



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CAMPUS MOSSORÓ
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
HUMANAS
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RAYANNE CÁSSIA DE SOUSA FREITAS

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA POR PLASMA
ATMOSFÉRICO**

MOSSORÓ-RN

2019

RAYANNE CÁSSIA DE SOUSA FREITAS

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA POR PLASMA
ATMOSFÉRICO**

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, para
a obtenção do título de Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior
– UFERSA/UFRN.

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 tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

F866d Freitas, Rayanne Cássia de Sousa.

DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA POR
PLASMA ATMOSFÉRICO / Rayanne Cássia de Sousa
Freitas. - 2019.

47 f. : il.

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

1. Alaranjado de Metila. 2. Degradação . 3.
Plasma Catódico . 4. Plasma Anódico. I. Júnior ,
Clodomiro Alves, orient. II. Título.

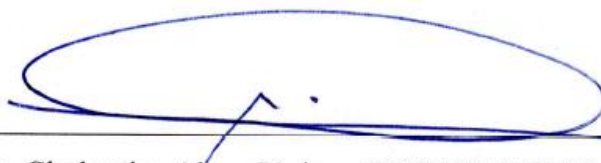
O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (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.

RAYANNE CÁSSIA DE SOUSA FREITAS

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA POR PLASMA
ATMOSFÉRICO**

Monografia apresentada à Universidade
Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA para
a obtenção do título de Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior – UFERSA/UFRN

Presidente



Prof(a). Dr. Zilvam Melo dos Santos- UFERSA

Primeiro Membro



Mestre Jussier de Oliveira Vitoriano - UFRN

Segundo Membro

A meu pai **Vicente Reinaldo de Freitas** e
minha vó **Maria de Lourdes da Silva** (in
memoriam).

A minha família, amigos e todos que me
apoiaram durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado o dom da vida, e por ter sido minha fonte de luz, paz e força e por sempre ser meu porto seguro em meio a tanta batalha.

A minha mãe, Rita de Cássia de Sousa Freitas pelo exemplo de mulher digna e batalhadora que és, e por ter sempre me instruído e me guiado pelos caminhos certos. Por ser minha fonte de inspiração e a maior razão de todas as minhas batalhas. Por sempre me dar a mão quando esmoreci, e por mostra-me que mesmo estando bastante difícil devemos continuar sendo fortes.

A meu orientador Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior a quem estimo profunda gratidão e respeito pela sua competência e por ter acreditado em meu potencial.

A meu irmão Renan Victor de Sousa Freitas por ter sempre estado ao meu lado, apoiando minhas escolhas, e por todas as palavras de irmandade que me incentivaram e me fizeram mais forte para seguir em frente.

A minha madrinha Maria Robertânia Chaves por ter estado ao meu lado desde o começo de tudo, por ter acreditado no meu potencial, por ter sempre um tempinho para me ouvir e me dar conselhos, conselhos esses que me fizeram pensar mais alto e ir além do que eu imaginava que podia.

A toda galera do Lab. Plasma que além de colegas foram minha família em Mossoró, por estarem sempre ao meu lado me ajudando e me ensinando cada vez mais, em especial a Liliane, Jordana e Richelly por todo o apoio e amizade.

A todos os meus familiares que colaboraram direto e indiretamente para essa conquista.

A todos os meus colegas de sala pelo companheirismo no decorrer do curso, em especial, as minhas companheiras de estudo que dividiram vários momentos comigo sendo eles bons e ruins: Júlia, Lane, Hannah, Cíntia, Thayanne, Isnara pela compreensão e momentos de descontração.

A todos os mestres que tive a honra de ser aluna, os quais agradeço pelos conhecimentos repassados e experiências adquiridas ao longo desses quatro anos, que servirão como base para minha vida acadêmica, profissional e pessoal. Destacando os professores Clodomiro Alves Júnior e Jussier de Oliveira Vitoriano.

Enfim, a todos os amigos, amigas e demais pessoas que colaboraram de alguma forma para a concretização e encerramento do curso Bacharelado em Engenharia Química.

RESUMO

Foi utilizado plasma como fonte energética para investigar sua capacidade de degradação de corantes em efluentes. Descarga foi produzida com eletrodo, sobre o eletrólito, polarizado catodicamente e anodicamente. Utilizou-se como eletrólito o alaranjado de metila. Esse corante é caracterizado por uma ligação do tipo azo e, devido à estabilidade dos anéis aromáticos presentes na sua estrutura molecular, os tratamentos convencionais (biológicos e físicos) não são efetivos para sua degradação. A influência de parâmetros elétricos (tensão, frequência e polarização) e do plasma (espécies do plasma e tempo de tratamento) na degradação do corante foram analisados. Uma vez que na tecnologia de plasma não é necessário a adição de compostos químicos para realização do tratamento e também na literatura existem resultados que mostram sua eficiência na degradação de compostos orgânicos, foi constatado que a tecnologia do plasma é eficaz na degradação do alaranjado de metila tanto catodicamente quanto anodiamente, e sim pode ser considerada uma tecnologia menos agressiva ao meio ambiente em relação às tecnologias convencionais. Portanto, o presente trabalho vem contribuir com o entendimento e desenvolvimento de uma ferramenta eficiente e economicamente viável no tratamento de água poluídas por corantes orgânicos.

Palavras-chave: Alaranjado de Metila. Degradação. Plasma Catódico. Plasma Anódico.

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1.....	20
EQUAÇÃO 2.....	20
EQUAÇÃO 3.....	20
EQUAÇÃO 4.....	20
EQUAÇÃO 5.....	20
EQUAÇÃO 6.....	20
EQUAÇÃO 7.....	21
EQUAÇÃO 8.....	21
EQUAÇÃO 9.....	26

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Espectro de absorção UV-VIS do alaranjado de metila para diferentes pH.....	18
Figura 2 -Espectro de absorção UV-VIS do alaranjado de metila.....	19
Figura 3 - a) Plasma catódico, b)Plasma anódico.....	24
Figura 4 - Curva de calibração para concentração de nitrato.....	26
Figura 5 - Curva de calibração para concentração de alaranjado de metila ($\text{pH} > 4,4$).....	27
Figura 6 - Curva de calibração para concentração de alaranjado de metila ($3,1 < \text{pH} < 4,4$).....	27
Figura 7 - Perfil de pH para cada tempo de tratamento por plasma catódico da água destilada.....	29
Figura 8 - Perfil de pH para cada tempo de tratamento por plasma anódico da água destilada.....	29
Figura 9: Perfil de pH e condutividade da água destilada para 15 minutos de tratamento por plasma anódico em reservatório aberto.....	30
Figura 10: Perfil de pH e condutividade da água destilada para 15 minutos de tratamento por plasma anódico em reservatório fechado.....	30
Figura 11: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma catódico da água destilada em reservatório aberto.....	31
Figura 12: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma catódico da água destilada em reservatório fechado.....	32

Figura 13: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma anódico da água destilada em reservatório aberto.	32
Figura 14: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma anódico da água destilada em reservatório fechado.....	33
Figura 15: Perfil de pH e condutividade da solução de alaranjado de metila para 15 minutos de tratamento por plasma catódico em reservatório aberto.....	34
Figura 16: Perfil de pH e condutividade da solução de alaranjado de metila para 15 minutos de tratamento por plasma catódico em reservatório fechado.....	35
Figura 17: Perfil de pH e condutividade da solução alaranjado de metila para 15 minutos de tratamento por plasma anódico em reservatório aberto.....	35
Figura 18: Perfil de pH e condutividade do alaranjado de metila para 15 minutos de tratamento por plasma anódico em reservatório fechado.....	36
Figura 19: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma catódico da solução alaranjado de metila em reservatório aberto.....	36
Figura 20: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma catódico da solução de alaranjado de metila em reservatório fechado.....	37
Figura 21: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma anódico da solução de alaranjado de metila em reservatório aberto.....	37
Figura 22: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma anódico da solução de alaranjado de metila em reservatório fechado.....	38
Figura 23: Espectro UV-Vis da diminuição da banda de absorção em 456 nm com o tratamento de descarga por plasma catódico em reservatório fechado.....	39

Figura 24: Espectro UV-Vis da diminuição da banda de absorção em 456 nm com o tratamento de descarga por plasma catódico em reservatório aberto.....	40
Figura 25: Espectro UV-Vis da diminuição da banda de absorção em 456 nm com o tratamento de descarga por plasma anódico em reservatório fechado.....	40
Figura 26: Espectro UV-Vis da diminuição da banda de absorção em 456 nm com o tratamento de descarga por plasma anódico em reservatório aberto.....	41
Figura 27: Perfil de concentração da solução de alaranjado de metila após tratamento por plasma catódico em reservatório fechado.....	42
Figura 28: Perfil de concentração da solução de alaranjado de metila após tratamento por plasma catódico em reservatório aberto.....	42
Figura 29: Perfil de concentração da solução de alaranjado de metila após tratamento por plasma anódico em reservatório fechado.....	43
Figura 30: Perfil de concentração da solução de alaranjado de metila após tratamento por plasma anódico em reservatório aberto.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características do alaranjado de metilo.....	17
Tabela 2: Parâmetros do plasma e da soluções.....	25

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1 CORANTES E A INDÚSTRIA.	17
2.1.2 CORANTES.....	18
2.2 PLASMA.....	20
2.2.1 Geradores de Plasma	21
2.2.2 Plasma Frio	21
2.3 INTERAÇÃO PLASMA-LÍQUIDO.....	21
3 OBJETIVOS	23
3.1. OBJETIVO GERAL.....	23
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 REAGENTES	24
4.2 EQUIPAMENTOS	24
4.3 PREPARO DE SOLUÇÕES	24
4.4 APARATO EXPERIMENTAL.....	25
4.5 MÉTODO	25
4.6 ANÁLISES.....	26
4.6.1 Medição do pH e condutividade.....	26
4.6.3 Espectrofotometria.....	26
4.6.4 Nitrato e Nitrito	27
4.7 CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE ALARANJADO DE METILA	28
5.1 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO pH E DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA ÁGUA DESTILADA TRATADA POR PLASMA.....	29
5.2 PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO E NITRITO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DESTILADA POR PLASMA.....	32
5.3 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO pH E DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS SOLUÇÕES DE ALARANJADO DE METILA TRATADAS POR PLASMA.....	34
5.4 PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO E NITRITO PARA O TRATAMENTO DAS SOLUÇÕES DE ALARANJADO DE METILA POR PLASMA.....	37
5.5 DEGRADAÇÃO	40

6 CONCLUSÕES.....	45
REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

Atualmente grande atenção é direcionada ao meio ambiente em especial à água, em virtude da sua escassez na forma potável e à poluição dos recursos hídricos, sendo que essa preocupação vem impulsionando o desenvolvimento de novas tecnologias mais eficazes, em relação às convencionais, no tratamento de efluentes [1,2].

Sabemos que existem várias técnicas para tratar efluentes contendo corantes orgânicos, processos convencionais de tratamento como os biológicos e os físicos são utilizados para tratar efluentes contendo corantes das indústrias têxteis e outras indústrias, entretanto, estes processos possuem inúmeras deficiências [1,3].

Uma característica marcante dos corantes azos é a estabilidade dos anéis aromáticos presentes nas suas estruturas molecular, o tratamento biológico não é efetivo para sua degradação desses corantes. As técnicas de adsorção podem ser - e geralmente são eficientes na remoção dos corantes - porém, o método apenas transfere os poluentes da fase líquida para a fase sólida, requerendo tratamento secundário do resíduo sólido. Como sabemos, os corantes azos são tóxicos à saúde humana, e podem apresentar riscos nocivos ao meio ambiente se for descartado sem tratamento adequado [1,4].

Recentemente o plasma frio, têm surgido como um novo método promissor para a degradação de corantes em meio aquoso. Trata-se de processos físicos e químicos que ocorrem simultaneamente aumentando a eficiência do processo de degradação desses corantes. O plasma frio de descarga elétrica de alta tensão não necessita da introdução de aditivos químicos para o tratamento de efluentes contendo esses corantes, Ou seja, essa é um tecnologia considerada menos agressiva ao meio ambiente em relação às técnicas convencionais além de ser bastante eficiente na degradação desses corantes[1].

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste trabalho serão abordadas algumas considerações a respeito da importância da análise de novas técnicas para a degradação de corantes, aspectos sobre o plasma frio método que será utilizado no processo de degradação, a influência de parâmetros operacionais do sistema de trabalho, perfil cinético da degradação, efeito pós descarga, identificação de subprodutos e o comportamento do plasma na degradação dos corantes a fim de compreender a influência de cada parâmetro nas reações de degradação.

2.1 CORANTES E A INDÚSTRIA.

A descoberta dos corantes artificiais foi considerada o marco da química orgânica, pois intensificou o desenvolvimento de pesquisas dos efeitos desses compostos sobre tecidos mortos e vivos, visando ao combate de endemias [5].

No final da década de 90, o consumo total de corantes, apenas pelas indústrias, excedeu a marca do 10^7 Kg/ano. Estima-se que desse total, 90 % dele são usados na indústria têxtil. Consequentemente, cerca de 10^6 kg/ano de corantes são descartados na forma de efluente que são altamente poluidores, tornando a água imprópria para o consumo humano [6].

Hoje os corantes são usados em vários materiais como: plásticos, cosméticos, comidas, papéis, tintas e têxteis e a maioria deles são sintéticos sendo a maior parte de sua fabricação destinada à indústria têxtil [7].

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 PPM (1 mg/L) [1]. Eles provocam danos graves ao ecossistema e à saúde humana. Estima-se, ainda, que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio-ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação [8]. Isso é alarmante, se considerarmos que representa um lançamento de cerca de 1,20 toneladas por dia desta classe de compostos para o meio-ambiente.

2.1.2 CORANTES

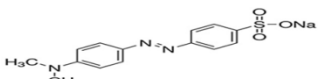
Os corantes podem ser classificados como orgânicos (naturais) ou inorgânicos (sintéticos), dependendo de suas origens. São materiais que possuem propriedades de absorção em relação à luz, ou seja, eles absorvem a energia visível permitindo, assim, a coloração de materiais. A absorção da luz vai depender das partículas do corante, relativo aos comprimentos de onda da luz. Se as partículas forem muito pequenas, talvez moléculas isoladas, a luz não sofrerá dispersão, mas será absorvida ou passará pelas partículas sem ser afetada [9].

A cor do corante é determinada por sua estrutura química; compostos com várias ligações duplas conjugadas em sua estrutura que são capazes de absorver radiação eletromagnética na faixa da luz visível. Em relação à sua estrutura, podem ser classificados de acordo com o grupo cromóforo ou de acordo com os grupos funcionais, responsáveis pela cor do corante e intensidade da cor, respectivamente [7,10].

Os corantes azos são compostos que contém em sua estrutura uma ou mais ligações azo (-N=N-) unidas a anéis aromáticos. O grupo azo está, normalmente, ligado ao anel benzeno ou naftaleno como, também, a grupos heterocíclicos aromáticos ou alifáticos. As diferentes substituições dos anéis aromáticos permitem a formação de diversos e versáteis compostos, tornando-os xenobióticos e recalcitrantes e, conseqüentemente resistentes à biodegradação. Os corantes do tipo azo são as maiores e mais versáteis classes de corantes, sendo mais de 2000 diferentes tipos usados em vários materiais. O sucesso dos corantes azo deve-se à simplicidade de sua síntese [11].

O corante alaranjado de metilo possui apenas um grupo cromóforo azo (-N=N-), logo, é classificado como monoazo, também possui um grupo funcional sulfônico HSO_3 , o que o torna solúvel em água [7,10]. Suas características podem ser vistas na figura 1.

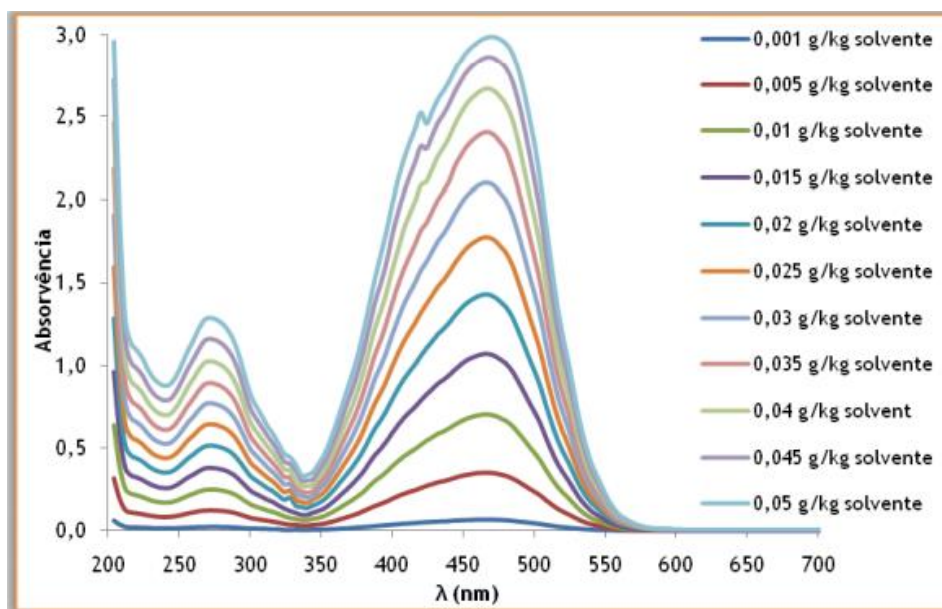
Tabela 1: Características do alaranjado de metila.

Nome	Alaranjado de Metila (Methyl Orange)
Fórmula Molecular	$\text{CH}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$
Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	327,33
Grau de Pureza	85%
Estrutura Molecular	

Fonte: Autor (2019)

Seu espectro de absorção UV-VIS, para varias concentrações do corante, pode ser visto na Figura 1.

Figura 1: Espectro de absorção UV-VIS do alaranjado de metila



Fonte: [LEAL, 2011]

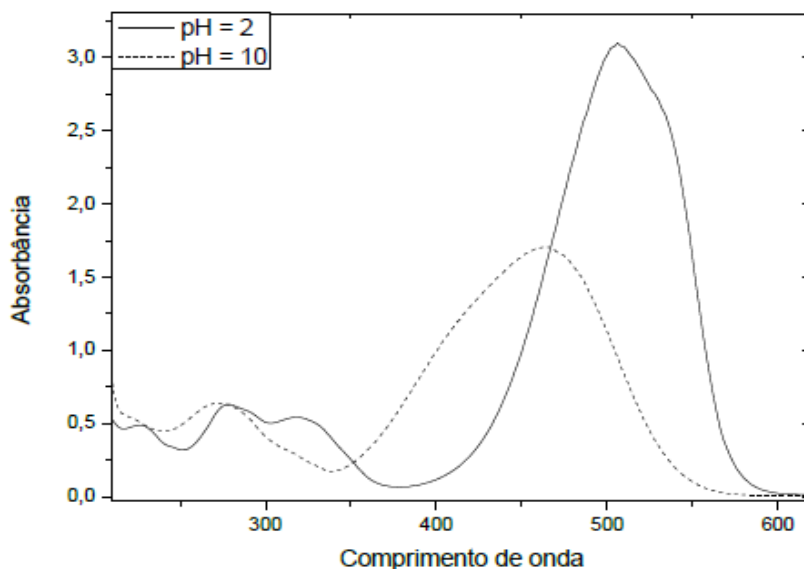
Na Figura 1 apresenta-se o espectro de absorção no Ultravioleta-Visível do alaranjado de metila, onde se pode observar duas bandas de absorção, uma a 470 nm e outra a 272 nm. O pico a 468 nm é atribuído ao grupo cromóforo azo ($-N=N-$), enquanto que o pico a 272 nm está associado ao anel aromático [11].

No pico de absorvência correspondente a 468 nm observa-se um desvio à Lei de Lambert-Beer essa lei explica que há uma relação exponencial entre a transmissão de luz através de uma substância e a concentração da substância, assim como também entre a transmissão e a longitude do corpo que a luz atravessa, como pode ser visto na Figura 1, para concentrações superiores a cerca de 0,03 g corante/kg solvente, pois apresentam valores de absorvência superior a 2,5. Não se deve usar concentrações superiores a esta, sendo por isso necessário, se for o caso disso, diluir as soluções cuja concentração seja superior a este valor. Já o pico a 272 nm obedece à Lei de Lambert-Beer. Nesta zona a absorvência é menor e por isso não se verificam desvios a esta Lei. Em resumo, o pico a 272 nm apresenta vantagens em relação ao pico a 468 nm pois permite ler amostras com concentrações superiores [11].

O alaranjado de metila é um indicador de pH e funciona da seguinte forma: pode assumir a cor vermelha se estiver em meio ácido ou amarelo se estiver em um meio básico. A mudança de cor resulta na maneira como os elétrons estão distribuídos na molécula, se os íons

de hidrogênio estão ligados ao grupo azo ou ao grupo dimetilamina. Em meio ácido o grupo azo é protonado primeiro do que o grupo dimetilamina, ou seja, os íons de hidrogênio seriam ligados ao átomo de nitrogênio do grupo azo, tornando a molécula com espécies positivas e negativas) [1,10,11].

Figura 2: Espectro de absorção UV-VIS do alaranjado de metila para pH diferentes.



Fonte: [CADORIM, 2012].

Por sua vez, o alaranjado de metila apresenta diferentes bandas de absorção máxima na região do UV-Vis de acordo com o pH do meio como pode ser observado na figura 2, sendo de 456 nm para pH acima de 4,4 (representado pela linha pontilhada), e 505 nm para pH abaixo de 3,1 (representado pela linha contínua), apresentando um ponto isobéstico em 470 nm [1].

2.2 PLASMA

Conhecido como o quarto estado da matéria, o plasma é um gás parcialmente ionizado, cuja carga total é zero. Seu caráter neutro é no sentido de que a densidade eletrônica é balanceada com as cargas positivas [1].

Na natureza o plasma é representado por relâmpagos e pelas auroras boreais, já em laboratório o plasma pode ser formado e aplicado de diferentes formas na indústria, como na síntese termonuclear, eletrônica, lasers, lâmpadas fluorescente entre outros [1].

2.2.1 Geradores de Plasma

O plasma pode ser gerado por diferentes maneiras, dependendo da aplicação que se deseja. Assim, alterando a configuração das fontes de energia, do eletrodo ou mesmo intensificando-o com campos elétricos e/ou magnéticos, será possível obter os mais variados geradores de plasma [20].

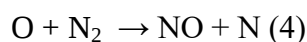
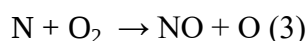
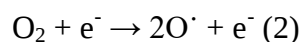
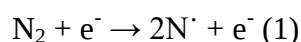
2.2.2 Plasma Frio

O que caracteriza esse tipo de plasma é a ausência de equilíbrio termodinâmico. Os elétrons, dotados de alta energia e alta temperatura, devido a sua pequena massa não transferem quantidade de calor significativo às partículas pesadas do meio, gerando o não equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, os elétrons possuem temperatura muito maior do que as demais partículas do plasma. A temperatura do gás pode estar na temperatura ambiente, enquanto que a dos elétrons pode alcançar temperaturas de $10^4 - 10^5$ K [1].

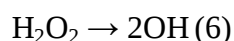
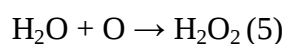
O plasma frio pode ser empregado como uma tecnologia promissora para a degradação de compostos orgânicos em meio aquoso [15], esterilização de instrumentos médicos, modificação de superfícies poliméricas e geração de ozônio [16].

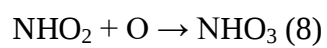
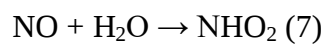
2.3 INTERAÇÃO PLASMA-LÍQUIDO

O plasma gerado sobre o líquido provoca a acidez da solução. Isso devido ao impacto dos elétrons com as moléculas de nitrogênio (N₂), oxigênio (O₂) e água individualmente, provocando as seguintes reações em cadeias [18].



O NO oxida para o NO₂ e é levado a solução por meio da ação do campo elétrico [1].





Portanto, a solução após a descarga torna-se ácida devido à formação dessas espécies ácidas demonstradas acima. E a formação dos radicais hidroxilas que são considerados as principais espécies de degradação [1].

3 OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral estudar o efeito do plasma atmosférico para a degradação do corante alaranjado de metila em soluções aquosa.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a influência dos parâmetros de processo, como a diferença de polarização na modificação das propriedades físico químicas da água destilada
- Analisar a influência dos parâmetros de processo na modificação das propriedades físico químicas da água com alaranjado de metila.
- Investigar a cinética de degradação
- Investigar efeito pós descarga, identificação e análise de subprodutos provenientes da degradação do corante.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico (P.A.). Os reagentes utilizados foram:

- Alaranjado de metila ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S-Na^+$).
- Nitrato de potássio (KNO_3).
- Água destilada.

4.2 EQUIPAMENTOS

Durante a realização deste trabalho utilizou-se os seguintes equipamentos:

- Osciloscópio de dois canais (Agilent MSO-X 2002).
- Sonda de alta tensão (Agilent N2771B 1000: 1 30 kV 50 MHz).
- Espectrômetro de emissão ótica (Ocean Optics USB4000).
- Fibra ótica (Ocean Optics USB4000 – QP600-1-SR)
- Balança analítica da marca Tecnus.
- Espectrofotômetro UV visível, marca Gehaka.
- Phmetro (Bel Engineering, W3B pH meter).
- Condutivímetro (TDS&EC meter (hold)).
- Análise de nitrato e nitrito (Papel indicador Quantofix Nitrate Nitrite).

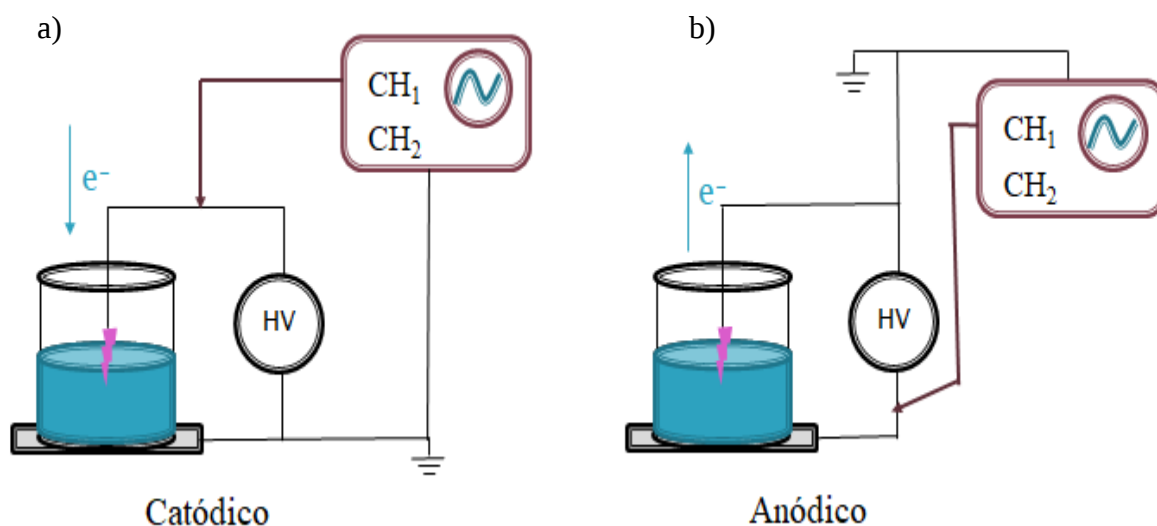
4.3 PREPARO DE SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e reagentes de grau analítico (PA). Soluções de 0,01 g/L de alaranjado de metila: preparadas em balões volumétricos pela adição das massas devidamente pesadas e volume completado com água destilada.

4.4 APARATO EXPERIMENTAL

O desenho dos aparatos experimentais são mostrados na Figura 3.

Figura 3: a) Plasma catódico, b) Plasma anódico



Fonte: Autor (2019)

O aparato é constituído por dois eletrodos sendo um de cobre (disco de 90 mm de diâmetro e 1 mm de espessura) também utilizado como base para o porta amostra (placa de petri), O outro eletrodo é uma agulha de aço inoxidável, com 1 mm de diâmetro, posicionado acima do eletrólito (Figura 3).

As medidas elétricas (frequência = 500 Hz e tensão = 15 kV) foram realizadas por um osciloscópio de dois canais (Agilent MSO-X 2002) e uma resolução de 0,014 μ s, bem como uma sonda de alta tensão (Agilent N2771B 1000: 1 30 kV 50 MHz).

4.5 MÉTODO

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, utilizando água destilada como amostra de referência e soluções de alaranjado de metila como amostra de trabalho. Os

tratamentos foram realizados utilizando a configuração ilustrada na figura 3. As condições experimentais utilizadas estão apresentadas na tabela 2;

Tabela 2: Parâmetros do plasma e da soluções.

Parâmetros plasma		Parâmetros solução			
Tensão	Frequência	Concentração	pH	Condutividade	Volume
15 KV	500 Hz	10^{-2} g/L	6	14 μ S/cm	30 mL

Fonte: Autor (2019)

4.6 ANÁLISES

Todas as análises foram realizadas antes e imediatamente após o tratamento. Também cada amostra foi guardada em reservatórios fechados e abertos e foram acompanhadas por um periodo de 48 horas, para acompanhar o comportamento das amostras pós descarga e comparar essas ações entre o reservatório fechado e o reservatório aberto.

4.6.1 Medição do pH e condutividade

O pH foi medido com auxílio do pHmetro com precisão de 0,1 (Bel Engineering, W3B), utilizando-se soluções tampões de pH 7 e pH 4 para sua calibração.

O perfil de pH das soluções em função do tempo de tratamento (15 minutos) foi traçado para diferentes tempos de envelhecimento da solução (tempo após tratamento). Do mesmo modo foi medida também a condutividade elétrica usando um condutivímetro com precisão de 0,1 (TDS&EC).

4.6.3 Espectrofotometria

Como os corantes absorvem energia no UV visível é conveniente utilizar a técnica da espectrofotometria para analisar a degradação do corante, bem como sua estrutura.

A espectrofotometria está baseada na lei de Lambert-beer, onde estabelece que a absorbância (A) é o inverso da transmitância (T)

$$A = 1/T \quad (9)$$

Ou seja, se um raio de luz monocromática atravessar uma solução que contenha uma substância que seja capaz de absorver energia em um comprimento de onda, parte da luz é absorvida e a outra parte é transmitida, fazendo com que a intensidade luminosa diminua. No espectrofotômetro essa intensidade luminosa é medida através de um detector.

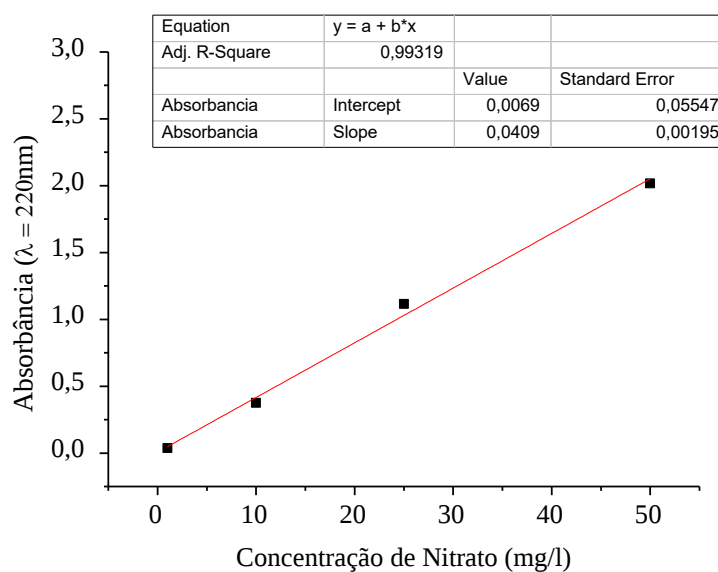
Os tratamentos, com plasma no tempo de 15 minutos, de alaranjado de metila em solução aquosa, foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis nos comprimentos de onda 190 – 900nm.

4.6.4 Nitrato e Nitrito

Para as análises de nitrato e nitrito foi utilizado fitas indicativas (Quantofix Nitrate Nitrite) mostrada na figura 7. O teste é feito de maneira bastante rápida basta mergulhar a fita na amostra aguardar 60 segundos e verificar a concentração de nitrato e nitrito com uma tabela que é dada na embalagem do produto.

Além dessa análise, também foi utilizada a espectrofotometria de absorção para o nitrato, usando soluções conhecidas de KNO_3 como padrão de calibração das curvas de absorção, considerando o pico de absorção em 220 nm, como mostrado na Figura 4 .

Figura 4: Curva de analítica para concentração de nitrato.

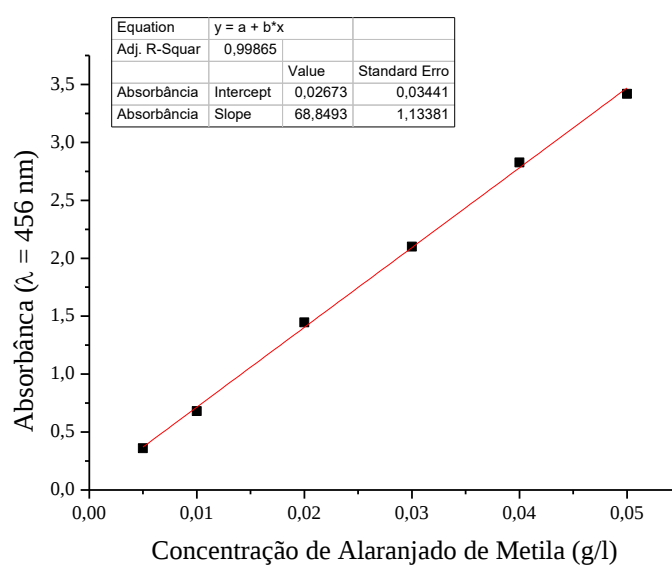


Fonte: Autor (2019)

4.7 CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE ALARANJADO DE METILA

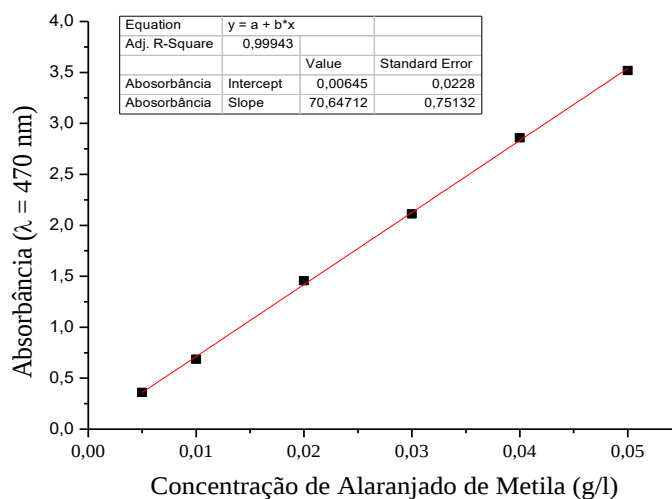
Para verificar o comportamento da absorbância em função da concentração de alaranjado de metila, efetuaram-se curvas de calibração em valores dos seguintes comprimentos de onda 456 nm para pH acima de 4,4 e 470 nm, para pH de 3,1-4,4 como mostrado nas figuras 5 e 6.

Figura 5: Curva de calibração para concentração de alaranjado de metila (pH>4,4).



Fonte: Autor (2019)

Figura 6: Curva de calibração para concentração de alaranjado de metila (3,1<pH<4,4).



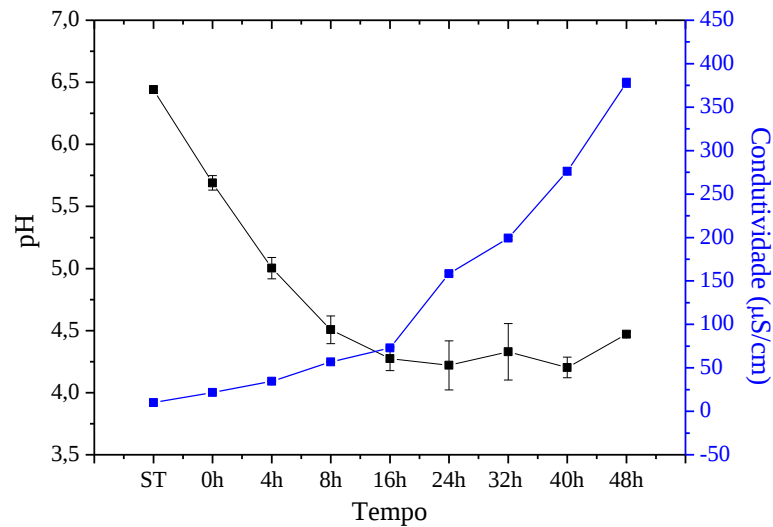
Fonte: Autor (2019)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO pH E DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA ÁGUA DESTILADA TRATADA POR PLASMA

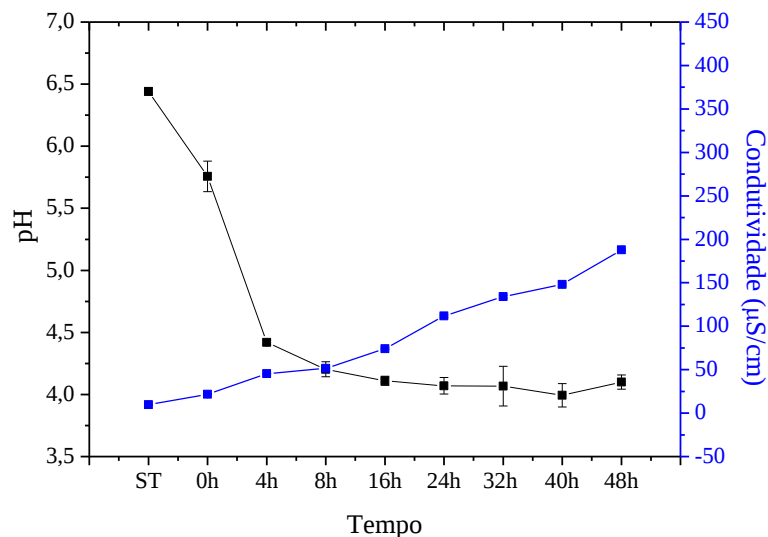
De acordo com o gráfico da Figura 7, o pH e a condutividade elétrica das amostras de água destilada, tratada por plasma catódico durante 15 minutos, mudaram consideravelmente. Imediatamente após o tratamento observa-se que o pH mudou de 6,5 para 5,5 enquanto a condutividade aumentou de 14 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Após o tratamento esses valores foram evoluindo com o tempo conforme mostrado na Figura 7. Observa-se que o pH continua baixando, enquanto a condutividade elétrica aumenta. Redução no pH significa aumento da concentração de H^+ . Ou seja, alguma interação está ocorrendo entre a água e as novas espécies introduzidas ou dessas com o ar atmosférico. Visando separar esses dois efeitos, o recipiente contendo a solução foi fechado imediatamente após o tratamento, para eliminar a interação com o ar atmosférico. O resultado está apresentado na figura 8. Observa-se que a queda do pH foi mais acentuada nesse segundo caso, mantendo-se constante, assim como no caso do reservatório aberto, em torno do pH 4 após 8h. Por outro lado, o valor da condutividade elétrica não teve a mesma evolução observada com o reservatório aberto. Nesse último caso, os valores da condutividade evoluíram para níveis menores que no caso do ambiente aberto. Uma vez que para a água destilada, os únicos portadores de cargas são os íons H^+ e OH^- , era de se esperar uma evolução também inversamente proporcional ao pH, como no caso do sistema aberto. Uma hipótese plausível, para Isso, é que no sistema aberto, outros íons, além do H^+ e OH^- , participaram da solução, através da absorção da atmosfera vizinha.

Figura 7: Perfil de pH e condutividade da água destilada para 15 minutos de tratamento por plasma catódico em reservatório aberto.



Fonte: Autor (2019).

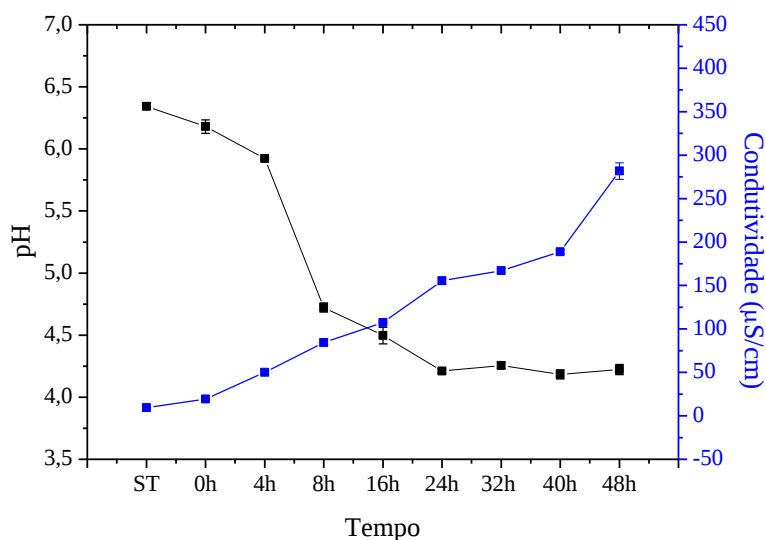
Figura 8: Perfil de pH e condutividade da água destilada para 15 minutos de tratamento por plasma catódico em reservatório fechado.



Fonte: Autor (2019).

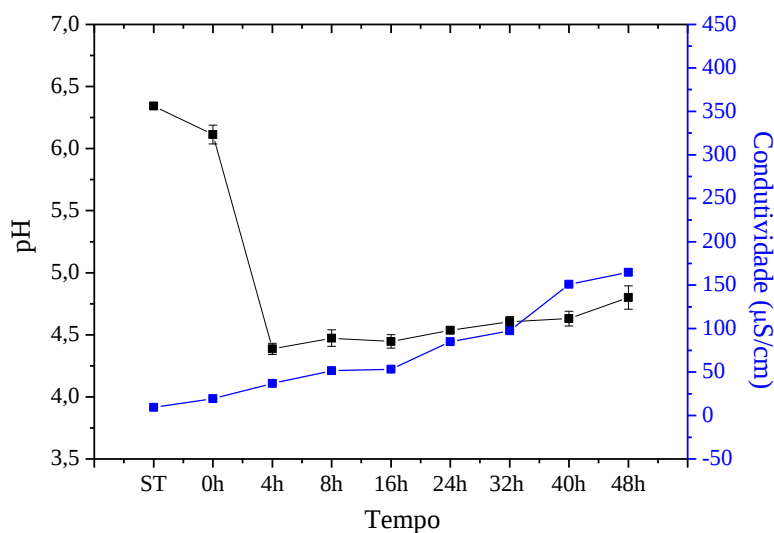
Já no tratamento por plasma anódico podemos notar nos gráficos das figuras 9 e 10 que o comportamento do pH e da condutividade é bastante similar ao tratamento por plasma catódico.

Figura 9: Perfil de pH e condutividade da água destilada para 15 minutos de tratamento por plasma anódico em reservatório aberto.



Fonte: Autor (2019).

Figura 10: Perfil de pH e condutividade da água destilada para 15 minutos de tratamento por plasma anódico em reservatório fechado.



Fonte: Autor (2019).

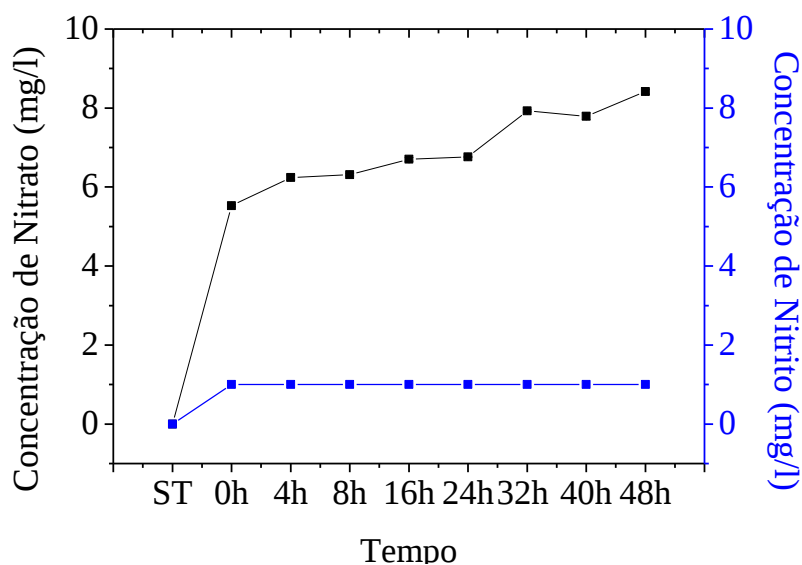
A condutividade ao final dos experimentos foi maior que a condutividade inicial. Na formação das espécies quimicamente ativas do plasma também ocorre a formação de espécies iônicas, formadas durante a quebra de moléculas de água e moléculas do corante pelo plasma

frio. Desta forma, a condutividade da solução bombardeada pela descarga elétrica tem sua condutividade crescente ao longo da duração do processo.

5.2 PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO E NITRITO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DESTILADA POR PLASMA

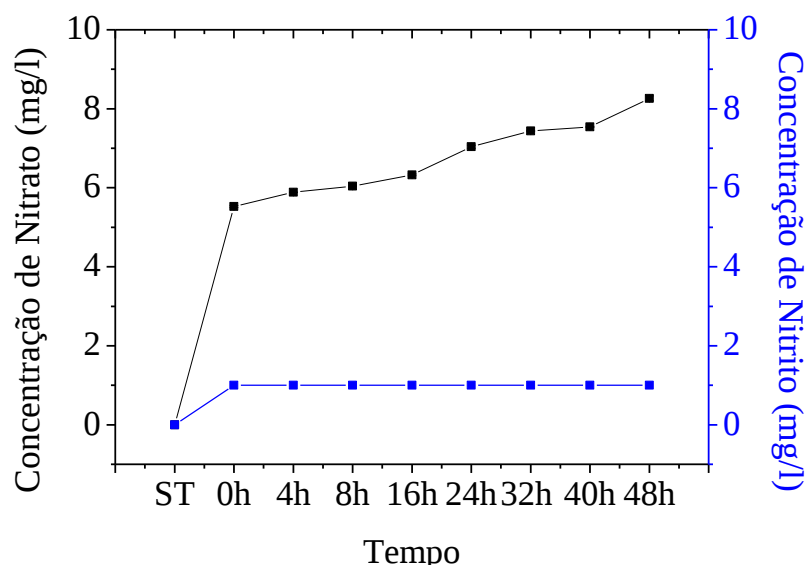
A formação de íons nitrito e nitrato em água destilada pela ação do plasma frio é apresentada nas figuras 11 e 12. A concentração de nitrito atinge o máximo de 1 mg/L e continua constante durante todo o período de análises, enquanto a concentração de íons nitrato atinge 5,5 mg/L e continua aumentando até atingir 8,5 mg/L até o final das análises.

Figura 11: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma catódico da água destilada em reservatório aberto.



Fonte: Autor (2019).

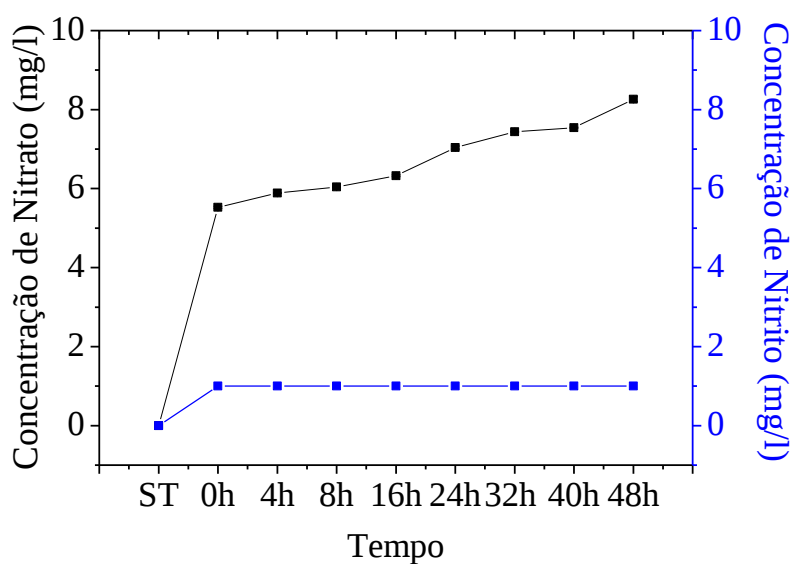
Figura 12: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma catódico da água destilada em reservatório fechado.



Fonte: Autor (2019).

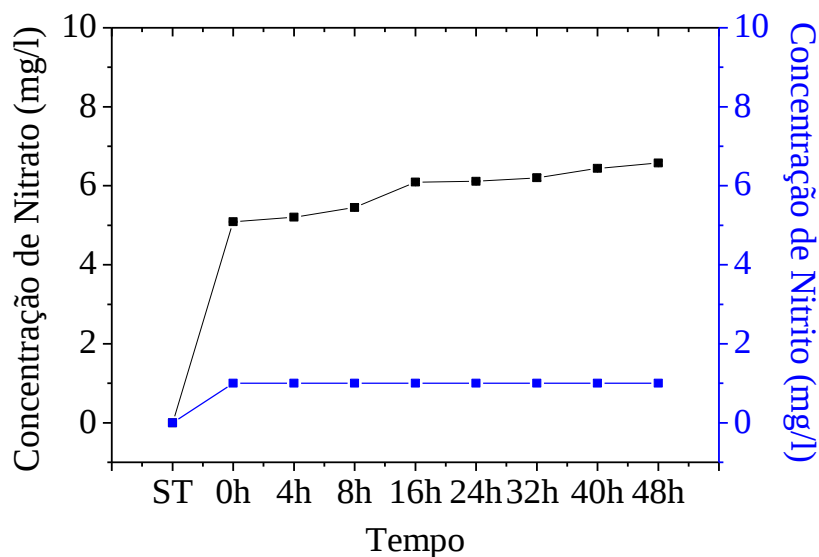
Para os tratamentos por plasma anódico podemos notar nos gráficos das figuras 13 e 14 que a formação dos íons de nitrato e nitrito é bastante similar ao tratamento por plasma catódico.

Figura 13: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma anódico da água destilada em reservatório aberto.



Fonte: Autor (2019).

Figura 14: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma anódico da água destilada em reservatório fechado.



Fonte: Autor (2019).

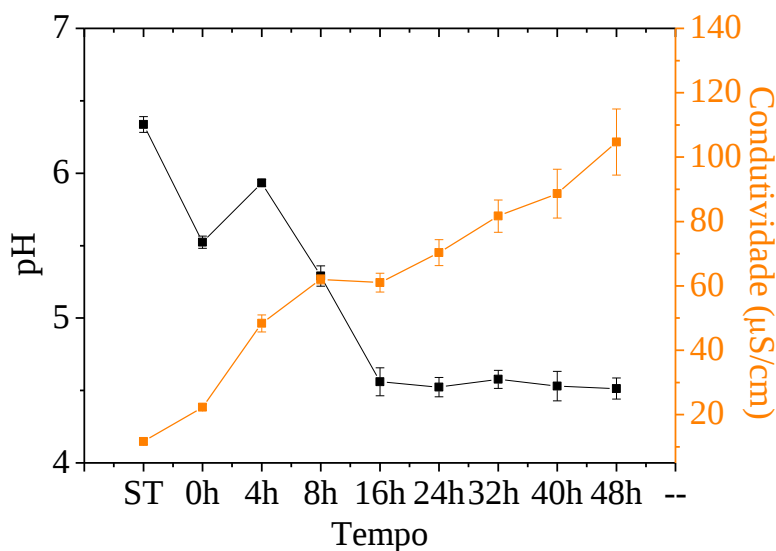
Portanto a partir das Figuras 11 – 14 podemos concluir que ocorre sim a formação dos íons nitrato e nitrito, e esses íons são formados por diversas reações decorrentes da interação plasma-líquido e que o ácido nitroso e o ácidos nítrico são espécies formadas a partir dessas reações e que em solução aquosa se dissociam formando o íons nitrato e nitrito. A partir disso podemos notar que o ácido nitroso é formado primeiro que o ácido nítrico, e que este último é formado a partir do primeiro. Ácido nitroso foi um intermediário formado primeiramente e então deu origem ao ácido nítrico, de acordo com as equações 7 e 8. Ácido nítrico pode ser visto como um produto final. Sua concentração aumenta com o tempo em contato com o ar atmosférico que contém nitrogênio, isso pode ser observado nas Figuras 13 - 16 onde o reservatório estava aberto, a concentração de íons de nitrato aumentou mais que em relação aos reservatórios fechados.

5.3 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO pH E DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS SOLUÇÕES DE ALARANJADO DE METILA TRATADAS POR PLASMA

Substituindo agora a água destilada por uma solução contendo alaranjado de metila, utilizando o plasma catódico nas mesmas condições anteriores, pode-se observar um comportamento semelhante ao caso da água destilada (Figuras 15 e 16).

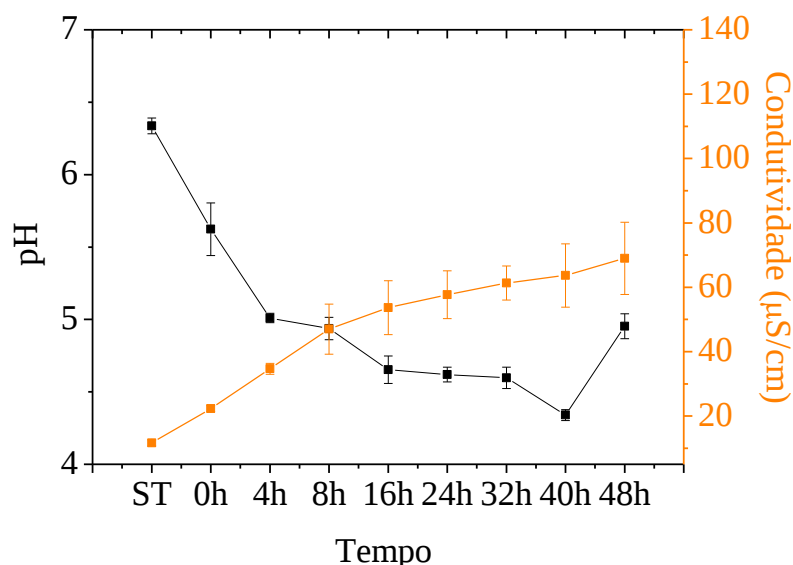
De acordo com os gráficos das Figuras 15 e 16, o pH e a condutividade elétrica das soluções de alaranjado de metila, tratada por plasma catódico durante 15 minutos e armazenada em reservatório aberto, mudaram consideravelmente. Imediatamente após o tratamento observa-se que o pH mudou de aproximadamente de 6,5 para 5,5 e continuou diminuindo por um período de 8 horas, após esse tempo o pH estabilizou e ficou praticamente constante enquanto a condutividade aumentou de 14 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e continuou aumentando durante todo o período de análise, em reservatório fechado o pH mudou de 6,5 para 5,5 e nas primeiras 4 horas após o tratamento o pH caiu de 5,5 para aproximadamente 4, e após as 4 horas permaneceu praticamente constante, a condutividade aumentou de 14 para 20 e continuou aumentando durante todo o período de análise mas o aumento foi menor do que no reservatório aberto. Nos tratamentos por plasma anódico o pH e condutividade durante o período de análise se comportaram praticamente da mesma maneira que no tratamento por plasma catódico tanto para o reservatório fechado quanto para o reservatório aberto.

Figura 15: Perfil de pH e condutividade da solução de alaranjado de metila para 15 minutos de tratamento por plasma catódico em reservatório aberto.



Fonte: Autor (2019).

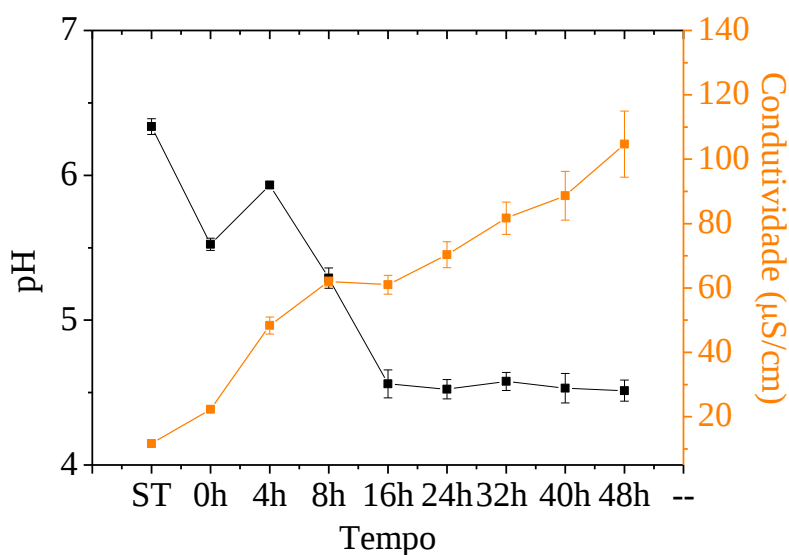
Figura 16: Perfil de pH e condutividade da solução de alaranjado de metila para 15 minutos de tratamento por plasma catódico em reservatório fechado.



Fonte: Autor (2019).

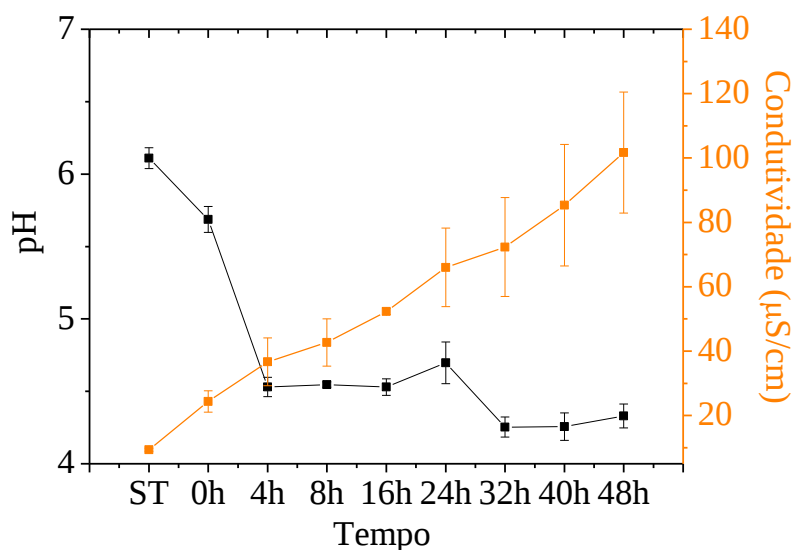
Já no tratamento por plasma anódico podemos notar nos gráficos das figuras 17 e 18 que o comportamento do pH e da condutividade é bastante similar ao tratamento por plasma catódico tanto para a água quanto para solução de alaranjado de metila.

Figura 17: Perfil de pH e condutividade da solução alaranjado de metila para 15 minutos de tratamento por plasma anódico em reservatório aberto.



Fonte: Autor (2019).

Figura 18: Perfil de pH e condutividade do alaranjado de metila para 15 minutos de tratamento por plasma anódico em reservatório fechado.

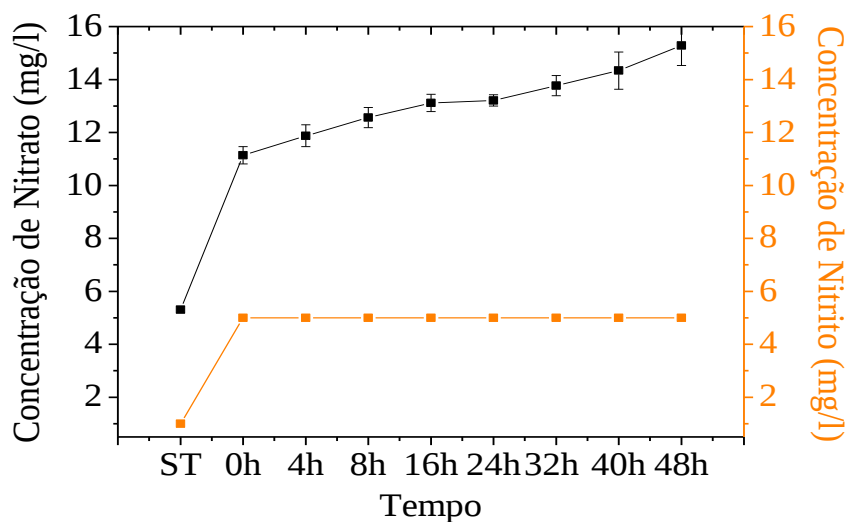


Fonte: Autor (2019).

5.4 PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO E NITRITO PARA O TRATAMENTO DAS SOLUÇÕES DE ALARANJADO DE METILA POR PLASMA

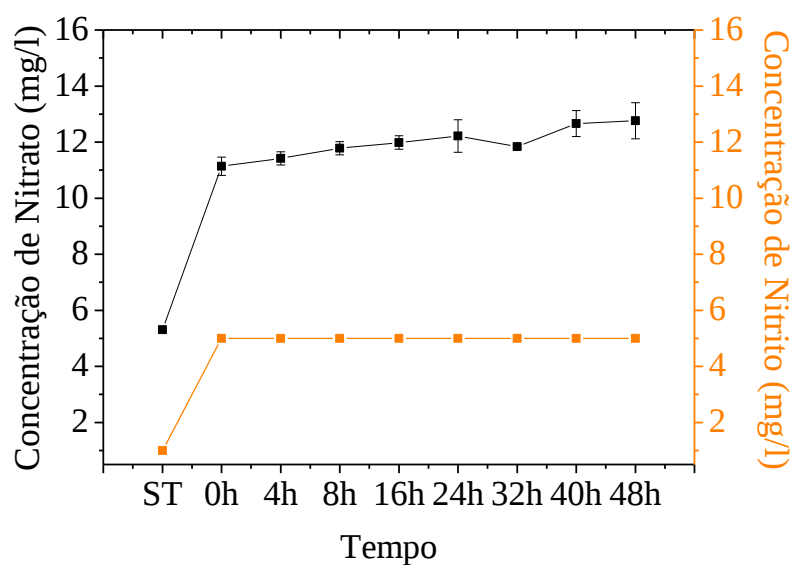
O comportamento dos íons de nitrato e nitrito formado pela ação do plasma catódico e anódico em soluções de alaranjado de metila são mostrados nas Figuras 10 - 22.

Figura 19: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma catódico da solução alaranjado de metila em reservatório aberto.



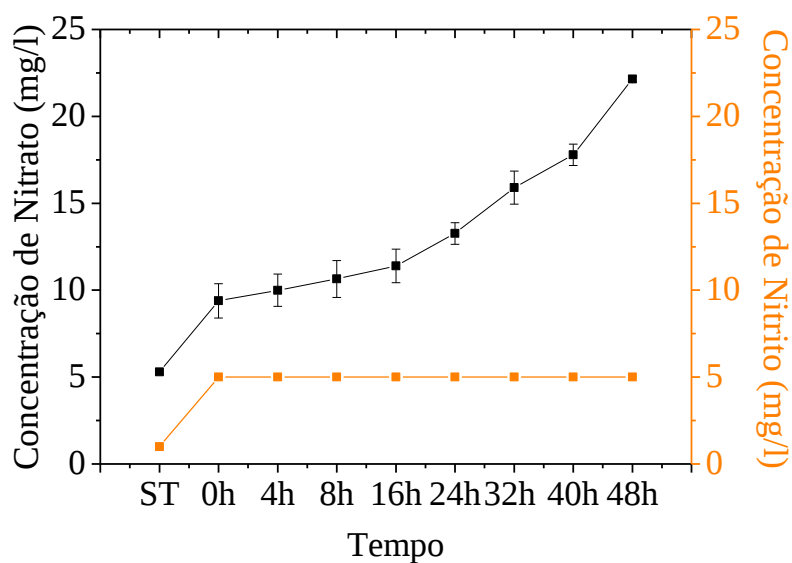
Fonte: Autor (2019).

Figura 20: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma catódico da solução de alaranjado de metila em reservatório fechado.



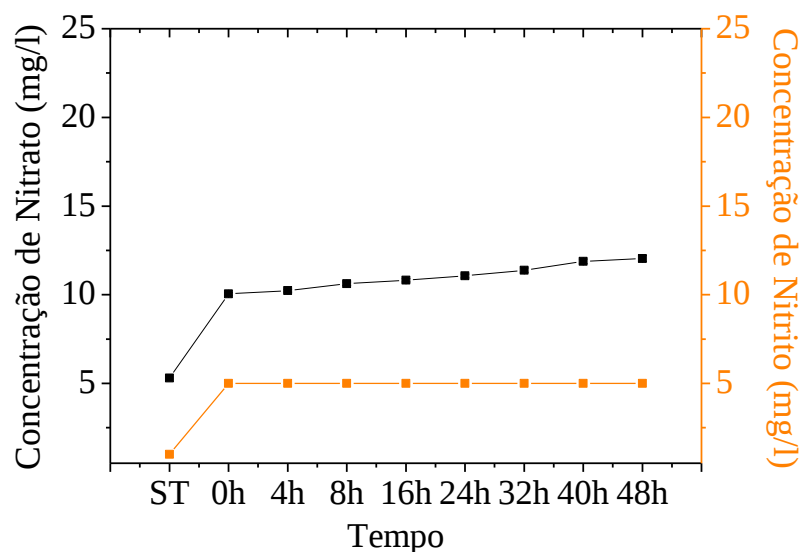
Fonte: Autor (2019).

Figura 21: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma anódico da solução de alaranjado de metila em reservatório aberto.



Fonte: Autor (2019).

Figura 22: Perfil da concentração de nitrato e nitrito para o tratamento de 15 minutos por plasma anódico da solução de alaranjado de metila em reservatório fechado.



Fonte: Autor (2019).

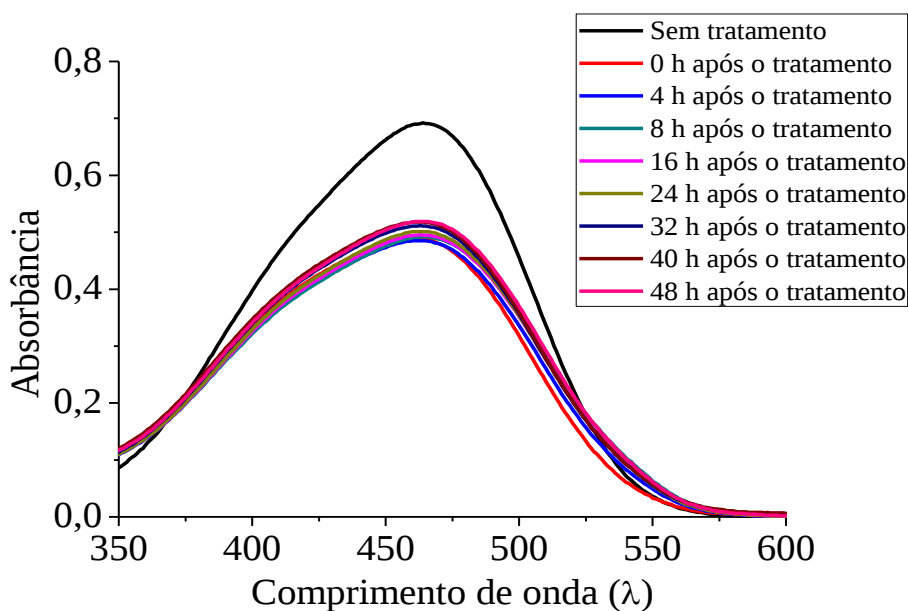
A formação de íons nitrito e nitrato em solução de alaranjado de metila pela ação do plasma frio é apresentada nas figuras 19 - 22. A concentração de nitrito no tratamento por plasma tanto catódico como anódico atinge o máximo de 5 mg/L e continua constante durante todo o período de análises, enquanto a concentração de íons nitrato na soluções de alaranjado de metila tratadas por plasma catódico em reservatório aberto atinge 10,5 mg/L e continua aumentando até atingir aproximadamente 16 mg/L até o final das análises, já em reservatório aberto atinge 10,5 mg/L continua aumentando até atingir 12,5 mg/L, ou seja em reservatório aberto como a amostra está em contato direto com o ar atmosférico a concentração dos íons de nitrato aumenta bem mais que em reservatório fechado. No tratamento por plasma anódico em reservatório aberto a concentração de nitrato atinge 10,5 mg/L continua aumentando até atingir 22,5 mg/L, já em reservatório fechado a concentração de nitrato atinge 10,5 mg/L e permanece praticamente constante durante todo o período de análise.

5.5 DEGRADAÇÃO

O espectro UV-Vis das Figuras 23 e 25 mostram a diminuição da banda de absorção em 456 nm. Logo após o tratamento de 15 minutos por descarga por plasma catódica e anódica, a coloração da solução de alaranjado de metila diminui gradativamente de intensidade com o aumento do tempo após a exposição a descarga, o que se atribui à ruptura da ligação azo.

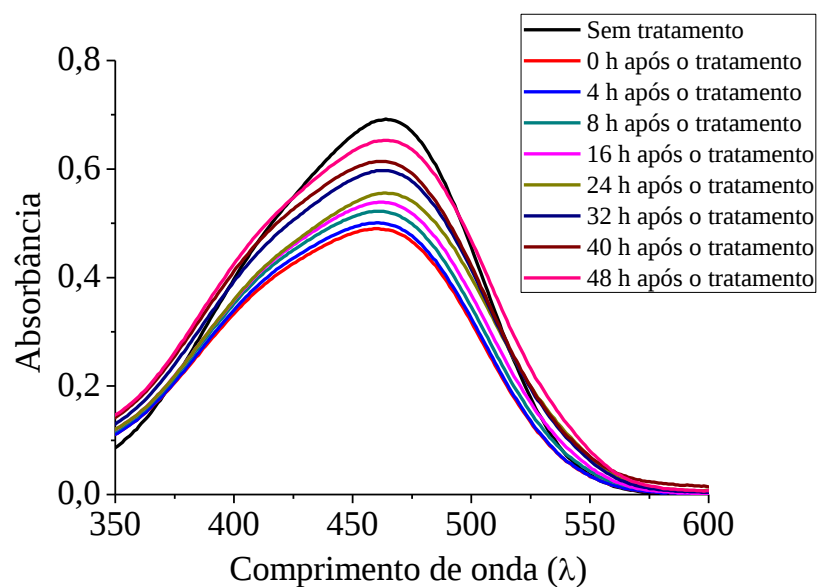
A degradação oxidativa de corantes azo ocorre geralmente pelo ataque de radicais hidroxila formados pela interação plasma líquido, conhecidos como oxidantes eletrofílicos altamente reativos. A ligação azo do corante é um dos primeiros alvos no processo de oxidação[1].

Figura 23: Espectro UV-Vis da diminuição da banda de absorção em 456 nm com o tratamento de descarga por plasma catódico em reservatório fechado.



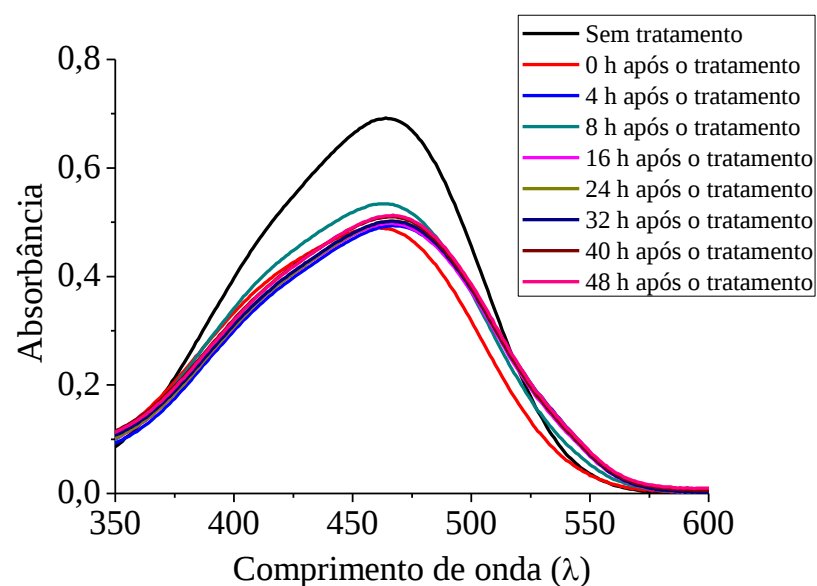
Fonte: Autor (2019).

Figura 24: Espectro UV-Vis da diminuição da banda de absorção em 456 nm com o tratamento de descarga por plasma catódico em reservatório aberto.



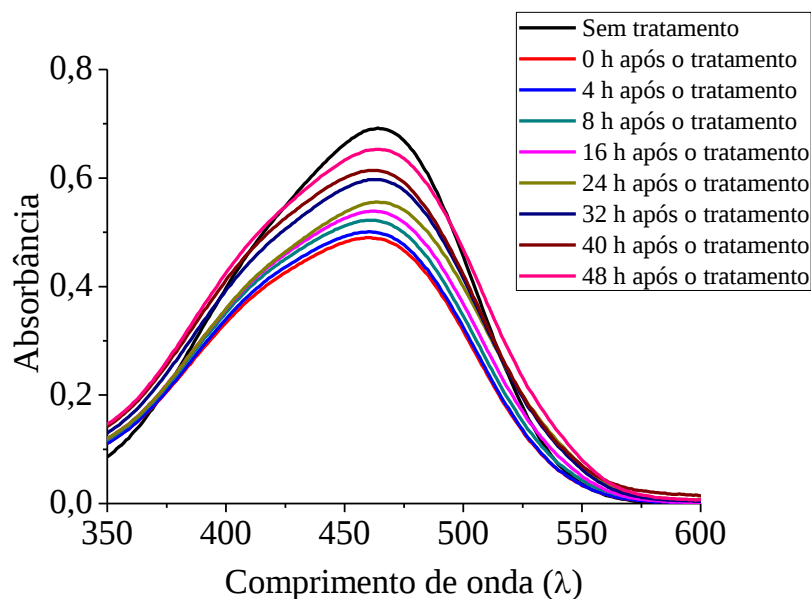
Fonte: Autor (2019).

Figura 25: Espectro UV-Vis da diminuição da banda de absorção em 456 nm com o tratamento de descarga por plasma anódico em reservatório fechado.



Fonte: Autor (2019).

Figura 26: Espectro UV-Vis da diminuição da banda de absorção em 456 nm com o tratamento de descarga por plasma anódico em reservatório aberto

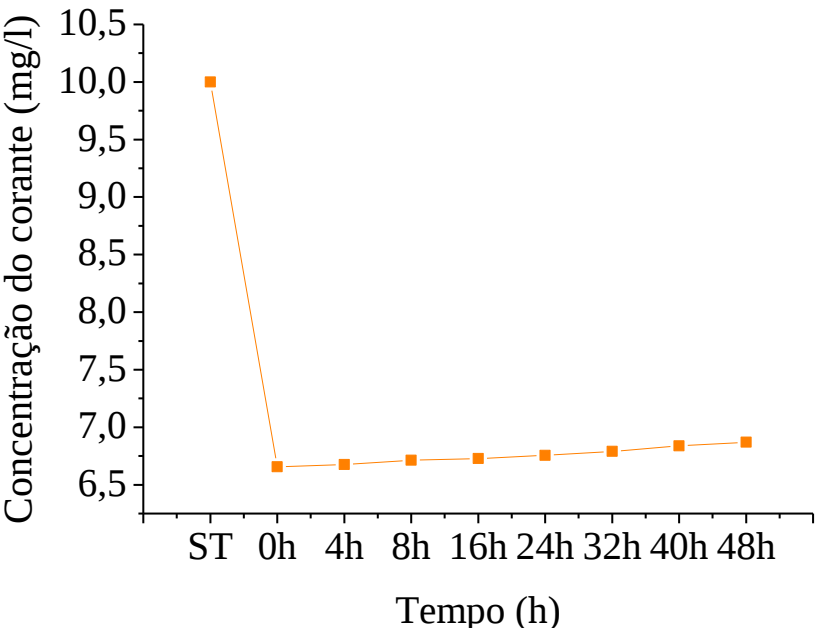


Fonte: Autor (2019).

As Figuras 24 e 26 representam as amostras que após tratamento foram armazenadas em reservatório fechado, como podemos notar quanto mais aumenta o tempo pós tratamento mais a banda, cujo o comprimento de onda máximo em 456 nm, vai diminuindo, ou seja, assim como outras espécies produzidas no plasma, os radicais hidroxilas que são responsáveis pela degradação migram para a solução podendo assim reagir com as moléculas do corante, nos reservatórios fechados esses radicais continuam reagindo por isso que com o passar do tempo a intensidade da banda vai diminuindo, resultando na degradação. Já nas amostras armazenadas em reservatório aberto a banda diminui logo após o tratamento, mas com o passar do tempo vai retornando ao valor de intensidade inicial, uma vez que muitas destas espécies oxidativas, possuem um pequeno tempo de vida, podem se recombinar em espécies de menor potencial oxidativo reduzindo o efeito o efeito de degradação o que consequentemente resulta no retorno da banda a intensidade inicial.

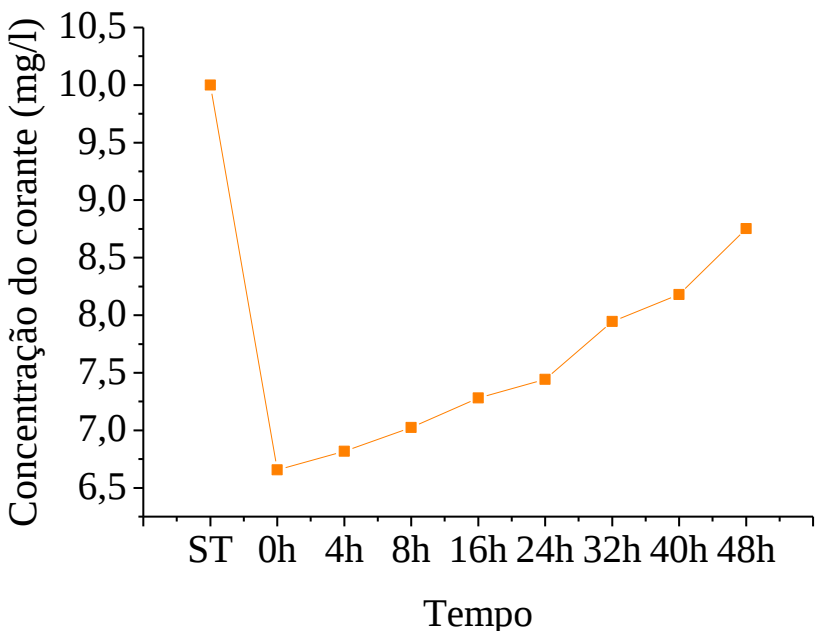
Essa ação pode ser representada melhor nas Figuras 27 – 30, onde é mostrado os perfis de concentração do alaranjado de metila após o tratamento por descarga de plasma catódica e anódica.

Figura 27: Perfil de concentração da solução de alaranjado de metila após tratamento por plasma catódico em reservatório fechado.



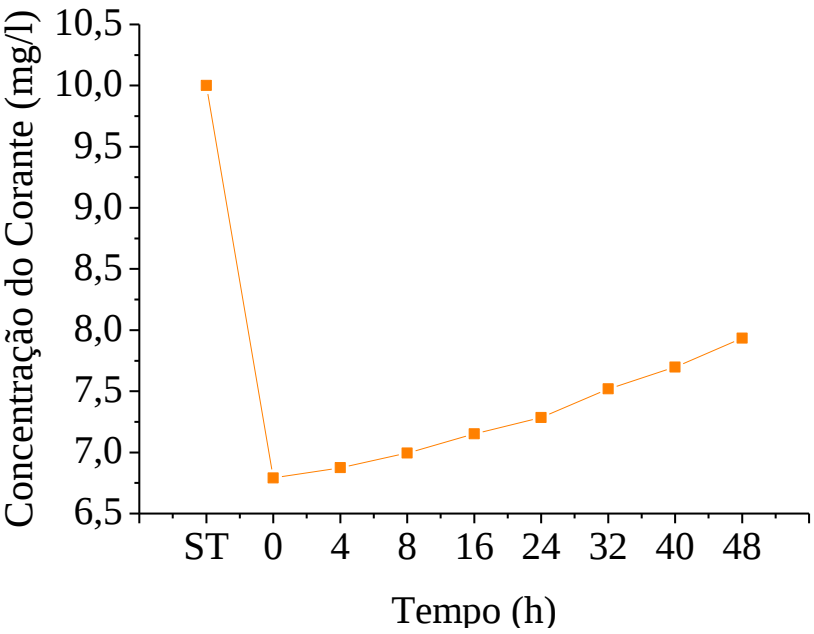
Fonte: Autor (2019).

Figura 28: Perfil de concentração da solução de alaranjado de metila após tratamento por plasma catódico em reservatório aberto.



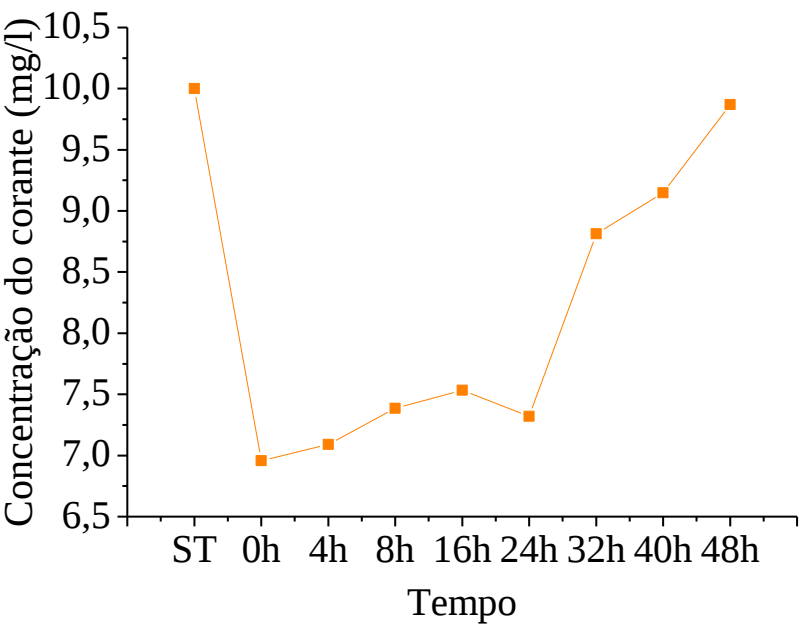
Fonte: Autor (2019).

Figura 29: Perfil de concentração da solução de alaranjado de metila após tratamento por plasma anódico em reservatório fechado.



Fonte: Autor (2019).

Figura 30: Perfil de concentração da solução de alaranjado de metila após tratamento por plasma anódico em reservatório aberto.



Fonte: Autor (2019)

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou que a técnica de degradação por descarga plasma frio (catódico e anódico) é eficaz na degradação do corante alaranjado de metila em solução aquosa, através do rompimento da ligação azo rompida preferencialmente. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, e também em água destilada, como controle, mostrando significativa reprodutibilidade. Abaixamento do pH, aumento de condutividade elétrica, formação dos íons nitrato e nitrito foram comuns a todos experimentos (água destilada e solução de alaranjado de metila), sendo característicos da descarga elétrica de alta tensão e da interação plasma líquido.

Portanto, com a execução deste trabalho, pode-se notar que a descarga plasma frio, tanto o plasma catódico, como o anódico são ferramentas promissoras no tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos.

REFERÊNCIAS

- [1] CADORIN, Bruno Mena; **Degradação de corantes azos por plasma frio de descarga corona [dissertação]** – Florianópolis – SC, 2012, 106p.
- [2] HAMEED, B. H.; AKPAN, U. G.; **Parameters affectins the photocatalytic of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. Journal of Hazardous Materials.** v.170, p. 520 - 529, 2009.
- [3] MAGUREANU, M.; PIROI, D.; GHERENDI, F.; MANDACHE, N. B.; PARVULESCU, V. **Decomposition of Methylene Blue in Water by Corona Discharges. Plasma Chemistry and Plasma Processing.** v. 28, p. 677 – 688, 2008.
- [4] WANG, Z.; XU, D.; CHEN, Y.; HAO, C.; ZHANG, X. **Plasma Decoloration of Dye Using Dielectric Barrier Discharges with Earthed Spraying Water Electrodes.** Journal of Electrostatics. v. 66, p. 476 - 481, 2008.
- [5] AL-DEGS, YS, EL-BARGHOUTH, MI, EL-SHEIKIN, AH, WALKER, GM, **Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. Dyes and Pigments** 2008.
- [6] RODRIGUES FILHO, Geraldo Martins. **Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita.** 2012.
- [7] ALMEIDA, V. C. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação e extração de corantes têxteis em efluentes industriais.** 2006. Tese de Doutorado. Dissertação de Doutorado do curso de Química da Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2006.
- [8] GUARATINI, Cláudia CI; ZANONI, Maria Valnice B. **Corantes têxteis. Química nova,** v. 23, n. 1, 2000.

- [9] ARAÚJO, Renata Nogueira de. **Degradação do Corante Azul Reativo 19 usando UV, H₂O₂, UV/H₂O₂, Fenton e Foto-fenton. Aplicação em Efluentes Têxteis.** 2002. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado)—Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- [10] PIRES, Maria José Ramos Guedelha Rodrigues. **Propriedades de corantes azo em soluções aquosas: influência da temperatura e do meio iônico.** 2013.
- [11] LEAL, Cláudia Sofia Mendes et al. **Solubilidade de corantes azo.** 2011.
- [12] SOUZA, Ivan Alves de. **Descarga em barreira dielétrica: construção de um reator DBD e caracterização mediante análises ópticas e elétricas do plasma produzido.** 2013.
- [13] KOGELSCHATZ, Ulrich. **Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications.** *Plasma chemistry and plasma processing*, v. 23, n. 1, 2003.
- [14] CALDWELL, T. A. et al. **Partial oxidation of methane to form synthesis gas in a tubular AC plasma reactor.** *Studies in surface science and catalysis*, v. 136, 2001.
- [15] FRIDMAN, ALEXANDER. **Plasma Chemistry.** Nova York: Cambridge University Press, 2008.
- [16] MOREAU, M.; ORANGE, N.; FEUILLOLEY, M. G. J. **Non-thermal plasma technologies: New tools for bio decontamination.** *Biotechnology Advances*. 26, 610 – 617, 2008.
- [17] PARVULESCU, Vasile I.; MAGUREANU, Monica; LUKES, Petr. **Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids.** John Wiley & Sons, 2012.

- [18] 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**, v. 20, n. 3, 2011.
- [19] OKTE, A. N.; YILMAZ, O. **Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO₂ supported ZSM-5. Applied Catalysis B: Environmental**, 2008.
- [20] JÚNIOR, C. A.; VITORIANO, J. O. **Tecnologias a plasma aplicadas à agricultura, saúde e meio ambiente**, 2018.