



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CENTRO DE ENGENHARIAS – CE
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA – DET
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FRANCISCO EDMILSON RODRIGUES JÚNIOR

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES DO PLASMA COM SOLUÇÕES
HIPERSALINAS**

MOSSORÓ, RN
2019

FRANCISCO EDMILSON RODRIGUES JÚNIOR

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES DO PLASMA COM SOLUÇÕES
HIPERSALINAS.**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior.

MOSSORÓ -RN

2019

FRANCISCO EDMILSON RODRIGUES JÚNIOR

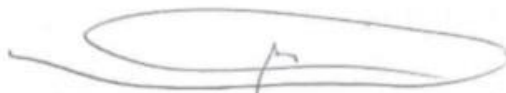
**ESTUDO DAS INTERAÇÕES DO PLASMA COM SOLUÇÕES
HIPERSALINAS.**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

APROVADO EM: 13 / 08 / 19

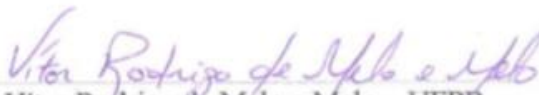
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior – UFERSA
Presidente



Prof. Dr. Francisco Klebson Gomes dos Santos – UFERSA
Membro Examinador



Dr. Vitor Rodrigo de Melo e Melo – UFPB
Membro Examinador

MOSSORÓ, RN
2019

© 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 tornar-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.

R696e Rodrigues Júnior, Francisco Edmilson.

ESTUDO DAS INTERAÇÕES DO PLASMA COM SOLUÇÕES
HIPERSALINAS / Francisco Edmilson Rodrigues
Júnior. - 2019.

47 f. : il.

Orientador: Clodomiro Alves Júnior.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
Química, 2019.

1. Plasma. 2. água mãe. 3. caracterização. 4.
espécies reativas. I. Alves Júnior, Clodomiro,
orient. II. Título.

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.

RESUMO

Os efluentes hipersalinos, provenientes de descartes das salinas ou plantas de dessalinização são problemas crescentes em todo o mundo. Dentre as abordagens para o destino destes efluentes as mais tradicionais são os tanques de evaporação, a injeção em poços profundos e o descarte costeiro, entretanto todas são apenas soluções paliativas e inviáveis do ponto de vista ambiental. Nos últimos anos, tem crescido o número de tecnologias para tratamento de águas como, por exemplo, a aplicação de plasma frio atmosférico, onde a interação do plasma com a água produz espécies reativas à base de oxigênio e de nitrogênio, conhecidas como biocidas, além de um conjunto de efeitos físicos e químicos na solução. Buscando solucionar a problemática dos efluentes hipersalinos, o presente trabalho tem como objetivo investigar a interação do plasma com água mãe visando o processo de separação química do resíduo das salinas. Durante os experimentos foram observadas redução de pH da água no recipiente com água mãe bem como na água do borbulhador em consequência do desbalanceamento na concentração de H^+ formado no processo. A variação brusca no pH ocasionou a precipitação de sais de NaCl e $MgCl_2$ sem promover vaporização, mostrando que a técnica é promissora para processos de purificação.

Palavras chaves: Plasma, água mãe, caracterização, espécies reativas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama simplificado de uma planta de dessalinização por osmose inversa. Adaptado de Guerreiro (2009).....	13
Figura 2 - Sistema de eletrodialise com membranas catiônicas (C) e aniônicas (A) arranjadas alternadamente entre eletrodos. Adaptado de Amorim et al. (2005).	15
Figura 3 - Ionização em cascata de átomos neutros e formação de íons e elétrons secundários. (Autoria Própria).....	21
Figura 4 - Curva característica da voltagem versus corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases (ALVES JR, 2001).	22
Figura 5 - Processos físicos e químicos na interface plasma-líquido. No item (a) temos plasma anódico e em (b) plasma catódico (CHEN; LI; LI, 2015).....	27
Figura 6 - Imagem esquemática da configuração experimental utilizada neste trabalho. (Autoria própria).....	30
Figura 7 - Mudança de coloração da água mãe após tratamento por plasma. (Autoria própria)	35
Figura 8 - Difração de Raios X (DRX) dos sais precipitados durante o tratamento por plasma catódico.	38
Figura 9 - Espectroscopia de Emissão Óptica para o plasma catódico após 5 minutos de tratamento. (Autoria própria).....	39
Figura 10 - Espectro de Emissão Óptica para plasma catódico após 25 minutos de experimento. (Autoria própria).....	40
Figura 11 - Difração de Raios X (DRX) dos sais precipitados durante o tratamento por plasma anódico. (Autoria própria).....	42
Figura 12 - Espectroscopia de Emissão Óptica para o plasma anódico após 5 minutos de tratamento. (Autoria própria).....	43
Figura 13 - Espectroscopia de Emissão Óptica para o plasma anódico após 10 minutos de tratamento. (Autoria própria).....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potenciais padrões de redução E°_{red} de elétrons solvatados e possíveis espécies presentes no plasma e em solução (CHEN; LI; LI, 2015).	25
Tabela 2 - Resultados das análises químicas da água mãe inicial e final para tratamento catódico de 30 minutos.	35
Tabela 3 - Resultados das análises de pH, cloretos e presença de nitratos e nitritos na água borbulhada antes e pós tratamento de 30 min.	37
Tabela 4 - Resultados das análises químicas da água mãe inicial e final para tratamento anódico de 30 minutos.	41
Tabela 5 - Resultados das análises de pH, cloretos e presença de nitratos e nitritos na água borbulhada antes e pós tratamento de 30 min.	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	10
2.1. Objetivo Geral	10
2.2. Objetivos Específicos.....	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1. Águas Mães	11
3.1.1. Águas mães como resíduos de processos de dessalinização por membranas	Erro!
Indicador não definido.	
3.1.2. Dessalinização	12
3.1.3. Dessalinização por osmose inversa	12
3.1.4. Dessalinização por eletrodialise	14
3.1.5. Resíduo gerado a partir do processo de dessalinização	15
3.2. Problemas ambientais referentes ao descarte inadequado	16
3.3. Campo Elétrico aplicado a Líquidos Iônicos	17
3.4. Plasma	19
3.4.1. Plasma Frio e Térmico	23
3.4.2. Interação do Plasma com líquidos	23
3.4.3. Técnica de Caracterização do Plasma	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Titulometria de precipitação.....	31
4.2. Titulometria de Complexação	32
4.3. Fotometria de chama	33
4.4. Difração de Raios X (DRX).....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1. Tratamento por plasma catódico.....	35
5.2. Tratamento por plasma anódico.....	41
5.3. Reações provenientes do processo de interação plasma-líquido.....	44
6. CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS.....	47

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes hipersalinos, provenientes do descarte das salinas ou de plantas de dessalinização são problemas crescentes em todo o mundo. Dentre as abordagens mais tradicionais têm-se a utilização de tanques de evaporação, a injeção em poços profundos e o descarte costeiro. Os tanques de evaporação são utilizados quando se têm a finalidade de reduzir o volume de resíduo gerado para assim facilitar o descarte destes, por outro lado, algumas regiões preferem a injeção deste resíduo em poços profundos, o que acarreta problemas como a contaminação dos lençóis freáticos devido à um grande aumento de salinidade. Além destes, em regiões costeiras é comum o descarte dos resíduos de dessalinização de volta ao mar, afim de gerar uma diluição do concentrado salino, entretanto, todas estas técnicas são inviáveis do ponto de vista ambiental (PUJATO, 2005).

Nos últimos anos têm crescido o número de tecnologias para tratamento de águas como, por exemplo, a aplicação de plasmas frios atmosféricos, especificamente aplicados em líquidos para fins de purificação (RUMBACH *et al.*, 2013). O plasma é definido como uma atmosfera contendo elétrons, íons, além de partículas neutras e energéticas, que ao interagir com superfícies líquidas proporciona uma série de fenômenos físico-químicos, como a transferência de elétrons e fortes campos elétricos com capacidade de movimentar os íons presentes na água e ar por efeito indutivo (CHEN; LI; LI, 2015). A partir de estudos realizados é comprovada a possibilidade de inúmeras reações na interface plasma líquido como a formação de espécies oxigenadas e nitrogenadas provenientes da atmosfera. Além do exposto, os estudos de eletrólise de descarga luminescente implicam que íons, radicais e espécies neutras produzidas na fase gasosa podem ser transferidos para a fase líquida através da ação do intenso campo elétrico (FOSTER *et al.*, 2012).

Diante do exposto, há necessidade de maiores estudos a respeito das reações e tipos de interações do plasma em águas salinas, uma vez que os demais estudos utilizam água destilada ou deionizada. No presente trabalho pretende-se inicialmente investigar essas interações, visando utilizar o plasma como processo de separação química do resíduo da salina denominado de águas mães. Para isso, foi pensado um aparato experimental que consiste em um recipiente com águas mães, sobre o qual é aplicada uma descarga elétrica de pulsos com 2,3kV, repetidos numa frequência de 1kHz.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

No presente trabalho investigou-se as interações do plasma com superfícies líquidas, observando as reações e analisando os produtos formados no processo, visando utilizar o plasma como processo de separação química do resíduo da salina denominado de águas mães.

2.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver um aparato eficaz no tratamento de líquidos por plasma.
- Extração de potássio e magnésio das águas mães.
- Estudar as reações e mudanças na água mãe após o processo.
- Caracterizar o plasma por espectrometria de emissão óptica.
- Caracterizar o precipitado salino por difração de raios X.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Águas Mães

Na indústria salineira, grandes quantidades de água do mar evaporam sob o efeito da irradiação solar e dos ventos, precipitando de forma ordenada os sais dissolvidos na mesma. Existem cerca de quatro estágios onde cada etapa desse processo é controlada pela densidade que permite saber quais sais foram precipitados. No primeiro estágio, onde a densidade está em torno de $1,10\text{g/cm}^3$, há precipitação do carbonato de cálcio (CaCO_3). Em seguida, tem-se o segundo estágio, onde a densidade se torna $1,13\text{g/cm}^3$, com a precipitação do sulfato de cálcio, que se encontra na sua forma hidratada ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Quando a concentração se encontra em torno de 10 a 12 vezes a inicial, tem-se uma densidade de $1,22\text{g/cm}^3$, onde nessa etapa o cloreto de sódio (NaCl), produto majoritário do processo produtivo, começa a cristalizar até que chegue em $1,28\text{g/cm}^3$, com a coprecipitação de sais de cloreto de sódio, cloretos de potássio e magnésio, caracterizando o quarto estágio (ABDEL WAHED *et al.*, 2015). Nas indústrias aproveita-se apenas uma fração do processo, correspondente às densidades entre $1,22\text{g/cm}^3$ e $1,28\text{g/cm}^3$. Nesse estágio, a maior parte dos sais, precipitados são de cloreto de sódio e ao parar o processo em $1,28\text{g/cm}^3$ garante que outros sais como o cloreto de magnésio e potássio, que não são removidos na lavagem, se misturem, assegurando maior pureza para o produto (GEERTMAN, 2008).

Como visto anteriormente, no quarto estágio há uma separação do cloreto de sódio já precipitado nos cristalizadores do restante de água remanescente. Essa água residual é chamada na indústria salineira de águas mães e caracterizam-se como soluções hipersalinas, razoavelmente viscosas e de cor amarelada que apresentam altas concentrações principalmente de íons como potássio, magnésio e sulfatos presentes respectivamente na forma de sulfato de potássio (K_2SO_4), sulfato de magnésio (MgSO_4) e cloreto de magnésio (MgCl_2). Vale ressaltar que há ainda a presença de sódio em solução, embora em muito menor quantidade comparado ao início de precipitação do NaCl (GEERTMAN, 2008).

Além dos resíduos nas indústrias salineiras, as águas mães estão presentes também em processos de dessalinização de água, muito utilizados industrialmente como a osmose inversa (PUJATO, 2005). Diante disso, deve-se pensar a respeito dos problemas que este resíduo pode trazer quando descartado de forma incorreta no meio ambiente, uma vez que anualmente grandes volumes do rejeito são produzidos.

3.1.1. Dessalinização

A dessalinização é um processo no qual há purificação da água por meio da remoção de compostos inorgânicos e orgânicos bem como demais contaminantes por vias tecnológicas diversas, como por processos térmicos ou por membranas. Há nos anos recentes uma crescente utilização de tais tecnologias em todo o mundo, visando a obtenção de água com melhor qualidade para aplicações nas indústrias em geral e água potável para consumo humano a partir da purificação de águas salobras subterrâneas nas comunidades, bem como água do mar (ATALLAH *et al.*, 2020).

Os processos de dessalinização possuem muitos benefícios, sendo seu ponto alto a obtenção de água de qualidade a partir de águas salobras ou do mar para regiões desprovidas desse recurso tão importante e de locais desfavoráveis como: Localidades onde as águas obtidas em poços profundos são salobras, e portanto imprópria ao consumo, navios, plataformas de petróleo que necessitam de abastecimento contínuo para suprir seus tripulantes ou ilhas áridas como Fernando de Noronha (BRASIL, 2005). Devido ao exposto, alguns países no mundo como é o caso da Arábia Saudita e Kuwait no oriente médio apresentam dependência de processos de dessalinização para obtenção de água potável (AHMED *et al.*, 2019).

Apesar dos grandes benefícios de tal tecnologia e da crescente utilização por parte dos países, o projeto para implantação dos mesmos deve ser cuidadosamente analisado e aplicado de acordo com cada caso e região, levando em consideração os aspectos econômicos e ambientais. Sabe-se que processos de dessalinização, principalmente os que utilizam membranas, possuem gastos energéticos consideráveis devido a utilização de bombas de alta pressão e, além disso, produzem resíduos salinos altamente concentrados que giram em todo de 30% do volume tratado, tornando-se um desafio ambiental devido à dificuldade no descarte (ATALLAH *et al.*, 2020).

3.1.2. Dessalinização por osmose inversa

Os processos que utilizam membranas, em particular a osmose inversa (OI), têm ganhado cada vez mais espaço como tecnologia de dessalinização e gradativamente vem se firmando por sua facilidade de implantação e qualidade da água produzida, bem como, a capacidade de integração com outras tecnologias afim de melhorar o rendimento do

tratamento. Assim como em escala mundial, a osmose inversa é a tecnologia mais utilizada no Brasil, sendo utilizadas para o tratamento de águas residuais nas indústrias e para fins de purificação de água principalmente de poços profundos em comunidades de regiões semi-áridas (LEE; RAHARDIANTO; COHEN, 2019; AHMED *et al.*, 2019).

A osmose consiste na passagem de água de uma solução de baixa concentração de sólidos dissolvidos para outra de alta concentração dos mesmos por uma membrana semipermeável, no qual permite a passagem do solvente, mas não a de soluto. A pressão osmótica é a pressão necessária para que o processo ocorra, e pode ser quantificada pela diferença de nível entre as duas soluções ao atingirem o equilíbrio. Tendo em vista que o interesse é de aumentar o volume de água tratada, aplica-se uma pressão superior à pressão osmótica no lado de maior concentração de sólidos dissolvidos de forma que o solvente agora seja permeado no sentido contrário ao sentido natural da osmose. A este processo, dá-se o nome de osmose inversa (SOARES, 2006).

Na indústria uma planta de dessalinização por osmose inversa consiste em quatro estágios onde há o pré-tratamento da água de alimentação, bombas de alta pressão, membranas e o pós-tratamento do permeado. A seguir na Figura 1 podemos observar os estágios citados anteriormente.

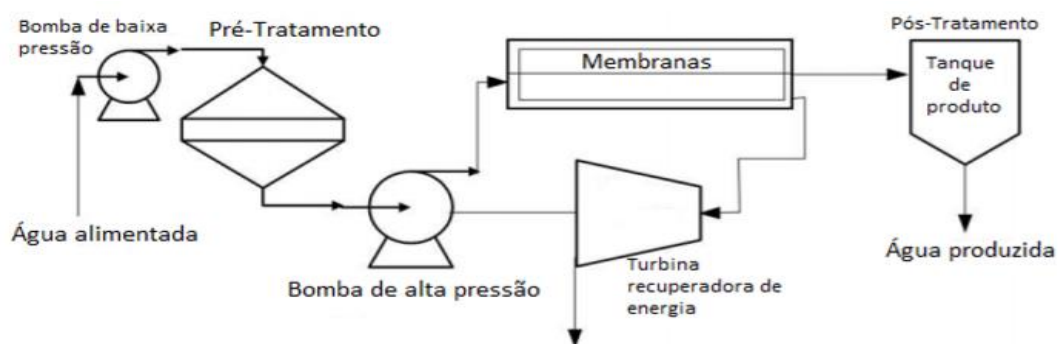


Figura 1 - Diagrama simplificado de uma planta de dessalinização por osmose inversa.
Adaptado de Guerreiro (2009).

A etapa de pré-tratamento da água é de suma importância, uma vez que devem ser eliminadas partículas indesejáveis na mesma e que podem causar incrustações nas membranas, diminuindo o fluxo de permeado, sendo esse tipo de processo necessário principalmente quando são tratados água do mar e rejeitos industriais. A segunda etapa consiste nas bombas de alta pressão que impõem cerca de 55 a 70 bar em casos de

dessalinização da água do mar, onde esta pressão varia de acordo com o tipo de água a ser tratada. Vale ressaltar que a pressão impelida está diretamente associada a quantidade de permeado, uma vez que a taxa de água que atravessa a membrana é proporcional a diferença de pressão excedida em relação a pressão osmótica natural (CHARCOSSET, 2009).

Após ser bombeado e permear pelas membranas há um processo de pós tratamento, que consiste em ajustar alguns fatores como o pH e gases dissolvidos que podem passar pela membrana como o CO₂. Imagina-se que devido esse estágio o processo seja inviável, no entanto, em comparação a processos térmicos têm-se bem menos necessidades de demais etapas de potabilização, além da membrana conseguir também remover de forma eficiente bactérias, vírus e fungos (GUERREIRO, 2009).

A tecnologia de dessalinização por osmose inversa apresenta muitas vantagens e é por isso que 65% das plantas de dessalinização a utilizam. Dentre suas vantagens podemos destacar: Baixos custos de instalação e operação, capacidade de tratar volumes baixos e moderados de água, alto nível de recuperação, menor área ocupada pelos equipamentos e facilidade de projetos de expansão, processo contínuo, padrão de qualidade da água constante, implantação dos equipamentos em áreas de difícil acesso, etc (ATALLAH *et al.*, 2020). Diante do exposto, justifica-se a grande escolha da OI em processos de dessalinização no Brasil e no mundo.

3.1.3. Dessalinização por eletrodiálise

Como citado anteriormente os dessalinizadores que utilizam membranas vem sendo amplamente utilizados, e, além da osmose inversa apresenta-se como alternativa também os processos de eletrodiálise, sendo estes utilizados para dessalinização de águas salobras, ou seja, com sólidos totais dissolvidos (STD) de até 3000 mg/L (ROCETTO *et al.*, 2012).

Essa técnica baseia-se na passagem de íons por uma membrana devido à influência de uma corrente elétrica. Ao colocar membranas de troca aniônica e catiônica em ordem alternada entre um ânodo e um cátodo é formada uma pilha de eletrodiálise, onde ao se aplicar uma corrente na mesma os íons de carga positiva (Cátions) migram para o cátodo e os íons de carga negativa (Ânions) migram para o ânodo. Como resultado, fluxos dessalinizados e diluídos são formados em compartimentos diferentes (NAYAR *et al.*, 2019). A Figura 2 apresenta uma imagem esquemática do sistema descrito.

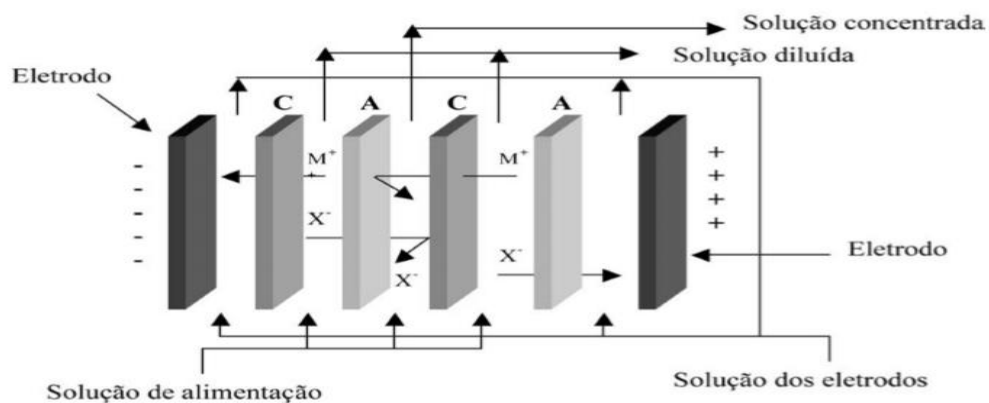


Figura 2 - Sistema de eletrodialise com membranas catiônicas (C) e aniônicas (A) arranjadas alternadamente entre eletrodos. Adaptado de Amorim et al. (2005).

Em sistemas como o da eletrodialise também é necessária a realização de pré-tratamentos, uma vez que devem ser removidas partículas maiores que 10 μm para prevenir incrustações na membrana, embora com o tempo seja algo natural. Também devem ser removidos partículas orgânicas e alguns óxidos que podem neutralizar as membranas e retirar sua característica seletiva (GUERREIRO, 2009).

3.1.4. Resíduo gerado a partir do processo de dessalinização

Em geral os processos de dessalinização não removem os sais e demais compostos do fluido, mas sim os concentra em outro fluxo líquido para posterior descarte. Geram-se então dois fluxos líquidos, um de água pura e outro com alto teor de sólidos dissolvidos, chamados na indústria respectivamente como permeado e concentrado salino. Estes concentrados (Águas mães) por sua vez variam numa faixa de 30.000 a 70.000 mg/L de STD a depender do tipo de água tratada e não apresentam em sua composição apenas sais clorados, mas também resíduos de produtos químicos como ácidos e inibidores de corrosão usados em processos de pré-tratamento nos filtros, resquícios de corrosão e incrustados (KIM *et al*, 2009; ATALLAH *et al.*, 2020).

O descarte desses resíduos é de fundamental importância no projeto de plantas de dessalinização, uma vez que devem ser levados em consideração o local de descarte e os possíveis impactos gerados com o mesmo. A principal destinação dada às águas mães nos processos de dessalinização mundo a fora é o retorno deste rejeito ao mar uma vez que o oceano apresenta grande poder de diluição, no entanto, Hoepner e Latterman (2002) advertem a respeito da importância de considerar a vulnerabilidade de cada ecossistema que

pode não resistir à uma variação tão intensa de salinidade, bem como os demais compostos químicos arrastados no processo.

Em países desenvolvidos os rejeitos salinos são remanejados de acordo com uma série de fatores e características da região como a disponibilidade de terras e águas com compatibilidade para receber as águas mães, geografia, leis estaduais, clima e até mesmo a opinião popular. Em geral, os rejeitos estão sendo transportados para o oceano ou injetados em poços profundos e, em certos casos, os mesmos são tratados em plantas de cristalizadores afim de diminuir o volume do rejeito e remover sais como hidróxido de magnésio, cloreto de sódio e sulfato de sódio, que apresentam valor comercial e têm demanda por várias indústrias (AHMED *et al.*, 2019).

Vale ressaltar que a problemática do descarte se estende ainda mais longe quando falamos a respeito de dessalinizadores em zonas semi-áridas no qual não há uma forma de descarte semelhante ao citado anteriormente, levando muitas empresas a buscar métodos alternativos para tal. No nordeste brasileiro apresentam-se algumas aplicações usuais como é na criação de tilápias, camarões e na irrigação de plantas que suportam alto teor salino e que são boas para consumo animal. No entanto, em alguns locais dessas regiões ainda não há o uso adequado dessas águas e o descarte inadequado pode trazer uma série de problemas ambientais (SOARES, 2006).

3.2. Problemas ambientais referentes ao descarte inadequado

Em se tratando de processos de dessalinização, é inevitável a questão da presença de rejeitos salinos com altas concentrações. As mesmas, por sua vez, devem ser descartadas de alguma forma, sendo os problemas ambientais causados por este descarte um dos assuntos mais discutidos nos últimos anos quando se trata deste tipo de técnica. Evidentemente, a magnitude do impacto ambiental depende das características do processo de dessalinização e também do tipo de salmoura produzida. Sendo assim, o projeto de usinas dessalinizadoras devem levar em consideração os fatores geográficos e ambientais de cada região, para então definir a forma de descarte da salmoura (VON MEDEAZZA, 2005).

Em países que utilizam tecnologias como a osmose reversa a principal forma de descarte é por via oceânica, onde grandes volumes da salmoura são despejados ao mar para que o mesmo seja diluído. Segundo Torquemada e Lizaso (2005) o grande volume descartado de águas mães demora meses para ser diluído e afeta um raio de 2 km em uma

profundidade de até 20 metros. Os principais problemas envolvidos nesses descartes são os aumentos subidos da salinidade local, variações de pH e acúmulo de metais pesados que causam a morte de plantas aquáticas sensíveis a altos níveis de salinidade, e que impactam na vida marinha dependente dos mesmos. Um claro exemplo do que foi mencionado anteriormente é visto na Espanha onde os despejos da salmoura causam desertificação marinha principalmente de espécies de plantas aquáticas como a *Posidonia oceânica* que cujas pastagens são de grande valor ecológico e sua conservação é enfatizada em diferentes legislações ambientais, uma vez que as mesmas constituem o habitat de reprodução de inúmeras espécies (VON MEDEAZZA, 2005).

Além dos problemas já citados, pode-se destacar regiões que possuem grandes quantidades de indústrias salineiras que produzem também como seu rejeito águas mãs. Em algumas indústrias com estruturas mais modernas, essas águas residuais são recicladas até os primeiros tanques para um pré-aumento de densidade, enquanto que em salinas artesanais e de menor porte o resíduo é direcionado de volta ao mar ou muitas vezes se encontra evaporando em canais. Em consequência desses dois meios de descarte inadequado observou-se segundo Carvalho *et al.* (2012) que houve uma diminuição em áreas de mangues na região costeira do município de Grossos – RN e que em muitos locais houve desertificação devido o endurecimento e aumento da salinidade do solo impedindo o crescimento de vegetação nativa (PUJATO, 2005).

3.3. Campo Elétrico aplicado a Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos possuem utilidades para vários campos da química, como solventes de reação e extração para síntese orgânica e de polímeros, catálise e extração para purificação, além de muitos outros processos nas mais diversas áreas que utilizam campos elétricos para gerar os mais diversos efeitos sobre os íons presentes nesse meio, como exemplo destas técnicas pode-se destacar a eletrodialise e a eletroforese (UMECKY; SAITO; MATSUMOTO, 2009). No primeiro caso, o campo é utilizado para movimentar os íons para cada polo, de forma que os mesmos possam permear por membranas seletivas afim de reduzir a concentração de íons no solvente. No segundo caso, trata-se de uma técnica laboratorial simples, porém muito útil, que consiste em passar uma corrente elétrica para promover a separação de moléculas biológicas carregadas como proteínas e ácidos nucleicos (MCPHERSON, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Para compreender os efeitos dos campos elétricos em íons deve-se primeiramente compreender o conceito e de onde surge esses efeitos atrativos e repulsivos, e para isso, considere como exemplo uma solução iônica onde o cloreto de sódio é utilizado. O NaCl é um sal formado a partir da ligação iônica entre um metal (sódio) e um ametal (Cloro), e como se sabe os átomos de um elemento metálico perde facilmente seus elétrons de valência para os átomos de elementos não metálicos, onde neste processo, todos os átomos adquirem configurações estáveis e além disso carga elétrica, isto é, tornam-se íons (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Para facilitar o entendimento, pode-se considerar os íons como partículas carregadas onde os mesmos exercem forças atrativas ou repulsivas entre si a depender da polaridade de suas cargas. Essas forças são chamadas de forças eletrostáticas e a lei que permite o cálculo das mesmas foi descrita por Coulomb em 1785 (MOYSÉS, 1997; HALLIDAY *et al*, 2009).

Segundo Coulomb as forças atrativas ou repulsivas entre as partículas podiam ser calculadas conforme mostrado na Equação 1.

$$F_{1,2} = K * \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad \text{Lei de Coulomb} \quad (1)$$

$F_{1,2}$ é a força que a partícula 1 causa sobre a 2, q_1 e q_2 são as cargas das partículas ou dos íons e “ r ” a distância entre os mesmos. Sabe-se que K é a constante eletrostática e está relacionada ao meio no qual há a interação entre as partículas e seu valor no vácuo é $8,99 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 / \text{C}^2$. A partir da Equação 1 observa-se que a força está diretamente associada à carga das partículas e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre os mesmos. Vale ressaltar que estas forças são grandezas vetoriais e devem ser considerados todos os demais efeitos. Em um caso real, sabe-se que uma solução iônica contém uma série de íons e não somente dois isolados como exemplificado, no entanto, a Equação 1 apresentada segue o princípio da superposição e para isso a ação de várias partículas em relação às demais é dada pelo somatório de todas as forças vetoriais como apresentado na Equação 2.

$$F = F_{1,2} + F_{1,3} + F_{1,4} + \dots + F_{1,n} \quad (2)$$

A partir dos conceitos apresentados pode-se definir o campo elétrico como um campo de forças vetoriais causadas pelas cargas das partículas, ou melhor dizendo, dos íons presentes na solução. Matematicamente pode-se calcular o campo em uma partícula iônica a partir da Equação 3 e consequentemente o somatório vetorial do efeito de todos os campos será dado pela soma dos campos, gerando um resultante como apresentado na Equação 4.

$$E = \frac{F}{q_0} \quad (3)$$

$$E_T = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (4)$$

Até então foi abordado uma explicação dos campos e forças elétricas atuantes entre os íons, no entanto, como já tratado em parágrafos anteriores sabe-se que existem técnicas que impelem campos elétricos a partir de uma corrente entre dois eletrodos afim de realizar algum efeito sobre o fluido. Vale salientar que fortes campos elétricos possuem efeitos diversos em soluções, onde pode-se destacar o aumento da mobilidade de íons e moléculas presentes, redirecionamento estrutural dos mesmos conforme a polaridade e, além disso, mudança nas interações coulombianas entre as espécies iônicas, o que leva por exemplo a mudanças nas condições de dissociação de um sal, da solvatação e da configuração do sistema (UMECKY; SAITO; MATSUMOTO, 2009).

Estudos mais recentes como os realizados por Aragonés et al. (2016) apresentam que mesmo para reações não redox os efeitos eletrostáticos poderiam influenciar sua cinética, tendo em vista que as reações químicas podem ser vistas como o movimento de elétrons ou núcleos e por consequência espera-se que sua cinética e termodinâmica possam ser influenciadas por campos elétricos externos. Nesse contexto, os mesmos autores mostram essa capacidade em uma reação de Diels-Alder, no qual foram capazes de catalisá-la por meio de campos elétricos orientados e aumentar a taxa reacional em até cinco vezes. Segundo os mesmos autores, quando um campo elétrico aplicado é ajustado de maneira a estabilizar eletrostaticamente as espécies, o grau de ressonância aumenta, resultando na estabilização geral da molécula ou estado de transição. Isto significa que deve ser possível manipular a cinética e termodinâmica de processos não redox usando um campo elétrico externo, desde que a orientação dos reagentes que se aproximam em relação ao estímulo de campo possa ser controlada.

3.4. Plasma

O Plasma ou também conhecido como “descarga gasosa”, “descarga elétrica” e “descarga luminescente” é uma área de estudo atualmente muito explorada, no entanto a terminologia “Plasma” só foi utilizada na física pela primeira vez em 1928 pelo físico norte americano Irving Langmuir devido à capacidade que as descargas elétricas têm de se moldar dentro dos “tubos de Crookes” onde eram geradas (LANGMUIR, 1928; ALVES JR, 2001). O plasma em geral é conhecido como o 4º estado da matéria uma vez que o mesmo apresenta

características distintas de sólidos, líquidos e gases, embora o último apresente maior similaridade. Na natureza, como também no âmbito espacial, os plasmas podem ser vistos de várias formas como em raios, auroras boreais, na ionosfera, fenômenos como Sprites, Sol, estrelas e também em outros fenômenos espaciais (GURNETT; BHATTACHARJEE, 2005).

O plasma pode ser definido como uma atmosfera gasosa onde há um conjunto de espécies carregadas e neutras como: átomos, moléculas (excitadas e não excitadas), radicais, íons e ainda elétrons livres. Em média, diz-se que um plasma é eletricamente neutro, pois a densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos deve ser igual à densidade de íons positivos, de forma que em um dado desbalanceamento de cargas, fortes campos elétricos atuem para restabelecer o equilíbrio. Um importante parâmetro a ser destacado é o “grau de ionização”, que representa dentro de um plasma, parte das partículas neutras dentro da atmosfera que foram ionizadas. Este parâmetro além de muito importante nos fornece características a respeito do plasma, uma vez que em geral as características do mesmo dependem dos átomos, moléculas, densidade, energia e grau de ionização do meio (ALVES JR, 2001; HAZELTINE; WAELBROECK, 2004).

Vale destacar que o Plasma possui vasta gama de aplicações, pois devido aos seus efeitos diversos, adquire caráter multidisciplinar, podendo atuar em áreas da engenharia dos materiais, mecânica, química, microbiologia, entre outros. Dentre os processos mais comuns e conhecidos industrialmente destaca-se a Nitretação Iônica ou Nitretação por Plasma, que consiste em um tratamento termoquímico que realiza mudanças químicas na superfície de materiais metálicos afim de atribuir características como dureza, resistência à desgastes e corrosão (SANTOS, 1989; ALVES JR, 2001). Além da nitretação por plasma, há nos últimos anos uma ascensão nos estudos dos efeitos do plasma sobre superfícies líquidas, uma vez que esta interação promove reações sinérgicas e produção de íons que são inseridos ao líquido, dando possibilidade a vários tipos de tratamento como por exemplo o microbiológico (FOSTER *et al.*, 2012).

Em escala laboratorial, o plasma pode ser criado a partir de um gás de característica neutra confinado em uma câmara onde há eletrodos, cátodo e ânodo, que irão impelir uma diferença de potencial gerando um forte campo elétrico na região e acelerando os elétrons livres presentes no meio. Em resposta à essa aceleração há um aumento de energia cinética e elevação do número de colisões entre elétrons e átomos neutros que transferem energia a

cada colisão. Como consequência dos impactos entre as partículas há a liberação de mais elétrons que serão também impulsionados pelo campo elétrico atuante e que por sua vez continuarão a colidir até chegar a um estado de ionização do gás. Os elétrons gerados após a colisão são chamados “elétrons secundários” e o efeito descrito acima pode ser melhor entendido pela Equação 5 e Figura 3.

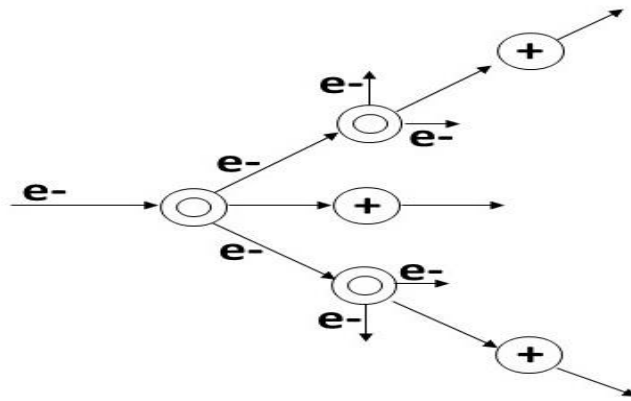


Figura 3 - Ionização em cascata de átomos neutros e formação de íons e elétrons secundários. (Autoria Própria)

Note que “G” representa um átomo de gás neutro que está no meio e “G⁺” um íon deste gás gerado a partir das colisões. Uma vez que este efeito de bombardeamento e crescimento do número de cargas no meio gasoso cresce gradativamente, há um aumento na corrente elétrica. É possível estabelecer uma relação entre o aumento da corrente em função da diferença de potencial gerada entre os dois eletrodos, a mesma pode ser observada conforme a Figura 4.

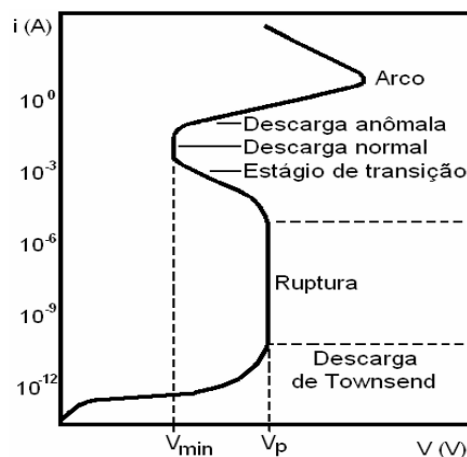


Figura 4 - Curva característica da voltagem versus corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases (ALVES JR, 2001).

Como é possível observar esta curva possui três regiões que apresentam interpretações distintas. Na primeira região, a corrente encontra-se baixa pois a mesma apresenta proporcionalidade apenas à velocidade com que os íons e elétrons movem-se para os eletrodos. Com o aumento da voltagem, há também o crescimento da força elétrica que acelera as partículas no meio, resultando na colisão dos mesmos com o eletrodo. Em uma dada situação onde a formação de íons e elétrons e a diferença de potencial entre os eletrodos continue aumentando constantemente, o sistema sofrerá um novo aumento de corrente em consequência do aumento de cargas que corresponderá a uma tensão de ruptura V_p . A descarga situada entre a corrente de saturação e a corrente de ruptura é chamada de descarga de “townsend”.

Nestas circunstâncias, íons, fótons e partículas neutras passam a bombardear o catodo, gerando elétrons secundários que vão tornar a descarga auto-sustentada. O fluxo de elétrons secundários emitidos depende dos diferentes coeficientes de emissão devidos a essas espécies incidentes. Os elétrons secundários são então acelerados e interagem com os átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares íons-elétrons através de colisão inelástica, onde os íons são acelerados para o catodo e produzem novos elétrons secundários. Este processo continua até que uma descarga se torne auto-sustentada. Nessa condição, o gás se torna luminescente e haverá uma queda de tensão até um nível mínimo. Essa região é chamada de descarga Normal.

Quando a voltagem é ainda mais aumentada, uma maior intensidade de corrente é observada e a densidade de corrente torna-se uma função da voltagem para uma pressão

constante. Essa dada região é chamada de "anômala". Para valores de corrente além do valor máximo da descarga anômala, o aquecimento do catodo é considerável e a emissão termoiônica contribuirá sensivelmente para o aumento da corrente, fazendo com que a descarga seja mantida a uma baixa tensão e alta corrente, originando um arco elétrico (ALVES JR, 2001; KERSTEN *et al.*, 2001; SOUSA, 2005).

3.4.1. Plasma Frio e Térmico

A classificação do plasma é baseada nos níveis energéticos relativos de elétrons e espécies de maior massa do mesmo, portanto existem duas categorias de Plasma no qual deve-se mencionar, que são os plasmas térmicos e não térmicos (frios). Plasmas térmicos são obtidos a altas pressões e necessitam de potência substancial de até 50 Megawatts para serem observados. Eles são caracterizados por um parcial equilíbrio termodinâmico entre os elétrons e as espécies de maior massa além da temperatura do gás ser quase a mesma para todos os componentes do plasma, podendo ser muito alta variando entre 5 a 20×10^3 K. Este tipo de plasma é encontrado, por exemplo, em arcos elétricos. Os plasmas não térmicos são obtidos a pressões mais baixas e usam menos energia. Eles são caracterizados por uma temperatura de elétrons muito mais alta que a do gás e, conseqüentemente, não apresentam um equilíbrio termodinâmico local. Esse plasma pode ser gerado por descargas elétricas em gases de menor pressão e apresentam aplicações em técnicas como a nitretação iônica (GURNETT; BHATTACHARJEE, 2005; ALVES JR, 2001).

3.4.2. Interação do Plasma com líquidos

Em se tratando de plasma é muito comum abordagens do mesmo em aplicações mecânicas e em tratamento de superfícies. No entanto, estudos de processos físicos e químicos em processos de interação plasma líquidos só têm atraído a atenção de pesquisadores nas últimas décadas, devido às aplicações benéficas no tratamento de água, medicina plasmática, síntese de nano partículas e engenharia de superfícies. Sabe-se que o plasma quando formado emite fortes campos elétricos, que por sua vez, quando aplicados em fluidos iniciam processos físico-químicos diversos que possuem inúmeras aplicações já conhecidas na área ambiental como por exemplo no tratamento de águas residuais (CHEN; LI; LI, 2015; MALIK, 2009).

Para iniciar uma compreensão a respeito destes processos é necessário saber que embora existam vários tipos de sistemas e formas de interação do plasma com superfícies

líquidas, elas podem ser simplesmente classificadas como plasma sobre o líquido e plasma dentro do líquido. Em ambas as classes, existe uma interface plasma-líquido, além do plasma de fase gasosa que por sua vez interagem de diferentes formas a depender do tipo de plasma (anódico ou catódico) formado naquela região. A interface plasma-líquido é uma zona importante e que deve ser muito bem entendida, uma vez que é lá onde ocorrem a maior parte das reações e efeitos importantes (CHEN; LI; LI, 2015).

Como dito anteriormente a depender da polaridade e das características do plasma formado sobre a superfície líquida o mesmo pode agir e interagir de formas diferentes. Quando se cria um plasma de característica anódica sobre uma superfície, o líquido irá atuar como um cátodo. Neste tipo de configuração, os átomos de gás presentes na atmosfera serão impulsionados em direção a superfície líquida e irão bombardear a mesma em consequência de uma grande queda de tensão, produzindo efeitos como geração de elétrons secundários e decomposição dos constituintes no líquido. Os elétrons secundários são gerados a partir da decomposição de ligações atômicas e pela transferência de energia gerada no impacto entre os átomos como vistos na Equação 5 e na Figura 3, onde os mesmos além de sustentarem o plasma com aspecto volumoso podem se dissolver na água para formar elétrons solvatados (e^-_{aq}) que possuem uma capacidade de redução muito forte (CHEN; LI; LI, 2015; ALVES JR, 2001). Sabe-se, que espécies com potenciais de redução padrão (E°_{red}) muito baixos como são os elétrons solvatados possuem uma tendência maior em oxidar frente aos demais constituintes metálicos em solução e, portanto, são chamados de agentes redutores. Diante disso a Tabela 1 mostram os potenciais padrões de redução de várias semi-reações mostrando a capacidade destes elétrons em reduzir espécies metálicas presentes.

Tabela 1 - Potenciais padrões de redução E°_{red} de elétrons solvatados e possíveis espécies presentes no plasma e em solução (CHEN; LI; LI, 2015).

Espécies Reativas	Reação	E°_{Red}
Elétron livre		-
Elétron secundário		-
Elétron Hidratado	$H_2O + e^- \rightarrow e_{aq}^-$	-2,87
H	$H^+ + e^- \rightarrow H$	-2,30
H⁻	$H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^-$	-2,40
Hidrazina	$N_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow N_2H_4$	-1,21
H₂	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
H₂O₂	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	0,70
	$H_2O_2 + H^+ + e^- \rightarrow OH + H_2O$	0,96
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76
	$H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 2e^-$	0,15
O₂	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23
O₃	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,08
O	$O + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	2,43
OH	$OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,85
Au³⁺	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1,50
AuCl₄⁻	$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$	1,00
Ag⁺	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,80
Ag²⁺	$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	2,00
AgCl	$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0,22
AgO	$2AgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Ag_2O + 2OH^-$	0,60
Cu²⁺	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,40
Fe²⁺	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,44
Mg²⁺	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,36
Cs⁺	$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	-3,03

A partir da Tabela 1, nota-se que o elétron solvatado possui o menor potencial padrão de redução e, portanto, possui a capacidade de reduzir espontaneamente a maioria dos íons metálicos, mesmo os fracos oxidantes como o Fe^{2+} e o Mg^{2+} em uma solução aquosa, enquanto a redução espontânea do cério ($E^{\circ} = -3,03$ V) por esses elétrons não apresentam viabilidade. Vale ressaltar que esta é uma característica que permite uma aplicação interessante ao plasma que é na produção de nanopartículas de várias espécies metálicas em solução.

O outro aspecto a ser destacado são as espécies formadas em consequência das colisões atômicas e também pela energia UV emitida pelo Plasma capaz de gerar na água espécies oxidantes e redutoras. As moléculas de água serão decompostas em H atômico e um radical de hidroxila OH, o que foi confirmado segundo Chen *et al.*, (2012) por espectros

de emissão ótica detectados perto da superfície do líquido. O hidrogênio atômico pode combinar-se para formar H_2 e além disso, a combinação direta de radicais OH geram H_2O_2 por muitas vias diferentes (LOCKE; SHIH, 2011). As Equações 6 e 7 mostram as reações de decomposição das moléculas de água (CHEN; LI; LI, 2015).



Para um caso onde o plasma apresenta-se com característica catódica, o líquido atuará como um ânodo e a maioria dos efeitos descritos anteriormente continuarão a ocorrer, no entanto, de formas diferentes. Ao contrário de plasmas anódicos, os catódicos não apresentam queda de tensão na superfície do líquido, nem um bombardeamento intenso dos átomos gasosos sobre o mesmo, porém, campos elétricos intensos impulsionam os elétrons na região de plasma e os da interface reacional até a superfície do líquido de forma que parte destes elétrons sejam absorvidos pelo líquido, tornando-se elétrons solvatados, que geram intensas reações redutivas produzindo o mesmo efeito de decomposição evidenciado no caso anterior, onde como resultado têm-se Hidrogênio e radicais de hidroxila, que por sua vez podem se recombinar como H_2 e H_2O_2 que permanecem no líquido por um longo período, podendo inclusive ser detectadas vários meses após a irradiação do plasma (CHEN; LI; LI, 2015; CHEN *et al.*, 2012).

Um ponto importante a ser destacado é que as espécies redutoras como os elétrons solvatados possuem tempo de duração muito limitadas e devido sua energia só conseguem penetrar numa baixa profundidade no líquido, portanto, a maioria das reações químicas ocorrem na interface plasma-líquido e à uma certa profundidade na superfície do líquido (MOREAU; ORANGE; FEUILLOLEY, 2008). Embora isto ocorra, os efeitos do plasma sobre os líquidos vão além de mudanças superficiais, pois os intensos campos elétricos no processo dão maior mobilidade iônica, fazendo com que espécies formadas sejam movimentadas por todo o volume. Outros aspectos a serem destacados é que componentes da superfície líquida podem ser pulverizados e parcialmente evaporados pelo plasma durante o tratamento, o que faz com que as espécies presentes vão até a interface reacional e participem de diferentes reações naquele meio. Além disso, como os processos de interação plasma-líquido são normalmente operadas no ar ambiente, N_2 e O_2 inevitavelmente entram na zona de reação, resultando em acidificação da solução através de várias reações em conjunto de espécies de nitrogênio induzidas por plasma na solução, como ácido nítrico

(HNO_3) e ácido nitroso (HNO_2). H^+ também pode ser criado a partir de ionização de água por colisão de elétrons, desse modo, a química líquida bem como o valor do pH, será alterada pela irradiação do plasma, que pode influenciar a taxa e a probabilidade de reações químicas no líquido (CHEN; LI; LI, 2015; RUMBACH et al., 2013; BRISSET; HNATIUC, 2012).

A seguir pode-se visualizar na Figura 5 um esquema ilustrativo de aspectos das duas configurações, anódicas e catódicas do plasma, conforme foi explicado anteriormente.

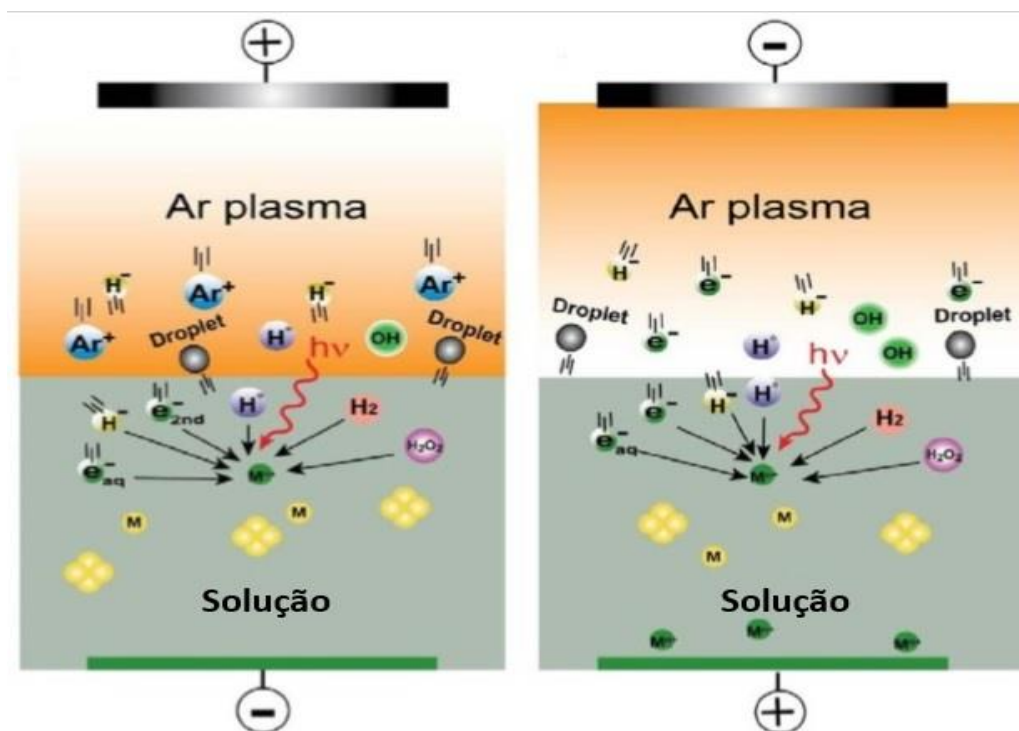


Figura 5 - Processos físicos e químicos na interface plasma-líquido. No item (a) tem-se plasma anódico e em (b) plasma catódico (CHEN; LI; LI, 2015).

A utilização de Plasmas não térmicos na água ou na fase gasosa sobre a superfície de um líquido como foi possível observar, até então demonstraram produzir inúmeras espécies com poderes reativos importantes como peróxido de hidrogênio, hidrogênio, radicais de hidroxila e até mesmo ozônio para plasmas gerados em atmosferas ricas em oxigênio. Além disso, dependendo da solução da condutividade e da magnitude da energia de descarga, ondas de choque e luz UV também podem ser formadas. Essas espécies reativas e condições físicas geradas por intensos campos elétricos, por sua vez, mostraram degradar rápida e eficientemente muitos compostos orgânicos, incluindo fenóis, benzeno, tolueno e até corantes orgânicos como o azul de metileno (FOSTER *et al.*, 2012).

As espécies provenientes da interação plasma-líquido citadas anteriormente promovem essa degradação orgânica por meio dos chamados Processos de Oxidação Avançados (AOP) que atuam de forma sinérgica. Estas técnicas avançadas de oxidação consistem em vias reacionais que utilizam predominantemente radicais de hidroxila para promover a degradação de moléculas orgânicas por meio da transformação da molécula em um radical e partição gradual da mesma, até que ao fim do mecanismo sobre apenas CO_2 e H_2O . Além disso, os radicais presentes neste processo também degradam a membrana plasmática de bactérias, o que permite que outras espécies nocivas ao microorganismo permeiem pela membrana e leve a morte celular (FOSTER *et al.*, 2012; (MOREAU; ORANGE; FEUILLOLEY, 2008).

Dessa forma, a produção de plasma atmosférico sobre a superfície de líquidos proporcionou a oportunidade de inserir processos de oxidação avançados na água para fins de purificação ou processamento químico, onde devido ao crescimento da demanda de água por parte das indústrias, agricultura, e utilidades domésticas, fez-se necessário tais técnicas que realizassem a manutenção desses efluentes de forma limpa e com baixo custo energético (LOCKE *et al.*, 2006).

3.4.3. Técnica de Caracterização do Plasma

O diagnóstico do plasma é uma ferramenta crucial, pois possibilita o estudo do comportamento da descarga luminescente durante todo o processo com o passar do tempo. O objetivo da caracterização do plasma é obter informações dos processos físicos e químicos que ocorrem em todo o volume daquela atmosfera e, para isso, se faz necessário um conhecimento refinado da física do plasma para então interpretar de forma eficiente os seus efeitos e propriedades (FANTZ, 2006).

Atualmente existem várias técnicas que possibilitam o estudo do plasma como: Ressonância paramagnética eletrônica, sonda eletrostática, espectrometria de massa e métodos ópticos como espectroscopia de absorção atômica e espectroscopia de emissão óptica. No entanto, iremos abordar essencialmente o último caso, a Espectrometria de Emissão Óptica (OES), pois trata-se de uma técnica que não necessita de aparelhos robustos e nem necessita inserir um corpo estranho no meio reacional evitando interferir nas condições reais do processo (BARBOSA, 2007).

O princípio físico de funcionamento da técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica parte da emissão de radiação gerada e emitida pelo plasma em consequência das frequentes colisões entre partículas presentes naquele ambiente, onde elétrons com alta energia cinética colidem com átomos mais pesados gerando excitações e decaimento energéticos das mesmas. Sabe-se que em fenômenos de decaimentos energéticos há a liberação de fótons, onde essa energia em forma luminosa possui proporcionalidade ao inverso do comprimento de onda do fóton ($\Delta E = hc / \lambda$). A partir deste princípio físico é possível detectar cada espécie presente naquele meio reacional uma vez que as mesmas dependem de seus níveis energéticos (BARBOSA, 2007).

Portanto, um sistema de OES é capaz de separar os diferentes fótons provenientes dos mais diversos níveis de energia. Isso é feito por meio de uma fibra óptica que capta a luminosidade do processo e transfere para uma rede de espelhos de difração que separam as radiações em comprimentos de onda nos quais são focalizados em outros espelhos até um sensor óptico que converte aquela luz em corrente elétrica. Os sinais de correntes são interpretados por um aparelho específico para a análise desse tipo de processo e gera dados computacionais que são expostos como gráficos onde os eixos indicam intensidade e comprimentos de onda (FANTZ, 2006).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram obtidas amostras de água a 26 Baumé (°Be) de uma salina do município de Grossos – RN, onde nessa densidade a água já se encontra saturada de NaCl pronto para ser cristalizado e precipitado. Em laboratório foi utilizado uma chapa de aquecimento do tipo Biomixer a 80 °C para evaporar a água até obter a densidade desejada de 31 °Be, onde devido as condições laboratoriais foi obtido nosso material de estudo de forma mais controlada e conseqüentemente mais pura do que comumente achado em salinas.

No presente trabalho, utilizou-se o plasma como processo de separação química do resíduo da salina denominado de águas mães. Para isso, pensou-se um aparato experimental que consiste em um recipiente contendo águas mães na densidade de 31°Be, sobre o qual foi aplicado uma descarga elétrica de pulsos de voltagem de aproximadamente 2,3 kV, repetidos numa frequência de 1 kHz. O plasma foi formado numa atmosfera de hélio em fluxo de 100 ml/min, que foi introduzido no recipiente por meio de conexões que promovem a entrada e saída do gás inerte, permitindo o arraste das espécies formadas na interação do plasma com o líquido até outro recipiente, onde o mesmo foi borbulhado e posteriormente analisado. A

distância entre o eletrodo (cátodo) e a superfície da água (ânodo) é de 5 mm. Uma fibra óptica foi introduzida na região de interação plasma-líquido para captar o espectro e transmitir para um Espectrômetro de Emissão Óptica (OES) a fim de caracterizar o plasma. A Figura 6 apresenta uma imagem esquemática do aparato experimental utilizado.

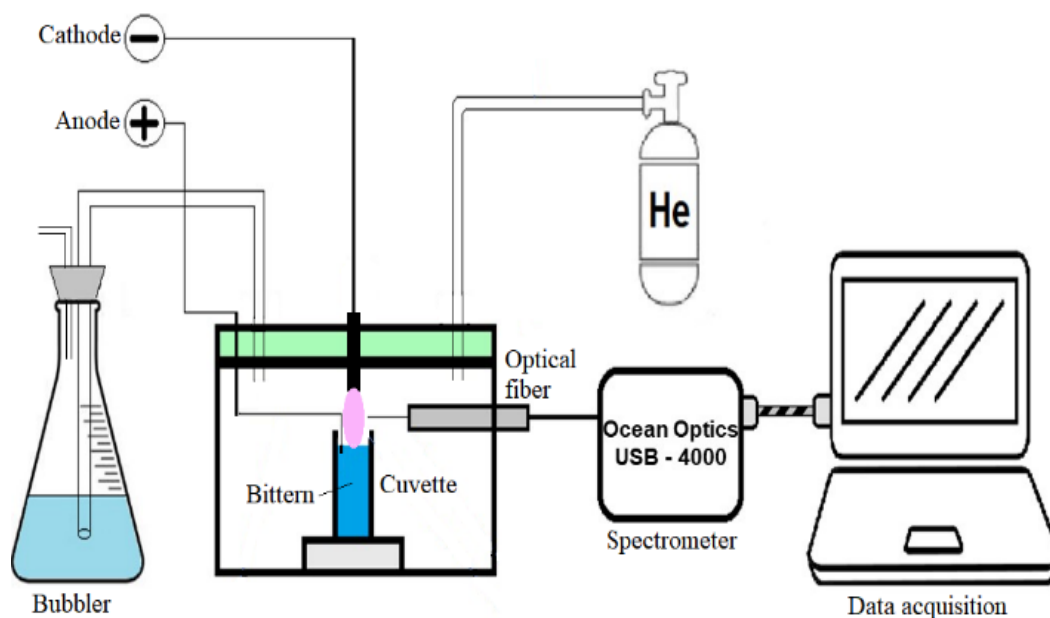


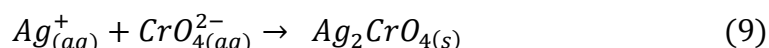
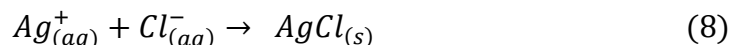
Figura 6 - Imagem esquemática da configuração experimental utilizada neste trabalho.
(Autoria própria)

O experimento teve duração de 30 minutos e após realização do mesmo foram realizadas análises de pH tanto na água borbulhada quanto na água tratada para serem comparadas com os valores iniciais. Também foram realizadas análises da concentração de cálcio, magnésio, sódio, potássio e cloretos presentes na água mãe antes e após o tratamento. As análises de sódio e potássio foram feitas por espectrofotometria de chama e cloretos por titulação com nitrato de prata (AgNO_3) pelo método de Mohr e a concentração de magnésio também foi determinada por titulometria. Todas as análises por titulometria seguiram as metodologias descritas no Standard Methods (APHA 2005). Em virtude da precipitação de sais durante o processo, os mesmos foram analisados por Difração de Raios X (DRX), afim de caracterizar as formas cristalinas presentes na amostra. Vale ressaltar que o experimento foi realizado em duas configurações diferentes, no caso para plasmas de características anódicas e catódicas, sendo realizadas todas as análises citadas para posterior comparação entre as mesmas.

4.1. Titulometria de precipitação

A titulometria de precipitação é uma técnica de análise titulométrica aplicada para soluções onde o analito pode reagir com o titulante e gerar compostos pouco solúveis ou insolúveis. As principais aplicações dessas técnicas estão nas determinações de haletos como Cl^- , Br^- e I^- e de ânions de comportamento semelhante aos haletos como SCN^- , CNO^- e CN^- , além de ácidos graxos e alguns ânions divalentes. No geral, existem três métodos químicos mais usuais que utilizam indicadores visuais quando se tratando de titulometria de precipitação e são eles: Método de Mohr, o método de Fajans e o método de Volhard. Embora todos sejam eficientes, o mais usual em laboratórios de análises para determinação de ânions como cloretos é o método descrito por Mohr (SKOOG et al, 2006; APHA, 2005).

O método de Mohr é uma técnica muito precisa para análise de cloretos uma vez que seu titulante o nitrato de prata (AgNO_3) reage muito fortemente em uma proporção de 1:1 com íons de cloretos, formando cloreto de prata (AgCl) estável e insolúvel em solução. Como indicador é utilizado normalmente uma solução de cromato de potássio 10% (K_2CrO_4) pois os íons de prata em excesso se ligam aos íons cromato gerando cromato de prata (Ag_2CrO_4) um precipitado de coloração vermelho tijolo que caracteriza o fim da análise. As reações que envolvem esse processo podem ser vistas abaixo (HARRIS, 2001).



A concentração de cloretos em solução pode ser determinada a partir da estequiometria da reação. Observa-se que o número de moles de nitrato de prata gastos na titulação é equivalente ao número de moles de íons cloreto presentes na amostra:

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{AgNO}_3} \quad (10)$$

Podemos representar o número de moles de cada espécie em função da concentração em quantidade de matéria e o volume, além disso, se isolarmos a molaridade e multiplicarmos pela massa molar do cloreto, obtemos uma equação que nos oferece a concentração em g/L de cloretos em solução.

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{M_{\text{AgNO}_3} * (V_{\text{AgNO}_3}^{\text{amost}} - V_{\text{AgNO}_3}^{\text{branco}}) * MM_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{amostra}}} \quad (11)$$

Onde, M_{AgNO_3} é a concentração do titulante em mol/L, $V_{AgNO_3}^{amost}$ o volume de nitrato de prata necessário para reagir com todo os íons cloreto presentes na amostra, $V_{AgNO_3}^{branco}$ o volume de nitrato de prata gastos na titulação do branco, $V_{amostra}$ o volume de amostra utilizado na análise, MM_{Cl^-} é a massa molar dos íons de cloreto 35,5 g/mol e C_{Cl^-} a concentração de cloretos em g/L.

4.2. Titulometria de Complexação

A titulometria ou volumetria de complexação é uma técnica de análise química de grande utilidade na determinação de íons metálicos e baseia-se em reações de formação de complexos, que são aquelas onde um íon metálico atua como receptor de pares de elétrons (ácido de Lewis) formando ligações coordenadas com espécies doadoras de pares eletrônicos (base de Lewis), as quais recebem o nome de ligantes (SKOOG *et al.*, 2006).

Para compreendermos o processo químico por trás dessa técnica tão útil, devemos compreender o que são quelantes e quelatos. Essas espécies químicas possuem essa denominação pois possuem dois ou mais grupos doadores de elétrons em sua estrutura molecular (cíclicos e não cíclicos) sendo capaz de formar duas ou mais ligações coordenadas com um cátion ou átomo metálico em solução, onde os mesmos conseguem “pinçar” quimicamente o íon metálico com ligações químicas estáveis (HARRIS, 2001).

Sem dúvidas um dos quelantes mais utilizados em análises titulométricas de complexação é o EDTA. O mesmo é um ácido hexaprótico, ou seja, pode formar seis ligações coordenadas com quase qualquer íon metálico da tabela periódica quando em solução, formando sempre um “complexo” de estequiometria 1:1. Por isso, soluções a base deste sal são altamente utilizados como titulante em análises volumétricas de complexação.

É obvio que para todo processo titulométrico é necessário um indicador capaz de mudar a coloração da solução e indicar o fim da análise, e neste caso, para análises volumétricas de complexação utilizam-se os chamados indicadores metalocrômicos. Numa titulação direta típica o indicador metalocrômico é adicionado à solução contendo o metal, formando então um composto colorido com o indicador. O EDTA adicionado, durante a titulação, reage inicialmente com o cátion metálico livre e no final da titulação com o metal ligado ao indicador, deixando a molécula do indicador livre, o que ocasiona a mudança de coloração da solução. A depender do íon metálico a ser determinado normalmente utiliza-se

um indicador específico, onde neste trabalho, foram utilizados o negro de eriocromo para análises de dureza total e o calcom para análises de cálcio (APHA, 2005).

A metodologia para o cálculo da concentração de cálcio e magnésio são a mesma e dependem unicamente da estequiometria da reação entre os íons metálicos e o titulante que no caso sendo o EDTA é 1:1. Neste caso, a equação para o cálculo da concentração de magnésio fica como se segue:

$$n_{Mg^{2+}} = n_{EDTA} \quad (12)$$

$$M_{Mg^{2+}} * V_{amostra} = M_{EDTA} * V_{EDTA} \quad (13)$$

Isolando a molaridade e multiplicando os termos pela massa molar do magnésio obtemos a concentração em g/L de magnésio em solução.

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{M_{EDTA} * V_{EDTA} * MM_{Mg^{2+}}}{V_{amostra}} \quad (14)$$

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{M_{EDTA} * V_{EDTA} * MM_{Ca^{2+}}}{V_{amostra}} \quad (15)$$

Onde, M_{EDTA} é a concentração molar do titulante em mol/L, V_{EDTA} é o volume de EDTA gasto na análise, $V_{amostra}$ o volume de amostra utilizado na titulação, MM a massa molar do metal em g/mol e C a concentração de cálcio ou magnésio em g/L.

4.3.Fotometria de chama

A espectrometria de emissão atômica com chama é uma técnica analítica usada para determinar quantitativamente a presença de metais em solução. Esta técnica baseia-se no princípio de excitações atômicas, que ao fazerem um salto quântico tendem a retornar ao seu nível energético mais estável e liberam energia na forma luminosa, essa energia é característica de cada elemento e por sua vez proporcional à concentração do mesmo em solução (OKUMURA; CAVALHEIRO; NÓBREGA, 2004).

O equipamento utilizado neste trabalho foi o Fotômetro de chama modelo DM-63 (Digimed) e o mesmo funciona soltando pequenas quantidades do líquido a ser analisado na forma de uma vaporização na chama de forma que a mesma possa gerar a energia necessária para as excitações atômicas.

Foram analisados neste equipamento a concentração de sódio e potássio nas águas mões antes e pós tratamento para posterior comparação. Vale ressaltar que antes de qualquer

análise o equipamento foi devidamente calibrado por soluções padrões e foi realizada a construção de uma curva padrão analítica.

4.4.Difração de Raios X (DRX)

A Difração de Raios X (DRX) é um fenômeno no qual os átomos de um cristal causam um padrão de interferência das ondas presentes em um feixe incidente de raios X. Esta técnica é amplamente usada para determinar a estrutura atômica de uma dada estrutura cristalina. Medindo-se os ângulos e as intensidades dos feixes difratados nos cristais, um cristalógrafo pode produzir uma imagem tridimensional da densidade de elétrons dentro do cristal. A partir desta densidade de elétrons, as posições médias dos átomos no cristal podem ser determinadas, bem como suas ligações químicas, sua desordem e várias outras informações (MOORE; REYNOLDS, 1997).

Para gerar os difratogramas apresentados neste trabalho foi utilizado um difratômetro de raios X modelo (LabX XRD-6000) no qual nos permitiu analisar a composição média dos sais depositados no processo. Como condições de análise utilizamos um passo de varredura de 1,2 deg/min, com uma varredura de 15 a 60 2θ utilizando um ânodo de cobre.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante os minutos iniciais do procedimento experimental de ambas as configurações, plasma (anódico e catódico), foi possível observar o acúmulo de sais que se formavam na superfície da cubeta devido a interação do plasma com a água mãe. Em consequência disso, houve precipitação dos mesmos alguns instantes depois de sua cristalização e uma pequena mudança na coloração do líquido foi observada. As mudanças na cor das soluções podem estar associadas a suspensões de micro cristais de sais na solução, muito comum em processos de nucleação dos mesmos. A Figura 7 apresenta a mudança de coloração antes e pós tratamento por plasma, onde (A), (B) e (C) representam a coloração para o tratamento catódico, anódico e sem tratamento respectivamente.

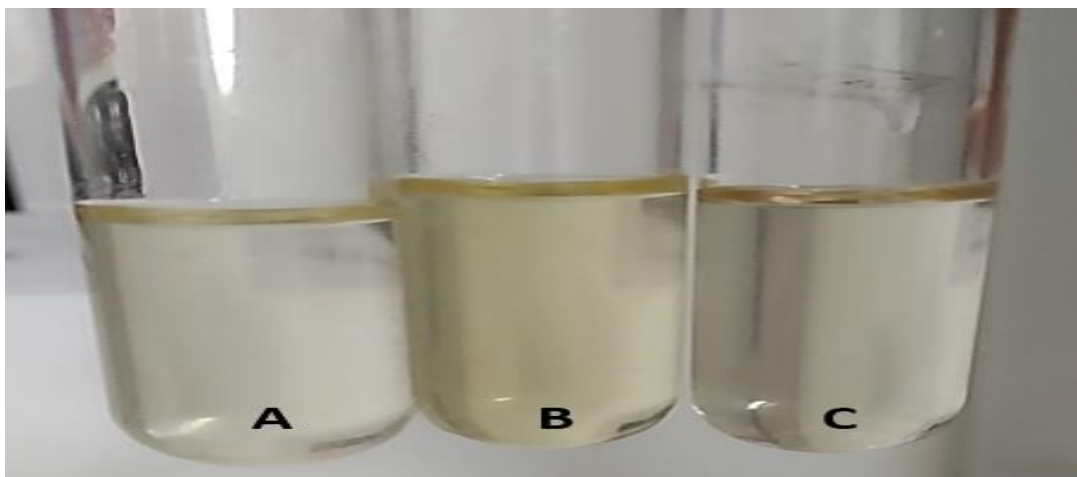


Figura 7 - Mudança de coloração da água mãe após tratamento por plasma. (Autoria própria)

A partir dos tratamentos e da mudança de cor gerada nas soluções, uma série de análises químicas e demais outras técnicas analíticas foram realizadas afim de entender as mudanças ocorridas nas amostras, bem como os efeitos do plasma na mesma. A seguir, iremos abordar para cada configuração os resultados obtidos com estas análises.

5.1.Tratamento por plasma catódico

Como foi abordado anteriormente, o tratamento de líquidos por plasmas catódicos possui como principal característica a inserção e o bombardeamento de elétrons na solução, no qual durante o experimento, provocou uma série de mudanças principalmente da concentração de íons presentes e no pH da amostra. A Tabela 2 a seguir apresenta os resultados para as análises químicas realizadas na água mãe.

Tabela 2 - Resultados das análises químicas da água mãe inicial e final para tratamento catódico de 30 minutos.

Água mãe			
Inicial		Final	
[Cl ⁻]	239,8 g/L	[Cl ⁻]	192,2 g/L
[Ca ²⁺]	-	[Ca ²⁺]	-
[Mg ²⁺]	58,3 g/L	[Mg ²⁺]	49,8 g/L
[Na ⁺]	82,8 g/L	[Na ⁺]	63,2 g/L
[K ⁺]	24 g/L	[K ⁺]	24 g/L
pH	6,6	pH	4,1

A partir da Tabela 2 é possível observar que houve decréscimo na concentração de cloretos ocasionados principalmente pela formação de sais clorados como NaCl e $MgCl_2$, seguidos da precipitação destes durante o tratamento. Outro fator que contribuiu para tal queda na concentração foi a saída do íon cloreto na forma gasosa em decorrência do efeito da eletrólise na água mãe, pois como resultado da oxidação de uma solução salina tem-se a saída de cloro em sua forma gasosa $Cl_{2(g)}$ (SILVA, 2012).

As análises químicas para determinação de cálcio retornaram resultados nulos em comparação com os demais íons presentes, e este resultado condiz com o esperado, uma vez que segundo Geertman (2008) em tal nível de densidade da água do mar (31 °Be) todo o cálcio já foi precipitado. Em consequência da concentração praticamente nula de cálcio, sabe-se que os resultados obtidos nas análises por titulometria de complexação atribuem seu resultado inteiramente aos íons de magnésio em solução, sendo estes resultados condizentes com os obtidos por Ramos (2017) na mesma faixa de densidade. Vale notar, que a concentração de íons Mg^{2+} em solução diminuíram e isso se deve também à precipitação destes durante o tratamento.

Como esperado, foi constatado ainda a presença de sódio e potássio em solução e isso se deve a alta solubilidade dos sais destes íons, que participam de quase todo o processo final de precipitação da água do mar. Como bem observado na Tabela 2, a concentração de sódio diminuiu pelo fato de parte dos íons serem também precipitados como NaCl, enquanto que os íons de potássio não demonstraram mudanças significativas.

A partir das análises de pH da água mãe após o tratamento foi possível observar uma tendência de acidificação da solução. Como justificativa, podemos citar a atuação do plasma atmosférico na superfície de líquidos, onde o mesmo pode produzir uma grande variedade de fenômenos físicos oriundos dos radicais reativos formados pela quebra de moléculas de água ao colidirem com demais íons existentes na interface reacional (LOCKE *et al.*, 2006). Dentre esses fenômenos podemos destacar a formação de ácido nitroso (HNO_2) e ácido nítrico (HNO_3) provenientes de espécies reativas como NO e NO_2 na presença de elétrons livres produzidos nestes tipos de tratamento (RUMBACH *et al.*, 2013). Além disso, a grande inserção de elétrons solvatados em solução geram a quebra da molécula de água gerando radicais de hidroxila que rapidamente reagem ou se recombina na forma de peróxido (H_2O_2) ou com outras substâncias, enquanto que íons de H^+ ficam livres gerando um desbalanceamento na concentração destes em solução, o que gera uma queda brusca no pH como observado ao final do tratamento.

Ao fim dos 30 minutos de tratamento também foi analisada a água borbulhada com o gás proveniente do processo. A Tabela 3 apresenta resultados de análises de pH, cloretos, nitratos e nitritos.

Tabela 3 - Resultados das análises de pH, cloretos e presença de nitratos e nitritos na água borbulhada antes e pós tratamento de 30 min.

Água borbulhada			
Inicial		Final	
pH	7,3	pH	3,8
[NO₃⁻]	0	[NO₃⁻]	0
[NO₂⁻]	0	[NO₂⁻]	0
[Cl⁻]	35,3 mg/L	[Cl⁻]	44,6 mg/L

A partir dos dados obtidos na Tabela 3 fica agora evidente a saída de cloreto na forma gasosa, uma vez que houve um acréscimo na concentração de cloretos em solução, sendo essa uma tendência contínua em demais repetições experimentais. Outro resultado muito importante foi a grande queda no pH que não pode ser atribuída como no caso da água mãe aos nitratos e nitritos em solução, pois como se pode ver, foram nulos. Dessa forma há hipóteses da formação de ácido clorídrico (HCl) em solução, uma vez que foi possível notar nos espectros de emissão do plasma a presença de átomos de hidrogênio e cloro em estados energéticos favoráveis para tal formação.

Da mesma forma, durante a maior parte do tratamento houve a formação de cristais de sais que se formaram na superfície pelo efeito do plasma e que se depositaram no fundo da cubeta. Para analisarmos os mesmos utilizamos a técnica de Difração de Raios X que nos permitiu identificar a composição cristalográfica do material precipitado. A Figura 8 apresenta um difratograma para o sal depositado ao fundo da cubeta no final do experimento.

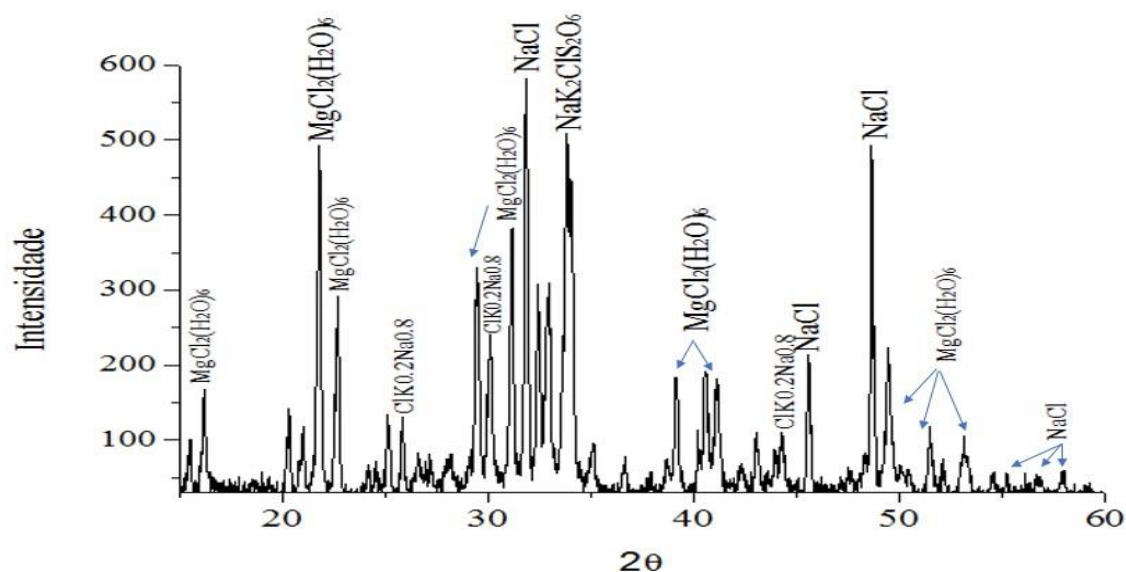


Figura 8 - Difração de Raios X (DRX) dos sais precipitados durante o tratamento por plasma catódico, intensidade em (u.a). (Autoria própria)

A análise por DRX na Figura 8 apresenta uma grande quantidade de picos de cloreto de magnésio em sua forma hidratada, comprovando o processo de precipitação dos mesmos e afirmando a hipótese feita anteriormente referente à diminuição nas concentrações de magnésio e cloreto. Observa-se que há presença também de sais de cloreto de sódio de forma cristalina bem definida, evidenciado pelos picos de maior intensidade e menos distribuídos no difratograma, enquanto que o cloreto de magnésio apresentou picos de menor intensidade e maior distribuição, mostrando que o mesmo está amorfo.

Realizou-se ainda a caracterização do plasma durante os 30 minutos de experimento, por meio de Espectrometria de Emissão Óptica (OES) afim de compreender os processos e reações existentes naquele meio. A Figura 9 apresenta as inúmeras espécies formadas na interface reacional entre plasma e líquido.

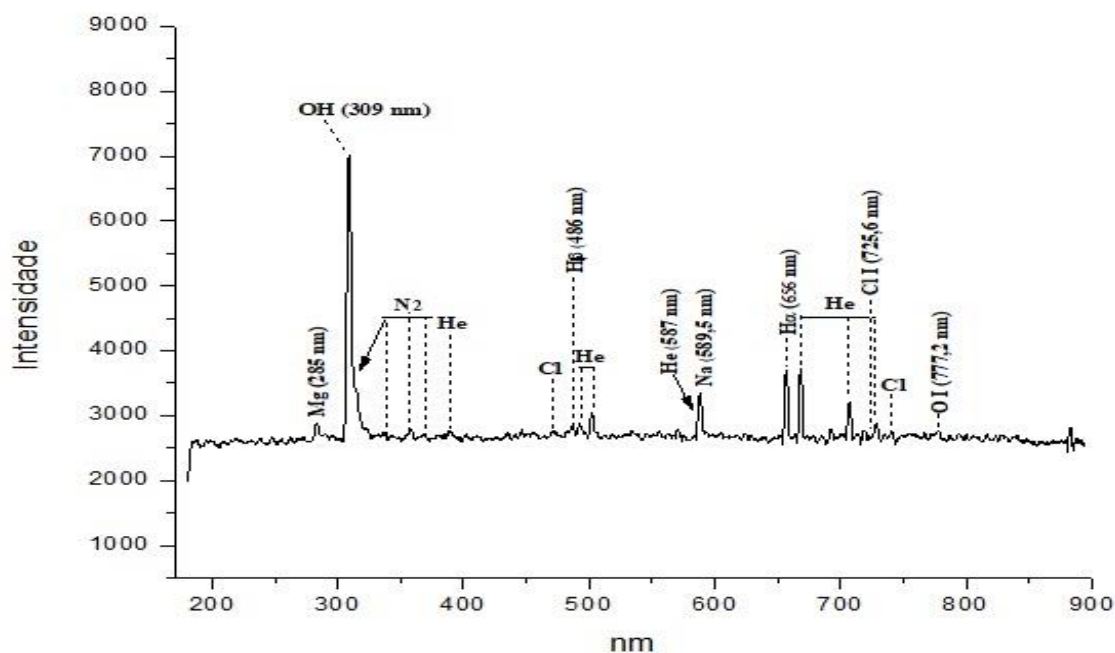


Figura 9 - Espectroscopia de Emissão Óptica para o plasma catódico após 5 minutos de tratamento, intensidade em (u.a). (Autoria própria)

A partir da análise da Figura 9, é possível observar a predominante formação do radical hidroxilo (OH) por meio de um pico na faixa de 309 nm, o que demonstra que o plasma de fato possui a capacidade de romper as ligações das moléculas de água como dito anteriormente e produzir espécies altamente reativas, com capacidade de participarem em processos de oxidação avançados (FOSTER *et al.*, 2012). Além disso, é possível observar a presença de hidrogênio em diferentes estados de excitação, que podem sair na forma gasosa, permanecer na forma iônica baixando o pH e também participar ativamente de reações.

Deve-se dar destaque à forte emissão energética do hélio que apareceu em vários comprimentos de onda como em (388, 502, 668, 706 e 728) nm, no qual isso se deve ao fato de utilizar o mesmo como atmosfera para a produção do plasma neste trabalho, além da função de promover o arraste das partículas formadas.

Durante todo o experimento observou-se também boa estabilidade na descarga de plasma que apresentava coloração magenta característica, no entanto, em determinadas situações era emitido um brilho de cor amarelo intenso característico das emissões de átomos de sódio quando excitados. A resposta para esse fato se dá devido a cristalização de sais de cloreto de sódio na superfície durante o tratamento, que por sua vez entrava em contato com o plasma emitindo tal brilho. Esta afirmação pode ser confirmada por meio das fortes

emissões de sódio no espectro na faixa de 595 nm. Vale ressaltar que a forte emissão por parte de átomos de sódio e hélio acabam por sobrepor alguns picos além de muitas vezes diminuïrem o sinal observado para espécies formadas em muito menor quantidade como, por exemplo os íons de cloro.

Além dos elementos já citados foi possível observar a presença de nitrogênio e oxigênio no espectro da Figura 9. Esses elementos não eram esperados, no entanto a aparição de oxigênio se explica pelo fato de já haver uma certa concentração natural do mesmo dissolvido em líquidos, e o nitrogênio devido a entrada do mesmo da atmosfera, mostrando que o fluxo de hélio utilizado não foi 100% eficiente na eliminação de gases externos ao sistema. Diante deste fato, justifica-se então a formação de óxidos de nitrogênio como NO e NO₂ que se dissolvem na água, gerando outro fator que diminui o pH durante o tratamento por plasma (RUMBACH *et al.*, 2013).

No intuito de observar se havia evolução das espécies formadas durante o tratamento, foi também acompanhado o espectro emitido ao decorrer do experimento. A Figura 10 apresenta o OES após 25 minutos.

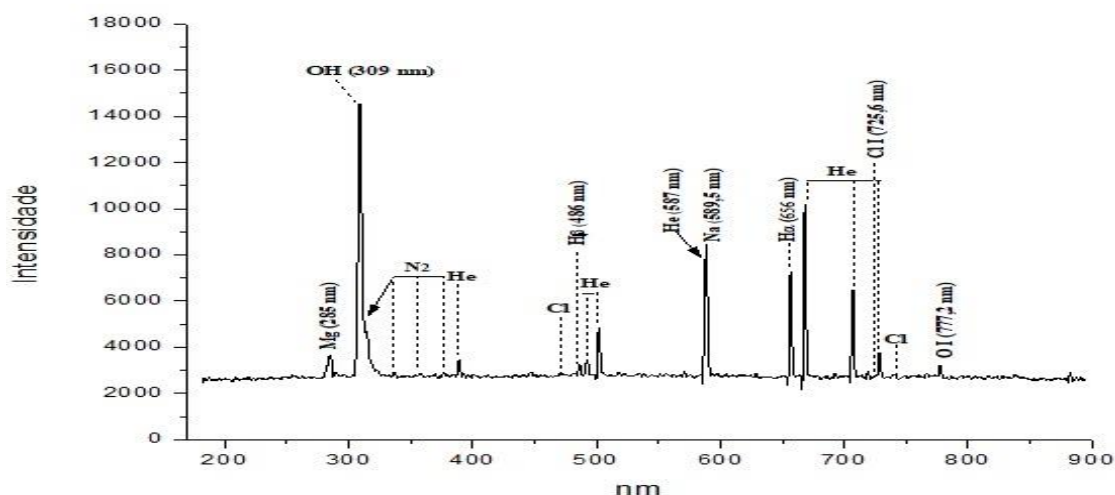


Figura 10 - Espectro de Emissão Óptica para plasma catódico após 25 minutos de experimento, intensidade em (u.a). (Autoria própria)

Conforme é possível observar na Figura 10, após passados 20 minutos do primeiro espectro capturado, foi possível notar uma evolução dos picos já existentes e mencionados anteriormente. Vale ressaltar que na Figura 9 a intensidade evidenciada para a emissão do radical de hidroxila e de sódio é bem menor quando comparado ao visto na Figura 10, o que significa que houve um avanço na ionização e produção de espécies, acelerando consequentemente todas as reações possíveis de ocorrer.

5.2. Tratamento por plasma anódico

Para realizar um comparativo com a configuração anterior também foi realizado um tratamento por plasma anódico, no qual ao contrário da configuração catódica, produz elétrons secundários a partir do bombardeamento atômico de átomos sobre a superfície líquida que leva ao rompimento de ligações químicas e geração dos mesmos. Deve-se ressaltar, que embora o mecanismo de geração destes elétrons seja diferente, o tratamento com plasma anódico demonstrou resultados semelhantes ao da configuração anterior. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos com as análises químicas para a água mãe antes e após o procedimento experimental.

Tabela 4 - Resultados das análises químicas da água mãe inicial e final para tratamento anódico de 30 minutos.

Água mãe			
	Inicial		Final
[Cl ⁻]	239,8 g/L	[Cl ⁻]	197,3 g/L
[Ca ²⁺]	-	[Ca ²⁺]	-
[Mg ²⁺]	58,3 g/L	[Mg ²⁺]	65,2 g/L
[Na ⁺]	82,8 g/L	[Na ⁺]	71,4 g/L
[K ⁺]	24 g/L	[K ⁺]	24 g/L
pH	6,6	pH	5,5

Como é possível observar houve, assim como na configuração anterior a diminuição na concentração de cloretos ocasionada pela saída do mesmo na forma gasosa. No entanto, é necessário destacar um resultado não muito comum, que foi a elevação da concentração de magnésio ao final do experimento em consequência da vaporização de cerca de 0,5 ml de um total de 4,2 ml adicionados inicialmente na cubeta, causando uma concentração do íon em solução maior que sua precipitação pelo efeito do tratamento. O efeito de vaporização observado é explicado pela troca de momento linear associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas, causando o rompimento das ligações moleculares da água e também gerando vaporização (BERG; NYBERG, 2005).

Outro resultado importante foi a diminuição no pH da água mãe, mostrando que de fato o plasma em ambas as configurações (anódico e catódico) produz espécies que geram a tendência de acidificação da solução, embora na configuração anódica tenha apresentado uma menor tendência para tal.

As análises de pH e concentração de cloretos feitas na água do borbulhador também apresentaram resultados semelhantes ao da configuração anterior. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos nas análises e como se pode observar, houve também uma diminuição significativa no pH que foi associado a hipótese de formação de $\text{HCl}_{(g)}$ que se solubilizou em solução.

Tabela 5 - Resultados das análises de pH, cloretos e presença de nitratos e nitritos na água borbulhada antes e pós tratamento de 30 min.

Água borbulhada			
Inicial		Final	
pH	7,3	pH	4,1
$[\text{NO}_3^-]$	0	$[\text{NO}_3^-]$	0
$[\text{NO}_2^-]$	0	$[\text{NO}_2^-]$	0
$[\text{Cl}^-]$	35,3 mg/L	$[\text{Cl}^-]$	43,4 mg/L

Durante todo o experimento observou-se a formação de cristais de sal na superfície do líquido em contato com o plasma, no entanto, a cristalização mostrou-se mais pontual quando comparado à configuração catódica que formou cristais de forma mais distribuída sobre a superfície.

A Figura 11 apresenta um difratograma gerado para os sais precipitados no tratamento por plasma anódico.

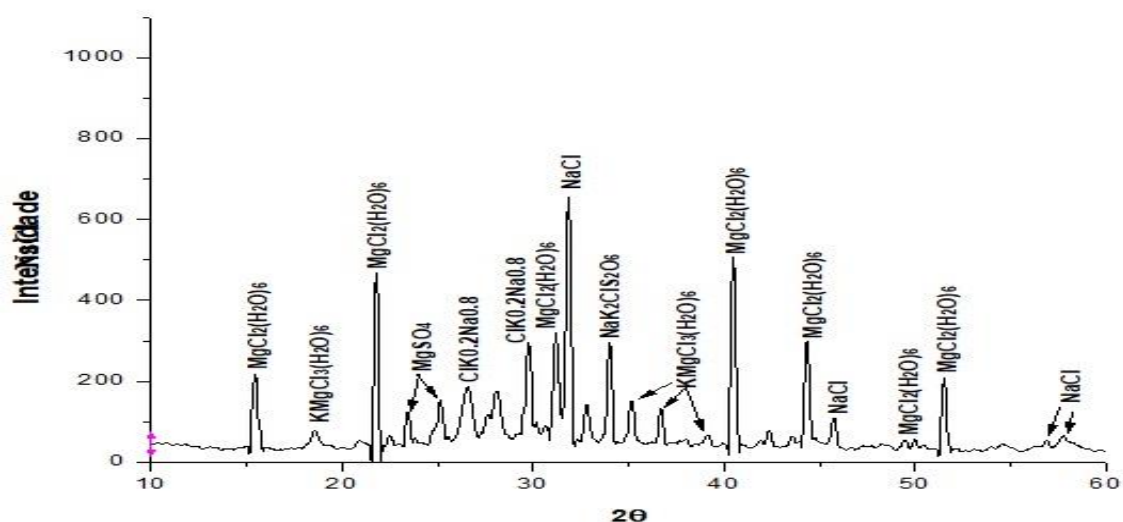


Figura 11 - Difração de Raios X (DRX) dos sais precipitados durante o tratamento por plasma anódico, intensidade em (u.a). (Autoria própria)

É notória a predominância de sais a base de magnésio que cristalizaram principalmente na forma de cloreto de magnésio (MgCl_2), sulfato de magnésio (MgSO_4) e carnalita $\text{KMgCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$, um sal complexo a base de potássio e magnésio. Além disso, foi possível observar picos de sódio que inevitavelmente aparecem devido a sua considerável concentração nas águas mães mesmo para uma densidade de 31 °Be e que precipitam devido a evaporação no processo.

Nesta configuração o plasma visualmente apresentou a mesma coloração de descarga observada anteriormente, no entanto, o mesmo demonstrou-se mais estável durante todo o procedimento experimental. A Figura 12 e 13 apresentam a Espectrometria de Emissão Óptica (OES) feita durante diferentes tempos afim de observar as espécies formadas no processo bem como sua evolução no tempo.

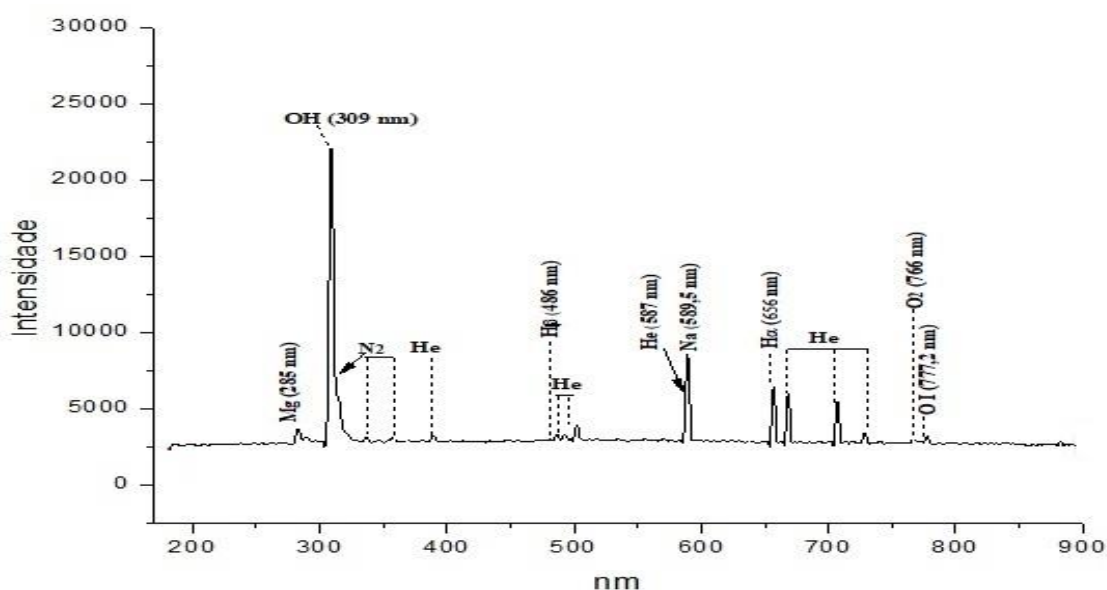


Figura 12 - Espectroscopia de Emissão Óptica para o plasma anódico após 5 minutos de tratamento, intensidade em (u.a.). (Autoria própria)

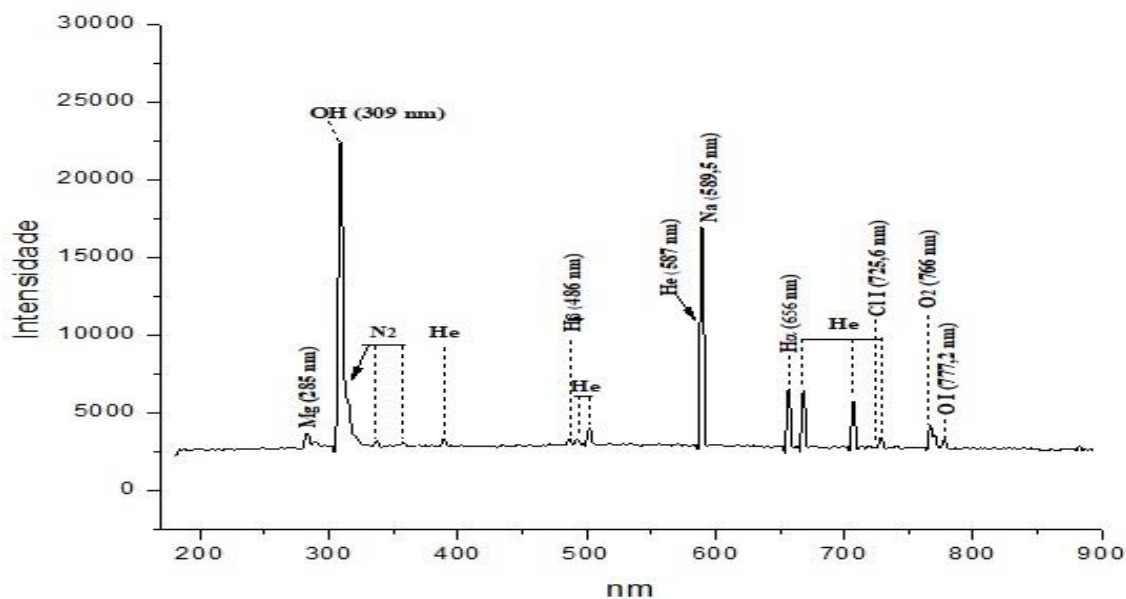


Figura 13 - Espectroscopia de Emissão Óptica para o plasma anódico após 10 minutos de tratamento, intensidade em (u.a). (Autoria própria)

Além de maior estabilidade, a configuração anódica apresentou as mesmas espécies formadas na configuração catódica dando destaque principalmente em picos como de radicais de hidroxila (OH) e demais espécies em estados de excitação distintos como magnésio (Mg), hélio (He), hidrogênio (H), cloro (Cl) e sódio (Na). Observando a Figura 13 é possível notar que alguns picos tiveram evolução, como por exemplo do sódio em 595 nm, O₂ em 766 nm e Cl I em 725 nm, mostrando que possivelmente em dados momentos há o crescimento na formação dos mesmos.

Algo que também deve ser notado é que o tratamento por plasma anódico apresentou uma intensidade de emissão substancialmente superior quando comparado ao tratamento catódico, onde o pico de produção de radical de hidroxila para o primeiro alcançou intensidade em torno de 7 mil e para o último na faixa de 22 mil. Estes resultados condizem com os obtidos por Chen, Li e Li (2015) no qual mostram que a intensidade de geração de espécies oxidante e redutoras são bem superiores para tratamentos por plasma anódico.

5.3.Reações provenientes do processo de interação plasma-líquido

A partir dos resultados obtidos com a Espectrometria de Emissão Óptica foi possível identificar as reações provenientes da interação plasma-líquido na interface reacional bem como compreender a forma pelas quais as mesmas ocorrem e, além disso, criar hipóteses a respeito da ordem na qual sucedem. Dessa forma, fica clara a importância da caracterização

do plasma por técnicas como OES, no qual retornam uma grande quantidade de informações úteis para a interpretação dos fatos.

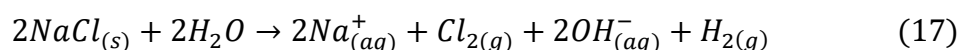
Observando a Tabela 1 que apresentam os potenciais padrões de redução de vários elementos é possível observar que os elétrons aquosos ou ditos solvatados possuem dentre a maioria dos elementos o menor potencial, sendo este de -2,87 V. Segundo Chen, Li e Li (2015), os elétrons solvatados são ditos como excelentes agentes redutores pois seu baixo potencial de redução dá ao mesmo uma grande tendência em oxidar frente às demais espécies presentes no meio como as moléculas da água, magnésio e entre outras que também são geradas no processo.

A primeira reação no qual deve-se destacar é a majoritária em processos de tratamento de líquidos por plasma, que são a quebra das moléculas de água em radicais de hidroxila OH e íons H^+ , confirmados por espectros de emissão óptica e que ocorrem a partir de uma reação de redução das moléculas de H_2O devido a ação dos elétrons solvatados. A reação descrita acima pode ser melhor entendida a partir da Equação 16.



Esta reação é dentre todas a que demonstra maior potencial em aplicações de plasma em superfícies líquidas, uma vez que os radicais de hidroxila formados são os principais agentes utilizados em processos reativos de oxidação avançados para purificação de água, atuando na oxidando e desnaturando a membrana celular, conduzindo assim à degradação e consequentemente, à morte de microorganismos nocivos (FOSTER *et al.*, 2012). Além disso, a produção de íons H^+ gera um desbalanço da concentração dos mesmos, tornando as soluções mais ácidas e proporcionando a precipitação de alguns compostos menos solúveis em tais meios.

A reação que sucede a quebra das moléculas de água é a formação de cloro e hidrogênio gasoso provenientes de um processo eletrolítico por descarga luminescente. A reação descrita pode ser melhor visualizada a partir da Equação 17.



Observar que, em consequência da passagem de uma corrente elétrica pelo sistema houve a ocorrência de reações não espontâneas como a formação do $Cl_{2(g)}$ como resultado da oxidação e $H_{2(g)}$ devido a redução dos íons H^+ provenientes das águas mães (SILVA,

2012). Ambos os elementos foram encontrados na forma excitada nos espectros de emissão, mostrando que os mesmos ao saírem na forma gasosa eram ionizados na interface reacional.

Também é importante lembrar que a presença de elétrons solvatados possuem a capacidade de reduzir os íons de Mg^{2+} em $Mg_{(s)}$, onde os mesmos possuem aplicações na produção de nano partículas como evidenciados nos resultados de Chen, Li e Li (2015).

6. CONCLUSÃO

Partindo da problemática em torno do descarte inadequado de águas mões e de sua potencial fonte de íons de magnésio não aproveitados, este trabalho buscou contornar tais problemas a partir de uma metodologia e aparato experimental pensado no LabPlasma (UFERSA) de forma a aplicar o plasma em soluções hipersalinas para a compreensão dos efeitos do tratamento, bem como analisar seu potencial na extração de sais de magnésio das águas mões.

O aparato experimental apresentou ótimo desempenho e atendeu às necessidades esperadas pois, possibilitou a produção do plasma e o tratamento de águas mões sem necessidade de pausas ou interferências externas. Permitiu também analisar o espectro de emissão óptica de forma dinâmica e eficiente e, além disso, proporcionou facilidade na montagem e na coleta das amostras.

As análises químicas, por sua vez, mostraram que de fato o plasma proporcionou mudanças no fluido tratado, como: variação no pH, diminuição na concentração de cloretos, diminuição da concentração de magnésio e sódio. Vale ressaltar, que as mudanças ocorreram sem efeito de vaporização e a partir disso, observa-se que de fato o plasma promoveu a precipitação dos sais presentes em solução e demonstrou-se como uma técnica promissora para tal finalidade.

As análises por espectrometria de emissão óptica demonstraram que ambas as configurações, anódica e catódica, produziram as mesmas espécies reativas provenientes da atmosfera de plasma, bem como do fluido tratado, no entanto, a configuração anódica apresentou maior produção das espécies, sendo esta configuração uma boa proposta para técnicas de oxidação avançadas.

As análises feitas por difração de raios X foram eficientes e permitiram concluir a presença de cloretos de magnésio e sódio apresentando formas cristalinas distintas.

REFERÊNCIAS

ABDEL WAHED, M. S. M. et al. Crystallization sequence during evaporation of a high concentrated brine involving the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O. **Desalination**, v. 355, n. January, p. 11–21, 2015.

AHMED, Mansour et al. Performance evaluation of a thermoresponsive polyelectrolyte draw solution in a pilot scale forward osmosis seawater desalination system. **Desalination**, [s.l.], v. 452, p.132-140, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2018.11.013>.

ALVES JR, C., **Nitretação a plasma – Fundamentos e aplicações**. EDUFRN, 2001.

AMORIM, L. V. et al. **Uso da eletrodialise na eliminação de Ca²⁺ e Mg²⁺ e sua influência na reologia de dispersões de argilas bentônicas da Paraíba**. Cerâmica, [s.l.], v. 51, n. 319, p.197-204, set. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132005000300005>.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21sted. Washington, DC, New York: American Public Health Association; 2005.

ARAGONÈS, Albert C. et al. Electrostatic catalysis of a Diels–Alder reaction. **Nature**, [s.l.], v. 531, n. 7592, p.88-91, mar. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nature16989>.

ATALLAH, Mohamed Osman et al. Operation of conventional and unconventional energy sources to drive a reverse osmosis desalination plant in Sinai Peninsula, Egypt. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 145, p.141-152, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.138>.

BERG, S.; NYBERG, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 476, n. 2, p.215-230, abr. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.051>.

BRASIL. Câmara dos deputados. **Dessalinização da Água do Mar no Litoral Nordestino e Influência da Transposição de Água na Vazão do Rio São Francisco**. Brasília. 2005.

BRISSET, Jean-louis; HNATIUC, Eugen. Peroxynitrite: A Re-examination of the Chemical Properties of Non-thermal Discharges Burning in Air Over Aqueous Solutions. **Plasma Chemistry And Plasma Processing**, [s.l.], v. 32, n. 4, p.655-674, 20 maio 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-012-9384-x>.

Bureau of Restoration (USBR). Desalination and water purification technology roadmap. **Desalination Research and Development Program, Program Report n° 95**, 2004.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. LTC, v. 8° Edição, 2012.

CARVALHO, Rodrigo Guimarães de et al. **REVISTA GEONORTE**. Natal, v. 3, n. 4, p.1059-1068. 2012.

CHARCOSSET, C. A review of membrane processes and renewable energies of desalination. **Desalination**, 245, 214-231, 2009.

Chen Q, Kaneko T and Hatakeyama R 2012 Appl. Phys. Express 5 6201.

CHEN, Qiang; LI, Junshuai; LI, Yongfeng. A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 48, n. 42, p.424005-1, 24 set. 2015. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/48/42/424005>.

FAZEKAS, Péter et al. Optical emission spectra analysis of thermal plasma treatment of poly (vinyl chloride). **Open Chemistry**, [s.l.], v. 13, n. 1, p.549-556, 9 jan. 2014. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/chem-2015-0069>.

FOSTER, John et al. Perspectives on the Interaction of Plasmas With Liquid Water for Water Purification. **Ieee Transactions On Plasma Science**, [s.l.], v. 40, n. 5, p.1311-1323, maio 2012. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/tps.2011.2180028>.

GEERTMAN, R. M. Sodium Chloride: Crystallization. **World Tracker**, n. 1992, p. 4127–4134, 2008.

GUERREIRO, B. F. M. **Dessalinização para produção de água potável: Perspectivas para Portugal**. 2009. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto.

GURNETT, D. A.; BHATTACHARJEE, A. **Introduction to Plasma Physics: With Space and Laboratory Applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 452 p.

H. Moysés Nussenzeig, **Curso de Física Básica 3: Eletromagnetismo**, Editora Edgard Blücher, 1997.

HALLIDAY D.; RESNICK R. e WALKER J. **Fundamentos de Física: Eletromagnetismo**. Volume 3. 8ª edição. Editora LTC, 2009.

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 862 p.

HAZELTINE, R. D.; WAELBROECK, F. L. **The Framework Of Plasma Physics**. Usa: Westview Press, 2004. 348 p.

HOEPNER, T.; LATTERMANN, S. Chemical impacts from seawater desalination plants: a case study of notherm Red sea. **Desalination**, 152, 133-140, 2002.

KERSTEN H., DEUTSCH, H. STEFFEN, H., KROESEN, G.M.W. and HIPLER, R. **The energy balance at substrate surfaces during processing**, Vacuum, 63 (2001), 385-431.

KIM, Y.; KIM, S.; KIM, Y.; LEE, S. Overview of system engineering approaches for a large-scale seawater desalination plant with a reserve osmosis network. **Desalination**, 238, 312-332, 2009.

LANGMUIR, I. Oscillations in Ionized Gases. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, [s.l.], v. 14, n. 8, p.627-637, 1 ago. 1928. Proceedings of the National Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.14.8.627>.

LEE, Tae; RAHARDIANTO, Anditya; COHEN, Yoram. Flexible reverse osmosis (FLERO) desalination. **Desalination**, [s.l.], v. 452, p.123-131, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.022>.

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

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

LOCKE, Bruce R; SHIH, Kai-yuan. Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water. **Plasma Sources Science And Technology**, [s.l.], v. 20, n. 3, p.1-15, 12 abr. 2011. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/20/3/034006>.

MALIK, Muhammad Arif. Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient?. **Plasma Chemistry And Plasma Processing**, [s.l.], v. 30, n. 1, p.21-31, 17 nov. 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-009-9202-2>.

MCPHERSON, R. A. Specific Proteins. In: MCPHERSON, R. A.; PINCUS, M. R. Henry's Clinical Diagnosis and Management by Laboratory Methods. 22. ed. Philadelphia, Pa: Elsevier Saunders. p. 259- 272, 2011.

MICKLEY, M. C. **Desalination concentrate management and issues in the United States**. Jul, 2004.

MOREAU, M.; ORANGE, N.; FEUILLOLEY, M.g.j. Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 26, n. 6, p.610-617, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.08.001>.

NAYAR, Kishor G. et al. Cost and energy requirements of hybrid RO and ED brine concentration systems for salt production. **Desalination**, [s.l.], v. 456, p.97-120, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2018.11.018>.

OKUMURA, Fabiano; CAVALHEIRO, Éder T. G.; NÓBREGA, Joaquim A. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica. **Química Nova**, [s.l.], v. 27, n. 5, p.832-836, out. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000500026>.

OLIVEIRA, Evelyn de et al. ELETROFORESE: CONCEITOS E APLICAÇÕES. **Enciclopédia Biosfera**, [s.l.], p.1129-1149, 3 dez. 2015. Centro Científico Conhecer. http://dx.doi.org/10.18677/enciclopedia_biosfera_2015_149.

PUJATO, A. L. **ÁGUAS RESIDUAIS SUBPRODUTO DE DESSALINIZAÇÃO: UMA CONTRIBUIÇÃO AO ESTADO DO CONHECIMENTO**. 2015. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Sanitária) - Universidade Federal do Rio Grande Do Norte, Natal, 2005.

RAMOS, Maria Eduarda Lopes. **FORMAÇÃO DE CRISTAIS DE SULFATO DE MAGNÉSIO A PARTIR DE ÁGUA MÃE DA SALINA DE SANTIAGO DA FONTE**. 2017. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Geológica, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Aveiro-PT,

ROCETTO, L. B. et al. **Preparação E Caracterização De Membranas Íons – Seletivas Aniônicas e Catiônicas de Tpu Para Separação De**. v. 13, n. 6, p. 307–313, 2012.

RUMBACH, P. et al. Decoupling interfacial reactions between plasmas and liquids: Charge transfer vs plasma neutral reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 44, p. 16264–16267, 2013.

SANTOS, C. A. **Nitretação Iônica**. Natal, Cooperativa Cultural / UFRN, 1989. 92 pgs.

SHIRAFUJI, Tatsuru; OGURA, Yuhei; HIMENO, Yuta. Time-resolved optical emission spectroscopy on three-dimensionally integrated micro-solution plasma. **Japanese Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 53, n. 1, p.010211-1, 30 dez. 2013. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.7567/jjap.53.010211>.

SILVA, Illana Muniz Canto Brum da. Sodium Hydroxide (CAS No. 62-53-3). **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.73-82, 2012. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20120005>.

SKOOG, D.H. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006. 999 p.

SOARES, M. T. Destinação de águas residuais provenientes do processo de dessalinização por osmose reversa. **Revista brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.20, n.3, 730-737, 2006.

SOUSA, R. S. DE. **Influência da geometria de peças e parâmetros do processo sobre as características da camada nitretada por plasma**. Natal, 2005. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

UMECKY, Tatsuya; SAITO, Yuria; MATSUMOTO, Hajime. Direct Measurements of Ionic Mobility of Ionic Liquids Using the Electric Field Applying Pulsed Gradient Spin-Echo NMR. **The Journal Of Physical Chemistry: B Letters**, Osaka, v. 25, n. 113, p.8466-8468, 31 maio 2009.

VON MEDEAZZA, G.I. Meerganz. “Direct” and socially-induced environmental impacts of desalination. **Desalination**, [s.l.], v. 185, n. 1-3, p.57-70, nov. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.03.071>.