



Influência da Velocidade de Agitação na Cinética e no Rendimento Energético da Degradação do Azul de Metileno por Plasma Frio

Influence of Stirring Speed on the Kinetics and Energy Yield of Methylene Blue Degradation by Cold Plasma

Alessandra Mbroczkoski Pereira¹, Péricles Inácio Khalaf²

RESUMO

Nesse trabalho foi desenvolvido um estudo cinético da degradação do azul de metileno (AM) em um reator de descarga de plasma frio. O plasma produz Espécies Reativas Oxigenadas e Nitrogenadas (ERON's) que reduzem a toxicidade do composto a partir da sua degradação. Dessa maneira, essa técnica apresenta-se como uma alternativa de tratamento de águas contaminadas por corantes, como o AM. A cinética da reação foi acompanhada espectrofotometricamente em 665 nm e observou-se uma cinética de degradação de pseudo-primeira ordem. Para as condições experimentais foram variadas as temperaturas (5,00, 15,00, 25,00 e 35,00 °C) e as velocidades de agitação (100 e 750 rpm). Os efeitos da força iônica, da temperatura e da velocidade de agitação sobre as constantes da velocidade (k_{obs}) foram estudados. Analisou-se as informações sobre pH, condutividade e foram calculados os parâmetros de ativação, como a energia de ativação (E_a), entalpia (ΔH^\ddagger), entropia (ΔS^\ddagger), energia de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger), eficiência energética (D) e rendimento energético (γ) da degradação. Foi demonstrado que a reação foi favorecida na condição de 100 rpm e 35,00 °C, em que $D = 97,2\%$ e $\gamma = 3,371 \times 10^{-2} \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVE: azul de metileno; degradação; plasma frio.

ABSTRACT

In this work, a kinetic study of the degradation of methylene blue (AM) in a cold plasma discharge reactor was developed. Plasma produces Reactive Oxygenated and Nitrogenated Species (RONS) that reduce the toxicity of the compound from its degradation. Thus, this technique presents itself as an alternative treatment of water contaminated by dyes, such as AM. The reaction kinetics was followed spectrophotometrically at 665 nm and a pseudo-first order degradation kinetics was observed. For the experimental conditions, temperatures (5.00, 15.00, 25.00 and 35.00 °C) and stirring speeds (100 and 750 rpm) were varied. The effects of ionic strength, temperature and stirring speed on the rate constants (k_{obs}) were studied. Information on pH, conductivity was analyzed and activation parameters were calculated, such as activation energy (E_a), enthalpy (ΔH^\ddagger), entropy (ΔS^\ddagger), Gibbs energy of activation (ΔG^\ddagger), energy efficiency (D) and energy yield (γ) of degradation. It was demonstrated that the reaction was favored in the condition of 100 rpm and 35.00 °C, where $D = 97.2\%$ and $\gamma = 3.371 \times 10^{-2} \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

KEYWORDS: methylene blue; degradation; cold plasma.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos principais responsáveis pela geração de efluentes contaminados por corantes (XAVIER *et al.*, 2021), isso porque cerca de 10% ou mais deles são liberados como efluentes residuais (WANG *et al.*, 2017). Isso é um alerta, já que, esses resíduos são difíceis de tratar, tendo em vista que apresentam aromaticidade em sua estrutura. Uma alternativa capaz de tratar essas impurezas é o plasma, que é uma tecnologia de processo oxidativo avançado (POA) (FABRIS, 2015). O plasma produz espécies reativas oxigenadas e nitrogenadas (ERON's) (WANG *et al.*, 2017), dentre elas estão, o $\bullet\text{OH}$, O_3 , $\bullet\text{O}$, H_2O_2 ,

¹ Bolsista do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: ambroczkoskip@gmail.com. ID Lattes: 9228144741245454

² Docente no Departamento Acadêmico de Química (DAQUI). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: pericles@utfpr.edu.br. ID Lattes: 7489891962369159



HNO₂, HNO₃ e peróxinitritos (ONOO⁻) (BENETOLI *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2017). Essa técnica de tratamento tem inúmeras vantagens pois é promissora, já que é de baixo custo, não depende da adição de aditivos químicos e é uma tecnologia limpa/verde (BENETOLI *et al.*, 2011; MEROPOULIS; AGGELOPOULOS, 2023).

Nesta proposta de estudo foi desenvolvida uma análise da cinética da degradação do azul de metileno (AM) em solução aquosa utilizando descarga de plasma não térmico em ar atmosférico, bem como, foram analisados os valores de pH e condutividade. Ademais, foi investigado a influência que a temperatura do reator e a agitação exerceram sobre os parâmetros de ativação e k_{obs} , assim como, foi analisada o efeito da força iônica na degradação do AM, a eficiência e o rendimento energético da degradação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi preparado uma solução estoque de AM na concentração de 1,07 mmol L⁻¹, a qual foi diluída para 30 µmol L⁻¹. Foram inseridos 100 mL da solução diluída no reator para todas as condições experimentais. Houve variação da temperatura (5,00, 15,00, 25,00 e 35,00 °C) e da velocidade de agitação magnética (100 e 750 rpm), nos seguintes tempos de amostragem: 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos. Para o estudo da força iônica foi preparada uma solução estoque de MgCl₂, na concentração de 0,25 mol L⁻¹. A força iônica foi estudada na faixa de 0,00163 a 0,21330 mol L⁻¹ em condição definida como condição ótima nos mesmos tempos de amostragens. Todas as análises foram feitas em triplicata.

O reator feito de vidro de borossilicato encamisado e vedado em sua extremidade por um disco de Teflon, no qual foram perfurados orifícios para amostragem e suspensão eletrodos de descarga e contanto, ambos de Tungstênio (98% W e 2% La; Ernegyac, Ø = 2,4 mm). Esses orifícios propiciaram também a livre troca de gases entre o reator e o ar atmosférico externo. Com isso os custos com um sistema de fluxo de gases (controle de vazão, compressores ou cilindros de gás) foram eliminados. Os eletrodos foram conectados a um transformador de alta tensão (TECNOLINSA, 15 kV_{RMS}, 30 mA_{RMS}) por meio de uma fiação para alta tensão de cobre revestida por silicone (Ø = 7 mm) conectada a 2 garras. O reator foi colocado sob um agitador magnético com controle digital (Nova Instruments, NI1111) e conectado por mangueiras de silicone a um banho termostático (Microquímica, MQBMP-01), o qual induziu a água a fluir entre as paredes do reator encamisado, com o propósito de controlar a temperatura do reator de plasma (± 0,01 °C). Foi utilizado um osciloscópio de dois canais (Tektronix, TDS 2012C, 100 MHz) para as medidas das formas de onda de tensão e corrente, através de uma ponteira de alta tensão (Caltest, CT4028) e um transformador de corrente (Pearson, 411). Todo o sistema experimental, com exceção do banho termostático e do osciloscópio, foi posicionado dentro de uma gaiola de Faraday, para evitar qualquer interferência eletromagnética. Foi empregado um espectrofotômetro (ThermoScientific, Evolution 60S UV-Vis), assim como um medidor de bancada de pH e condutividade (OHAUS, Starter 3100M), no qual forma conectados um micro eletrodo de pH (Sigma-Aldrich, L55 mm) e micro probe de condutividade (Mettler Toledo, InLab, 4 mm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

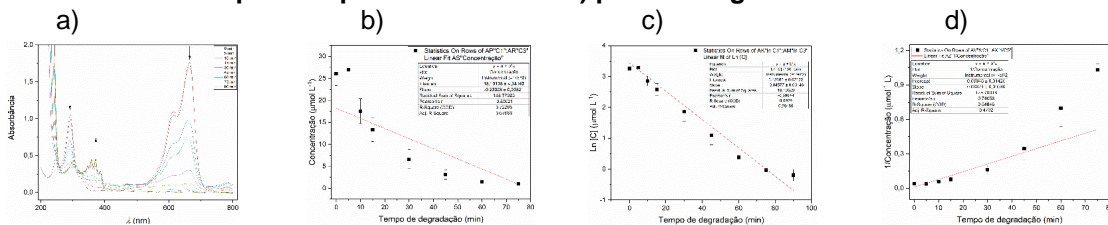
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS E PARÂMETROS CINÉTICOS

A degradação do AM foi acompanhada espectrofotometricamente em 665 nm. Na Figura 1a é perceptível o decaimento da absorbância ao longo do experimento. Conforme o tempo de exposição ao plasma aumentou, algumas espécies foram formadas nos comprimentos de onda de 336, 346, 359, 372, 386 nm, referente ao ácido nitroso, e na



banda de absorção de 302 nm, referente ao ácido nítrico, por conta da fixação do N₂ do ar na solução (FABRIS; BARONCELLO; KHALAF, 2018). Foram plotados gráficos de pseudo-zero ordem ($R^2 = 0,67666$), pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,99189$) e pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,4732$) e determinou-se que a degradação do AM por plasma obedeceu a cinética de pseudo-primeira ordem, como é visto na Figura 1c, isto é, a velocidade foi diretamente proporcional a concentração de AM, $v = k_{obs} [AM]$. É dito “pseudo” porque a concentração da solução era muito baixa ($30 \mu\text{mol L}^{-1}$). A partir da análise cinética, foi possível obter os valores das constantes de reações e observou-se que o aumento da temperatura e a diminuição da velocidade de agitação favoreceram a degradação, portanto, a reação foi mais rápida para $35,00 \text{ }^\circ\text{C}$ e 100 rpm (condição ótima), em função do maior grau de agitação das moléculas. O k_{obs} dessa condição foi $4,34 \times 10^{-2} \pm 2,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Figura 1 – a) Espectro UV-Vis de varredura, b) perfil de degradação do AM de pseudo-zero ordem, c) pseudo-primeira ordem e d) pseudo-segunda ordem

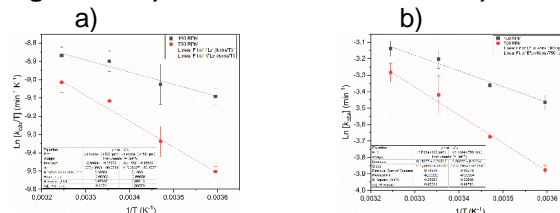


Fonte: Autoria própria (2023).

Os gráficos da figura 1 são referentes a condição ótima de degradação do AM.

Para a determinação dos parâmetros cinéticos, foram plotados gráficos de Arrhenius (Figura 2a) e Eyring (Figura 2b) nas duas agitações analisadas (100 e 750 rpm), a fim de determinar a energia de ativação (E_a), a entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia de ativação (ΔS^\ddagger) da degradação do AM.

Figura 2 – a) Gráfico de Arrhenius e b) Gráfico de Eyring



Fonte: Autoria própria (2023).

E ainda foi calculado a energia de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger) da reação, na temperatura de $20,00 \text{ }^\circ\text{C}$, por meio da Equação 1. Essa temperatura é a média das temperaturas estudadas ($5,00\text{-}35,00 \text{ }^\circ\text{C}$). Todos os valores obtidos podem ser observados na Tabela 1.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (1)$$

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos para as diferentes agitações.

Velocidade de agitação (rpm)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)
100	7,96	5,53	-253,23	+79,77
750	14,20	11,77	-234,26	+80,44

Fonte: autoria própria (2023).

Os valores positivos da E_a , indicam que o aumento da temperatura aumentou também as constantes de velocidade (WRIGHT, 2004). Como esse parâmetro representa a energia mínima necessária para uma reação ocorrer, significa que menos energia foi necessária para formação do estado de transição (ET) em 100 rpm. Os valores de entalpia de ativação positivos (endotérmico) representam a necessidade de ter sido fornecido calor para formação do ET (HOUSE, 2007), ou seja, em 100 rpm menos calor precisou ser absorvido. Nota-se que foram valores relativamente baixos, o que representa uma etapa



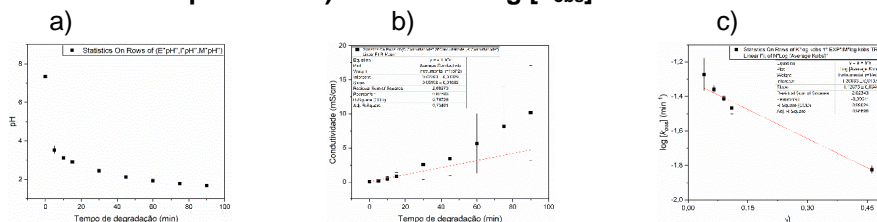
associativa na formação do ET (WRIGHT, 2004). Sobre a entropia, foram obtidos valores negativos elevados, sugerindo que a reação para formação do ET da degradação ocorreu por meio de uma etapa associativa (WRIGHT, 2004). Ainda sobre a entropia de ativação, em 100 rpm houve a formação de um ET com menor desordem do que para 750 rpm, ou seja, os reagentes estavam arranjados de forma mais ordenada no ET de 100 rpm do que na forma inicial (EL-SAWY *et al.*, 2021). Relativo à energia de Gibbs de ativação, o sinal positivo representa a não espontaneidade do processo e indica que a formação do ET ocorreu por meio de um processo endoérgico, isto é, foi necessário que as vizinhanças realizassem trabalho no sistema para que ocorresse a degradação (WRIGHT, 2004).

COMPORTAMENTO DO pH E DA CONDUTIVIDADE E EFEITO SALINO

No início do experimento de 35,00 °C e 100 rpm a solução tinha o pH de $7,34 \pm 0,39$, e conforme o tratamento com plasma continuou, este parâmetro diminuiu para $1,68 \pm 0,06$, como pode ser observado na Figura 3a. Isso sugere que a degradação do AM por plasma frio leva à formação de ERON's e outras espécies reativas, que diminuem os valores de pH (BENETOLI *et al.*, 2011; FABRIS; BARONCELLO; KHALAF, 2018; MEROPOULIS; AGGELOPOULOS, 2023; WANG *et al.*, 2017). Foi determinado que em temperaturas mais baixas e agitação maior (750 rpm), mais espécies nitrogenadas foram produzidas, no entanto, como o poder oxidativo destas é menor do que o das oxidantes (WANG *et al.*, 2017), foi observado uma diminuição na eficiência de degradação. O pKa do AM é 3,8 (SOUSA *et al.*, 2019) assim concluiu-se que o AM estava em praticamente todo o experimento na sua forma protonada, tendo em vista que para 100 rpm e 35,00 °C o pH já nos primeiros 5 minutos era $3,53 \pm 0,21$. A partir da Figura 3b é visível que quanto mais tempo a solução foi exposta ao plasma, maiores foram os valores de condutividade, devido à maiores concentrações de íons produzidos em solução, tais como íon hidrônio, nitrato, nitrito, entre outras espécies (BENETOLI *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2017).

Como a degradação do AM foi feita em solução aquosa, o estudo do efeito salino foi desenvolvido a fim de verificar se a força iônica influenciaria na constante de velocidade e para isso foi plotado o gráfico do $\log [k_{obs}]$ versus $I^{1/2}$ (figura 3c).

Figura 3 – a) Comportamento do pH, da b) Condutividade em função do tempo de exposição ao plasma e c) Gráfico do $\log [k_{obs}]$ versus $I^{1/2}$



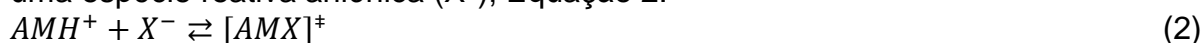
Fonte: Autoria própria (2023).

Os gráficos da Figura 3 são referentes a condição ótima de degradação do AM.

Reações envolvendo reagentes carregados (eletrólitos) formam um estado de transição sob condições não ideais que são dependentes da força iônica (WRIGHT, 2004). A teoria de Debye-Hückel pode ser utilizada para lidar com a não idealidade de soluções de eletrólitos (WRIGHT, 2004) e o gráfico do $\log [k_{obs}]$ versus $I^{1/2}$ foi plotado. Observou-se que a constante de velocidade da reação decaiu linearmente com o aumento da raiz quadrada da força iônica. O coeficiente angular do gráfico é diretamente proporcional a “ $1,02 Z_A Z_B$ ”, ou seja, $Z_A Z_B = -1,10$. A inclinação negativa demonstra que os íons que formam o ET possuíam cargas opostas (KHATTAK *et al.*, 2021). Como o produto das



cargas do ET é aproximadamente -1 , deduz-se que a associação ocorreu entre espécies de carga $+1$ e -1 . Os valores relativamente baixos de ΔH^\ddagger e os valores negativos elevados de ΔS^\ddagger também sugerem uma etapa associativa na formação do ET (etapa determinante) (WRIGHT, 2004). Sabendo que o AM estava em sua forma protonada durante a maior parte experimento, foi possível propor a formação do ET através da associação do AMH^+ com uma espécie reativa aniônica (X^-), Equação 2:



EFICIÊNCIA E RENDIMENTO ENERGÉTICO

Os dados de eficiência e rendimento energético foram calculados para todas as condições trabalhadas e os valores podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados de eficiência de degradação.

Temperatura (°C)	100 rpm		750 rpm	
	D (%)	γ (g kW ⁻¹ h ⁻¹)	D (%)	γ (g kW ⁻¹ h ⁻¹)
5,00	91,8	$3,257 \times 10^{-2}$	84,7	$2,445 \times 10^{-2}$
15,00	95,2	$3,358 \times 10^{-2}$	90,6	$2,451 \times 10^{-2}$
25,00	96,9	$3,392 \times 10^{-2}$	95,0	$2,505 \times 10^{-2}$
35,00	97,2	$3,371 \times 10^{-2}$	96,3	$2,529 \times 10^{-2}$

Fonte: autoria própria (2023).

Vê-se que o maior rendimento e a maior eficiência energética são na condição de 35,00 °C e 100 rpm. Essas altas taxas de eficiência de degradação do corante pelo plasma são em função das ERON's produzidas pelo plasma (MEROPOULIS; AGGELOPOULOS, 2023). O γ é um dos principais fatores a ser considerado em um estudo de degradação, porque a forma mais eficiente e menos poluente deve ser sempre buscada numa degradação, a fim de minimizar os efeitos no meio ambiente e assim seguir aos princípios da Química verde.

CONCLUSÃO

A degradação do AM por plasma frio ocorreu por meio de um perfil cinético de pseudo-primeira ordem. Os parâmetros de ativação foram calculados e foi notório o quanto as reações em 35,00 °C e 100 rpm foram favorecidas, tendo sido calculados os seguintes valores: $E_a = 7,96$ kJ mol⁻¹, $\Delta H^\ddagger = 5,53$ kJ mol⁻¹, $\Delta S^\ddagger = -253,23$ J K⁻¹ mol⁻¹ e $\Delta G^\ddagger = 79,77$ kJ mol⁻¹. Os valores de pH diminuíram com o tempo de exposição ao plasma, em razão da formação dos ácidos nitroso e nítrico através da fixação por plasma de N₂ do ar atmosférico, enquanto a condutividade aumentou, por conta da maior concentração de eletrólitos em solução subsequente. A constante de velocidade da reação decaiu linearmente com o aumento da raiz quadrada da força iônica e determinou-se a reação de formação do complexo do ET da degradação de AM como sendo a associação do AMH^+ com X^- . Observou-se que em 35,00 °C e 100 rpm $D = 97,2\%$ e $\gamma = 3,371 \times 10^{-2}$ g kW⁻¹ h⁻¹. Isso demonstra que a eficiência de degradação é extremamente alta, pois degradou praticamente todo o poluente. Demonstra-se, portanto, a eficácia do sistema utilizado, o qual se apresenta como uma alternativa aos métodos tradicionais de tratamento de corantes.

Agradecimentos

Agradecemos à PLASMA FERT por equipamentos da área de pesquisa em plasma e à UTFPR Campus Pato Branco pela estrutura laboratorial e reagentes. A autora agradece ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação tecnológica e ao professor orientador.



Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BENETOLI, L. O. de B. *et al.* Effect of temperature on methylene blue decolorization in aqueous medium in electrical discharge plasma reactor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 9, p. 1669–1678, 2011. [<https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000900008>].

EL-SAWY, A. M. *et al.* Catalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by H₂O₂ and SiO₂-NH₂-Cu(II)@SiO₂ nanoparticles as catalyst. **Journal of Molecular Liquids**, v. 341, p. 117422, 2021. [<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117422>].

FABRIS, C. **Estudo cinético da degradação do paraquat em meio aquoso através de um sistema de plasma frio**. 2015. 65 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química Industrial) - UTFPR, Pato Branco - PR, 2015.

FABRIS, C.; BARONCELLO, G. B.; KHALAF, P. I.; Degradation of aqueous paraquat by surface air plasma: A kinetic study. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 1917-1926, 2018. [<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180067>].

HOUSE, J. E. **Principles of Chemical Kinetics**, 2^a ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007.

KHATTAK, R. *et al.* Effect of the ionic strength on the redox reaction of dicyanobis(bipyridine)iron(III)-iodide in binary and ternary solvent systems. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 53, p.16-26, 2021. [<https://doi.org/10.1002/kin.21419>].

MEROPOULIS, S. AGGELOPOULOS, C. Plasma microbubbles vs gas-liquid DBD energized by low-frequency high voltage nanopulses for pollutants degradation in water: Destruction mechanisms, composition of plasma-activated water and energy assessment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, p. 109855, 2023. [<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109855>].

SOUSA, H. R. *et al.* Evaluation of methylene blue removal by plasma activated palygorskites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, p. 5432, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.011>].

WANG, B. *et al.* Degradation of methylene blue using double-chamber dielectric barrier discharge reactor under different carrier gases. **Chemical Engineering Science**, v. 168, p. 90-100, 2017. [<https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.04.027>].

WRIGHT, M. R. **An Introduction to Chemical Kinetics**. Wiley: Chichester, 2004.

XAVIER, C. S. F. *et al.* Secagem e avaliação do bagaço de cana de açúcar como adsorvente de corantes têxteis presentes em soluções aquosas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 01. 2021. [<https://doi.org/10.1590/S1517-707620210001.1237>].