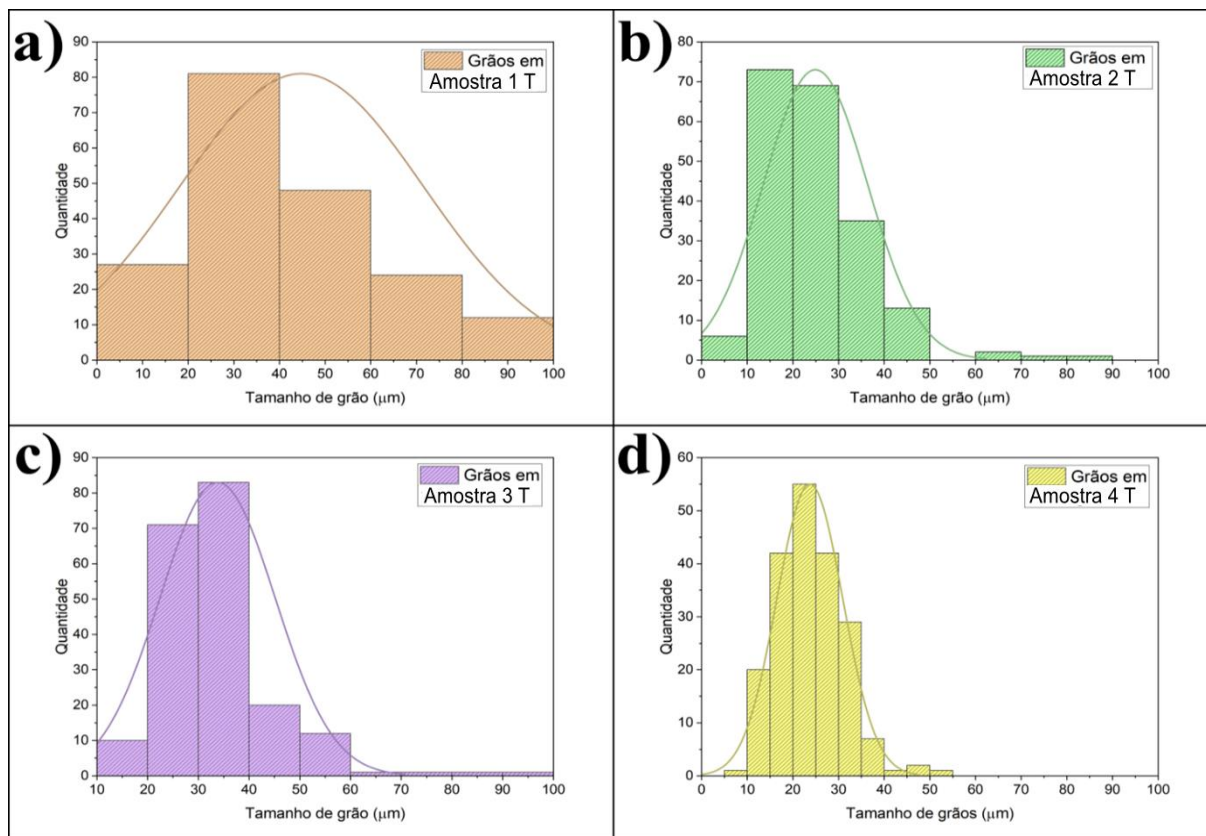
Além disso, nas gotas tratadas, alguns cristais de tamanho desproporcional são observados. Esses cristais representam menos que 10% do total formado nesta condição e possuem morfologia semelhante àqueles com origem nas gotas não tratadas (formado de pirâmide oca invertida). Com isso, é suposto que o mecanismo de formação desses cristais possivelmente não foi o mesmo dos cristais menores, cuja estrutura é cúbica. Em outras palavras, é possível que estes cristais piramidais nas gotas tratadas não tenham sido atingidos pela descarga elétrica durante o tempo de tratamento empregado, por isso, seguiram o mesmo comportamento da condição controle.

Uma vez que soluções de mesma densidade submetidas a condições de tratamento diferentes originaram cristais de morfologia distinta, reforçamos que a ação do plasma tende a

atuar inibindo a formação de grandes aglomerados cristalinos, pela movimentação dos íons de cargas opostas em direções contrárias, já mencionadas, o que leva a uma morfologia predominantemente cúbica na condição tratada. Esse efeito da descarga elétrica na mudança de morfologia de cristais de NaCl foi constatado também por Almada et al. (2021) e Baraúna et al. (2017), ao aplicar descarga corona em águas salinas.

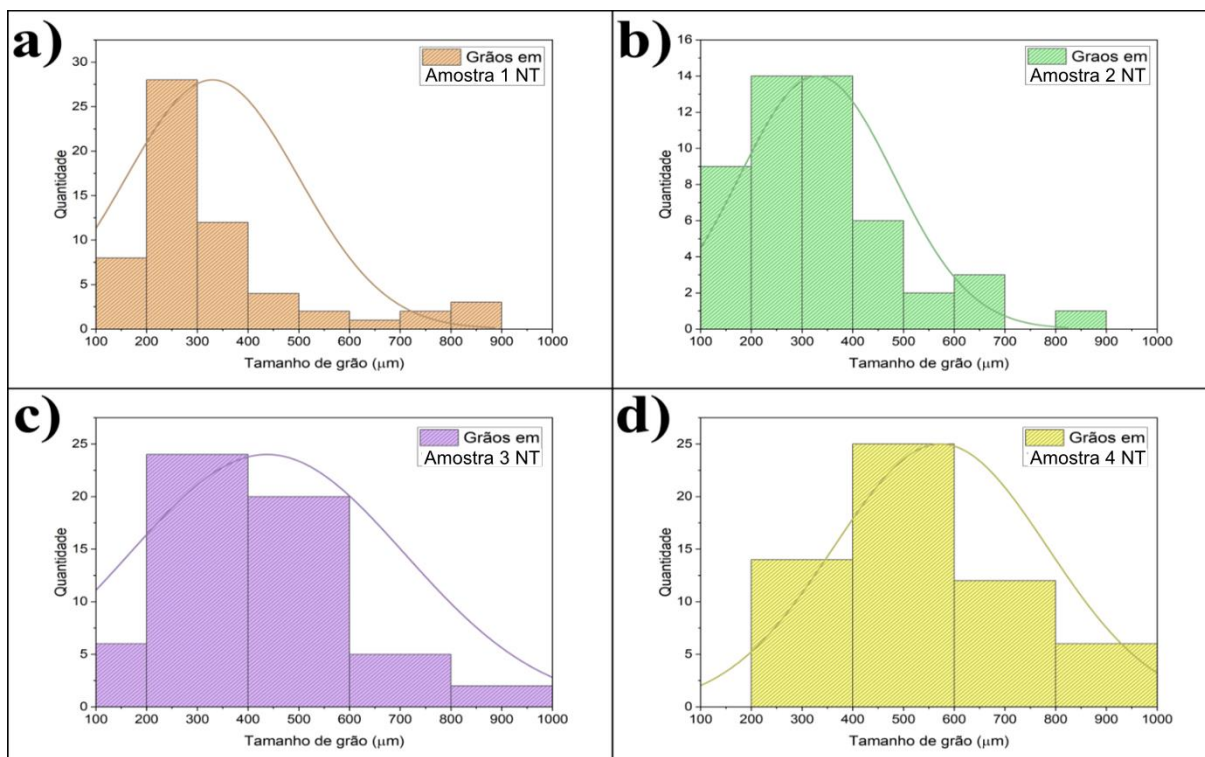
O tamanho médio dos cristais cúbicos (menores) e piramidais (maiores) em gota tratada é da ordem de 30 μm e 200-400 μm , respectivamente (Figura 24), enquanto os cristais formados nas gotas não tratadas apresentam tamanho aproximado de 200-600 μm (Figura 25). Isto é, a interação com o plasma desencadeou a formação de cristais com tamanho até 10 vezes menor em comparação com a condição sem tratamento.

Figura 24 - Distribuição de tamanho de partículas em gotas tratadas para Amostra 1 (a), Amostra 2 (b), Amostra 3 (c) e Amostra 4 (d).



Fonte: Autor (2023).

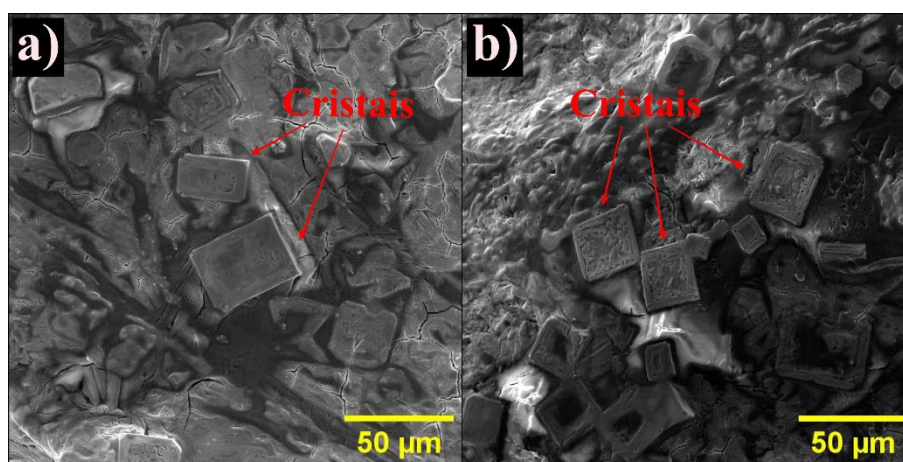
Figura 25 - Distribuição de tamanho de partículas em gotas não tratadas para Amostra 1 (a), Amostra 2 (b), Amostra 3 (c) e Amostra 4 (d).



Fonte: Autor (2023).

Após secagem completa das gotas, observamos que os cristais de todas as condições completam seu crescimento atingindo tamanho semelhante e sempre ficam presos a uma estrutura formada pela precipitação forçada de outros componentes da solução, sob a forma de pontes entre as áreas de contato dos cristais (TOWNSEND et al., 2016). Isso é mostrado em fotografias obtidas por MEV na Figura 26.

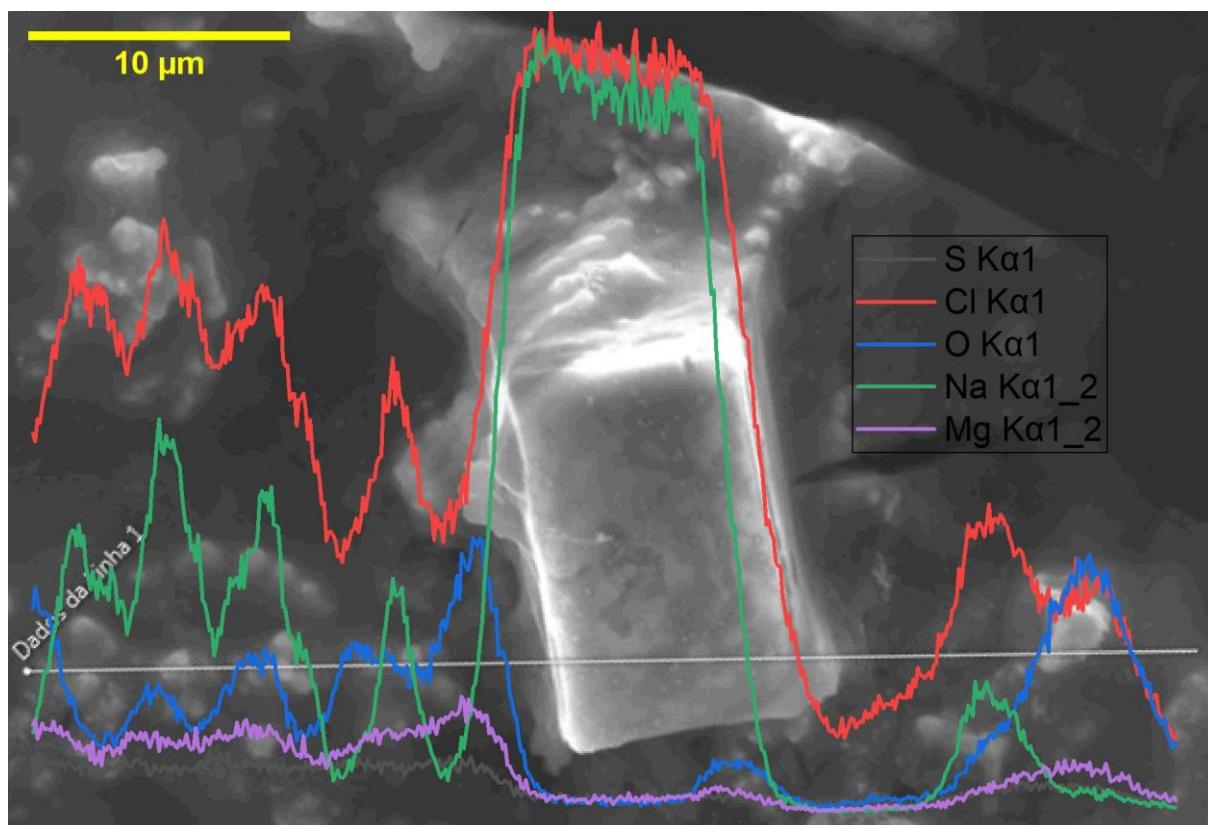
Figura 26 - Cristais de halita após secagem completa de gota de água hipersalina sem tratamento (a) e com tratamento por plasma (b).



Fonte: Autor (2023).

Avaliando a composição em linha de diferentes estruturas formadas em gota não tratada, utilizando EDS, vemos que os cristais cúbicos apresentam composição predominante NaCl, ao passo que o material adjacente que prende a estrutura é composto por uma mistura de espécies de cloro, sódio e magnésio, principalmente (Figura 27).

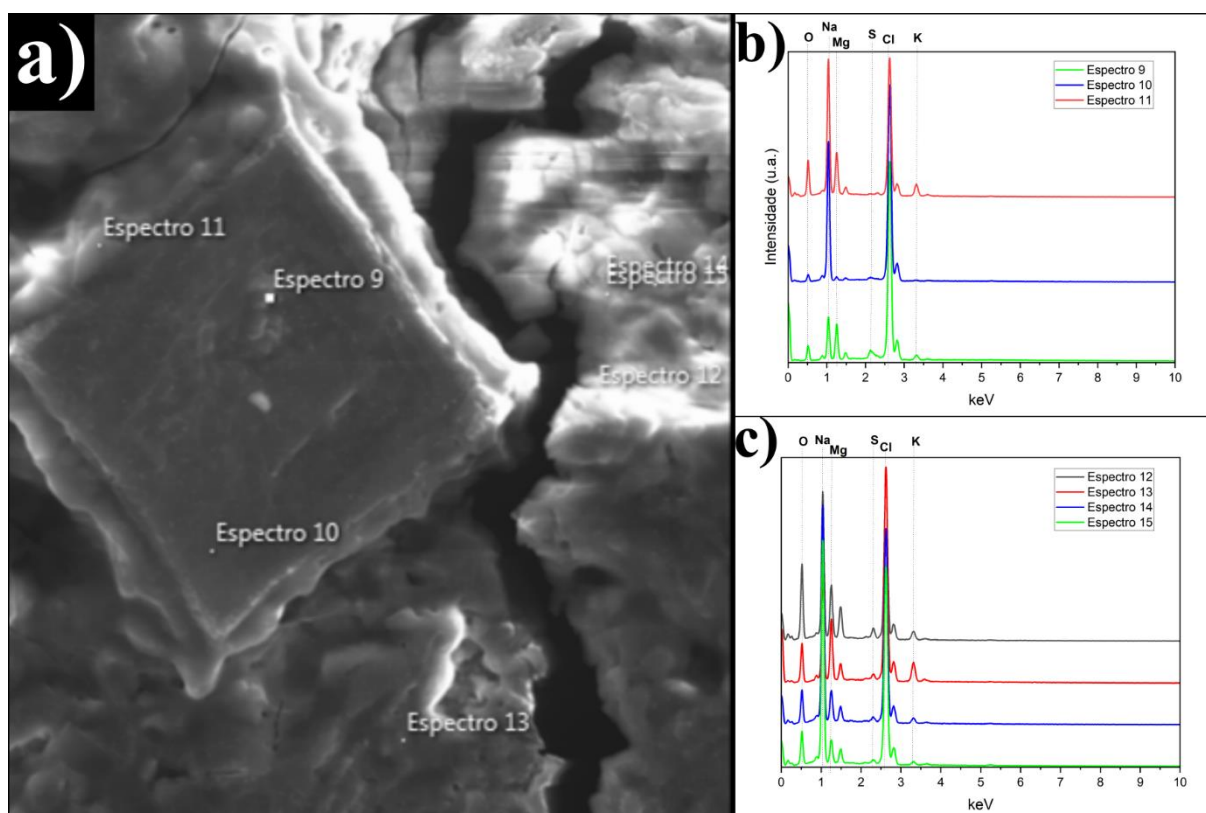
Figura 27 - EDS em linha realizado em gota de água hipersalina não tratada, após evaporação completa.



Fonte: Autor (2023).

Analogamente, os espectros obtidos por EDS em gotas tratadas após evaporação completa, mostram que a composição dos cristais cúbicos além de NaCl, contém traços de outros elementos como magnésio e potássio, por exemplo, como mostram os espectros 9 e 10, na Figura 28 (a e b). No material que rodeia esses cristais, além de espécies de sódio e cloro, é possível notar uma certa incidência de espécies de magnésio, potássio, oxigênio e enxofre, estes últimos provavelmente sob a forma de sulfatos (Figura 28 a e c).

Figura 28 - EDS para diferentes pontos de cristais formados por evaporação completa de gotas hipersalinas tratadas.



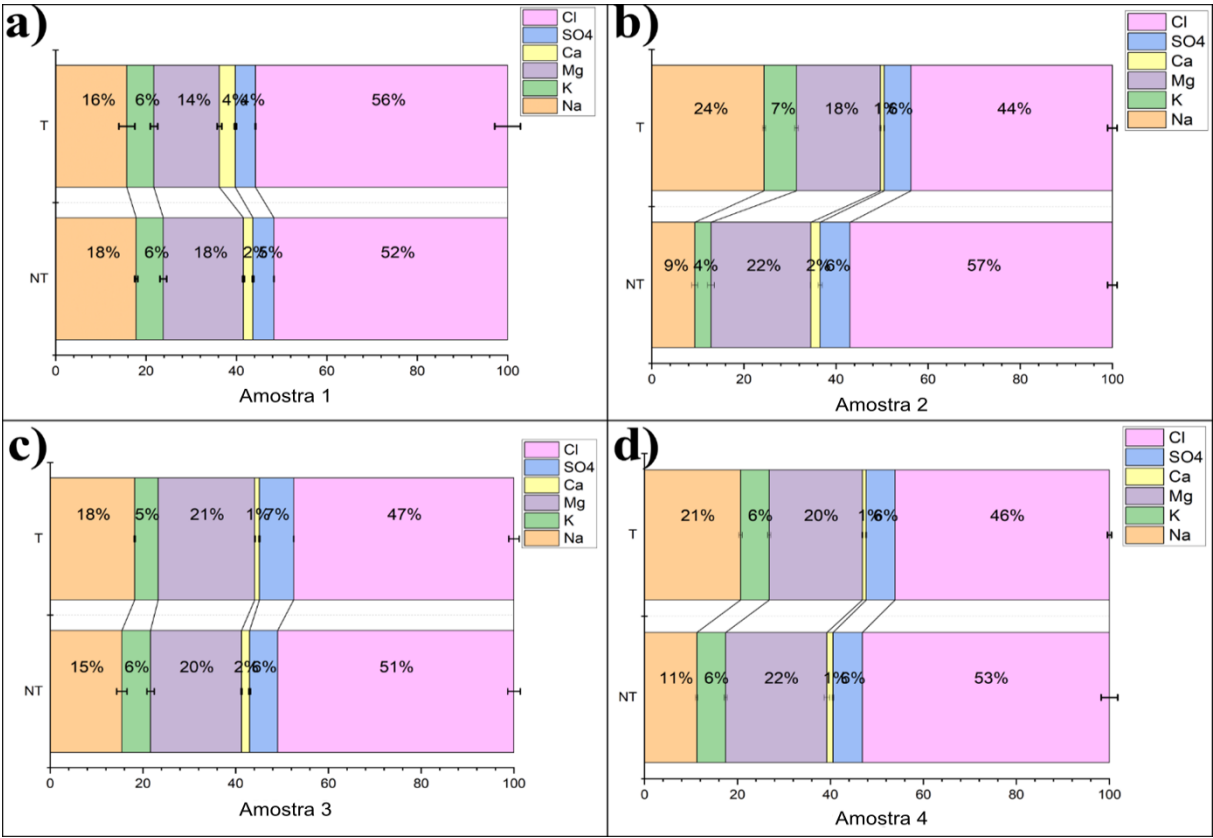
Fonte: Autor (2023).

Devido à secagem completa da gota e, conseqüentemente, à precipitação conjunta das espécies ativadas por plasma, tanto da fração líquida quanto sólida, ao se comparar os resultados obtidos por MEV-EDS as diferenças na estrutura e composição dos cristais não são nitidamente observáveis. Portanto, a fim de quantificar essas modificações no precipitado submetido ao tratamento em relação à condição controle, foram realizadas análises químicas e por DRX da fração sólida, separada por filtração da fração líquida.

4.1.3 Composição química e DRX

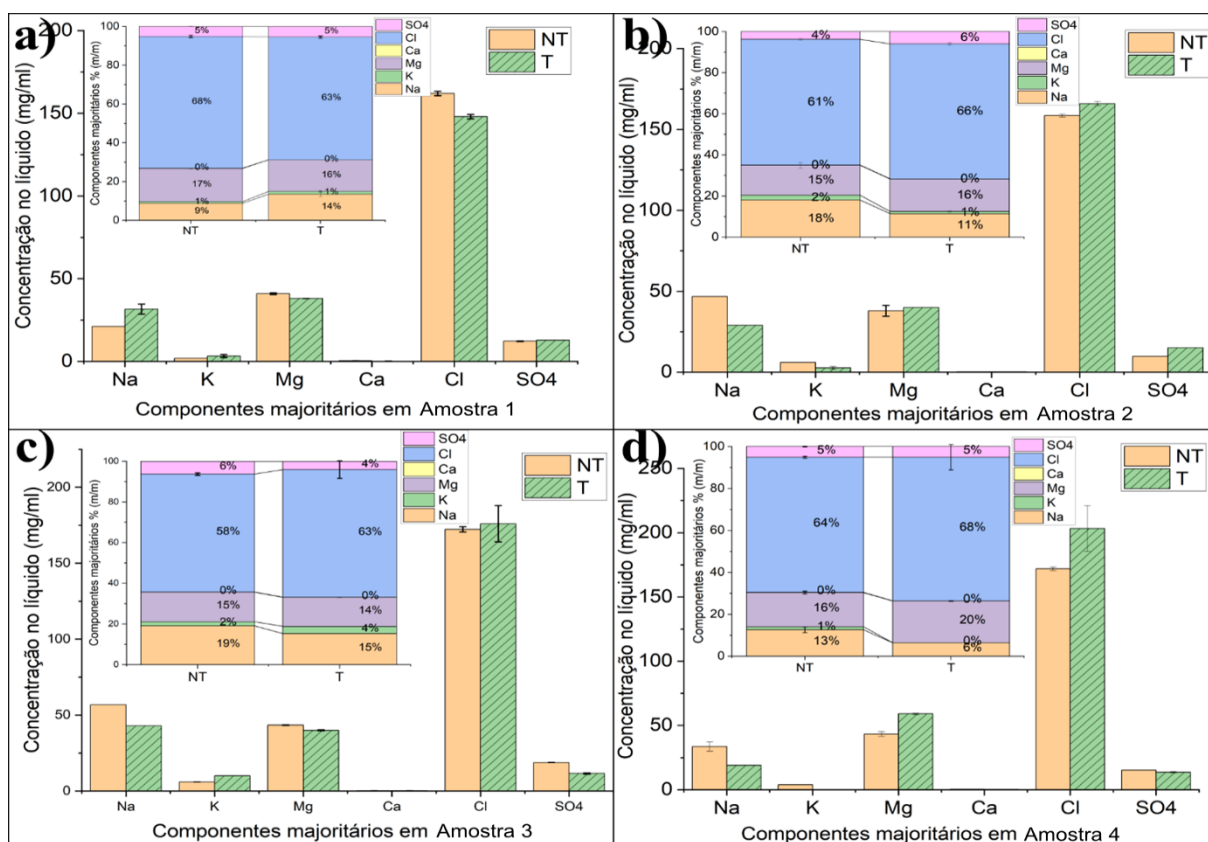
As análises químicas da fração sólida mostram que o % (m/m), para componentes majoritários em diferentes amostras, apresenta variações para a condições tratada e não-tratada, conforme Figuras 29. Além disso, dados da composição do líquido filtrado referente às mesmas condições de obtenção dos precipitados mostram conformidade com essas variações (Figura 30).

Figura 29 - % (m/m) Para componentes majoritários no precipitado formado com e sem tratamento por plasma em Amostra 1 (a), Amostra 2 (b), Amostra 3 (c) e Amostra 4 (d).



Fonte: Autor (2023).

Figura 30 - Componentes majoritários em mg/ml e % (m/m) para porção filtrada da Amostra 1 (a), Amostra 2 (b), Amostra 3 (c) e Amostra 4 (d).



Fonte: Autor (2023).

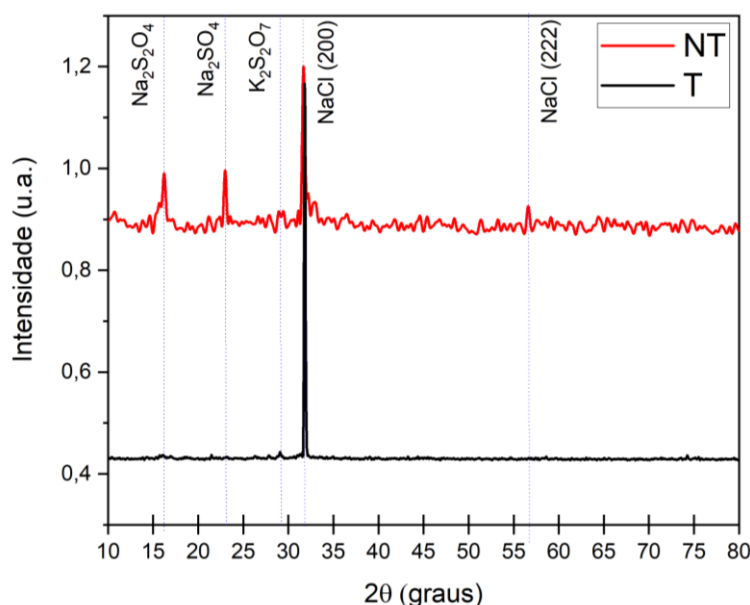
No processo de evaporação natural os primeiros sais a precipitar são carbonatos, seguidos pelas espécies de cálcio, a partir da densidade 1,09 até 1,21 g/cm³ (BALAREW. CHR, 1993). Sob interação com a descarga elétrica, observamos que a precipitação de cálcio foi maior em relação à evaporação natural apenas na Amostra 1, cuja densidade da água hipersalina corresponde a 1,198 g/cm³, o que mostra que o plasma pode estar acentuando o efeito da precipitação das espécies que estão no limite de solubilidade do líquido, conforme discussões anteriores. Entretanto, devido à composição dos resíduos salinos provenientes da extração de NaCl os componentes mais representativos são: sódio, magnésio e cloro. Isso justifica porque o percentual de cálcio no precipitado é baixo em comparação às demais espécies, uma vez que sua baixa solubilidade ocasiona a extração antes mesmo da formação do NaCl comercial.

Aliado a isso, sabendo que no processo de evaporação natural a cristalização de NaCl tem início em 1,218 g/cm³ e atinge o pico de supersaturação entre as densidades 1,225 e 1,235 g/cm³ (BALAREW. CHR, 1993), é possível supor que a interação com o plasma tenha acentuado a extração de NaCl partir da densidade 1,208 g/cm³, uma vez que a partir da Amostra 2 o percentual de sódio no precipitado foi sempre maior sob ação da descarga. Apesar de %

(m/m) de espécies de cloro no precipitado ativado por plasma ter reduzido em relação ao precipitado sem tratamento, o elevado percentual desse componente no meio reacional torna essa possibilidade válida.

Em concordância com estas suposições, resultados obtidos por difração de raios-X, apontam que o precipitado tratado por plasma apresenta uma tendência de formar estrutura cristalina predominante de NaCl, ao passo que, a precipitação por gotejamento tende a dar origem a um sal com formação de mais fases metaestáveis, causando um ruído característico no sinal do equipamento, bem como, uma composição mista, apresentando além de sódio e cloro, também potássio e sulfatos (Figura 31). Ou seja, o tratamento de água hipersalina por plasma parece estar favorecendo à extração de cristais mais puros em NaCl do que o processo de evaporação natural por gotejamento, onde aparentemente está ocorrendo a co precipitação de vários componentes em uma mesma densidade.

Figura 31 - DRX do precipitado obtido sob diferentes condições de tratamento de águas hipersalinas.



Fonte: Autor (2023).

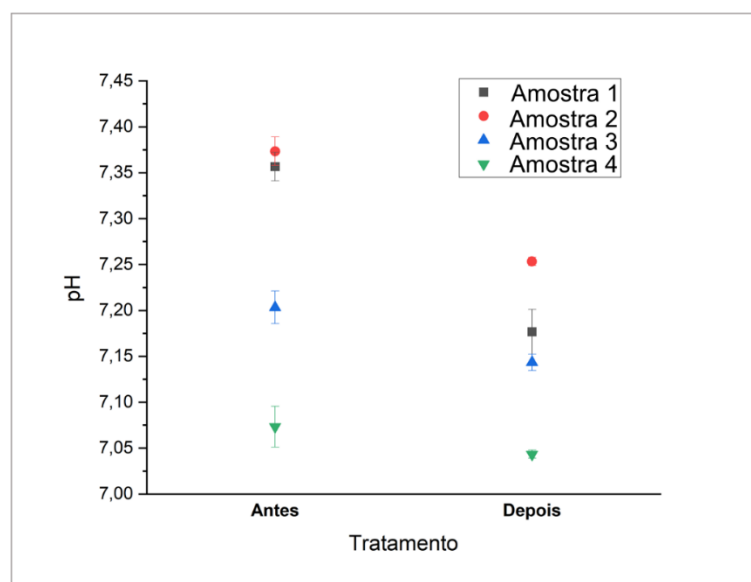
Com relação ao simultâneo aumento das espécies de sódio e redução das espécies de cloro no precipitado ativado por plasma, em relação a condição não tratada, a explicação para esse fenômeno pode estar na competição entre os efeitos de autodifusão aleatória e movimento iônico em direções opostas, no líquido tratado. A interação com o campo elétrico aumenta o efeito de difusão dos íons, o que promove o transporte das espécies carregadas através das camadas de água, acelerando o processo de nucleação, porém, uma vez que os íons Na⁺ e Cl⁻ possuem cargas opostas, tendem a se movimentar em direções contrárias sob ação da descarga

elétrica pelo efeito de repulsão de Coulomb. Devido a anisotropia das moléculas de água, uma densidade de carga negativa maior em torno de Na^+ é naturalmente observada do que uma densidade de carga positiva em torno de Cl^- e, assim, na presença do campo elétrico as instabilidades causadas atingem apenas a primeira camada de hidratação de íons de sódio, enquanto para cloretos essas instabilidades se estendem até a segunda e terceira camada (REN; SHI; WANG, 2014; REN; WANG, 2015). Dessa forma, é esperada certa tendência do Cl^- permanecer em solução ao invés de precipitar durante o tratamento por plasma, visto que um invólucro de hidratação mais fino causado pelo efeito da descarga aumentará sua mobilidade, impulsionando o efeito de repulsão entre espécies de mesma carga.

4.1.4 Alterações na condutividade e pH do filtrado

A redução do pH de líquidos tratados por plasma é um fato comum de acordo com a literatura especializada (MELO et al., 2022). Os resultados do monitoramento do pH da fração líquida apresentam variações pouco pronunciadas nessa propriedade, da ordem de 0,2 pontos. No entanto, a partir desses resultados, observados em todas as amostras, é possível falar em uma tendência para a acidificação de águas hipersalinas com o tratamento por plasma (Figura 32).

Figura 32 - pH antes e após tratamento por plasma em diferentes amostras de águas hipersalinas.



Fonte: Autor (2023).

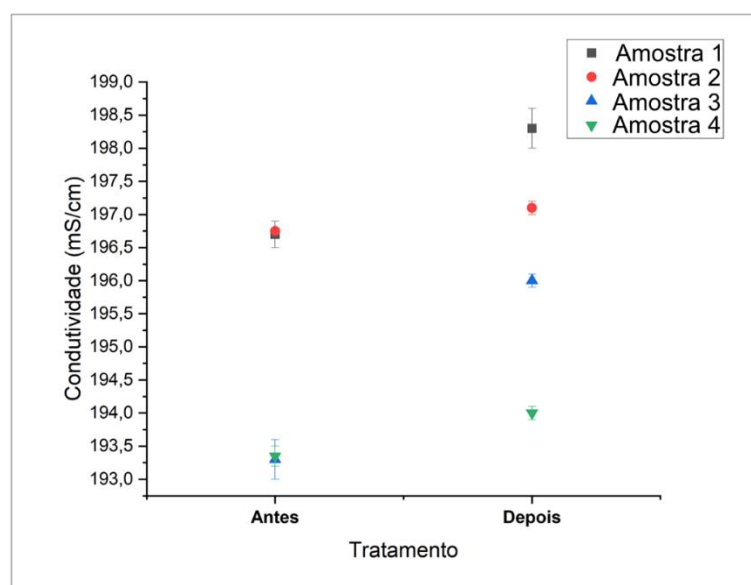
O pH de uma solução é determinado em função da $[\text{H}^+]$ e a redução do pH de líquidos salinos tratados por plasma pode ser atribuída a duas vias principais: a interação entre elétrons, H_2O , OH^- e N_2 formando HNO_3 e HNO_2 na presença de nitrogênio (EKANAYAKE et al., 2020;

LUO et al., 2019; RYU et al., 2011; WANG et al., 2019) ou a ionização da água por partículas energéticas do plasma, aumentando H^+ em atmosfera controlada (ALVES-JUNIOR et al., 2021; CHEN et al., 2008). Independente do mecanismo, esse processo tem início na superfície do líquido e depois sofre homogeneização no volume da solução, portanto, as mudanças podem ser mais relevantes em uma maior área de interação com o plasma e/ou um menor volume de líquido tratado (ALVES-JUNIOR et al., 2021; LIU et al., 2016; MELO et al., 2022).

Uma vez que o presente estudo utiliza uma configuração de CAP, é possível que as variações no pH tenham relação com a formação de ácido nítrico e nitroso, em virtude da alta disponibilidade de N_2 atmosférico (OEHMIGEN et al., 2011; VON WOEDTKE et al., 2012).

Em virtude da formação das espécies precursoras da variação no pH, bem como tantas outras oriundas da interação entre plasma líquido, alterações na condutividade da água hipersalina após o tratamento eram esperadas. O monitoramento dessa propriedade no líquido filtrado aponta para uma propensão ao aumento da condutividade em todas as condições, conforme mostra a Figura 33.

Figura 33 - Condutividade antes e após tratamento por plasma, para diferentes amostras de águas hipersalinas.



Fonte: Autor (2023).

O valor da condutividade de uma solução salina está associado a corrente iônica, que por sua vez depende da carga e da massa dos íons, bem como, de sua mobilidade (MYSTKOWSKA; KOWAL; DĄBROWSKI, 2013). Ou seja, numa solução com maior quantidade de íons livres, é esperada uma maior condutividade. Aliado a isso, sabe-se que a interação com o plasma pode desencadear a formação de espécies eletricamente carregadas no líquido (CHEN; KANEKO; HATAKEYAMA, 2012). O que pode vir a aumentar a

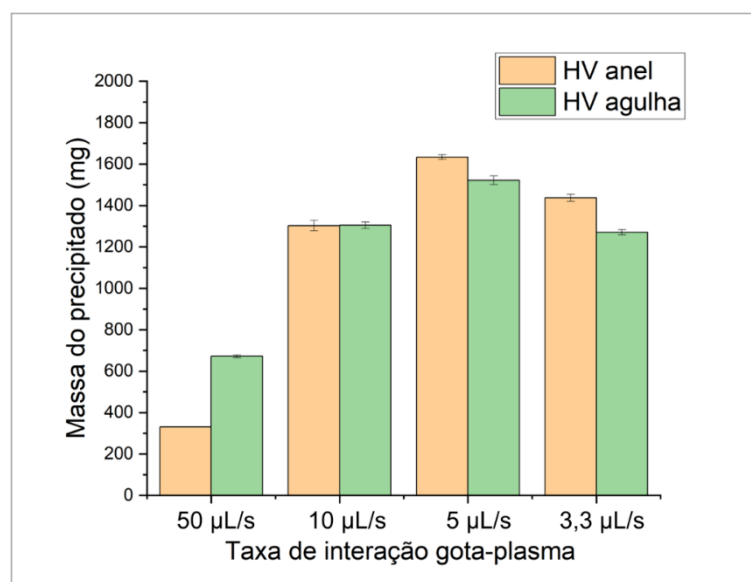
condutividade da solução salina tratada por plasma, conforme observado neste estudo. Uma dessas espécies é o próprio H^+ , que está presente uma vez que foi identificada a redução do pH do líquido tratado, além de outras espécies tais como espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (RONS), espécies reativas de cloro (RCS) etc. (MELO et al., 2022). A formação dessas espécies foi suficiente para aumentar a condutividade do líquido apesar do efeito simultâneo de extração dos compostos iônicos em solução sob a forma de sais, reportado nesse estudo.

4.2 Experimento II

4.2.1 Precipitação de sais

Comparando o tratamento por gotejamento de 100 mL da Amostra 1, em diferentes polarizações e taxas de interação gota-plasma, constatamos que a inversão da polarização utilizada no Experimento I, favorece à obtenção de uma maior massa de precipitado em uma maior taxa interação gota-plasma, que corresponde a um menor tempo de interação da gota com a descarga elétrica. Quando a gota é tratada durante 5, 10 e 15 segundos (respectivas taxas de 10; 5 e 3,3 $\mu\text{L/s}$) é possível observar que a precipitação começa a ser gradualmente mais favorável para HV aplicada no anel. Ambas atingem o máximo de precipitação em 5 $\mu\text{L/s}$ e decaem em seguida, conforme ilustra a Figura 34.

Figura 34 - Massa de sal precipitado após tratamento por DBD em diferentes polarizações e taxas de interação.



Fonte: Autor (2023).

De um modo geral, o aumento do tempo de tratamento da gota pelo plasma, por redução da taxa de interação, ocasionou uma maior precipitação até um tempo crítico, a partir do qual a extração de sais pelo plasma é reduzida. Isso pode indicar que os efeitos da descarga elétrica na

precipitação dos sais podem ser suprimidos em certas condições. Estudos de dinâmica molecular em soluções concentradas, realizados por Ren e Wang (2015), mostram que a aplicação de um campo elétrico adequado pode aumentar a taxa de nucleação, porém, um campo elétrico muito forte irá desacelerar a nucleação ou até mesmo impedir a cristalização. Com base nisso, considerando que o efeito do campo elétrico sob tensão constante pode ser acentuado a partir do aumento do tempo de interação entre o plasma e o líquido, esta pode ser a razão pela qual uma queda na massa de precipitado foi observada para 3,3 $\mu\text{L/s}$, onde a gota interage com a descarga durante 15 segundos, em ambas as polarizações.

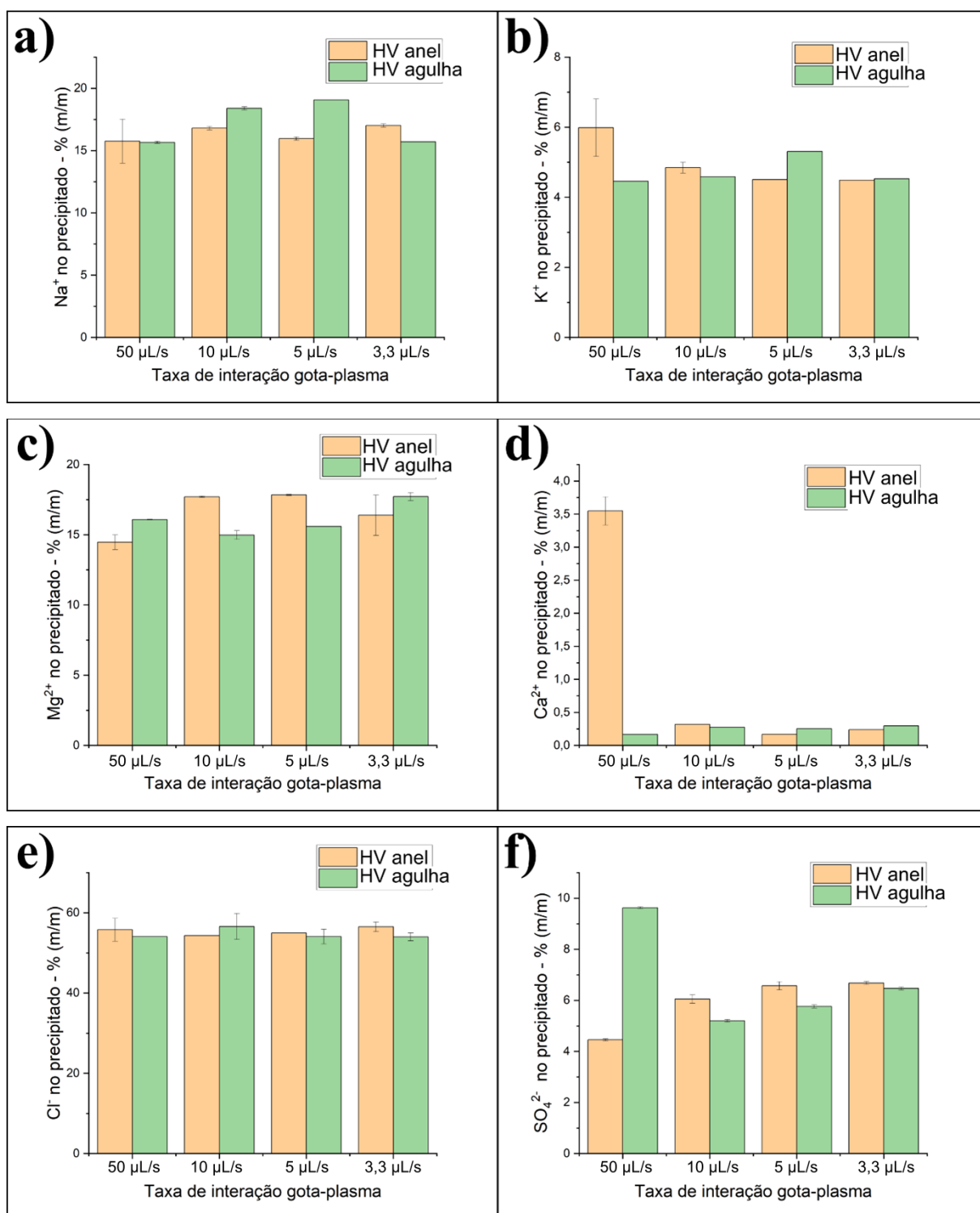
Diferentes polarizações do plasma em descarga corona, utilizada para o tratamento de águas hipersalinas, mostram que existe uma polarização de descarga elétrica mais favorável à extração de sais, enquanto a inversão dessa polarização é menos eficiente na precipitação, tendendo a deixar a solução turva ao longo do tratamento e causar um efeito de aquecimento predominante (ALVES-JUNIOR et al., 2021). A partir de observações anteriores, supomos que o aquecimento pelo plasma no eletrodo de descarga por barreira dielétrica utilizado não seja um fator crucial, portanto, é proposto que as modificações nas propriedades do líquido e precipitado devam ter origem em outros mecanismos, tais como produção de diferentes espécies do plasma para HV na agulha e HV no anel.

Em polarização catódica, a extração de sal em maior quantidade sob ação de um campo elétrico mais intenso foi reportada, mesmo com suprimido efeito da evaporação por aquecimento, analogamente a este estudo. Isso porque a descarga catódica é mais eficiente em atrair cátions formadores de sal para a camada mais externa da água, onde estes compostos são estáveis apenas sob a forma sólida (ALVES-JUNIOR et al., 2021). No presente estudo, foi observado um comportamento similar ao intensificar o efeito do campo elétrico com aumento do tempo de interação quando HV é aplicado no anel, o que pode ter origem no fenômeno descrito por Alves Junior et al. (2021).

4.2.2 Alterações composicionais

Quanto à composição, o precipitado obtido sob diferentes polarizações apresenta algumas diferenças, conforme ilustra a Figura 35. A principal delas é a expressiva precipitação de potássio e cálcio quando HV é aplicado no anel e de sulfato quando HV é aplicado na agulha, durante 1 segundo de interação entre gota e plasma, isto é, na taxa de interação de 50 $\mu\text{L/s}$.

Figura 35 - % (m/m) de espécies de sódio (a), potássio (b), magnésio (c), cálcio (d), cloro (e) e sulfatos (f) em precipitado obtido sob diferentes polarizações de DBD e taxas de interação.



Fonte: Autor (2023).

O aumento do tempo de tratamento da gota de 1 até 10 segundos, por redução da taxa de interação de 50 para 5 µL/s, parece ser menos favorável à precipitação de potássio sob HV aplicado no anel, ao passo que, em HV aplicado na agulha esse comportamento é oposto. A

precipitação de sódio também aumenta com o maior tempo de tratamento entre gota e plasma em HV na agulha até o mesmo ponto. Em outras palavras, os cátions monovalentes tenderam a ser extraídos com maior eficiência em maiores tempos de tratamento da gota por plasma quando a alta voltagem é aplicada na agulha invés do anel.

A maior extração de espécies de magnésio coincide com os tempos de tratamento intermediários em HV no anel, entre 5 e 10 segundos. Variações de ± 5 segundos nesses valores tornam a aplicação de HV na agulha mais favorável à precipitação desses sais. Cálcio, por sua vez, apresenta variações mínimas para todas as condições, exceto durante o tempo de tratamento de 1 segundo sob HV no anel, na maior taxa de interação gota-plasma, onde a extração desse componente no precipitado alcança um valor expressivo. O comportamento das espécies de magnésio para diferentes condições de tratamento é um desafio, devido à oscilação desse componente no precipitado em todos os experimentos realizados até o momento. O cálcio, por sua vez, apresenta comportamento singular, demonstrando que sua extração pelo plasma pode ser favorecida sob condições de polarização e taxa de interação gota-plasma adequados.

Ainda durante a maior taxa de interação gota-plasma, aplicando HV na agulha, nota-se um comportamento similar de sulfato, cuja precipitação é duas vezes maior do que sob HV aplicado no anel de cobre. No entanto, o aumento na duração do tratamento com redução da taxa de interação gota-plasma faz com que a extração desse componente passe a ser mais favorável na polarização contrária. A partir desses resultados é possível supor que, para um curto tempo de tratamento da gota, a mudança na polarização do plasma poder favorecer a extração de íons de cargas contrárias, de modo oposto, no entanto, o mecanismo desse processo encontra-se, ainda, sob investigação.

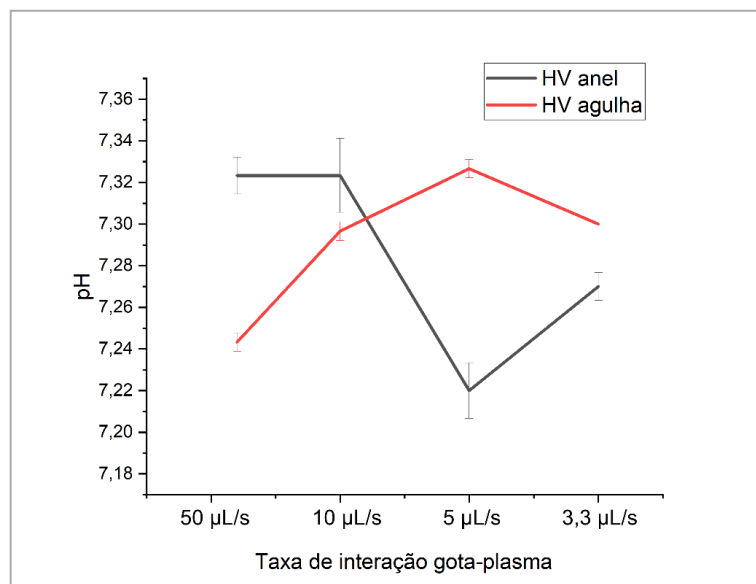
Por fim, o percentual de cloretos apresenta oscilações pouco representativas, tanto para a mudança de polarização quanto para diferentes taxas de interação, muito embora tenha sido mostrado anteriormente que sua concentração no precipitado é sempre menor durante o tratamento por plasma, em relação ao precipitado da evaporação natural.

4.2.3 Alterações do pH e formação de espécies reativas de nitrogênio (RNS) em filtrado

Quanto a fração líquida, foram observadas variações contrárias de pH para diferentes polarizações utilizadas, muito embora esses valores sejam pouco expressivos, analogamente às observações do Experimento I. O comportamento geral aponta que quando HV é aplicado na agulha ocorre aumento do pH ao reduzir taxa de gotejamento até 5 $\mu\text{L/s}$, enquanto

comportamento inverso é observado quando HV é aplicado no anel. Esse efeito é reduzido para a taxa de 3,3 $\mu\text{L/s}$ (Figura 36).

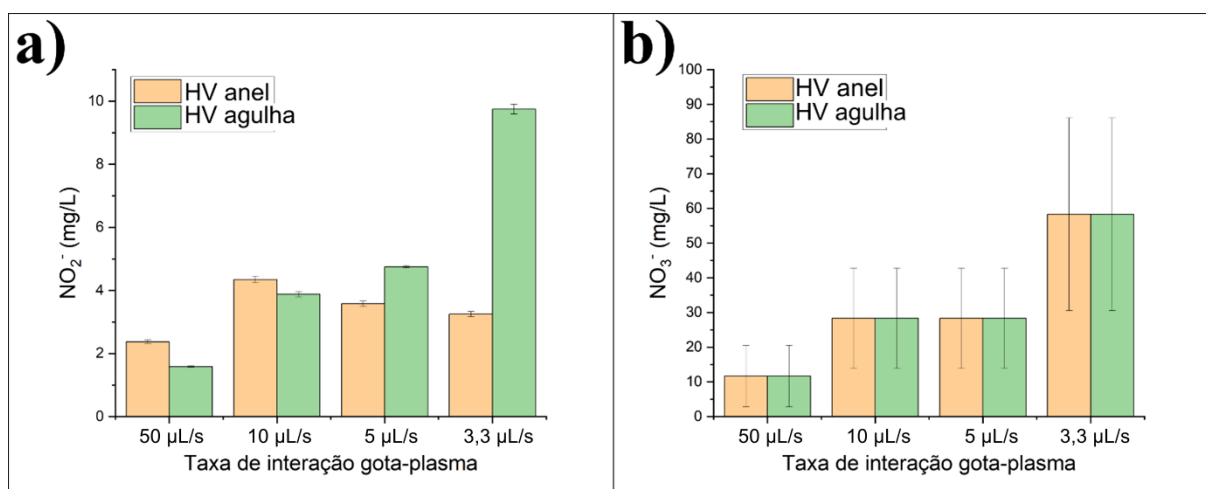
Figura 36 - pH do líquido filtrado após tratamento por plasma em diferentes polarizações e taxas de interação.



Fonte: Autor (2023).

Além das variações de pH no líquido tratado sob diferentes condições, a presença de nitritos e nitratos em proporções variáveis foi identificada, conforme mostra a Figura 37. A concentração dessas espécies demonstrou uma tendência para o aumento gradual, em função da redução da taxa de interação gota-plasma em diferentes polarizações, exceto para nitritos em HV aplicado no anel, cuja concentração começa a reduzir a partir de 5 $\mu\text{L/s}$.

Figura 37 - Concentrações de nitritos e nitratos em líquido tratado por diferentes polarizações e taxas de interação gota-plasma.



Fonte: Autor (2023).

De acordo com a literatura especializada, o aumento de RNS tende a ser favorecido por um maior tempo interação com a descarga elétrica (OEHMIGEN et al., 2011; VON WOEDTKE et al., 2012). O comportamento de nitritos na condição de tratamento onde HV é aplicada no anel contraria essa afirmação, já que a concentração desse componente ora aumenta ora diminui na amostra tratada sob diferentes taxas de interação. Não foram identificadas diferenças dessa natureza quanto à formação de nitratos, que seguem um comportamento tipicamente linear de crescimento em função da redução da taxa de interação. Isso provavelmente ocorre devido à oxidação de NO_2 em NO_3 , que torna o aumento da concentração de nitrito em solução um efeito de curto prazo, em outras palavras, nitritos são produtos intermediários de reação, enquanto nitratos são produtos finais (VON WOEDTKE et al., 2012; CADORIN et al., 2015). Logo, a concentração dos primeiros em solução tende a ser mais variável do que os últimos.

A formação de nitratos é uma das vias atribuída para o processo de acidificação de líquidos tratados por plasma, em virtude da possibilidade de formação HNO_3 (OEHMIGEN et al., 2011). Entretanto, o aumento na concentração dessas espécies nem sempre implica em uma redução de pH no líquido tratado por plasma frio atmosférico, conforme observado. Isso é mostrado pelo fato de que apesar da concentração similar de nitratos em água hipersalina tratada em 10 e 5 $\mu\text{L/s}$ sob diferentes polarizações, o efeito do pH é contrário para HV aplicado no anel e HV aplicado na agulha, indicando que outro mecanismo está determinando a modificação dessa propriedade, que não a formação dessas espécies.

CONCLUSÕES

No presente estudo, o mecanismo de precipitação de sais em diferentes amostras de águas hipersalinas naturais tratadas sob diferentes condições, por plasma, foi investigado.

O experimento I mostrou que a interação gota-plasma numa taxa de 50 $\mu\text{L/s}$ desencadeou precipitação de maior quantidade de sais que no processo sem exposição ao plasma. Além disso, os cristais formados em gotas tratadas apresentam uma estrutura cúbica de tamanho 10 vezes inferior àqueles que não passaram pelo tratamento, cujas morfologia são *hopper* e cristais de tremonha. É suposto que a precipitação induzida por plasma seja ocasionada pelo enfraquecimento das camadas de solvatação das espécies que estão no limite de solubilidade, tornando-as mais propensas a se unirem formando sais.

Nessa oportunidade, foi verificado que a ativação do precipitado em águas hipersalinas apresentou uma tendência para a extração de espécies de sódio acompanhada de redução das espécies de cloro, indicando que o mecanismo de atuação da descarga sobre esses íons de cargas

opostas é distinto, porém, capaz de ocasionar a formação de mais estruturas cristalinas de NaCl, o que foi constatado por meio de DRX. Isso pode estar relacionado a uma maior mobilidade conferida ao Cl^- na presença do campo elétrico, o qual afeta suas camadas de hidratação de forma mais intensa. Além desses efeitos, o plasma ocasionou a leve redução do pH na fração filtrada após o tratamento, bem como, um aumento da sua condutividade, possivelmente em virtude da produção de espécies reativas como o H^+ , que causam acidificação e, simultaneamente, aumentam a carga iônica do líquido, apesar da extração de íons da solução sob a forma de sais ao longo do tratamento.

No experimento II, foi mostrado que o aumento do tempo de interação entre a gota de água hipersalina, por redução da taxa de interação gota-plasma, desencadeou um aumento da precipitação até o tempo crítico de 10 segundos, após o qual foi observada uma redução nesse efeito, confirmando que a intensidade do campo elétrico, se muito forte, pode ser desfavorável ao processo de extração de sais. Tal efeito, aliado à mudança da polarização do plasma, por inversão dos polos de alta tensão e aterramento, também pode causar interferência no processo, considerando que na polarização utilizada no experimento I, foi extraída uma maior massa de sal da água hipersalina do que na condição contrária. Quanto à modificação da composição do precipitado obtido sob estas condições a interpretação torna-se complexa, em virtude do comportamento oscilatório de alguns componentes, no entanto, a nítida extração preferencial de algumas espécies em função a mudança da polarização é uma importante linha de investigação para trabalhos futuros.

Por fim, observamos que diferentes polarizações de plasma podem ocasionar comportamento oposto no pH do líquido tratado sob diferentes taxas de interação, apesar das RNS apresentarem, de um modo geral, um comportamento crescente com a redução da taxa de interação gota-plasma, indicando a ocorrência de outra via de reação para a modificação dessa propriedade.

REFERÊNCIAS

- ALMADA, L. F. A. et al. Applying pulsed corona discharge in hypersaline droplets. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 54, n. 5, p. 055202, 4 fev. 2021.
- ALVES-JUNIOR, C. et al. Investigating the Influence of the Pulsed Corona Discharge Over Hypersaline Water. **Materials Research**, v. 24, n. 6, 2021.
- ALVES-JUNIOR, C. et al. **Plasma-enhanced precipitation of hypersaline water**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://ssrn.com/abstract=4181514>>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12619**: Águas - Determinação de nitrito - Método da sulfanilamida e N-(1-naftil)-etilenodiamina. Rio de Janeiro: Abnt, 1992. 4 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12621**: Águas - Determinação da dureza total - Método titulométrico do EDTA-Na. Rio de Janeiro: Abnt, 1992. 4 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13797**: Água - Determinação de cloretos - Métodos titulométricos do nitrato de mercúrio e nitrato de prata. Rio de Janeiro: [S.I.], 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13799**: Água - Determinação de cálcio - Métodos titulométricos do EDTA e do permanganato de potássio. Rio de Janeiro: Abnt, 1997. 6 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13805**: Água - Determinação de potássio - Método da espectrofotometria por emissão de chama. Rio de Janeiro: Abnt, 1997. 3 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13806**: Determinação de sódio - Método da espectrometria por emissão de chama. Rio de Janeiro: Abnt, 1997. 3 p.
- BALAREW. CHR. Solubilities in seawater-type systems: Some technical and environmental friendly applications. **Pure & Appl. Chem.**, v. 65, n. 2, p. 213–218, 1993.
- BARAUNA, J. B. F. DE O. et al. Sodium Chloride Crystallization by Electric Discharge in Brine. **Materials Research**, v. 20, n. suppl 2, p. 215–220, 6 jul. 2017.
- BASEGGIO, G. **The Composition of Sea Water and Its Concentrates**. Fourth International Symposium on Salt-Northern Ohio Geological Society. **Anais...**1973.
- BRUGGEMAN, P. et al. Water surface deformation in strong electrical fields and its influence on electrical breakdown in a metal pin–water electrode system. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 16, p. 4779–4786, 21 ago. 2007.
- BRUGGEMAN, P.; LEYS, C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 5, p. 053001, 7 mar. 2009.

CADORIN, Bruno Mena; TRALLI, Vitor Douglas; CERIANI, Elisa; BENETOLI, Luís Otávio de Brito; MAROTTA, Ester; CERETTA, Claudio; DEBACHER, Nito Angelo; PARADISI, Cristina. Treatment of methyl orange by nitrogen non-thermal plasma in a corona reactor: the role of reactive nitrogen species. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 300, p. 754-764, dez. 2015. Elsevier BV

CHAKRABORTY, D.; PATEY, G. N. How Crystals Nucleate and Grow in Aqueous NaCl Solution. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 4, p. 573–578, 21 fev. 2013.

CHATTERJEE, S. et al. Molecular dynamics study of sessile ionic nanodroplet under external electric field. **Chemical Engineering Science**, v. 229, 16 jan. 2021.

CHEN, Q. et al. Physicochemistry of the plasma-electrolyte solution interface. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 19, p. 6688–6693, 1 ago. 2008.

CHEN, Q.; KANEKO, T.; HATAKEYAMA, R. Reductants in Gold Nanoparticle Synthesis Using Gas–Liquid Interfacial Discharge Plasmas. **Applied Physics Express**, v. 5, n. 8, p. 086201, 2 ago. 2012.

CHEN, Q.; LI, J.; LI, Y. A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 48, n. 42, p. 424005, 28 out. 2015.

COSTA, D. F. DA S. et al. Breve Revisão Sobre A Evolução Histórica Da Atividade Salineira No Estado Do Rio Grande Do Norte (Brasil) Brief characterization about the historical evolution of the salt production activities in Rio Grande do Norte State's (Brazil). **Soc. & Nat.**, v. 25, n. 1, p. 21–34, 2013.

COSTA, D. F. DA S. et al. Influência De Macroaspectos Ambientais Na Produção De Sal Marinho No Litoral Semiárido Do Brasil. **Revista de Geografia (UFPE)**, v. 31, n. 3, 2014.

COSTA, D. F. S. ; et al. Precipitação Geoquímica em Ambientes Evaporíticos/Hipersalinos-o caso das Salinas Solares do Brasil Geochemical precipitation in evaporitic/hypersaline environments-the case of coastal solar saltworks of Brazil. **REGNE**, v. 4, n. 1, 2018.

DESARNAUD, J. et al. Hopper Growth of Salt Crystals. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 11, p. 2961–2966, 7 jun. 2018.

EKANAYAKE, U. G. M. et al. Atmospheric-pressure plasma seawater desalination: Clean energy, agriculture, and resource recovery nexus for a blue planet. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 25, p. e00181, 1 set. 2020.

FERNÁNDEZ-LOZANO JK: **Recovery of epsomite and sylvite from seawater bittern by crystallization**. In Proceedings of the Fourth Symposium on Salt, 8-12 April 1973. Edited by: Coogan Alan H. Houston: Open Library; 1973:501-510

FRIDMAN, A.; KENNEDY, L. A. **Plasma Physics and Engineering**. 2. ed. [s.l.: s.n.].

GIRARD, P. M. et al. Synergistic Effect of H₂O₂ and NO₂ in Cell Death Induced by Cold Atmospheric He Plasma. **Scientific Reports**, v. 6, 1 jul. 2016.

GREGSON, F. K. A.; ROBINSON, J. F.; MILES, R. E. H.; ROYALL, C. P.; REID, J. P.. Drying Kinetics of Salt Solution Droplets: water evaporation rates and crystallization. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 123, n. 1, p. 266-276, 14 dez. 2018. American Chemical Society (ACS).

HUSSEIN, A. A.; ZOHDY, K.; ABDELKREEM, M. Seawater Bittern a Precursor for Magnesium Chloride Separation: Discussion and Assessment of Case Studies. **International Journal of Waste Resources**, v. 07, n. 01, 2017.

JADHAV MH: **Recovery of Crystalline Magnesium Chloride-Hexahydrate by Solar Evaporation of Sea Bitterns**. In Proceedings of the Sixth International Symposium on Salt, May 24-28 May 1983. Edited by: Schreiber BC, Harner HL. Toronto: Salt Institute; 1983:417-449

JAVOR, B. **Hypersaline Environments**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1989.

KENDALL, A. C.; HARWOOD, G. M. **Marine evaporites: arid shorelines and basins**. In Sedimentary environments: processes, facies and stratigraphy. 3 ed. Oxford: Blackwell, 1996. 281-324 p

KHLYUSTOVA, A. et al. **Important parameters in plasma jets for the production of RONS in liquids for plasma medicine: A brief review**. **Frontiers of Chemical Science and Engineering** Higher Education Press, , 1 jun. 2019.

LI, W. et al. **A review of single aerosol particle studies in the atmosphere of East Asia: Morphology, mixing state, source, and heterogeneous reactions**. **Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, , 20 jan. 2016.

LIU, D. X. et al. Aqueous reactive species induced by a surface air discharge: Heterogeneous mass transfer and liquid chemistry pathways. **Scientific Reports**, v. 6, 1 abr. 2016.

LOCKE, B. R. et al. Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 3, p. 882–905, 1 fev. 2006.

LOGANATHAN, P.; NAIDU, G.; VIGNESWARAN, S. Mining valuable minerals from seawater: a critical review. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 3, n. 1, p. 37–53, 1 jan. 2017.

LUO, J. et al. Evaluation of physicochemical properties and volatile compounds of Chinese dried pork loin curing with plasma-treated water brine. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 13793, 24 set. 2019.

MAVUKKANDY, M. O. et al. Brine management in desalination industry: From waste to resources generation. **Desalination**, v. 472, p. 114187, 15 dez. 2019.

MELCHER, J. R. Electrohydrodynamic Charge Relaxation and Interfacial Perpendicular-Field Instability. **Physics of Fluids**, v. 12, n. 4, p. 778, 1969.

MELO, P. R. C. DE; CARVALHO, R. S. DE; PINTO, D. DE C. Halita. Em: **Rochas & Minerais Industriais - Usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: [s.n.]. p. 989.

MELO, T. F. DE et al. Plasma–Saline Water Interaction: A Systematic Review. **Materials**, v. 15, n. 14, p. 4854, 12 jul. 2022.

MIRANDA, L. B. DE; CASTRO, B. M. DE; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. [s.l.] EDUSP, 2002.

MOHADES, S. et al. Evaluation of the effects of a plasma activated medium on cancer cells. **Physics of Plasmas**, v. 22, n. 12, 1 dez. 2015.

MOREAU, M.; ORANGE, N.; FEUILLOLEY, M. G. J. Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 6, p. 610–617, nov. 2008.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4. ed. [s.l.] Butterworth Heinemann, 2001.

MYSTKOWSKA, J.; KOWAL, K.; DĄBROWSKI -, J. R. Physical and chemical properties of deionized water and saline treated with low-pressure and low-temperature plasma. **CHEMIK**, v. 67, n. 8, p. 722–724, 2013.

NATIONAL ENVIRONMENTAL RESEARCH CENTER. **Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes**. Cincinnati: [s.n.].

NATIONAL MINERALS INFORMATION CENTER. **Mineral Commodity Summaries**. Virginia: [s.n.].

OEHMIGEN, K. et al. Estimation of Possible Mechanisms of *Escherichia coli* Inactivation by Plasma Treated Sodium Chloride Solution. **Plasma Processes and Polymers**, v. 8, n. 10, p. 904–913, 21 out. 2011.

OREN. SOLAR SALTERNS. Em: [s.l: s.n.].

OREN, A. Saltern evaporation ponds as model systems for the study of primary production processes under hypersaline conditions. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 56, n. 2–3, p. 193–204, 3 set. 2009.

REN, G.; SHI, R.; WANG, Y. Structural, Dynamic, and Transport Properties of Concentrated Aqueous Sodium Chloride Solutions under an External Static Electric Field. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 16, p. 4404–4411, 24 abr. 2014.

REN, G.; WANG, Y.-T. Saturated sodium chloride solution under an external static electric field: A molecular dynamics study. **Chinese Physics B**, v. 24, n. 12, p. 126402, 20 dez. 2015.

REZAEI, F. et al. Applications of Plasma-Liquid Systems: A Review. **Materials**, v. 12, n. 17, p. 2751, 27 ago. 2019.

ROCHA, R. D. M. et al. Brazilian solar saltworks - ancient uses and future possibilities. **Aquatic Biosystems**, v. 8, n. 1, p. 8, 10 dez. 2012.

ROCHA, R. DE M. **Fatores Determinantes Na Estratégia De Cultivo De Asteromonas Gracilis Artari (Chlorophyceae, Dunaliellales)**. Aracaju: Rede Nordeste de Biotecnologia, 2011.

RYU, S. M. et al. Characteristics of discharged sea water generated by underwater plasma system. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 5, p. S87–S93, set. 2011.

SHIRAI, N. et al. Atmospheric negative corona discharge using Taylor cone as a liquid cathode. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 2, p. 026001, 1 fev. 2014.

SIESAL (Sindicato da Indústria da Extração do Sal no Estado do Rio Grande do Norte). **Atas das assembleias ordinárias**. Mossoró-RN, 2010.

SOSSO, G. C. et al. Crystal Nucleation in Liquids: Open Questions and Future Challenges in Molecular Dynamics Simulations. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 12, p. 7078–7116, 22 jun. 2016.

TENDERO, C. et al. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 1, p. 2–30, jan. 2006.

TOWNSEND, E. R. et al. Creeping: An efficient way to determine the anticaking ability of additives for sodium chloride. **CrystEngComm**, v. 18, n. 33, p. 6176–6183, 2016.

VANRAES, P.; BOGAERTS, A. Plasma physics of liquids—A focused review. **Applied Physics Reviews**, v. 5, n. 3, p. 031103, 1 set. 2018.

VON WOEDTKE, T. et al. Plasma-Liquid Interactions: Chemistry and Antimicrobial Effects. Em: **NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology**. [s.l: s.n.]. p. 67–78.

WANG, H. et al. Sterilizing Processes and Mechanisms for Treatment of Escherichia coli with Dielectric-Barrier Discharge Plasma. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 86, n. 1, 13 dez. 2019.

XU, X. Dielectric barrier discharge-properties and applications. **Thin Solid Films**, v. 390, p. 237–242, 2001.

YANG, Y. et al. Application of pulsed spark discharge for calcium carbonate precipitation in hard water. **Water Research**, v. 44, n. 12, p. 3659–3668, jun. 2010.