

Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasma.

Benedito Donizeti Botan Neto

**APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PLASMA DO TIPO DBD DE
SUPERFÍCIE PARA A PRODUÇÃO DE ÁGUA ATIVADA A PLASMA**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:


Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa
Orientador


Prof. Dr. André Luis de Jesus Pereira
Coorientador

Prof^ª. Dra. Emília Villani
Pró-Reitora de Pós-Graduação

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2023

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

Neto, Benedito Donizeti Botan Neto

Aplicação e Caracterização de Plasma do Tipo DBD de Superfície para a Produção de Água Ativada a Plasma / Benedito Donizeti Botan Neto.

São José dos Campos, 2023.

129f.

Dissertação de mestrado – Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa

Co-Orientador: Prof. Dr. André Luis de Jesus Pereira

1. Água Ativada a Plasma (PAW) 2. Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) 3. Plasma Atmosférico. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Aplicação e Caracterização de Plasma do Tipo DBD de Superfície para a Produção de Água Ativada a Plasma.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

NETO, Benedito Donizeti Botan Neto. **Aplicação e Caracterização de Plasma do Tipo DBD de Superfície para a Produção de Água Ativada a Plasma**. 2023. 129f. Dissertação de mestrado em Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2023.

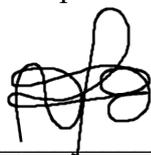
CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Benedito Donizeti Botan Neto

TÍTULO DO TRABALHO: Aplicação e Caracterização de Plasma do Tipo DBD de Superfície para a Produção de Água Ativada a Plasma

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2023

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).



Benedito Donizeti Botan Neto

Rua São José Operário, 135 – Vila São José

CEP: 12070-420, Taubaté - SP

APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PLASMA DO TIPO DBD DE SUPERFÍCIE PARA A PRODUÇÃO DE ÁGUA ATIVADA A PLASM

Benedito Donizeti Botan Neto

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite	Presidente	- ITA
Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa	Orientador	- ITA
Prof. Dr. André Luis de Jesus Pereira	Coorientador	- ITA
Prof. Dr. Homero Santiago Maciel	Membro Interno	- ITA
Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior	Membro Externo	- UFERSA

ITA

Dedico este trabalho a cada um que possua
o mínimo de interesse, curiosidade e paciência
em dedicar sua atenção ao conhecimento
que tenho para transmitir.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família, Simone, Marcelo, João e Maria, por serem capazes de me aturar diariamente e por me proporcionarem toda a base em todos os quesitos da minha vida e por me apoiarem em todas minhas decisões.

Agradeço a meu orientador e meu co-orientador, por todo o suporte, toda a minha formação e construção como pessoa e pesquisador.

Agradeço agora a Rodrigo, André e Marcilene, como meus amigos fruto da pesquisa, por terem me proporcionado a melhor recepção no ambiente acadêmico, e ter a oportunidade de ter uma amizade com cada um de vocês. Agradeço por todos os momentos e cada uma das portas abertas, e quero que saibam que os 3 são a minha maior referência, hoje e sempre.

Gostaria de agradecer a meus amigos e parceiros de pesquisa, Luan, Michaela, Júlia, Gabriel, Miranda e William, por todos os momentos e perrecoos compartilhados.

Agradeço aos professores do LPP, Rodrigo, André, Argemiro, Petraconi, Douglas e Gilmar, por todo o conhecimento transmitido durante todos esses anos.

Gostaria de agradecer a todo o pessoal do LPP – ITA, Paulão, Giovana F., Cauana, Maria Gabrielle, Rafael, Isabela H., Isabella G., Bárbara, Raíssa, Vanessa, Letícia, Jade, Tia Eliane, Garufe, Seu Jorge, Nierlly, Alessandro, Álvaro, Bernardo, Tiago, Eduardo, Evelyn, Karla e Armstrong.

Agradeço em especial à minha colega de faculdade, minha parceira de trabalho e por fim minha amiga para toda a vida, te dedico um agradecimento único e especial Helen Caroline, por todos os momentos que passamos juntos e ainda passaremos.

Agradeço a cada um dos meus amigos, Lucas, Pedro, Guilherme, Viana, Bruninho, Dias, Chiquinha, Marina N., Mudinha, Bruninha, Marina A., Isadora, Gabriel, GV, Isabela S. e Luís Felipe. A vocês todos, o meu mais sincero obrigado.

Agradeço a Mafê, por ser essa mulher tão incrível, tão especial e tão iluminada em minha vida, me apoiando, me aturando e me proporcionando os melhores momentos. A você, todo meu amor e carinho, e todas as estrelas do céu, obrigado por ser você.

Agradeço em memória à João Pedro Chaves, que além de parceiro de laboratório, foi um grande amigo de todos os dias e todos os momentos, agradeço por tudo.

Por fim, gostaria de agradecer à CAPES, FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro durante toda a execução dos projetos de IC e do projeto de mestrado.

*"Ninguém paga minha luz, por isso que ela é minha,
sou um ser de luz e ela brilha sozinha".*

Matuê

Resumo

A utilização de plasmas frios em condições atmosféricas (CAPs) para a ativação de líquidos tem se mostrado cada vez mais comum devido às suas inúmeras vantagens e ampla gama de aplicações em diferentes áreas do conhecimento. Neste trabalho, o objetivo foi produzir água ativada a plasma (PAW) utilizando uma descarga de barreira dielétrica (DBD) de superfície. A PAW foi obtida utilizando um volume constante de 40 cm³ de água deionizada, com o DBD operando a uma frequência de 10,6 kHz e potência de 20,9 W, no intervalo de 10 a 1200 segundos de ativação e posteriormente foi realizada a ativação da água deionizada com distintos volumes (10, 20, 30, 40, 50 e 60 cm³) por um período de ativação de 10 minutos, de modo a verificar a influência do volume. As amostras de PAW produzidas foram avaliadas quanto à modificação de parâmetros físico-químicos e composição química. Observou-se uma diminuição do pH nas amostras de PAW, devido ao aumento de prótons (H⁺) na solução, resultante do transporte de ácido nítrico e ácido nitroso do plasma para a água. Além disso, verificou-se um aumento nos parâmetros de ORP, TDS e condutividade elétrica, diretamente relacionados ao aumento da concentração de espécies na matriz da PAW. A análise química revelou um aumento na concentração de nitrato e nitrito com o aumento do tempo de ativação. Medidas de UV-Vis permitiram identificar qualitativamente as espécies presentes na composição da PAW. As análises volumétricas, indicam influência direta nos parâmetros físico-químicos e na química da PAW. Conclui-se que o sistema desenvolvido para a ativação de PAW demonstrou alta eficiência, atendendo às expectativas iniciais. Além disso, este trabalho fornece uma base para pesquisas futuras e otimização do processo de ativação de água, ampliando as possibilidades de aplicação da PAW.

Abstract

The utilization of cold atmospheric plasmas (CAPs) for liquid activation has gained widespread popularity due to their numerous advantages and wide range of applications across various fields of study. In this study, the objective was to produce plasma-activated water (PAW) using a surface dielectric barrier discharge (DBD). PAW was obtained by subjecting a volume of 40 cm³ of deionized water to a DBD operating at a frequency of 10.6 kHz and a power of 20.9 W, within an activation time range of 10 to 1200 seconds, and later the activation was performed of deionized water with different volumes (10, 20, 30, 40, 50 and 60 cm³) for an activation period of 10 minutes, in order to verify the influence of the volume. The produced PAW samples were evaluated for changes in physical-chemical parameters and chemical composition. A decrease in pH was observed in the PAW samples, attributed to an increase in protons (H⁺) within the solution because of the transport of nitric acid and nitrous acid from the plasma to the water. Furthermore, there was an increase in parameters such as ORP, TDS, and electrical conductivity, directly associated with the higher concentration of species in the PAW matrix. Chemical analysis revealed an elevation in nitrate and nitrite concentrations with prolonged activation time. Qualitative identification of species present in the PAW composition was achieved through UV-Vis measurements. The volumetric analyzes indicate a direct influence on the physical-chemical parameters and on the PAW chemistry. It is concluded that the developed system for PAW activation demonstrated high efficiency, meeting the initial expectations. Moreover, this work provides a foundation for future research and optimization of the water activation process, thereby expanding the potential applications of PAW.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Levantamento bibliográfico realizado em 11 de junho de 2023 nas bases de dados Web of Science e Scopus, utilizando as palavras-chave: Plasma e Plasma Activated Water (PAW).....	22
Figura 1.2. Levantamento bibliográfico realizado em 11 de junho de 2023 nas bases de dados Web of Science e Scopus, utilizando as palavras-chave: Dielectric Discharge Barrier (DBD) e Plasma Activated Water (PAW).....	23
Figura 2.1. Esquematização do regime transiente do GAP em função da distância de separação dos eletrodos.	31
Figura 2.2. Descarga Corona do tipo ponta-superfície.....	32
Figura 2.3. Representação esquemática de um jato de plasma.....	33
Figura 2.4. Configurações do DBD VD. a) Descarga simétrica. b) Descarga flutuante. c) Descarga assimétrica. d) Descarga cilíndrica.	35
Figura 2.5. Configurações do DBD SD. a) Descarga simétrica. b) Descarga assimétrica.	36
Figura 2.6. Esquematização da diferença entre o processo de tratamento e ativação de água a plasma.....	41
Figura 2.7. Representação das regiões em um processo de ativação indireto de líquido à plasma e as respectivas espécies presentes em cada uma das regiões.	42
Figura 2.8. Representação esquemática da Teoria de Dois Filmes para o processo de ativação de líquidos.	43
Figura 3.1. a) Esquematização do reator junto de suas partes indicadas. b) Reator construído em sua versão final junto das indicações das ligações elétricas.....	49
Figura 3.2. Vista de topo e de perfil do Reator DBD do reator, mostrando detalhes da construção.....	50

Figura 3.3. Recipiente para líquidos esquematizado, acompanhado de suas dimensões expressas em mm.....	51
Figura 3.4. Tampa para realização de medidas esquematizada acompanhada de suas dimensões expressas em mm.....	51
Figura 3.5. Aparato experimental para realização da caracterização elétrica.	52
Figura 3.6. Aparato experimental para a medida de fluxo térmico, em que o sensor se encontra posicionado no fundo do recipiente, representado pelo retângulo laranja. a) Sem a presença de água. b) Com 20 mL de água. c) Com 40 mL de água.....	53
Figura 3.7. Aparato experimental para realização da medida de OES.....	54
Figura 4.1. Sinais de tensão e corrente obtidas com o osciloscópio. a) Tensão sem a presença de água. b) Corrente sem a presença de água. c) Tensão com a presença de água. d) Corrente com a presença de água.	58
Figura 4.2. Sinal da potência variando no tempo para as condições: a) Sem a presença de água. b) Com a presença de água. O intervalo entre as linhas vermelhas delimita o período integrado para obtenção da potência média.....	59
Figura 4.3. Umidade no reator de ativação de água em função do tempo. As linhas contínuas representam o valor médio de umidade do sistema.....	60
Figura 4.4. a) Esquematização da formação do plasma entre os eletrodos no reator DBD. b) Formação do plasma entre os eletrodos no reator DBD experimentalmente.	60
Figura 4.5. Variação da Potência do Sistema em função do Tempo de Ativação.....	61
Figura 4.6. Densidade de energia em função do tempo de ativação de 40 mL de água.....	62
Figura 4.7. Aumento da temperatura observado em um intervalo de tempo de 20 minutos, em distintas condições com o plasma em modo operante.....	63
Figura 4.8. Fluxo térmico obtido em um intervalo de tempo de 20 minutos, em distintas condições com o plasma em modo operante.	64

Figura 4.9. Variação do fluxo térmico em função do tempo.....	65
Figura 4.10. Variação do fluxo térmico em função da densidade de energia.	65
Figura 4.11. Espectros de OES obtidos do plasma em modo operante.....	66
Figura 4.12. pH da PAW em função do tempo de ativação.	67
Figura 4.13. Concentração de prótons (H^+) da PAW em função do tempo de ativação.	68
Figura 4.14. ORP da PAW em função do tempo de ativação.	69
Figura 4.15. ORP da PAW em função do pH.	70
Figura 4.16. Condutividade elétrica da PAW em função do tempo de ativação.....	71
Figura 4.17. Condutividade Elétrica In Situ (linha contínua) e Ex Situ (pontos).	72
Figura 4.18. TDS da PAW em função do tempo de ativação.	73
Figura 4.19. TDS da PAW em função da condutividade elétrica.	73
Figura 4.20. Concentração comum (esquerda) e concentração molar (direita) de nitrato da PAW.	75
Figura 4.21. Concentração comum (esquerda) e concentração molar (direita) de nitrito da PAW.	76
Figura 4.22. Espectro UV-Vis da PAW sem agitação em função do tempo de ativação.....	76
Figura 4.23. Espectro UV-Vis da PAW com agitação em função do tempo de ativação.	77
Figura 4.24. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW de 10 minutos com agitação.	78
Figura 4.25. Comparativo entre os valores de TDS teórico e experimental.....	80
Figura 4.26. Densidade de Energia em função do volume de água ativado por 10 minutos. .	85
Figura 4.27. Parâmetros Físico-Químicos em função do volume de água ativado por 10 minutos. a) pH. b) ORP. c) Condutividade Elétrica. d) TDS.	86
Figura 4.28. Espectro UV-Vis para diferentes volumes de água ativado por 10 minutos sem agitação.....	87

Figura 4.29. Espectro UV-Vis para diferentes volumes de água ativado por 10 minutos com agitação.....	87
Figura 4.30. Concentração molar de nitrato da PAW para diferentes volumes em um período de ativação de 10 minutos.	89
Figura 4.31. Concentração molar de nitrito da PAW para diferentes volumes em um período de ativação de 10 minutos.	90
Figura 4.32. Mecanismo de reação do ar úmido das espécies individuais: N ₂ (vermelho), O ₂ (verde) e H ₂ O (azul).	92
Figura 4.33. Mecanismo de reação na fase de plasma e gás, para a produção das principais espécies de interesse da PAW, a partir das moléculas de H ₂ O (azul), O ₂ (verde) e N ₂ (vermelho).	93
Figura E.1. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW sem agitação em diferentes tempos de ativação. a) 1 minuto. b) 2 minutos. c) 3 minutos. d) 4 minutos.	120
Figura E.2. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW sem agitação em diferentes tempos de ativação. a) 5 minutos. b) 6 minutos. c) 7 minutos. d) 8 minutos.	121
Figura E.3. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW sem agitação em diferentes tempos de ativação. a) 9 minutos. b) 10 minutos. c) 15 minutos. d) 20 minutos.	121
Figura E.4 Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW sem agitação em diferentes volumes. a) 10 cm ³ . b) 20 cm ³ . c) 30 cm ³ . d) 40 cm ³ . e) 50 cm ³ . f) 60 cm ³	122
Figura E.5. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW com agitação em diferentes tempos de ativação. a) 1 minuto. b) 2 minutos. c) 3 minutos. d) 4 minutos.	123
Figura E.6. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW com agitação em diferentes tempos de ativação. a) 5 minutos. b) 6 minutos. c) 7 minutos. d) 8 minutos.....	123
Figura E.7. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW com agitação em diferentes tempos de ativação. a) 9 minutos. b) 10 minutos. c) 15 minutos. d) 20 minutos.....	124

Figura E.8. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW com agitação em diferentes volumes.

a) 10 cm³. b) 20 cm³. c) 30 cm³. d) 40 cm³. e) 50 cm³. f) 60 cm³. 124

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Principais processos colisionais existente entre as espécies presentes no plasma. (A e B, denotam espécies pesadas, e^- denota os elétrons, $h\nu$ remete-se à emissão de um fóton, o sobrescrito * identifica uma espécie em seu estado excitado).	39
Tabela 2.2. Espécies observadas em um líquido ativado por plasma, utilizando ar úmido, sendo estas classificadas quanto sua formação e seu tempo de vida.	45
Tabela 2.3. Espécies contidas por região conforme ilustrado na Figura 2.7.	47
Tabela 3.1. Parâmetros físico-químicos da água deionizada.	54
Tabela 4.1. Composição percentual da PAW sem agitação.	78
Tabela 4.2. Composição percentual da PAW com agitação.	79
Tabela 4.3. Concentração de nitrato, nitrito, prótons em mmol/L e a razão Q, da PAW sem agitação em função do tempo de ativação, medidos experimentalmente.	82
Tabela 4.4. Concentração de nitrato, nitrito, prótons em mmol/L e a razão Q, da PAW com agitação em função do tempo de ativação, medidos experimentalmente.	83
Tabela 4.5. Composição percentual da PAW de 10 minutos sem agitação para diferentes volumes	88
Tabela 4.6. Composição percentual da PAW de 10 minutos com agitação para diferentes volumes	88
Tabela 4.7. Concentração de nitrato, nitrito, prótons em mmol/L e a razão Q, da PAW sem agitação em função do volume de ativação, medidos experimentalmente.	90
Tabela 4.8. Concentração de nitrato, nitrito, prótons em mmol/L e a razão Q, da PAW com agitação em função do volume de ativação, medidos experimentalmente.	91
Tabela 4.9. Mecanismo de Reação das diferentes regiões do sistema de ativação de água por DBD.	93

Tabela F.1. Parâmetros de Fitting para a PAW sem Agitação	125
Tabela F.2. Parâmetros de Fitting para a PAW de 10 minutos sem agitação para diferentes volumes	126
Tabela F.3. Parâmetros de Fitting para a PAW com Agitação	126
Tabela F.4. Parâmetros de Fitting para a PAW de 10 minutos com agitação para diferentes volumes	127

Lista de Abreviaturas e Siglas

AC	Corrente Alternada
CAP	Plasma Frio em Condições Atmosféricas
DBD SD	Descarga de Barreira Elétrica de Superfície
DBD VD	Descarga de Barreira Elétrica de Volume
DBD	Descarga de Barreira Dielétrica
DC	Corrente Contínua
GAP	Plasma do tipo “Gliding Arc”
LTE	Equilíbrio Térmico Local
MW	Micro-ondas
NTAPP	Plasma Não-Térmico em Condições Atmosféricas
OES	Espectroscopia Óptica de Emissão
ORP	Potencial de Oxirredução
PAL	Líquido Ativado a Plasma
PAW	Água Ativada a Plasma
pH	Potencial Hidrogeniônico
PLA	Ácido Polilático
RF	Radiofrequência
RONS	Espécies Reativas de Nitrogênio e Oxigênio
TDS	Total de Sólidos Dissolvidos
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta/Visível

Lista de Símbolos

A_p	área do plasma
C_i	concentração comum da espécie i
MM_i	massa molar da espécie i
N_A	número de Avogadro de valor aproximado de $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
P	potência elétrica
T_e	temperatura de elétrons
T_g	temperatura do gás
T_i	temperatura de íons
V_{H_2O}	volume de água
V_b	tensão de ruptura
V_p	volume do plasma
e^-	elétron
$f_{colisões}$	frequência de colisões
f_{plasma}	frequência de plasma
k_B	constante de Boltzmann de valor aproximado de $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
k_I	constante de ionização
k_r	constante de reação
κ	coeficiente de condutividade térmica
m_e	massa do elétron de valor aproximado de $9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
n_-	densidade da ânions
n_+	densidade de cátions
n_e	densidade de elétrons

n_g	densidade do gás
n_i	densidade da espécie i
n_p	densidade de plasma
r_i	raio da partícula i
ε_{th}	energia limiar
$\sigma_{elétrica}$	condutividade elétrica
τ_i	tempo de formação do arco
$[i]$	concentração molar da espécie i
∇	gradiente
I	corrente elétrica
V	tensão elétrica
d	distância entre o centro das partículas
e	carga do elétron de valor aproximado de $1,6 \times 10^{-19}$ C
m	massa da partícula
v	velocidade da partícula
α	grau de ionização
ε	energia cinética média
ϵ	densidade de energia
λ	caminho livre médio
ξ	eletronegatividade
π	constante matemática de valor aproximado de 3,1416
σ	seção de choque
φ	função de estado do plasma $\varphi(T, n, f_{plasma})$
ϕ	fluxo térmico

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Contextualização.....	21
1.2	Objetivos Gerais e Específicos.....	23
1.3	Estrutura da Dissertação	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	Plasma Atmosférico	25
2.1.1	Plasma.....	25
2.1.2	Plasmas gerados em Pressão Atmosférica.....	28
2.1.2.1	Descarga de Arco Deslizante.....	29
2.1.2.2	Descarga Corona.....	31
2.1.2.3	Jato de Plasma	33
2.1.2.4	Descarga de Barreira Dielétrica.....	34
2.1.3	Processos Colisionais e Química do Plasma	37
2.2	Ativação de Líquidos com Plasma	40
2.2.1	Processo de Ativação.....	40
2.2.2	Água Ativada a Plasma (PAW).....	43
2.2.3	Química da PAW.....	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1	Sistema DBD	49
3.2	Caracterização Elétrica do Plasma DBD.....	51
3.3	Caracterização Térmica do Plasma DBD.....	53
3.4	Caracterização Óptica do Plasma DBD	53
3.5	Produção da PAW	54
3.6	Caracterização da PAW.....	54
3.7	Umidade do Sistema de Ativação de Água.....	56
3.8	Teste de Condutividade Elétrica In Situ	57
3.9	Avaliação do Efeito Volumétrico no Processo de Ativação	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Caracterização Elétrica do Plasma DBD.....	58
4.2	Análise do Fluxo Térmico do Plasma DBD.....	62
4.3	Caracterização Óptica do Plasma DBD	66

4.4	Parâmetros Físico-Químicos da PAW	67
4.5	Química da PAW	74
4.6	Influência do Volume no Processo de Ativação	84
4.7	Mecanismo de Reação da Produção de PAW utilizando um Reator DBD	91
5	CONCLUSÃO.....	98
6	TRABALHOS FUTUROS	100
7	REFERÊNCIAS	101
APÊNDICE A – CÓDIGO UTILIZADO NO WOLFRAM MATHEMATICA PARA ANÁLISE DE MEDIDAS DAS FITAS DE NITRATO		111
APÊNDICE B – CÓDIGO UTILIZADO NO WOLFRAM MATHEMATICA PARA ANÁLISE DE MEDIDAS DAS FITAS DE NITRITO		114
APÊNDICE C – CÓDIGO UTILIZADO NO ARDUINO PARA MEDIDA DE UMIDADE.....		117
APÊNDICE D – CÓDIGO UTILIZADO NO ARDUINO PARA MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA IN SITU.....		118
APÊNDICE E – DECONVOLUÇÃO DE ESPECTRO UV-VIS.....		120
E.1	Deconvolução de Espectros sem Agitação	120
E.2	Deconvolução de Espectros com Agitação.....	123
APÊNDICE F – PARÂMETROS DE FITTING DAS DECONVOLUÇÕES		125
F.1	Parâmetros de Fitting da PAW sem Agitação	125
F.2	Parâmetros de Fitting da PAW com Agitação	126

1 Introdução

1.1 Contextualização

Plasma Frio em Condições Atmosféricas (CAP), consiste em um sistema de operação de plasma, no qual possui baixo grau de ionização e encontra-se fora de equilíbrio térmico. Os CAPs são dispositivos, os quais dispensam a necessidade de utilização de sistema de vácuo para que o plasma atue em baixas pressões. Dentre as inúmeras configurações dos CAPs, podemos ressaltar a descarga de arco deslizante, descarga corona, jato de plasma e descarga de barreira dielétrica (DBD).

A DBD consiste em uma descarga elétrica, na qual é utilizado dois eletrodos metálicos, sendo ao menos um recoberto com material dielétrico, o qual se faz responsável pela distribuição espacial de cargas pela superfície e limitação do fluxo de corrente, o qual permitirá uma melhor disposição espacial das micro descargas filamentosas responsáveis pela formação do DBD. As principais configurações dos plasmas DBD, consistem em DBD de volume e DBD de superfície, sendo o primeiro formado em um volume de gás confinado em uma determinada região, e o segundo, o plasma formado na superfície formada entre o eletrodo metálico e o dielétrico. A configuração de DBD de superfície atrai atenção à processos de ativação de líquidos, dado que o plasma formado apresenta alta uniformidade e caráter planar.

A ativação de líquidos, consiste no processo de aprimoramento das propriedades originais do líquido a ser submetido à ativação. A ativação de água por plasma vem ganhando espaço no cenário científico desde 2008 (como pode ser observado na **Figura 1.1**), visto a praticidade no processo de ativação, juntamente com a eficiência de ativação e a ampla gama de aplicações da água produzida, denominada por Água Ativada a Plasma (PAW). Algumas das inúmeras aplicações incluem a inativação de microrganismos, a esterilização de equipamentos médicos, aprimoramento do crescimento de plantas, tratamento de efluente, entre outras inúmeras e mais diversas aplicações.

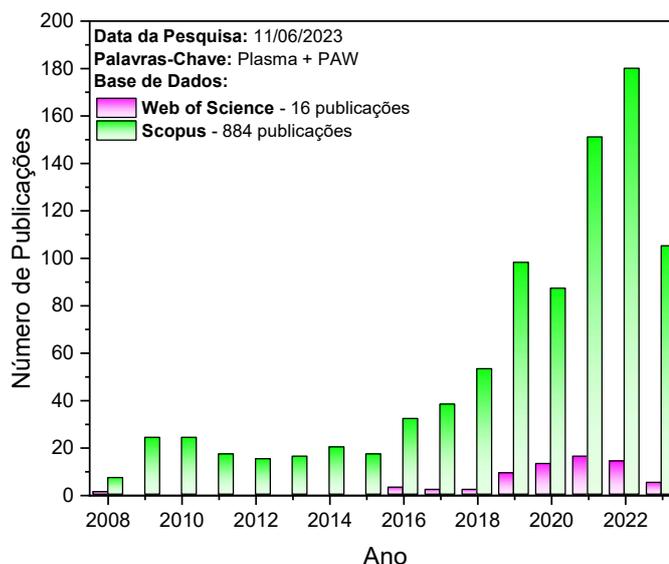


Figura 1.1. Levantamento bibliográfico realizado em 11 de junho de 2023 nas bases de dados Web of Science e Scopus, utilizando as palavras-chave: Plasma e Plasma Activated Water (PAW).

Dado o caráter planar do DBD de superfície e o mesmo ser favorável para o processo de ativação de líquidos, realizou-se um levantamento bibliográfico quanto ao processo de ativação de água utilizando plasma do tipo DBD (**Figura 1.2**). Pode-se observar que o número de publicações nesse tema representa uma pequena quantidade dentro do total de publicações acerca da temática (cerca de 12% das publicações das 2 bases de dados, ilustradas na **Figura 1.1**).

Deste modo, o presente trabalho, possui como objetivo a execução da pesquisa inserida no contexto de ativação de água utilizando um sistema DBD de superfície, de modo a compreender o funcionamento, as propriedades obtidas e modificações observadas, mas também realizar contribuições para o estado da arte, de modo a aumentar o número de trabalhos abordando a temática, realizando a divulgação científica acerca do tema, de modo a contribuir para trabalhos e pesquisas futuras.

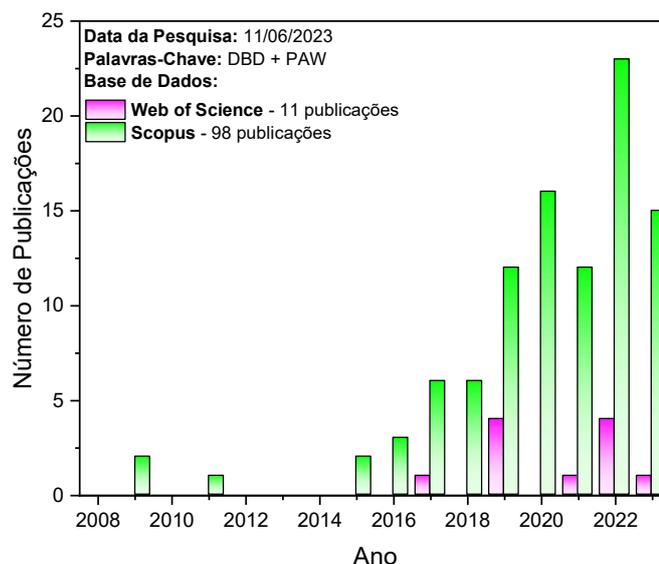


Figura 1.2. Levantamento bibliográfico realizado em 11 de junho de 2023 nas bases de dados Web of Science e Scopus, utilizando as palavras-chave: Dielectric Discharge Barrier (DBD) e Plasma Activated Water (PAW).

1.2 Objetivos Gerais e Específicos

Dada a contextualização do trabalho na **Seção 1.1**, define-se o objetivo central do presente trabalho, o qual estudar o processo de produção de Água Ativada a Plasma (PAW) utilizando um plasma do tipo DBD de superfície com eletrodos em malha, utilizando água deionizada como matriz de ativação. Tendo isso em vista, definem-se os objetivos específicos do trabalho como sendo:

1. Caracterizar a PAW produzida de forma ex-situ, de modo a verificar a evolução de parâmetros físico-químicos, assim como pH, ORP, condutividade elétrica e TDS, em função do tempo e do volume de ativação.
2. Caracterizar a PAW produzida de forma in-situ, de modo a verificar o comportamento do processo de ativação da água em relação aos parâmetros de condutividade elétrica e fluxo térmico.
3. Validar a metodologia de avaliação quali/quantitativa de espécies contidas na PAW por meio de espectrofotometria UV-Vis.

1.3 Estrutura da Dissertação

A dissertação, encontra-se desenvolvida ao longo de 6 capítulos e 6 apêndices, os quais compreendem informações que não foram incluídas nos capítulos. Essas informações, embora importantes, foram assim colocadas para sintetizar o conteúdo escrito nos mesmos, tornando-os melhores no quesito estético e lógico durante a leitura do trabalho.

O capítulo 2 (revisão bibliográfica) traz de forma detalhada a temática plasmas atmosféricos e ativação de líquidos com plasma. Eles foram separados em subseções de modo a conter o maior detalhamento dos conceitos fundamentais da dissertação. A seção referente a plasmas atmosféricos, contém a descrição de plasmas, plasmas atmosféricos e as diferentes descargas elétricas (arco deslizante, corona, jato de plasma e descarga de barreira dielétrica) e por fim processos colisionais e química do plasma. Referente à seção de ativação de líquidos com plasma, a mesma encontra-se dividida em processo de ativação, água ativada com plasma (PAW) e química da PAW.

O capítulo 3 (materiais e métodos) inclui todas as etapas executadas no presente trabalho, bem como a metodologia utilizada, os materiais e equipamentos utilizados e as técnicas de caracterização. O capítulo 4 (resultados e discussão) contém os principais resultados obtidos com o desenvolvimento do trabalho, utilizando as metodologias descritas no capítulo 3, de modo a interpretar, desenvolver e argumentar acerca de resultados obtidos e, se possível, realizar discussões com os resultados já existentes na literatura.

O capítulo 5 (conclusão) contém as principais observações obtidas com base nos resultados encontrados no capítulo 4, seguido do capítulo 6 (trabalhos futuros), o qual contém as perspectivas dos próximos trabalhos a serem realizados a partir dos resultados obtidos na dissertação, finalizando com o capítulo 7 (referências bibliográficas).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Plasma Atmosférico

2.1.1 Plasma

Historicamente, o termo plasma (do grego $\pi\lambda\alpha\sigma\mu\alpha$ – “substância moldável”) foi introduzido em 1928 por Irving Langmuir, sendo associado analogamente com o plasma sanguíneo, e pela primeira vez na história formalmente conceituado. Plasma é popularmente tratado como “o quarto estado da matéria”, devido ser necessária uma quantidade significativa de energia para que as moléculas se tornem suficientemente energéticas e passem do estado sólido, líquido ou gasoso para o estado de plasma, além do fato, do plasma não ter sua descrição atendida por nenhum dos três estados físicos conhecidos. O plasma é formalmente definido como um gás totalmente ou parcialmente ionizado, em que possui distintas espécies reativas (átomos, átomos excitados, moléculas, radicais livres, íons, elétrons e fótons) contidas em seu volume. Um parâmetro importante do plasma é a densidade de partículas, que é usada para quantificar a densidade de íons (n_i – podendo ser n_+ para cátions e n_- para ânions), a densidade de elétrons (n_e) e a densidade de plasma (n_p). Num plasma, as partículas neutras se deslocam aleatoriamente por todo o volume, caracterizando um movimento Browniano, enquanto as partículas carregadas movimentam-se por deriva na direção do campo elétrico. Quando a densidade dessas partículas é igual ($n_p \approx n_i \approx n_e$), dizemos que o plasma está num estado de quase-equilíbrio elétrico [1–5]. É importante lembrar que não ocorre transição de fase de um gás para um plasma, além de que a atividade elétrica e reativa do plasma é extremamente alta, tornando-o um excelente condutor elétrico, fortemente sensível à campos eletromagnéticos [1,3,4].

Um parâmetro relevante quanto à análise de um plasma, é a temperatura das partículas, sendo ressaltada a temperatura de íons (T_i , a qual é aproximadamente a temperatura do gás de operação; logo $T_i \approx T_g$) e a temperatura de elétrons (T_e). O conceito de temperatura em plasmas, está diretamente relacionado com a energia cinética média por uma dada espécie, seja ela iônica ou o próprio elétron. A quantificação da temperatura parte da mecânica estatística, aplicada diretamente à Distribuição de Maxwell-Boltzmann, a qual é descrita por [3,6,7]:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde, m é a massa da partícula em kg, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura em K e v a velocidade (sendo a mesma estudada em 3 componentes distintos para cada região do espaço – v_x , v_y e v_z) expressa em m/s.

A normalização da função distribuição, é realizada da seguinte maneira [3,6]:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v) dv = 1 \quad \text{Eq. 2.2}$$

de modo que se pode expressar a probabilidade de encontrar uma partícula com velocidade compreendida entre v e $v + dv$.

Dado que a energia cinética (ε) de uma determinada partícula pode ser escrita da seguinte forma:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad \text{Eq. 2.3}$$

a função distribuição e sua normalização, podem ser reescritas respectivamente, por:

$$f(\varepsilon) = 2\sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$\int_0^{+\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad \text{Eq. 2.5}$$

Realizada a fundamentação teórica da Distribuição de Maxwell-Boltzmann, retomamos à temperatura de íons, equacionada como se segue [8]:

$$\varepsilon_i = \frac{3}{2} k_B T_i \quad \text{Eq. 2.6}$$

onde, ε_i é o termo de energia cinética média do íon e T_i a temperatura de íons expressa em K.

A temperatura de elétrons, é equacionada de maneira análoga à **Eq. 2.6**, sendo descrita por tal formato [8]:

$$\varepsilon_e = \frac{3}{2} k_B T_e \quad \text{Eq. 2.7}$$

onde, ε_e é o termo de energia cinética média do elétron e T_e a temperatura de elétrons expressa em eV, dado a relação para conversão ($11\,600\text{ K} \approx 1\text{ eV}$) [1].

O grau de ionização (α), avalia a razão entre a densidade de partículas carregadas e o balanço total de partículas em um plasma, sendo calculado por [1–3]:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_g} \quad \text{Eq. 2.8}$$

onde, n_i e n_g , são as densidades de espécies carregadas e do gás, expressas em cm^{-3} , respectivamente. O valor de α é máximo quando correspondente à 1 unidade.

Plasmas podem ser classificados quanto ao grau de ionização (quente ou frio), quanto à temperatura de íons e elétrons (térmico ou não-térmico), e quanto aos portadores de carga (eletropositivo ou eletronegativo).

Plasmas com $\alpha \ll 1$ (normalmente compreendido entre $10^{-4} - 10^{-2}$), são caracterizados como plasma frio (ou também chamado por plasma fracamente ionizado), plasmas com α da ordem de 0,1 são denominados plasmas térmicos, e plasmas com $\alpha = 1$ (gás completamente ionizado, ou seja, sem a presença de espécies neutras), são caracterizados como plasma quente (ou também chamado por plasma completamente ionizado), sendo essa classificação, exclusivamente dependente de α [1–3,9]. Em relação à temperatura de íons e elétrons, o plasma pode encontrar-se em equilíbrio térmico ou também chamado equilíbrio termodinâmico ($T_e \approx T_g \approx T_i$), podendo ser utilizado também a denominação de plasma térmico ou o plasma pode encontrar-se fora de equilíbrio térmico ($T_e \gg T_g \approx T_i$) podendo ser utilizado também a denominação de plasma não-térmico [1,3,9–12]. Em relação aos portadores de cargas, em plasmas eletropositivos, os portadores de cargas negativos são os elétrons, enquanto os portadores de cargas positivos são os íons positivos. Já em plasmas eletronegativos, os portadores de cargas negativos incluem elétrons e íons negativos, enquanto os portadores de cargas positivos incluem somente os íons positivos [13–16]. Uma discussão a ser realizada de

forma genérica quanto à classificação de um plasma eletronegativo, pode ser realizada por base da eletronegatividade (ξ), equacionada por [15]:

$$\xi = \frac{n_-}{n_e} \quad \text{Eq. 2.9}$$

de modo que ξ expressa o quão significativo será a razão de íons negativos e elétrons em um plasma, sendo o mesmo caracterizado como eletronegativo, desde que $\xi > 3$ para baixa pressão e $\xi > 300$ para alta pressão.

Plasmas constituem aproximadamente 99% do universo visível (coroa solar, vento solar, nebulosas, ionosfera terrestre, entre outros exemplos), e, no ambiente terrestre ocorrem de forma natural (relâmpagos, por exemplo) ou podem ser produzidos em laboratórios (descargas elétricas em gases) [1,2,10]. Plasmas produzidos em laboratórios são gerados em uma faixa de temperatura, variando da temperatura ambiente (aproximadamente 298 K) a temperaturas comparadas ao interior das estrelas (variando de 2500 a 50 000 K), resultando em plasmas com T_e compreendida entre 0,1 e 20 eV e n_e de 10^6 a 10^{20} cm^{-3} [1,2,17].

2.1.2 Plasmas gerados em Pressão Atmosférica

Plasmas gerados em baixas pressão (< 1 atm) possuem inúmeras vantagens e aplicações, além de mecanismos bem compreendidos. Entretanto, apresentam desvantagens como o alto custo pela utilização de sistemas de vácuo e sua manutenção, automatização de reatores para operação em vácuo, além da limitação do tamanho do substrato pela câmara de vácuo. Tais desvantagens são motivações para a busca de novos sistemas de plasma [18,19].

Plasmas Frios em Condição Atmosférica, em inglês Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma (NTAPP) ou simplesmente Cold Atmospheric Plasma (CAP) são sistemas que podem ser operados em condições ambientes (25 °C, 1 atm). Tais sistemas vem atraindo a atenção de pesquisadores, devido suas inúmeras vantagens, como por exemplo, a não utilização de sistema de vácuo, a possibilidade de operação, geração e estabilidade em condições ambientes, além de ser capaz de produzir uma gama de diferentes configurações de descarga, seja em função da geometria, dos eletrodos ou até mesmo da fonte de alimentação, podendo ser de corrente contínua (DC), corrente alternada (AC) de baixa frequência, radiofrequência (RF) ou micro-ondas (MW) [17–24].

Um fato a ser levado em consideração, é que a generalização de CAPs como plasmas não-térmicos, está desconsiderando o equilíbrio termodinâmico local (LTE), que consiste em

um equilíbrio entre as temperaturas e as propriedades do plasma em uma determinada região, em que o gradiente de determinada propriedade (temperatura, densidade, condutividade etc.) é dado como mínimo, de modo a poder assumir que a região em questão se encontra em LTE. No entanto, o volume total do plasma, encontra-se fora de equilíbrio termodinâmico, sendo o equilíbrio variante ponto a ponto, em função do espaço e do tempo [1,17–19,24]. O LTE é alcançado, desde que satisfaça a condição a seguir [25]:

$$\frac{\lambda|\nabla\varphi|}{\varphi} \ll 1 \quad \text{Eq. 2.10}$$

em que λ é o caminho livre médio e φ é uma função de estado, tal que $\varphi = \varphi(T, n, v)$.

Assim como apresentamos algumas vantagens em relação à CAPs, tais sistemas possuem também algumas desvantagens, as quais podem ser ressaltadas, como por exemplo: sustentação da descarga, alta tensão de ruptura (V_b), formação de arco elétrico entre os eletrodos, desuniformidade no volume de plasma, dificuldade em geração de plasma de alta energia eletrônica [18,19,26].

Dentre as inúmeras aplicações de CAPs, nas mais distintas áreas do conhecimento, algumas delas incluem: processamento de materiais, síntese de materiais, aplicações médicas e biomédicas, tratamento de poluentes, tratamento de superfícies, inativação enzimática, tratamento de alimentos, ativação de líquidos, aplicações biomédicas e processos de catálise mediados por plasmas [9,16,19,20,27].

CAPs, possuem inúmeras e distintas configurações, podendo-se ressaltar algumas dela, como: descarga corona, descarga de barreira dielétrica (DBD), jato de plasma, descarga de arco deslizante, cada qual com suas individualidades de operação e propósito de utilização, os quais serão descritos a seguir [20,21,24].

2.1.2.1 Descarga de Arco Deslizante

A Descarga de Arco Deslizante (Gliding Arc, GAP) é um sistema CAP de regime transiente (é possível encontrar outra definição, como sendo um plasma “morno”, devido a esse caráter transiente), que consiste em uma descarga elétrica formada entre dois eletrodos metálicos divergentes, separados em uma de suas extremidades por uma curta distância (comumente 1 – 3 mm), passando entre os eletrodos um fluxo de gás de alta velocidade (> 10

m/s). Sistemas GAP ocorrem comumente em pressões atmosféricas ou superiores, alcançando potências de até 40 kW, com funcionamento em altas tensões, compreendidas entre 0,5 e 10 kV, e podem ser utilizados inúmeros tipos de gases para sua operação (ar úmido, argônio (Ar), oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂), metano (CH₄), entre outros gases) [23,28–32].

O regime transiente do GAP, é caracterizado por 3 etapas: ruptura do gás, fase de regime térmico e fase de regime não-térmico, as quais estão esquematizadas na **Figura 2.1**, e descritas a seguir [23,28–32]:

- **Ruptura do gás:** um campo elétrico suficientemente forte é capaz de promover a ruptura do gás, dando início à formação do arco elétrico entre os eletrodos, sendo possível quantificar o tempo de formação do arco (τ_i) com base na equação de concentração de elétrons:

$$\frac{dn_e}{dt} = k_I n_e n_g = \frac{n_e}{\tau_i} \quad \text{Eq. 2.11}$$

onde, t é o tempo expresso em s e k_I é a constante de ionização. A ordem de τ_i é de geralmente alguns μ s.

- **Regime térmico:** após a formação do arco elétrico com determinada estabilidade, o mesmo flui por meio do movimento convectivo pelos eletrodos, com uma velocidade muito próxima à velocidade de injeção do gás, assumindo um regime térmico, no qual o equilíbrio termodinâmico foi alcançado. Na medida que os arcos vão sendo produzidos em distâncias maiores entre eletrodos, a tensão do arco aumenta junto à separação entre os eletrodos. O regime permanece por um determinado comprimento de coluna (l), até alcançar o comprimento crítico ($l_{\text{crítico}}$), transitando então para o regime não-térmico.
- **Regime não-térmico:** o regime não-térmico é alcançado devido a perda de energia pela coluna de plasma, exceder a energia fornecida pela fonte de alimentação, de tal modo que o equilíbrio termodinâmico deixa de existir. A descarga se mantém até a distância entre os eletrodos ser incapaz de formar arco elétrico entre eles, sendo assim a descarga extinguida, e iniciada novamente a partir da ruptura do gás, dando origem à uma descarga de caráter cíclico ou até mesmo chamada de descarga não-estacionária.

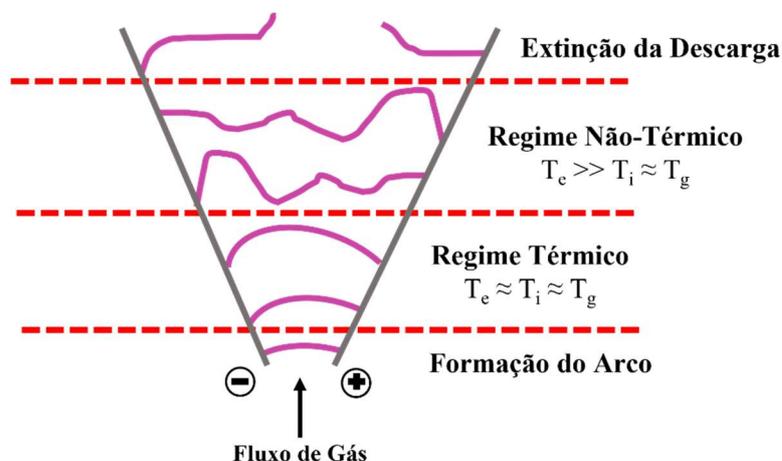


Figura 2.1. Esquemática do regime transiente do GAP em função da distância de separação dos eletrodos.

Algumas das vantagens do sistema Gliding Arc, incluem: baixo custo, pode ser operado em fontes AC e DC, sistema de baixa complexidade, alta produção de radicais energéticos, possui alta eficiência em distintas aplicações, possui um alto volume de plasma gerado [23,28,30,31]. Podemos ressaltar também a imensa gama de aplicações do sistema GAP, como por exemplo: dissociação de gás carbônico (CO_2), descontaminação do ar, conversão de metano à acetileno e hidrogênio, descontaminação de solos, geração de radiação UV, ignição de propelentes, ativação de fibras orgânicas, tratamento de superfícies, ativação de líquidos, entre outras inúmeras aplicações [28–31,33].

2.1.2.2 Descarga Corona

Descargas do tipo Corona, são descargas auto sustentadas, que aparecem como um brilho luminoso localizado no espaço em torno de uma ponta pontiaguda, originada pela ruptura de um gás contido em uma determinada região ao redor dos eletrodos ativos, sob influência de um campo elétrico altamente não uniforme [34,35]. A corona pode ser considerada uma descarga de Townsend, de brilho negativo, de brilho positivo ou de alta frequência, dependendo do campo elétrico, da distribuição de potencial e da polaridade dos eletrodos ativos. Esse tipo de descarga é caracterizado por uma tensão de ruptura de 2 – 5 kV, com baixa corrente compreendida entre 10^{-10} e 10^{-5} A [18,24].

As configurações mais usuais de descargas corona, podem ser do tipo ponta-superfície, fio-superfície ou um cabo coaxial em um cilindro [24,35–37]. A **Figura 2.2** ilustra uma descarga corona do tipo ponta-superfície, na qual podemos observar a maior densidade de plasma contida na parte “inicial” (saída do eletrodo de formato pontiagudo) e sua propagação, adquirindo o formato da superfície incidida. Podemos também observar o fato da descarga corona, possuir tal nome, devido a analogia realizada com o formato de uma coroa [34,35,38,39].

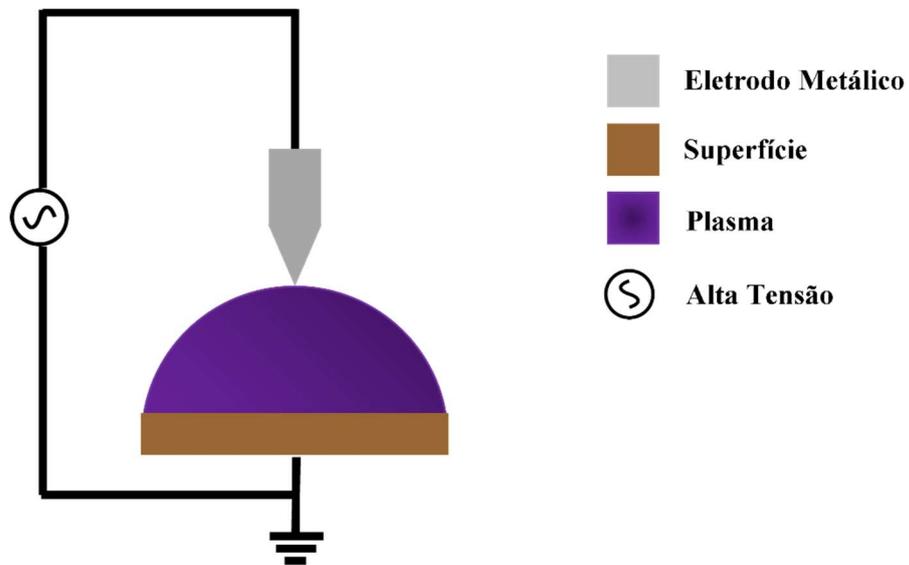


Figura 2.2. Descarga Corona do tipo ponta-superfície.

Assim como todas as descargas até o momento retratadas, a corona possui vantagens e desvantagens em relação a seu sistema e seu modo de operação. Quanto as vantagens, podemos destacar: operação em condições ambientes, alta eficiência em pressão atmosférica, alta densidade de elétrons energéticos, baixa temperatura de gás, alto volume de descarga. Quanto as desvantagens da descarga, podemos incluir a não uniformidade de tratamentos superficiais, sendo tal fato devido à dispersão da descarga na superfície do eletrodo com menor densidade, a produção de ozônio como subproduto do processo, perda de energia e produção de ruídos em rádio frequência [34,35,37,40,41].

A descarga do tipo corona, possui as mais diversas aplicações, como por exemplo em precipitação eletrostática, síntese química, produção de ozônio, tratamento superficial, combustão assistida, produção de vento iônico, transmissão de energia, pintura, aplicações industriais voltadas para celulose, biodiesel e produtos têxteis [34,35,38,41].

2.1.2.3 Jato de Plasma

O jato de plasma ou pluma de plasma, consiste em dois eletrodos concêntricos, por onde flui um gás, o qual é confinado entre os eletrodos e com a aplicação de uma tensão suficientemente alta ao sistema, é promovida a ruptura do gás, dando origem à uma descarga elétrica, a qual é “empurrada” à atmosfera pelo fluxo gasoso, conferindo o formato característico do jato. O jato de plasma não é considerado uma descarga elétrica por si só, mas sim uma conformação de outros tipos de descarga, como por exemplo corona, DBD, descarga Glow etc. [18,36,42,43].

As configurações dos jatos de plasma, são as mais diversas existentes, no entanto, a configuração é diretamente dependente do tipo de plasma a ser gerado e conformado em um jato de plasma [26,42]. A esquematização de um sistema de jato de plasma DBD pode ser observada na **Figura 2.3**, e desde modo é possível associar a construção de um jato de plasma, com base em outros sistemas de plasma.

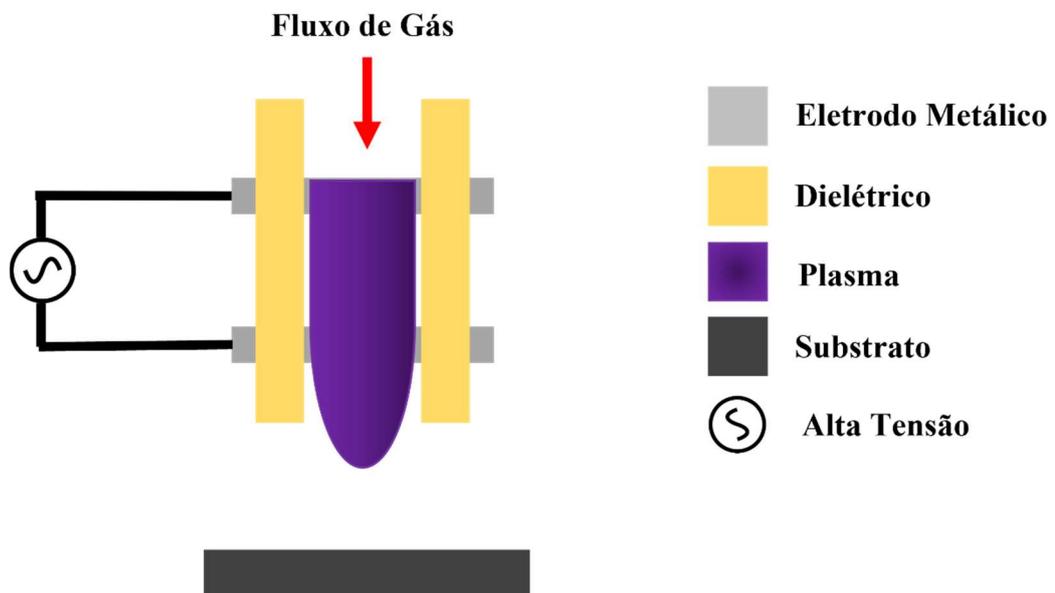


Figura 2.3. Representação esquemática de um jato de plasma.

O jato de plasma apresenta inúmeras vantagens, como por exemplo a geração uma fina coluna de plasma, a qual apresenta estabilidade e capacidade de ser controlada fora da região de confinamento dos eletrodos, alto fluxo de espécies reativas, baixo custo, dispositivos de pequenas dimensões, ausência da necessidade de utilização de vácuo, operação em condições

ambientes, utilização de diferentes fontes de alta tensão (DC, AC, RF ou MW) e utilização de diferentes gases de alimentação [26,42,44]. As desvantagens do jato de plasma incluem a pequena área de plasma produzida, alta complexidade de construção do sistema e baixa temperatura de elétrons (1 – 2 eV), no entanto é suficiente para a dissociação de moléculas presentes no ar atmosférico [18,42].

As principais aplicações dos jatos de plasma incluem: aplicações biomédicas na inativação de microrganismos, tratamento de superfícies, deposição de recobrimento, esterilização de equipamentos hospitalares, produção de nanopartículas, esterilização de alimentos, ativação e tratamento de líquidos, entre outras [33,42,44,45].

2.1.2.4 Descarga de Barreira Dielétrica

Observada pela primeira vez em 1855 por Theodose Du Moncel, uma descarga formada entre 2 eletrodos metálicos separados por 2 pratos de vidro, no entanto, historicamente, a Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) foi introduzida em 1857 por Werner von Siemens, objetivando a produção de ozônio [24,46–49]. A DBD é também conhecida por “Descarga Silenciosa”, “Descarga Glow à Pressão Atmosférica” ou “Descarga Ozonizante” [18,50].

A Descarga DBD consiste em uma descarga auto sustentada, formada entre dois eletrodos metálicos, sendo ao menos um dos eletrodos recobertos por um material dielétrico, o qual desempenha o papel de distribuir uniformemente as cargas pela superfície do eletrodo, além de limitar a o fluxo de corrente para o sistema, prevenindo a formação de arco de plasma [19,48,50–52]. A descarga é originada a partir de microdescargas filamentosas, que se distribuem aleatoriamente no espaço e no tempo, deste modo o dielétrico atua também como distribuidor das microdescargas na superfície do eletrodo. As microdescargas possuem formato cilíndrico, de raio médio de 100 μm , além de possuírem tempo de vida curto da ordem de 10 – 100 ns e o número de micro descargas ser proporcional à tensão aplicada ao sistema. As microdescargas caracterizam a descarga DBD como uma descarga auto sustentada, visto que ocorre o fenômeno de avalanche de elétrons, sendo o sistema, após alguns instantes, auto suficiente para a geração de espécies e portadores de carga [18,24,48,50,51,53].

A formação de um plasma do tipo DBD necessita de uma tensão de ruptura entre 1 e 100 kV, sendo a tensão geradora de um campo elétrico, suficientemente alto para romper a rigidez dielétrica do gás utilizado. O DBD, caracteriza-se por apresentar densidade de elétrons compreendida entre 10^{14} e 10^{15} cm^{-3} . Ainda se faz necessária a utilização de uma fonte de tensão

AC no sistema DBD, de modo a promover a inversão de polaridade no dielétrico, permitindo assim que ocorra a passagem de corrente pelo mesmo [48,52].

A descarga do tipo DBD está diretamente relacionada com a temperatura, tensão, pressão, forma de onda da fonte, material e conformação do eletrodo e do dielétrico, o produto de pressão e distância entre os eletrodos, e de extrema importância, a descarga possui uma dependência geométrica, sendo possível encontrar inúmeras configurações de reatores do tipo DBD [50,51,53,54]. As principais configurações de reatores DBD dividem-se em descarga de volume (VD) e descarga de superfície (SD), a escolha de cada uma delas é devido à aplicação a ser utilizada.

A DBD VD, consiste na formação de uma descarga na qual um volume gasoso é confinado entre os eletrodos, de modo a formar-se um plasma com volume bem definido e de alta uniformidade em uma região do espaço [22,51,52]. As principais configurações do sistema VD são configurações planares e cilíndricas, as quais podem ser observadas na **Figura 2.4**.

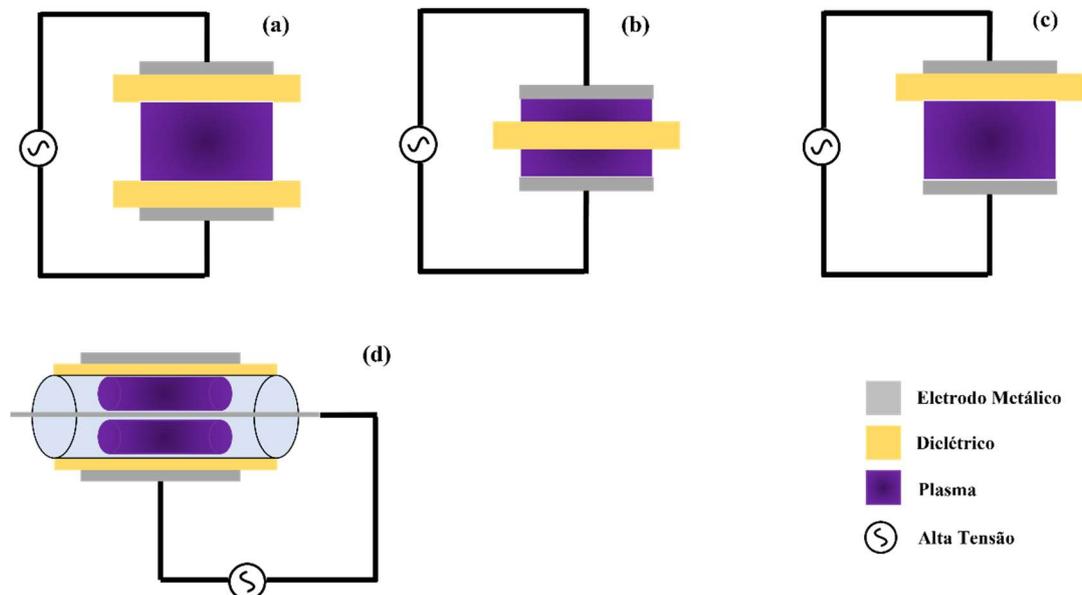


Figura 2.4. Configurações do DBD VD. a) Descarga simétrica. b) Descarga flutuante. c) Descarga assimétrica. d) Descarga cilíndrica.

A DBD SD, consiste na formação de uma descarga na interface compreendida entre o dielétrico e o eletrodo, e a mesma se propaga pela superfície do dielétrico, dando origem à uma descarga de alta uniformidade e de caráter planar, o que atrai atenção para tratamentos de materiais, superfícies e/ou líquidos [22,51,52,55]. A **Figura 2.5**, ilustra as principais e mais

usuais configurações de descarga do tipo de superfície. Além das configurações VD e SD, existem algumas configurações especiais, como por exemplo híbrida, coplanar, descarga deslizante, descarga de eletrodo capilar, jato DBD, DBD operado por piezoelétrico, configuração de eletrodos em malha, entre outras [22,52,55–57].

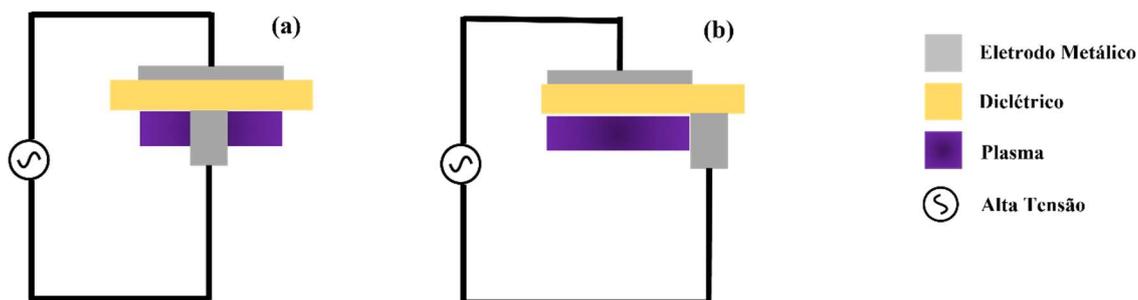


Figura 2.5. Configurações do DBD SD. a) Descarga simétrica. b) Descarga assimétrica.

Quanto à aplicação de um sistema DBD no processo de tratamento de líquidos, existe a possibilidade de o próprio líquido atuar como eletrodo ativo, como é o caso do chamado tratamento direto, já quando o líquido não é dado como eletrodo ativo e recebe as espécies produzidas pelo plasma através da produção de um vento iônico e mecanismos de transporte, o tratamento é chamado de tratamento indireto. O mesmo é válido para tratamentos superficiais [52,58].

O sistema DBD apresenta vantagens como, por exemplo, a não utilização de vácuo, operação em temperatura e pressão ambiente, sistema comumente compacto, inúmeras configurações para as mais distintas aplicações, conversão de energia elétrica em energia cinética pela produção de vento iônico, alta uniformidade, a utilização do dielétrico previne a corrosão e a erosão dos eletrodos, entre outras inúmeras vantagens. Já as desvantagens do sistema DBD, incluem a baixa densidade de espécies, limitação quanto à utilização de diferentes gases para sua produção, dependência geométrica e baixa eficiência quando comparado a outros sistemas de plasma [22,51,54,58,59].

Dentre as inúmeras aplicações do sistema DBD, podemos incluir: processamento de materiais, tratamento de superfícies, laser de CO₂, lâmpadas de excímeros, decomposição de H₂S, geração de ozônio, limpeza de superfícies metálicas, remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs), painéis de plasma, tratamento de efluentes, aplicação em sistemas de

deposição por vapor químico (CVD), tratamento de líquidos, entre muitas outras aplicações [18,22,24,48,50,52,53].

2.1.3 Processos Colisionais e Química do Plasma

A química de plasma é o ramo que tem por objeto de estudo as conversões químicas ocorridas em um plasma, bem como o transporte e formação de espécies, que ocorrem em seu volume e na interface de plasma [25]. Um dos principais conceitos a serem detalhados e estudados em química de plasma, envolve os processos colisionais em um plasma. Deste modo, se faz necessário o entendimento de alguns conceitos fundamentais, como por exemplo colisão elástica, colisão inelástica, seção de choque e caminho livre médio, estando tais termos descritos a seguir [7,8,17,25,60]:

- **Teoria de Colisões entre Partículas:** Uma colisão consiste no impacto entre ao menos duas partículas em um curto intervalo de tempo, podendo ou não haver a transferência de energia (cinética ou potencial) entre elas. A condição matemática para que uma colisão ocorra, é de que a distância (d) entre o centro das partículas, seja menor que a soma dos raios das partículas envolvidas na colisão, como mostrado a seguir:

$$d < r_1 + r_2 \quad \text{Eq. 2.12}$$

em que, d é a distância entre os centros das partículas, r_1 e r_2 , são os raios das partículas envolvidas na colisão.

O número de colisões realizadas por um determinado corpo, num determinado intervalo de tempo, define o conceito de frequência de colisões, o qual é responsável pela interpretação de muitos fenômenos associados à processos colisionais. A expressão matemática de frequência de colisões é dada por:

$$f_{colisões} = \sigma \bar{v}_{rel} N_A^2 [A][B] \quad \text{Eq. 2.13}$$

em que σ é a seção de choque, N_A a constante de Avogadro, $[A]$ e $[B]$ as concentrações molares de A e B, respectivamente, e \bar{v}_{rel} a velocidade relativa média, a qual é dada por:

$$\bar{v}_{rel} = \sqrt{\left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)} \quad \text{Eq. 2.14}$$

- **Colisão Elástica:** colisões nas quais a energia interna é mantida constante, no entanto há alteração da energia cinética do sistema e mudança na trajetória das partículas envolvidas na colisão. Este tipo de colisão é efetiva no processo de termalização das espécies pesadas (neutras e ionizadas), enquanto os elétrons ganham maior energia do campo, resultando em um equilíbrio termodinâmico distinto. Portanto, este fato explica o não equilíbrio termodinâmico dos CAPs.
- **Colisão Inelástica:** assim como as colisões elásticas, há alteração da energia cinética e da trajetória das partículas, e adicionalmente ocorre a variação da energia interna das partículas, dissipada na forma de energia térmica, sonora, luminosa ou ainda modificando a estrutura eletrônica das espécies neutras, resultando na criação de espécies excitadas ou ionizadas se as colisões forem suficientemente energéticas.
- **Seção de Choque (σ):** a seção de choque consiste em uma interpretação física da área a qual está disponível ao redor do corpo alvo, para que um corpo possa colidir. Algumas interpretações distintas, associam a seção de choque como a probabilidade entre dois corpos colidirem. A seção de choque possui formulação matemática como se segue:

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2 \quad \text{Eq. 2.15}$$

- **Caminho Livre Médio (λ):** consiste na distância média, em que uma molécula percorre no intervalo existente entre duas colisões. O caminho livre médio pode ser equacionado da seguinte maneira:

$$\lambda = \frac{1}{\pi(r_1 + r_2)^2 N} = \frac{1}{\sigma n_g} \quad \text{Eq. 2.16}$$

Dada as definições dos principais termos, podemos listar os principais tipos de processos colisionais envolvidos em um plasma. Sabe-se que os processos colisionais, podem ocorrer entre átomos, moléculas, íons, radicais e elétrons. Logo, a colisão é realizada entre as espécies existentes no ambiente de plasma, posteriormente dando origem à novas espécies, as quais serão também envolvidas nas colisões, e assim sucessivamente [7,8,25,61]. A **Tabela 2.1**, sumariza os principais processos colisionais observados em um plasma [8].

Tabela 2.1. Principais processos colisionais existente entre as espécies presentes no plasma. (A e B, denotam espécies pesadas, e^- denota os elétrons, $h\nu$ remete-se à emissão de um fóton, o sobrescrito * identifica uma espécie em seu estado excitado).

Tipo do Processo	Representação
Colisão com Elétrons	
Colisão Elástica	$e^- + A \rightarrow A + e^-$
Ionização	$e^- + A \rightarrow A^+ + e^- + e^-$
Recombinação Eletrônica	$A^+ + e^- \rightarrow A + h\nu$
Excitação	$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$
Desexcitação	$A^* + e^- \rightarrow A + e^- + h\nu$
Dissociação	$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$
Attachment	$e^- + A + B \rightarrow A^- + B$
Colisão entre Espécies Pesadas	
Colisão Elástica	$A + B \rightarrow A + B$
Transferência de Carga	$A^- + B \rightarrow A + B^-$
Recombinação Molecular	$A + B \rightarrow AB$
Quenching Meatestável	$A^* + A \rightarrow A + A + h\nu$
Ionização Penning	$A^* + B \rightarrow B^+ + A + e^-$

Os processos colisionais, possuem uma frequência com que ocorrem e com que dão origem à novas espécies. Tal frequência, é definida como taxa de reação (R), a qual é escrita analogamente à **Eq. 2.11** [2]:

$$\frac{dn_i}{dt} = \pm k_r n_e n_i \quad \text{Eq. 2.17}$$

em que, k_r é a chamada constante de reação, e sinal \pm , é dado convencionalmente positivo se i é representado pelo produto, e negativo se representado pelo reagente.

A constante de reação de colisão com elétrons, é calculada com base na Função Distribuição de Maxwell-Boltzmann, e é equacionada por [2]:

$$k_r = \sqrt{\left(\frac{2e}{m_e}\right)} \int_{\varepsilon_{th}}^{+\infty} \sigma_r(\varepsilon) f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad \text{Eq. 2.18}$$

em que, e é a carga do elétron, $\sigma_r(\varepsilon)$ é a seção de choque da reação e ε_{th} é a energia limiar.

A constante de reação de colisão com elétrons, pode ainda ser expressa em função da temperatura de elétrons com a manipulação da **Eq. 2.18** e **Eq. 2.17**, a qual apresenta forma análoga à Equação de Arrhenius [61,62]:

$$k_r(T_e) = A T_e^B \exp\left(-\frac{C}{T_e}\right) \quad \text{Eq. 2.19}$$

em que, A é o fator pré exponencial, e juntamente das constantes B e C , são característicos de cada um dos tipos de processos colisionais.

2.2 Ativação de Líquidos com Plasma

2.2.1 Processo de Ativação

Os termos “Ativação de Líquido” e “Tratamento de Líquidos” por plasma, são comumente empregados de forma errônea em diversas ocasiões. O Tratamento de Líquidos por plasma, consiste na descontaminação de pequenas ou grandes quantidades de líquidos, os quais possuem impurezas e substâncias indesejadas, as quais objetivam-se serem removidas ou tratadas, utilizando o plasma. A Ativação de Líquidos por Plasma, consiste na exposição de um pequeno volume de líquido à uma fonte de plasma, objetivando a melhora de propriedades e aumento de espécies químicas do líquido ativado [63]. A **Figura 2.6**, representa uma esquematização da diferença entre o tratamento de água a plasma e a ativação de água a plasma.

Com a diferenciação dos termos, se faz possível o detalhamento e desenvolvimento da revisão bibliográfica acerca da temática de Ativação de Líquidos com Plasma.

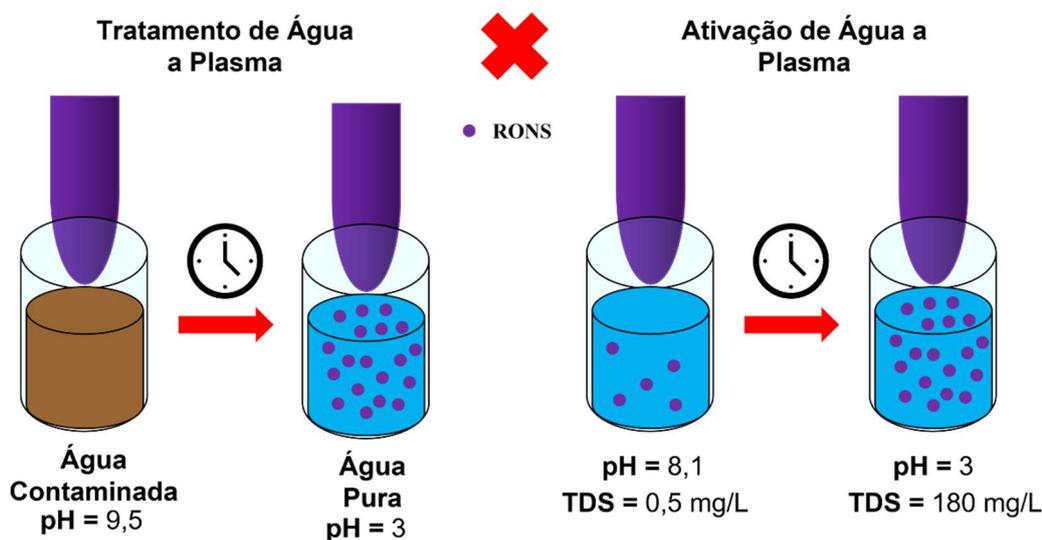


Figura 2.6. Esquematização da diferença entre o processo de tratamento e ativação de água a plasma.

O processo de ativação de líquidos com plasma, foi relatado pela primeira vez em 1887, com viés eletroquímico, em que J. Gubkin expôs uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) à uma fonte de plasma, de modo a reduzir os cátions Ag^+ presentes em solução, à sua forma metálica (Ag). No entanto, em 1785, Henry Cavendish havia realizado um experimento no qual se permitiu visualizar a produção de ácido nitroso (HNO_2) a partir da aplicação de uma descarga elétrica. Entretanto, tal experimento não estava focado em observar alterações em matrizes líquidas, mas sim alterações causadas em um ambiente fechado contendo ar, sendo o mesmo exposto à uma descarga elétrica [4,5,16,64].

Ativação de líquidos a plasma, consiste em realizar a exposição do líquido de interesse à um plasma, com parâmetros controlados. Parâmetros como composição do plasma, tensão, frequência, distância entre os eletrodos, material do eletrodo, pressão, tempo de exposição, entre outros diversos fatores que afetam a eficiência de ativação do processo, dando origem aos chamados Líquidos Ativados a Plasma (PALs) [5,9,16,20,21,65,66]. Os tipos de configuração de ativação de líquidos, classificam-se em 3 categoriais principais: descarga direta em líquidos (ativação direta), descargas em fase gasosa sobre o líquido (indireta) e descargas multifásicas do tipo bolhas ou aerossol [5,20,67].

Atualmente, a utilização de CAPs para a ativação de líquidos de forma indireta, vem atraindo a atenção de pesquisadores, e de tal forma, promovendo maiores esforços para o entendimento do mecanismo do processo de ativação por plasma, além do estudo do mecanismo de transporte de espécies durante o processo [5,9,16,20,27].

O estudo do processo de ativação de forma indireta, se faz a partir da consideração de que o conjunto como um todo, é composto por 3 regiões distintas: a região de plasma, a região de gás e a região de líquido, como mostrado na **Figura 2.7**, as quais possuem diferentes espécies presentes em seu volume [5,68]. De modo geral, assume-se que as espécies reativas são geradas no plasma, e são transportadas através das regiões, até atingirem o líquido. Sabe-se também que algumas espécies são formadas na região gasosa, por ação da incidência de radiação UV e clivagem de moléculas ali presente [5,20,68].

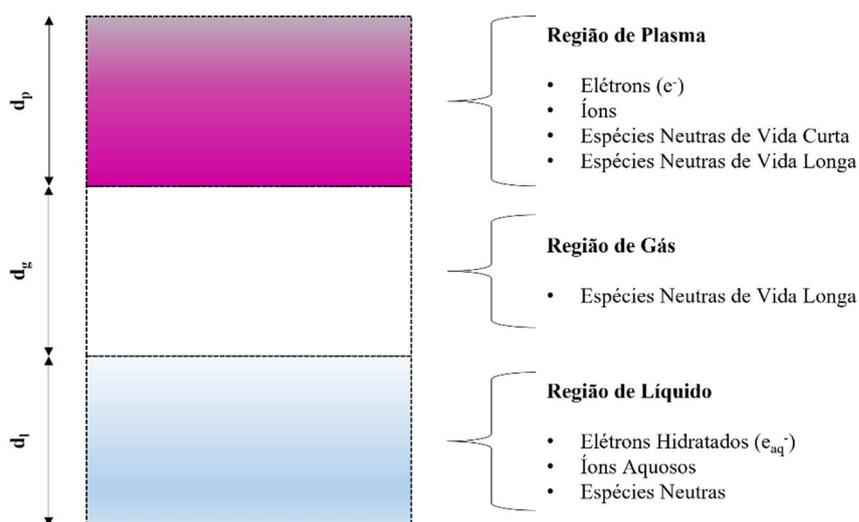


Figura 2.7. Representação das regiões em um processo de ativação indireto de líquido à plasma e as respectivas espécies presentes em cada uma das regiões.

A abordagem de estudo do transporte de espécies, se dá inicialmente por meio da Teoria de Filmes, a qual possui considerações para um ou dois filmes, sendo a teoria de dois filmes a mais adequada para o estudo do processo de ativação. A Teoria de Dois Filmes, consiste em um modelo de transporte de soluto entre duas fases distintas (gás-líquido), sendo formado entre ambas, uma região interfacial (limite de fases), separada por dois filmes (um filme para cada fase) os quais possuem configurações e propriedades distintas de seu volume, como mostrado na **Figura 2.8** [68–70].

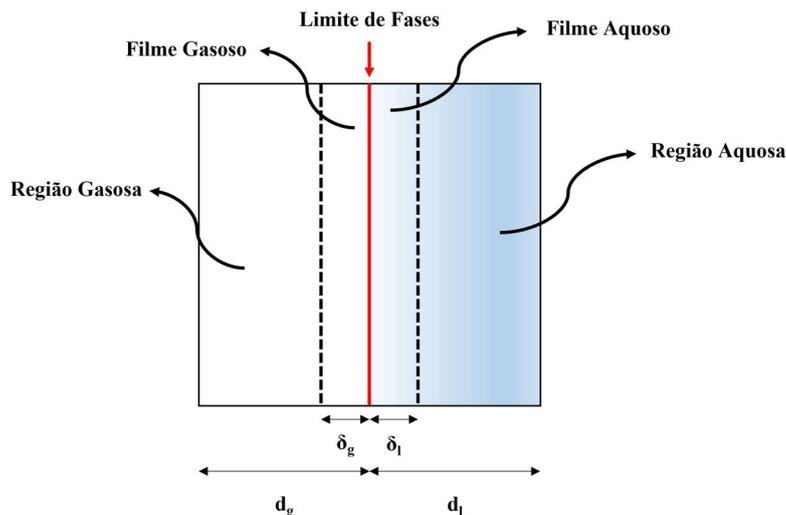


Figura 2.8. Representação esquemática da Teoria de Dois Filmes para o processo de ativação de líquidos.

O mecanismo de transporte é baseado no fenômeno de difusão, em que consiste na movimentação de uma determinada espécie, de modo a romper o gradiente de concentração existente entre duas regiões distintas [69,71]. As fases da migração de espécies, ocorre da seguinte maneira: uma determinada espécie contida no volume gasoso, migra para o filme gasoso através do mecanismo de difusão, que irá migrar até a interface e adentrar o filme da região líquida, posteriormente, migrando do filme líquido para o volume do líquido [5,27,69,70]. Apesar do mecanismo de difusão ser o principal responsável pelo transporte de espécies, outros mecanismos também são observados, como por exemplo: sputtering, eletrólise, evaporação, hidrólise, recombinação, entre outros [20,66,67,72].

2.2.2 Água Ativada a Plasma (PAW)

Água Ativada com Plasma (PAW, do inglês “Plasma Activated Water”), ou também conhecida como “ácido plasmático”, “água da morte” ou até “água eletro-spray”, consiste no produto do processo de ativação de líquidos utilizando plasma, sendo a água (água de torneira, água filtrada, água mineral, água destilada ou água deionizada) a matriz de ativação, caracterizando-se pela estabilidade e o alto teor de espécies reativas de nitrogênio e oxigênio (reactive oxygen and nitrogen species, RONS), principalmente peróxido de hidrogênio (H_2O_2), nitratos (NO_3^-) e nitritos (NO_2^-), além de outras espécies como ácido nitroso (HNO_2), ozônio (O_3), etc. [9,27,65,73,74].

A PAW, assim como os PALs, possui uma gama de aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento, e a seleção de um PAL ou de uma PAW, varia de acordo com o processo de interesse e as propriedades buscadas para a utilização no processo. Dentre as principais aplicações, podemos ressaltar: aplicações médicas e biomédicas, desinfecção biológica, desinfecção química, aplicações em agricultura, tratamento de efluentes, tratamento de alimentos, produção de H_2O_2 , síntese de nanomateriais, entre outras inúmeras aplicações [9,20,27,65,72,74].

As RONS, possuem cada qual em seu contexto uma função atribuída à sua devida aplicação. O peróxido de hidrogênio é produzido e amplamente utilizado com perspectivas hospitalares e agrícolas, visto que o mesmo apresenta múltiplas funções na via de sinalização redox celular. Os nitratos e nitritos, são primeiramente empregados na área agrícola, visto que apresentam propriedades fertilizantes para o crescimento de plantas. Além de aplicações agrícolas, os nitratos e nitritos em condições ácidas possuem elevada atividade bactericida. O ozônio possui propriedades exclusivamente bactericidas [9,20,27,65,72,74,75].

Comumente atribuem-se as características da PAW em função das espécies de vida longa, no entanto as espécies de vida curta também possuem papel fundamental e determinadas aplicações, como por exemplo o íon peroxinitrito e o ácido peroxinitroso, que possuem elevada atividade microbiana no tratamento de doenças [75,76].

Apesar de apresentar inúmeras aplicações, ser fácil, rápido e seguro de produzir, a PAW apresenta algumas limitações das quais podemos incluir a complexidade do estudo de formação e geração de espécies, e o seu respectivo transporte entre suas regiões, devido a existência de um extenso número de distintos mecanismos de reação, a dificuldade em controlar a química da PAW, e ainda a dificuldade de compreensão do mecanismo de ação da PAW em determinadas áreas, devido ser um tema extremamente recente e de abordagens ainda rasas [5,9,16,20,27].

2.2.3 Química da PAW

A química da PAW, remete-se a sua composição, a qual depende principalmente da natureza do plasma utilizado em sua ativação e da interação plasma-líquido, levando em consideração o tempo de vida, a solubilidade e a reatividade das espécies em meio aquoso [21,27,65]. Dado o grande interesse na utilização de CAPs, a utilização de ar úmido (79% N_2 , 20% O_2 e 1% H_2O) vem tornando-se cada vez mais frequente no estudo do processo de ativação

de líquidos, e logo, usaremos um plasma de ar úmido para estudo das espécies produzidas pelo plasma e envolvidas no processo de ativação [20,67,68].

Há distintas espécies formadas a partir do gás utilizado na formação do plasma, logo podemos obter algumas classificações para as espécies, como por exemplo quanto à sua formação (espécies originais, primárias e secundárias) e quanto a seu tempo de vida (espécies de vida curta e de vida longa). As espécies originais, são aquelas as quais estão contidas originalmente no gás utilizado para produção do plasma. Já as espécies primárias, são as espécies originadas das espécies originais, e as espécies secundárias, são as espécies originadas a partir de espécies primárias. As espécies de vida curta, são aquelas que possuem tempo de vida da ordem de alguns femtomsegundos (10^{-15} s) até alguns segundos, enquanto as espécies de vida longa, possuem tempo de vida da ordem de minutos, dias ou até anos [20,21,63,65,68,72,73,77]. A **Tabela 2.2**, sumariza as principais espécies presente em um sistema de ativação de líquidos a plasma, utilizando ar úmido, as quais incluem espécies carregadas (cátions e ânions) e espécies neutras (moléculas e radicais).

Tabela 2.2. Espécies observadas em um líquido ativado por plasma, utilizando ar úmido, sendo estas classificadas quanto sua formação e seu tempo de vida.

Espécie	Representação	Tipo	Classificação quanto à Formação	Classificação quanto ao Tempo de Vida
Ácido Nítrico	HNO ₃	Molécula	Secundária	Vida Longa
Ácido Nitroso	HNO ₂	Molécula	Secundária	Vida Longa
Ácido Peroxíntrico	O ₂ NOOH	Molécula	Secundária	Vida Curta
Ácido Peroxinitroso	ONOOH	Molécula	Secundária	Vida Curta
Água	H ₂ O	Molécula	Original	Vida Longa
Água	H ₂ O ⁺	Cátion	Primária	Vida Curta
Dióxido de Nitrogênio	NO ₂	Molécula	Secundária	Vida Longa
Dióxido de Nitrogênio	NO ₂ ⁺	Cátion	Secundária	Vida Curta
Elétron	e ⁻	Ânion	Primária	Vida Curta

Hidreto	H^-	Ânion	Primária	Vida Curta
Hidrogênio Singleto	$H\bullet$	Radical	Primária	Vida Curta
Hídron ou Próton	H^+	Cátion	Primária	Vida Curta
Hidrônio	H_3O^+	Cátion	Secundária	Vida Curta
Hidroperoxila	$HO_2\bullet$	Radical	Secundária	Vida Longa
Hidroxila	$OH\bullet$	Radical	Primária	Vida Longa
Hidroxila	OH^+	Cátion	Primária	Vida Curta
Hidroxila	OH^-	Ânion	Primária	Vida Curta
Íon Peroxinítrico	O_2NOO^-	Ânion	Secundária	Vida Curta
Nitrato	$NO_3\bullet$	Radical	Secundária	Vida Longa
Nitrato	NO_3^-	Ânion	Secundária	Vida Longa
Nitrito	NO_2^-	Ânion	Secundária	Vida Longa
Nitrogênio	N_2	Molécula	Original	Vida Longa
Nitrogênio	N_2^+	Cátion	Primária	Vida Curta
Nitrogênio Singleto	$N\bullet$	Radical	Primária	Vida Longa
Nitrogênio Singleto	N^+	Cátion	Primária	Vida Curta
Nitroxil	$HNO\bullet$	Radical	Secundária	Vida Longa
Óxido Nítrico	$NO\bullet$	Radical	Secundária	Vida Longa
Óxido Nítrico	NO^+	Cátion	Secundária	Vida Curta
Óxido Nítrico	NO^-	Ânion	Secundária	Vida Curta
Óxido Nitroso	N_2O	Molécula	Secundária	Vida Longa
Óxido Nitroso	N_2O^+	Cátion	Secundária	Vida Curta
Óxido Nitroso	N_2O^-	Ânion	Secundária	Vida Curta
Oxigênio	O_2	Molécula	Original	Vida Longa
Oxigênio	O_2^+	Cátion	Primária	Vida Curta
Superóxido	O_2^-	Ânion	Primária	Vida Curta (10^{-9} s)
Oxigênio Singleto	$O\bullet$	Radical	Primária	Vida Curta (4,4 μ s)

Oxigênio Singleto	O ⁺	Cátion	Primária	Vida Curta
Oxigênio Singleto	O ⁻	Ânion	Primária	Vida Curta
Ozônio	O ₃	Molécula	Secundária	Vida Longa
Ozônio	O ₃ ⁻	Ânion	Primária	Vida Curta
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	Molécula	Secundária	Vida Longa
Peroxinitrito	ONOO ⁻	Ânion	Secundária	Vida Curta (10 ⁻³ s)

As espécies presentes no sistema como um todo, dividem-se ainda nas diferentes regiões, como mostrado na **Figura 2.7**, e podemos indicar quais das espécies apresentadas na **Tabela 2.2**, situam-se na região de plasma, na região de gás e na região de líquido, como mostrado na **Tabela 2.3**.

Tabela 2.3. Espécies contidas por região conforme ilustrado na **Figura 2.7**.

Região	Tipo	Espécies
Plasma	Cátions	H ₂ O ⁺ , NO ₂ ⁺ , H ⁺ , H ₃ O ⁺ , OH ⁺ , N ₂ ⁺ , N ⁺ , NO ⁺ , N ₂ O ⁺ , O ₂ ⁺ , O ⁺
	Ânions	e ⁻ , H ⁻ , OH ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ⁻ , N ₂ O ⁻ , O ₂ ⁻ , O ⁻ , O ₃ ⁻
	Moléculas	HNO ₃ , HNO ₂ , HNO, H ₂ O, NO ₂ , N ₂ , N ₂ O, O ₂ , O ₃ , H ₂ O ₂
	Radicais	H•, HO ₂ •, OH•, NO ₃ •, N•, HNO•, NO•, O•
Gás	Moléculas	HNO ₃ , HNO ₂ , H ₂ O, NO ₂ , N ₂ , N ₂ O, O ₂ , O ₃ , H ₂ O ₂
	Radicais	HO ₂ •, OH•, NO ₃ •, N•, HNO•, NO•, O•
Líquido	Cátions	H ⁺ _(aq)
	Ânions	e ⁻ _(aq) , O ₂ ⁻ _(aq) , O ⁻ _(aq) , O ₃ ⁻ _(aq) , NO ₃ ⁻ _(aq) , NO ₂ ⁻ _(aq) , HO ₂ ⁻ _(aq) , ONOO ⁻ _(aq) , O ₂ NOO ⁻ _(aq) , OH ⁻ _(aq)
	Moléculas	HNO ₃ _(aq) , HNO ₂ _(aq) , H ₂ O _(aq) , ONOOH _(aq) , O ₂ NOOH _(aq) , NO ₂ _(aq) , N ₂ _(aq) , N ₂ O _(aq) , O ₂ _(aq) , O ₃ _(aq) , H ₂ O ₂ _(aq)
	Radicais	H• _(aq) , HO ₂ • _(aq) , OH• _(aq) , NO ₃ • _(aq) , N• _(aq) , HNO• _(aq) , NO• _(aq) , O• _(aq)

As espécies presentes no sistema são de extrema importância, pois a química do plasma em conjunto com a PAW se faz responsável pelas alterações importantes, como alterações do potencial hidrogeniônico (pH), do potencial de oxirredução (ORP), da condutividade ($\sigma_{\text{elétrica}}$), do total de partículas dissolvidas (TDS), e até mesmo influencia diretamente na funcionalidade atribuída à PAW [9,21,27,73,74]. A diminuição do pH da PAW, por exemplo, é calculada e expressa em função do aumento do ácido nítrico (HNO_3) e do ácido nitroso (HNO_2); o ORP, a condutividade e o TDS estão diretamente ligados às espécies presentes e suas concentrações; a atividade reativa da PAW em processos como de inativação de microorganismos, é devido a presença de espécies de vida curta e espécies de vida longa, e principalmente as RONS [9,21,27,65,73,74].

A química da PAW, é um ramo ainda muito pouco explorado, assim como observado na **Figura 1.1** e **Figura 1.2**. No entanto, vem em crescente evolução com novos trabalhos e técnicas, para uma maior compreensão do mecanismo por trás do processo e sua influência direta no produto obtido através do processo. O desenvolvimento de simulações vem tornando-se uma ferramenta facilitadora e em constante evolução, a qual é capaz de realizar estudos em escala microscópica, sem que sejam necessários a realização de ensaios experimentais.

3 Materiais e Métodos

3.1 Sistema DBD

Construiu-se um sistema de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) de Superfície, no qual utilizou-se fios de aço inoxidável (diâmetro = 1 mm e comprimento = 50 mm) vestidos com tubos de Al_2O_3 (diâmetro externo = 2 mm, diâmetro interno = 1,1 mm e comprimento de 40,6 mm), dispostos em forma de malha, para atuar como barreira dielétrica. O reator DBD foi construído utilizando impressão 3D. Para isso, foi utilizada a impressora 3D Creality – Ender 6 com bico de 0,4 mm de diâmetro, tendo como parâmetros de impressão a altura de camada de 0,2 mm e a altura das paredes de 0,4 mm. Neste trabalho foi utilizado filamento de Ácido Polilático (PLA) (PLA 3D Prime).

As **Figuras 3.1 - 3.4** ilustram detalhes do projeto do reator DBD. Este consiste em 3 peças separadas: o reator DBD, o recipiente para líquidos e a tampa para realização de medidas. A **Figura 3.1** ilustra o projeto 3D do reator, podendo-se observar a esquematização do reator na **Figura 3.1a** e a versão impressa do reator, na **Figura 3.1b**, onde se pode observar também os filamentos de inox utilizados para realizar a conexão da fonte de alta tensão aos eletrodos do reator de DBD. Basicamente são dispostos 6 eletrodos na parte superior e outros 6 eletrodos (posicionados em 90° com os eletrodos superiores) na parte inferior de modo a obter uma matriz de plasma de superfície (**Figura 4.4**).

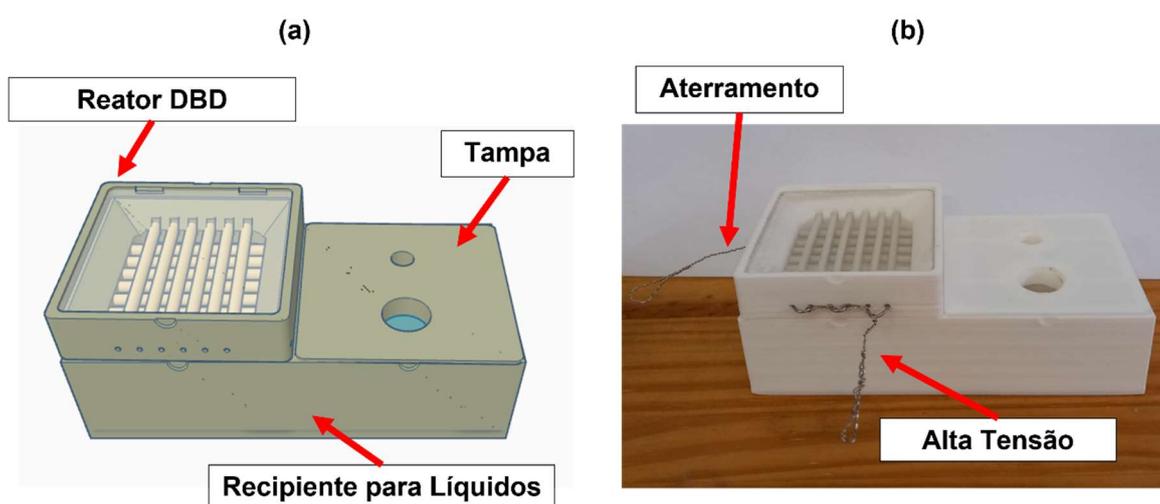


Figura 3.1. a) Esquemática do reator junto de suas partes indicadas. b) Reator construído em sua versão final junto das indicações das ligações elétricas.

O reator DBD encontra-se esquematizado na **Figura 3.2**. Posteriormente foi adicionado sobre o reator uma placa de acrílico, de modo a minimizar a perda das espécies para o ambiente externo.

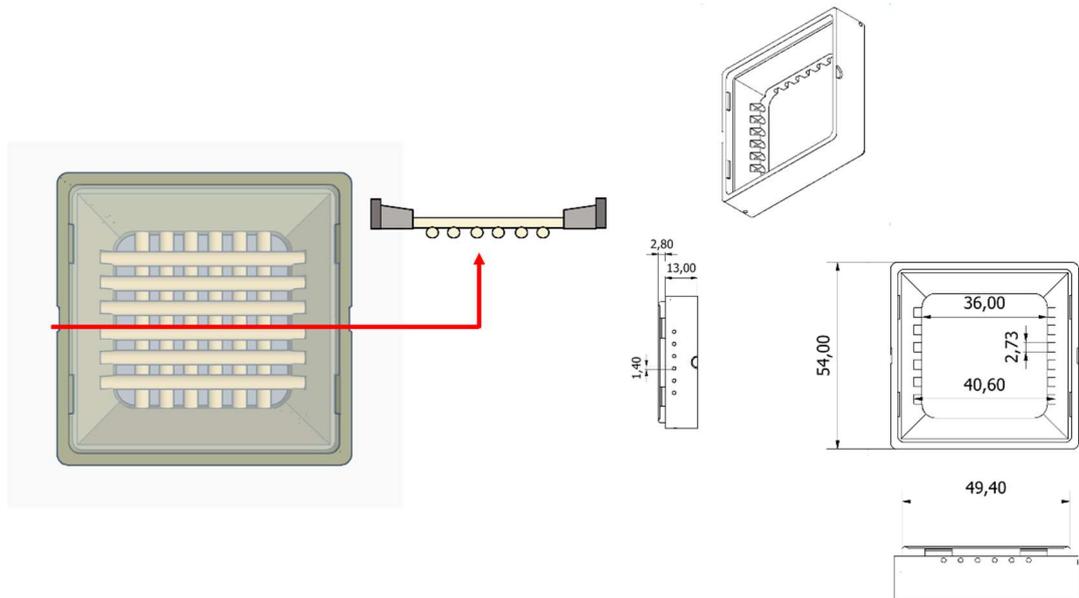


Figura 3.2. Vista de topo e de perfil do Reator DBD do reator, mostrando detalhes da construção

O recipiente para líquidos, encontra-se esquematizado na **Figura 3.3**, de modo em que podemos observá-lo bem como suas dimensões utilizadas para a confecção. A **Figura 3.4** ilustra a tampa, a qual foi utilizada para fechar o recipiente para líquidos, a qual possui 2 orifícios os quais permitem a realização de medidas de pH e de condutividade “in situ”.

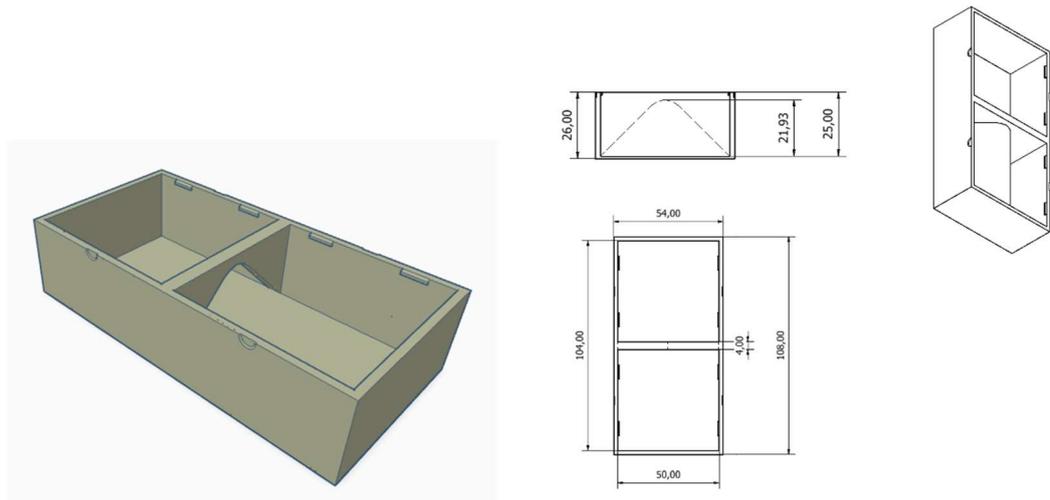


Figura 3.3. Recipiente para líquidos esquematizado, acompanhado de suas dimensões expressas em mm.

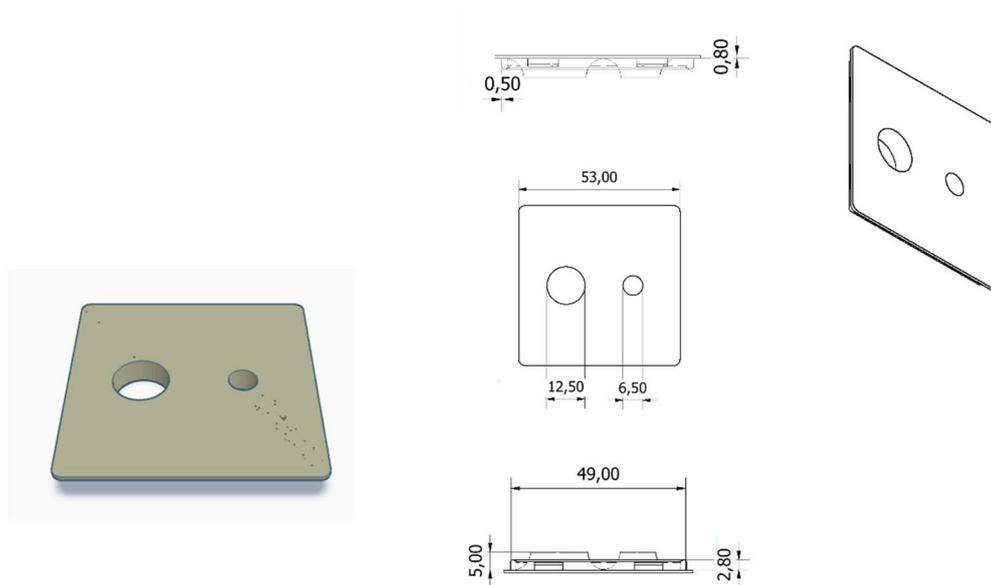


Figura 3.4. Tampa para realização de medidas esquematizada acompanhada de suas dimensões expressas em mm.

3.2 Caracterização Elétrica do Plasma DBD

O sistema DBD foi acoplado à uma Fonte de Alta Tensão AC Inergieae – Alternis ALT0215, operando em 22,15 W de potência e 10,6 kHz de frequência, a qual corresponde ao “ponto ótimo” do plasma em estudo. Como mostrado na perspectiva em perfil do reator DBD (**Figura 3.2**), temos eletrodos situados em um nível acima e eletrodos situados em um nível

abaixo. Dado a disposição espacial, nos eletrodos superiores foi acoplada a alta tensão, enquanto o aterramento foi acoplado aos eletrodos inferiores.

A caracterização elétrica do plasma foi realizada utilizando um Osciloscópio Keysight – DSOX1202A onde são acopladas uma ponteira de alta tensão Tektronix - P6015A e uma ponteira de 100x Agilent – N2869B para medida da tensão da descarga e da tensão sobre o resistor de 10Ω , respectivamente, além das medidas serem realizadas com e sem a presença de água para verificar possíveis alterações na forma de operação do plasma. O aparato experimental para a caracterização elétrica, encontra-se detalhado na **Figura 3.5**.

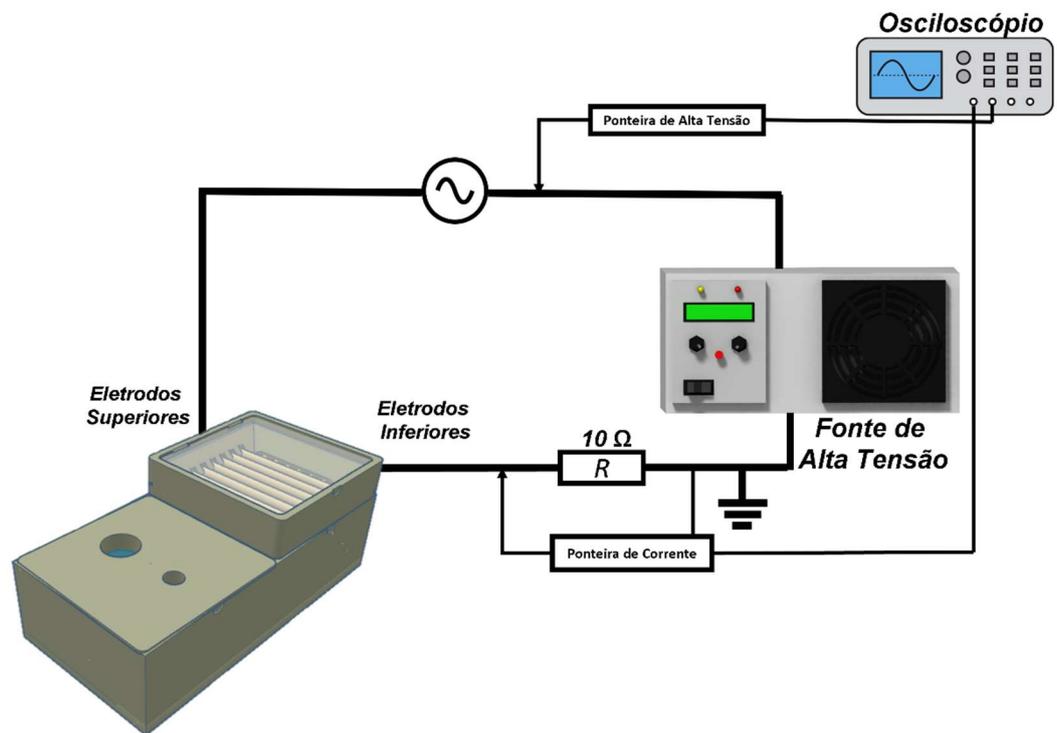


Figura 3.5. Aparato experimental para realização da caracterização elétrica.

Por meio dos sinais de tensão e de corrente da descarga é possível a determinação da potência dissipada no plasma. Para isso, foi utilizada a seguinte equação [78]:

$$P = f_{plasma} \cdot \int_{t_i}^{t_f} I_{plasma}(t) V_{plasma}(t) dt \quad \text{Eq. 3.1}$$

Posteriormente foi realizado um ensaio dinâmico, no qual realizou-se medidas durante o intervalo de ativação da água (0 – 20 min), coletando dados minuto a minuto, de modo a verificar a variação da potência do sistema em função do tempo de ativação da água.

3.3 Caracterização Térmica do Plasma DBD

Realizaram-se medidas de variação de temperatura e de fluxo térmico do plasma, utilizando um Sensor de Fluxo de Calor Hukseflux – FHF03-02, acoplado a um Medidor de Fluxo de Calor Hioki – LR8432-20, utilizando 10 ms de resolução da medida. As medidas foram realizadas em 3 condições distintas: reator sem água, reator com 20 mL de água e reator com 40 mL de água, como mostrado na **Figura 3.6a**, **Figura 3.6b** e **Figura 3.6c**, respectivamente. A medida de fluxo térmico foi realizada com o sensor posicionado à 2,5 cm de distância do plasma.

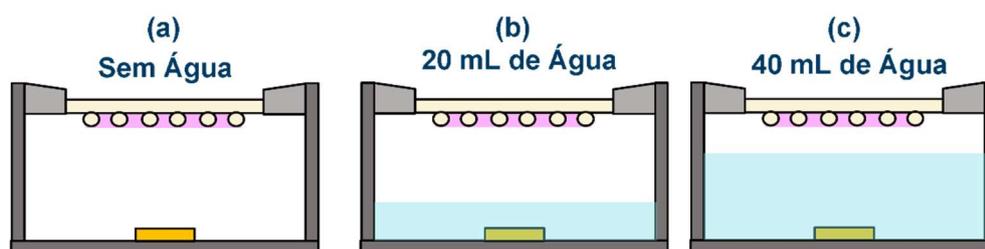


Figura 3.6. Aparato experimental para a medida de fluxo térmico, em que o sensor se encontra posicionado no fundo do recipiente, representado pelo retângulo laranja. **a)** Sem a presença de água. **b)** Com 20 mL de água. **c)** Com 40 mL de água.

3.4 Caracterização Óptica do Plasma DBD

Foram realizadas medidas de Espectroscopia Óptica de Emissão (OES) do sistema de plasma, com e sem a presença de água utilizando um Espectrômetro OCEAN-HDX01689 -XR, em um intervalo compreendido entre 200 e 1100 nm, utilizando o tempo de integração de 1 s. O espectrômetro foi posicionado aproximadamente à 1 cm do plasma como mostrado na **Figura 3.7**, de modo a distância ter sido adequada experimentalmente, obtendo-se uma boa resolução de medida.

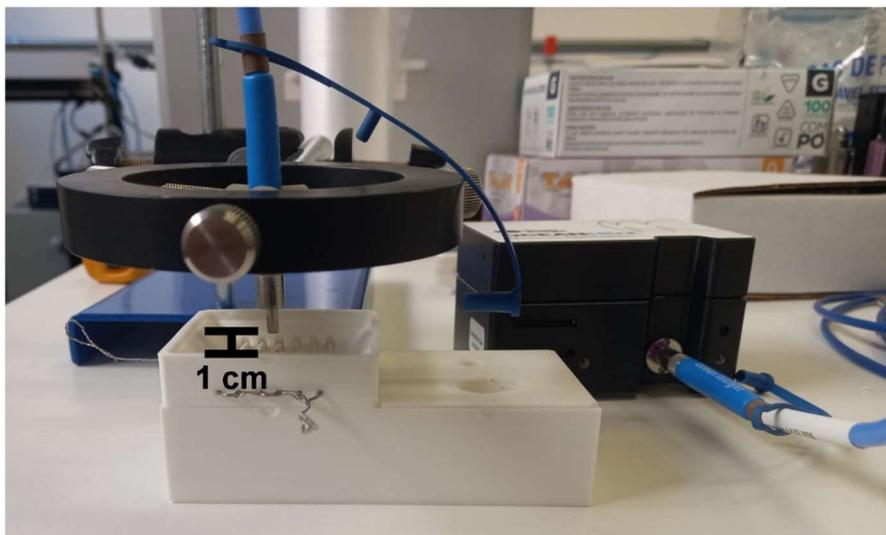


Figura 3.7. Aparato experimental para realização da medida de OES.

3.5 Produção da PAW

A produção de PAW foi realizada pelo sistema detalhado na **Seção 3.1**, utilizando-se um volume de água (V_{H_2O}) de 40 cm^3 , $22,15 \text{ W}$ de potência e $10,6 \text{ kHz}$ de frequência. A matriz utilizada para a produção da PAW consiste em água deionizada, obtida por meio de um Deionizador Permutation – DE1800 Evolution 2 Digital, o qual confere à água as propriedades físico-químicas mostradas na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1. Parâmetros físico-químicos da água deionizada.

Água	pH	ORP (mV)	σ ($\mu\text{S/cm}$)	TDS (mg/L)
Deionizada	8,06	-51,7	1,12	0,48

A matriz foi ativada por plasma usando diferentes tempos de ativação (entre 10 s e 1200 s), com ou sem agitação por um Agitador Magnético Kasvi – K40-1820H a uma velocidade de rotação de 20 rpm, utilizando uma barra magnética de $25 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$.

3.6 Caracterização da PAW

A PAW produzida pelo sistema DBD foi caracterizada, de modo a obter-se parâmetros como pH, ORP, $\sigma_{elétrica}$ e TDS, sendo os parâmetros obtidos utilizando um Medidor Multiparâmetros Metrohm – 913 pH Meter. Os parâmetros obtidos, foram então analisados individualmente e plotados em diferentes gráficos em função do período de ativação, de modo a verificar-se a evolução dos parâmetros físico-químicos.

O cálculo do pH das diferentes amostras, permite avaliar a concentração de prótons (H^+) no estado-padrão ($[H^+] / (1 \text{ M})$) de modo a tornar o pH uma grandeza adimensional, visto que o cálculo do pH é dado por [79]:

$$pH = -\log[H^+] \quad \text{Eq. 3.2}$$

Tendo por base a **Eq. 3.2**, podemos inferir que a concentração de prótons da amostra, é dada por:

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Análises quanto à química da PAW foram realizadas experimentalmente e matematicamente. Os ensaios experimentais consistiram na medição do teor de NO_3^- e NO_2^- utilizando Fitas Reativas de Nitrato e Nitrito (Bartovation) e medição do teor de H_2O_2 utilizando Fitas Reativas de Peróxido de Hidrogênio Quantofix® (Sigma–Aldrich). As fitas de H_2O_2 não demonstraram resultados para nenhuma das análises, já as fitas de Nitrato e Nitrito demonstraram resultados colorimétricos, e os mesmo foram analisados utilizando-se o software Wolfram Mathematica, utilizando os códigos encontrados no **Apêndice A – Código Utilizado no Wolfram Mathematica para Análise de Medidas das Fitas de Nitrato** e **Apêndice B – Código Utilizado no Wolfram Mathematica para Análise de Medidas das Fitas de Nitrito**.

Os ensaios matemáticos, foram realizados utilizando-se um Espectrofotômetro UV-vis Thermo Fisher – Evolution 220 no intervalo de 190 – 270 nm, utilizando-se a largura de banda de 2 nm, juntamente com o tempo de integração de 0,5 s e velocidade de medida de 120 nm/min. Deste modo obtiveram-se as curvas referentes à absorbância das amostras de PAW produzidas em diferentes intervalos de tempo, utilizando uma Cubeta de Quartzo Kasvi – K22-135-Q, de caminho óptico igual a 1 cm. Posteriormente foi realizada a deconvolução dos espectros UV-vis obtidos, utilizando-se curvas de caráter Gaussiano para as diferentes espécies consideradas para análise, e seus característicos picos centrais, sendo elas NO_3^- (203 e 220 nm), NO_2^- (210 e 230 nm), HNO_2 (195 nm), H_2O_2 (abaixo de 190 nm) e O_3 (entre 240 e 260 nm) [80–82].

A análise de espectrofotometria permite, a partir da deconvolução das curvas, obter-se quantidades referentes às concentrações totais de RONS (C_{RONS}), pela equação que se segue [81]:

$$C_{RONS} \approx \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} ABS(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. 3.4}$$

A concentração total de RONS, compreende a concentração de todas as espécies de vida-longa consideradas presentes no sistema, logo podemos definir que a concentração de RONS é dada pela somatória das concentrações das diferentes espécies, descrito matematicamente como se segue:

$$C_{RONS} = \sum_i C_i \quad \text{Eq. 3.5}$$

As concentrações obtidas com a análise de espectrofotometria são expressas no formato de concentração comum, expressa em mg/L. No entanto para posteriores discussões, as concentrações foram transformadas em termos de concentração molar, para que se tornem coerentes as unidades, bem como a representatividade de cada espécie em função da composição do sistema. A concentração molar é dada por [83]:

$$[] = \frac{C_i}{MM_i} \quad \text{Eq. 3.6}$$

em que, MM_i é a massa molar da espécie i , expressa em g/mol.

3.7 Umidade do Sistema de Ativação de Água

Realizaram-se medidas de umidade do sistema de ativação de água, posicionando um sensor de umidade no reator, de modo a verificar a variação de umidade em distintas condições. O sensor foi posicionado na tampa para a realização da medida, em que o sensor foi inserido sobre o orifício de diâmetro 12,5 mm. As medidas foram realizadas utilizando um Sensor de Umidade DHT22 acoplado à um Arduino Uno, e o código utilizado encontra-se no **Apêndice C – Código Utilizado no Arduino para Medida de Umidade**.

As diferentes condições de medidas incluem a medida do reator sem água, a medida do reator com água, a medida do reator operante sem agitação e a medida do reator operante com agitação. Todas as medidas foram realizadas em um intervalo de 20 minutos, com o sensor posicionado na tampa do reator.

3.8 Teste de Condutividade Elétrica In Situ

Realizaram-se medidas de condutividade elétrica do sistema de ativação de água em funcionamento, posicionando um Medidor de Condutividade Elétrica TDS Meter V1.0 acoplado à um Arduino Uno, e o código utilizado encontra-se no **Apêndice D – Código Utilizado no Arduino para Medida de Condutividade Elétrica In Situ**. As medidas foram utilizadas no sistema em funcionamento com agitação e sem agitação.

3.9 Avaliação do Efeito Volumétrico no Processo de Ativação

Realizaram-se testes nos quais foram ativados distintos volumes de água deionizada (10, 20, 30, 40, 50 e 60 mL) por um período de 10 minutos, de modo a avaliar o efeito do volume no processo de ativação. A metodologia de caracterização da PAW obtida para diferentes volumes, segue a metodologia descrita na **Seção 3.6**.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização Elétrica do Plasma DBD

A caracterização elétrica inicialmente resultou nos gráficos de tensão e corrente, como mostrados na **Figura 4.1**, em que podemos observar os resultados sem a presença de água no sistema (**Figura 4.1a** e **Figura 4.1b**) e os resultados com a presença de água no sistema (**Figura 4.1c** e **Figura 4.1d**).

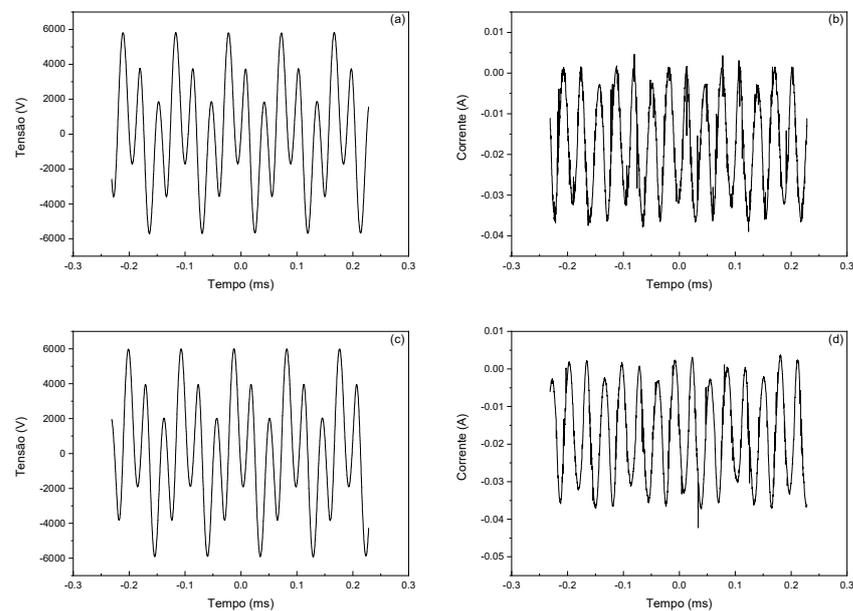


Figura 4.1. Sinais de tensão e corrente obtidas com o osciloscópio. a) Tensão sem a presença de água. b) Corrente sem a presença de água. c) Tensão com a presença de água. d) Corrente com a presença de água.

A **Figura 4.2**, ilustra o sinal da potência em função do tempo para as condições: sem a presença de água e com a presença de água.

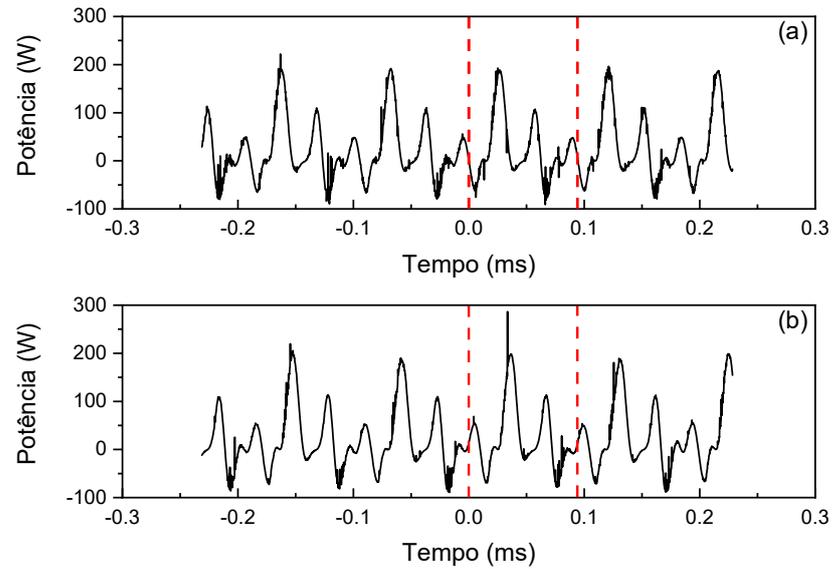


Figura 4.2. Sinal da potência variando no tempo para as condições: a) Sem a presença de água. b) Com a presença de água. O intervalo entre as linhas vermelhas delimita o período integrado para obtenção da potência média.

De acordo com as medidas obtidas com o osciloscópio, foi realizada a integração de um período completo por meio da **Eq. 3.1**. Assim, podemos calcular a potência dissipada pelo plasma. Considerando que a frequência do plasma é de 10,6 kHz, obtém-se uma potência dissipada de 22,15 W e 24,27 W, para as condições sem a presença de água e com a presença de água, respectivamente.

É possível notar que ocorre uma pequena flutuação no valor de potência do plasma. Tal diminuição é devida ao aumento da umidade do ambiente com a adição de água (conforme mostrado na **Figura 4.3**, que apresenta diferentes níveis de umidade para diferentes condições do sistema). O aumento da umidade leva a uma redução na condutividade elétrica da superfície onde o plasma é gerado, resultando em um aumento na tensão e uma diminuição na corrente, o que pode explicar a diferença observada no valor da potência [84].

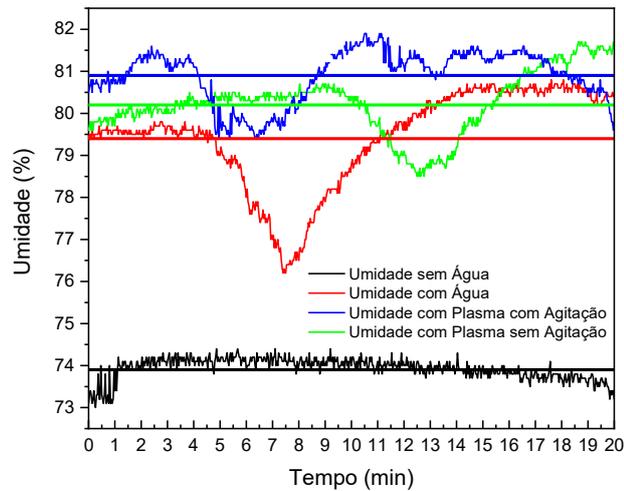


Figura 4.3. Umidade no reator de ativação de água em função do tempo. As linhas contínuas representam o valor médio de umidade do sistema.

Após ligar o sistema DBD, podemos observar a formação do plasma, conforme ilustrado na **Figura 4.4**. A **Figura 4.4a** apresenta o esquema dos eletrodos cruzados, enquanto a **Figura 4.4b** mostra o plasma formado nas condições previamente definidas, experimentalmente. O plasma é formado entre os eletrodos e possui uma região bem definida. As dimensões do plasma formado são de 26 mm x 26 mm x 1 mm, resultando em uma área de plasma (A_p) de aprox. 676 mm² e, portanto, um volume de plasma (V_p) de aprox. 676 mm³.

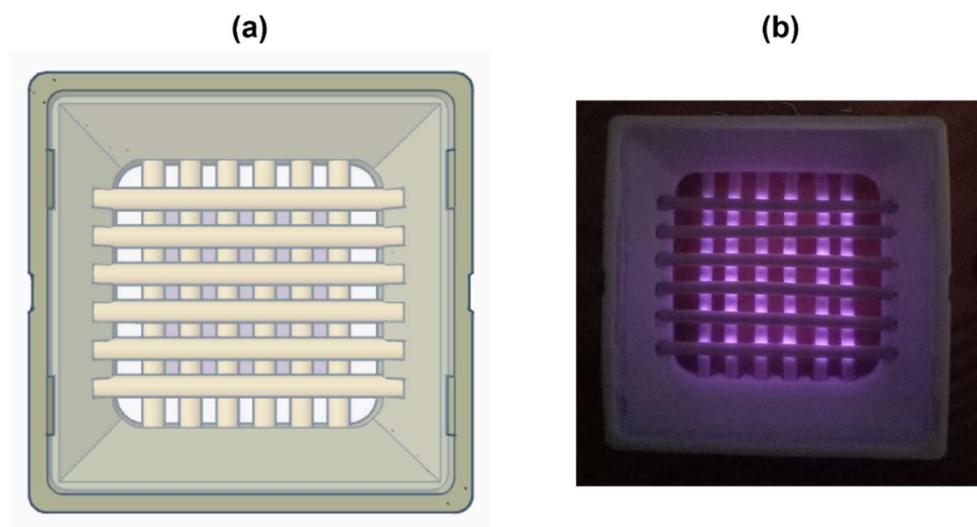


Figura 4.4. a) Esquemática da formação do plasma entre os eletrodos no reator DBD. b) Formação do plasma entre os eletrodos no reator DBD experimentalmente.

A **Figura 4.5**, apresenta potência média em função do tempo de ativação. Pode-se observar pequenas flutuações nos valores de potência, com uma média de 20,9 W.

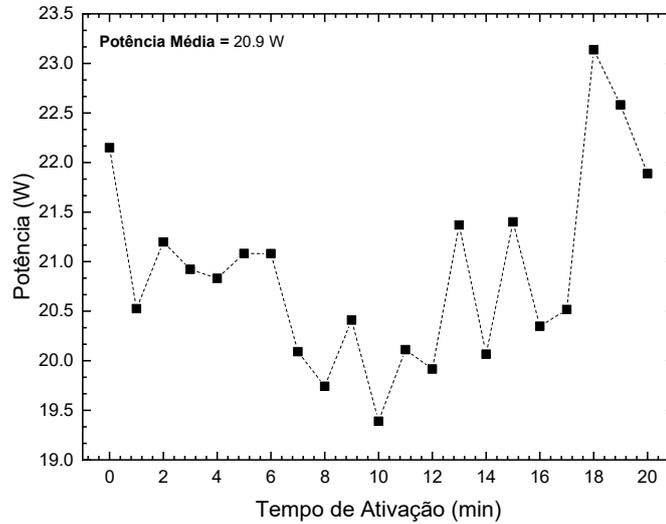


Figura 4.5. Variação da Potência do Sistema em função do Tempo de Ativação.

Após obtermos os resultados do ensaio dinâmico, no qual registramos a variação da potência ao longo do tempo, se faz interessante estudar a densidade de energia incidente no volume de água. Esta é determinada em relação à potência, ao tempo de ativação e ao volume de água utilizado durante o processo, conforme a relação a seguir [75]:

$$\epsilon = \frac{P(t) \cdot \Delta t}{V_{H_2O}} \quad \text{Eq. 4.1}$$

A densidade de energia é um parâmetro que pode ser usado para comparar a eficiência do processo de ativação entre diferentes sistemas de plasma, em diversas condições de potência e volume. A **Figura 4.6** ilustra a variação da densidade de energia durante o processo de ativação de 40 mL de água, em que a mesma varia de 30,7 kJ/L em 1 minuto, até 656,6 kJ/L em 20 minutos de ativação.

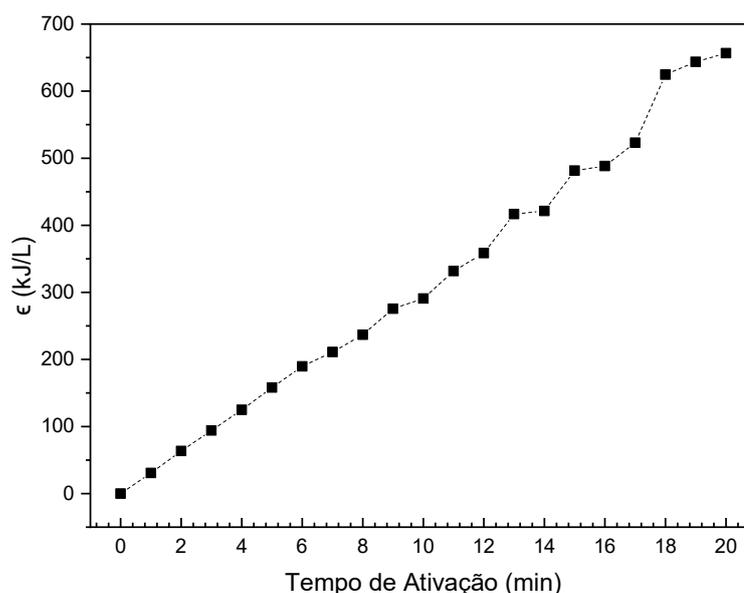


Figura 4.6. Densidade de energia em função do tempo de ativação de 40 mL de água.

4.2 Análise do Fluxo Térmico do Plasma DBD

Um dos principais parâmetros a serem analisados em um plasma atmosférico está relacionado ao aquecimento da superfície da amostra exposta a ele. A **Figura 4.7** ilustra a temperatura medida na superfície da sonda plana (posicionada no fundo do recipiente que contém o líquido, conforme mostrado na **Figura 3.3**) em função do tempo, considerando três condições: sem água, com 20 mL de água e com 40 mL de água. Conforme pode ser observado na **Figura 4.7**, o fluxo de partículas provenientes do plasma DBD promove o aumento da temperatura no sensor. Esse comportamento corrobora com os resultados obtidos na **Figura 4.6**, uma vez que parte da energia total irradiada pelo plasma é convertida em energia térmica. A energia térmica total corresponde à energia associada à conversão da energia cinética das moléculas em energia térmica, devido às colisões entre elas e às colisões diretas com a água que favorecem reações de recombinação, as a quais por consequência fornecem calor ao sistema, além da energia proveniente da radiação emitida pelo plasma e dos processos colisionais, que apresentam caráter exotérmico [85].

Podemos observar que, na análise em que o reator não apresenta água, a temperatura varia de 26,3 °C a 43,9 °C. Já no caso do reator com água, a variação ocorre de 24,2 °C a 35,3 °C para um volume de 20 mL e de 24,8 °C a 30,6 °C para um volume de 40 mL. Apesar do aumento de temperatura ao final de 20 minutos, não foi observada uma variação significativa

no volume de água, considerando que a variação está dentro da margem de erro da medição realizada com a proveta utilizada para medir o volume inicial de água.

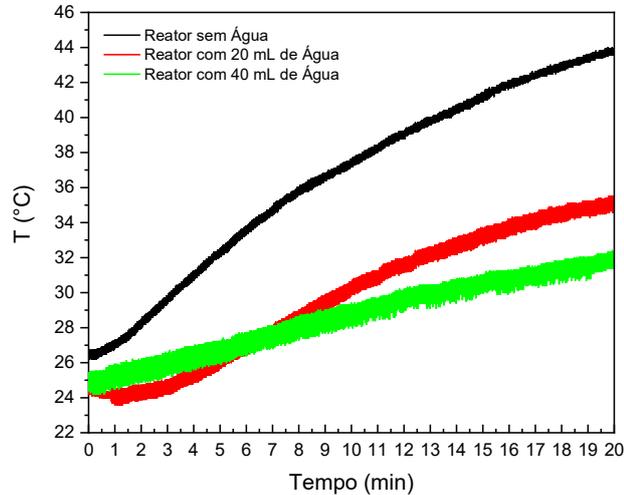


Figura 4.7. Aumento da temperatura observado em um intervalo de tempo de 20 minutos, em distintas condições com o plasma em modo operante.

O fluxo térmico (ϕ) corresponde à taxa de transferência de energia térmica de uma região, material ou corpo para outra, e é expresso por [7,61]:

$$\phi = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde κ é o coeficiente de condutividade térmica, expresso em $\text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

O fluxo térmico é caracterizado por ter um sinal negativo, conforme estabelecido pela Lei Zero da Termodinâmica, que indica que a energia flui do corpo de maior temperatura (plasma) para o corpo de menor temperatura (água ou sensor de medição, no caso do reator sem água) [7,61].

A **Figura 4.8**, apresenta a o fluxo térmico em função do tempo, para o intervalo de 20 minutos.

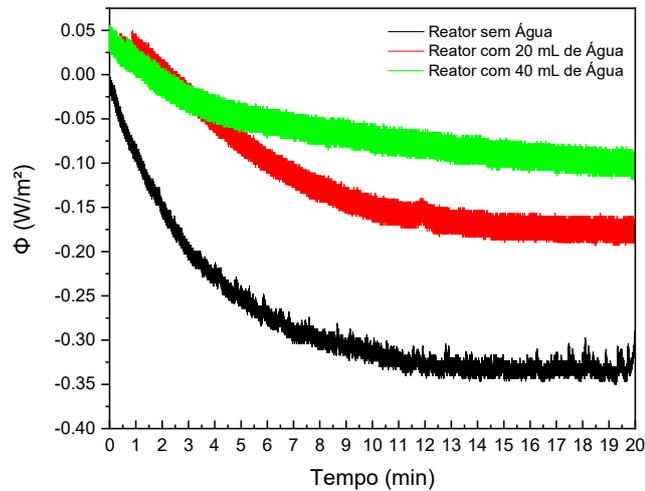


Figura 4.8. Fluxo térmico obtido em um intervalo de tempo de 20 minutos, em distintas condições com o plasma em modo operante.

Nas medidas realizadas com a presença de água, é observado um valor inicial de fluxo térmico positivo. Esse comportamento está relacionado ao processo de termalização do sistema, uma vez que a adição de água reduz a temperatura inicial, já que a mesma absorve parte da energia térmica produzida pelo plasma, como mostrado na **Figura 4.7**. Para as três condições distintas, é observado um aumento do fluxo térmico, indicando que o sistema está caminhando em direção à termalização. No entanto, a temperatura do ambiente em que o plasma é gerado é maior do que a temperatura do sistema completo, o que foi verificado pelas medições da temperatura dos eletrodos durante o processo, atingindo aproximadamente 80 °C [85,86].

O fluxo térmico médio observado durante o processo é de 0,28 W/m², 0,13 W/m² e 0,06 W/m² para as condições sem água, com 20 mL de água e com 40 mL de água, respectivamente. Os valores de ϕ obtidos para a condição sem a presença de água, permite utilizá-lo como valor de referência para o cálculo da variação do fluxo térmico para cada uma das condições em que a água se faz presente. A **Figura 4.9** ilustra os valores de $\Delta\phi$ em função do tempo, sendo possível visualizar a quantidade de calor fornecida para a água em função do tempo.

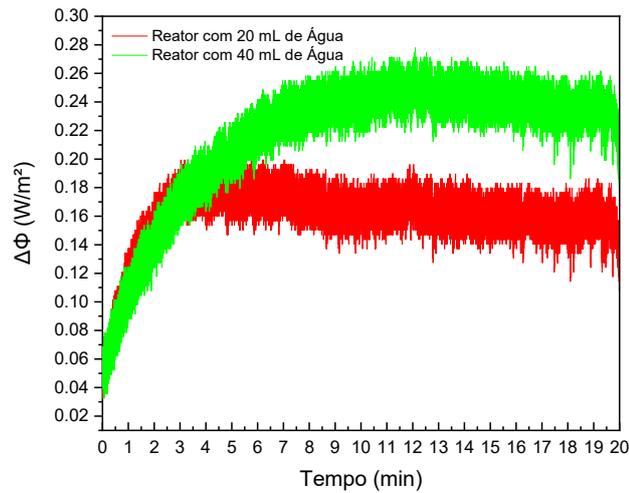


Figura 4.9. Variação do fluxo térmico em função do tempo.

A variação do fluxo térmico em relação à densidade de energia deve apresentar um comportamento semelhante ao mostrado na **Figura 4.9**, uma vez que a densidade de energia aumenta ao longo do tempo. Portanto, podemos afirmar que o fluxo térmico é uma função da densidade de energia, uma vez que apenas uma parte da energia é aproveitada pelo sistema, enquanto a outra parte é dissipada, geralmente na forma de energia térmica [75,85,86]. Podemos observar esse comportamento na **Figura 4.10**.

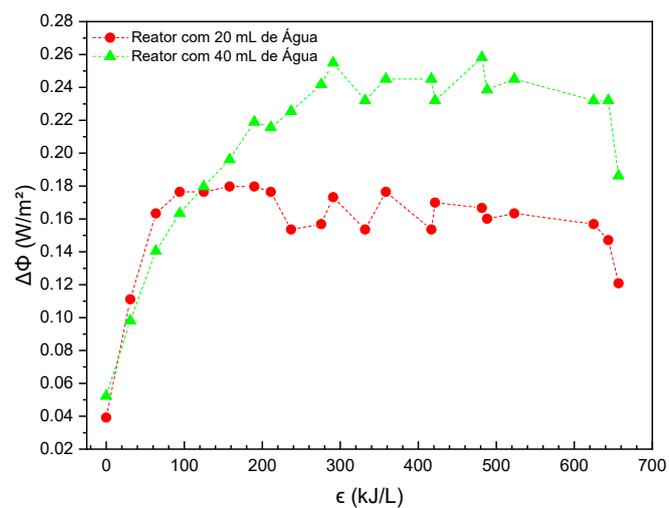


Figura 4.10. Variação do fluxo térmico em função da densidade de energia.

4.3 Caracterização Óptica do Plasma DBD

A análise de OES possibilitou a identificação das espécies primárias presentes no plasma com base nos comprimentos de onda do espectro obtido, conforme ilustrado na **Figura 4.11**. Os picos ou bandas observadas correspondem à diferentes espécies, em que podemos identificar $\text{NO}\gamma$ ($\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi_r$) (295,8 nm), OH ($\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi_{3/2}$) (308,9 nm), o 1° sistema positivo N_2 ($\text{B}^3\Pi_g - \text{A}^3\Sigma_u^+$), o 2° sistema positivo N_2 ($\text{C}^3\Pi_u - \text{B}^3\Pi_g$) (315,65, 336 e 356 nm), o 1° sistema negativo N_2^+ ($\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$) (380, 405 e 426 nm), H^α (656 nm) e O ($3p^5P - 3s^5S^0$) (770 nm) [86–93].

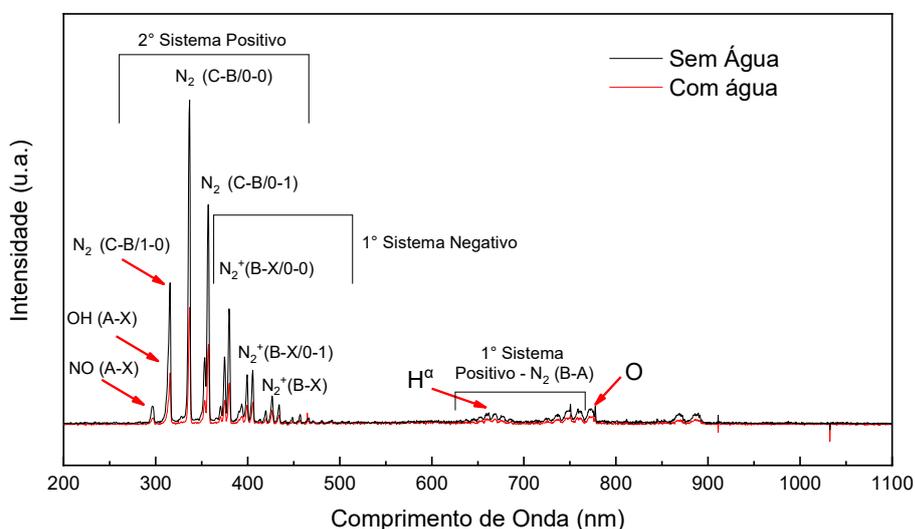


Figura 4.11. Espectros de OES obtidos do plasma em modo operante.

É possível notar a diferença de intensidades entre os espectros obtidos com e sem a presença de água, e essa diferença de intensidade entre os espectros, devido à um fenômeno chamado “Colisão Quenching”, que consiste no decaimento de uma espécie metaestável ao estado fundamental, de forma não radiativa, visto que a energia emitida pela espécie inicialmente excitada, é consumida pelo “quencher”, de modo a alcançar um estado excitado. O fenômeno de quenching no presente estudo, se deve à diferença de temperatura como observado na **Figura 4.7**, em que a temperatura inicial do reator com a presença de água, é menor que a temperatura do reator sem água. Com isso, podemos inferir que a diferença de intensidade observada, se dá devido à diminuição do número de microdescargas presentes no sistema, devido ao aumento da umidade (como observado na **Figura 4.3**) [94].

4.4 Parâmetros Físico-Químicos da PAW

O pH é o principal parâmetro físico-químico de interesse no estudo da PAW, em que se observa a acidificação da água ativada por plasma. A **Figura 4.12**, ilustra a variação do pH em função do tempo de ativação, em que podemos observar a diminuição do pH da água de 8,06 para 3,08 (sem agitação) e 3,04 (com agitação), após 20 minutos de ativação.

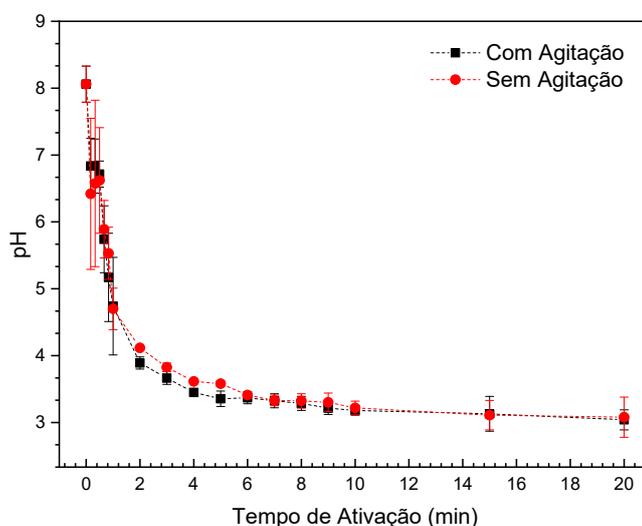


Figura 4.12. pH da PAW em função do tempo de ativação.

O aumento do pH, está diretamente relacionado com o aumento da concentração de H^+ que provém de substâncias de vida longa que são transportadas da região de plasma e de gás para a região de líquido, e funcionam como Ácidos de Brønsted-Lowry, os quais são caracterizados pela doação de prótons [79,95]. A relação entre pH e a concentração de H^+ , pode ser observada na **Eq. 3.2** e na **Eq. 3.3**, deste modo sendo possível calcular as concentrações de prótons com base no valor de pH, como mostrado na **Figura 4.13**.

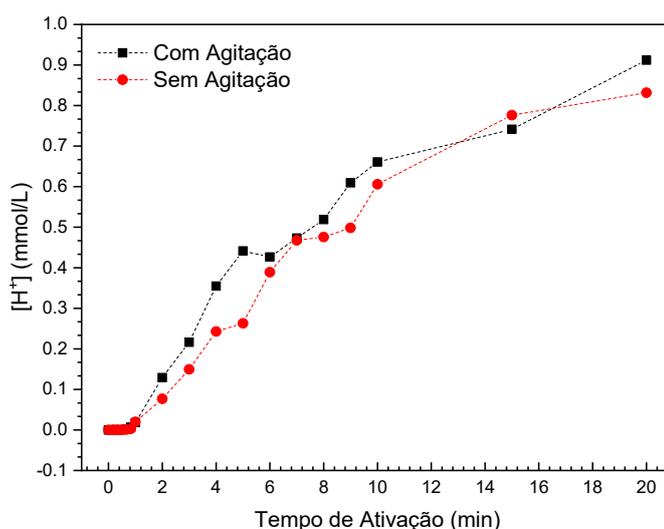
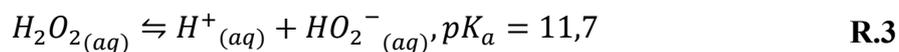
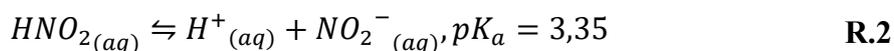
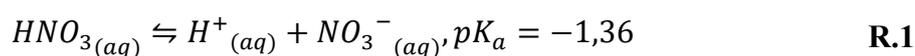


Figura 4.13. Concentração de prótons (H^+) da PAW em função do tempo de ativação.

O aumento da concentração de H^+ na solução aquosa após a ativação por plasma, se deve ao transporte de espécies do plasma através da interface, para o volume do líquido, promovendo reações de dissociação em meio aquoso. As espécies que conferem a PAW um caráter ácido, são principalmente o HNO_3 , HNO_2 e H_2O_2 [9,65,78]. As reações em meio aquoso de cada uma das espécies citadas, podem ser observadas respectivamente nas reações **R.1**, **R.2** e **R.3**, juntamente de seus valores de pK_a , os quais são responsáveis por caracterizar a força de um ácido.



O valor de pK_a é inversamente proporcional à força de um ácido, logo, quanto menor o valor de pK_a , maior a força de determinado ácido, e com isso, maior é o seu grau de dissociação em meio aquoso. Postulado isso, podemos considerar somente as espécies HNO_3 e HNO_2 como responsáveis pelo pH da PAW, visto que $pK_a \text{ HNO}_3 < pK_a \text{ HNO}_2 \ll pK_a \text{ H}_2\text{O}_2$, logo a concentração de prótons da solução é ligeiramente alterada pela concentração de prótons

resultante da dissociação do peróxido de hidrogênio. Com isso, obtemos a seguinte equação, a qual será de extrema importância para o estudo na **Seção 4.5** [78]:

$$[H^+] = [NO_3^-] + [NO_2^-] \quad \text{Eq. 4.3}$$

O potencial redox, é um parâmetro responsável por definir o caráter redutor ou oxidante de determinada solução [96]. A **Figura 4.14** ilustra a evolução do ORP em função do tempo de ativação, em que podemos observar o aumento do ORP inicial de -51,7 mV (caráter redutor) para 238,2 mV (com agitação) e 236 mV (sem agitação), caracterizando uma solução oxidante [97,98]. A PAW dada como agente oxidante, promove a oxidação do sistema a ser aplicada, de modo a reter para si os elétrons do sistema, por ser rica em espécies deficientes em elétrons (cátions), e de acordo com a **Tabela 2.3**, temos que o único cátion presente na fase líquida é o H^+ .

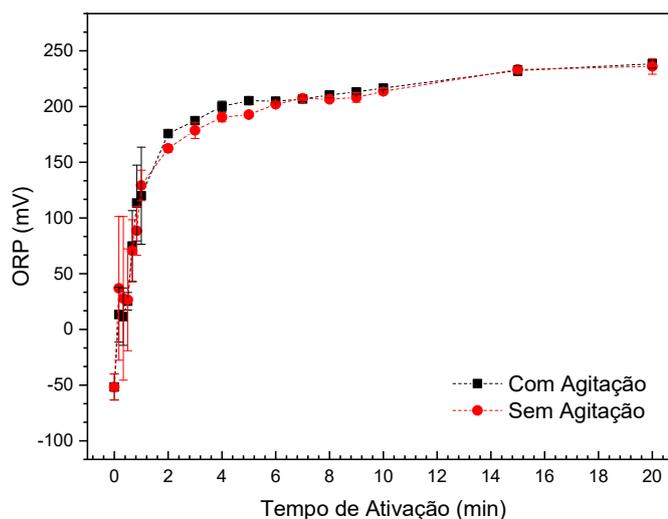


Figura 4.14. ORP da PAW em função do tempo de ativação.

O ORP possui ligação direta com o pH, visto que a concentração de prótons aumenta assim como o valor de ORP, já que grande parte das reações redox dependem do poder oxidante do íon H^+ [99,100]. A **Figura 4.15** representa graficamente o comportamento anteriormente descrito, no qual podemos observar a linearidade entre o aumento do ORP e a diminuição do pH.

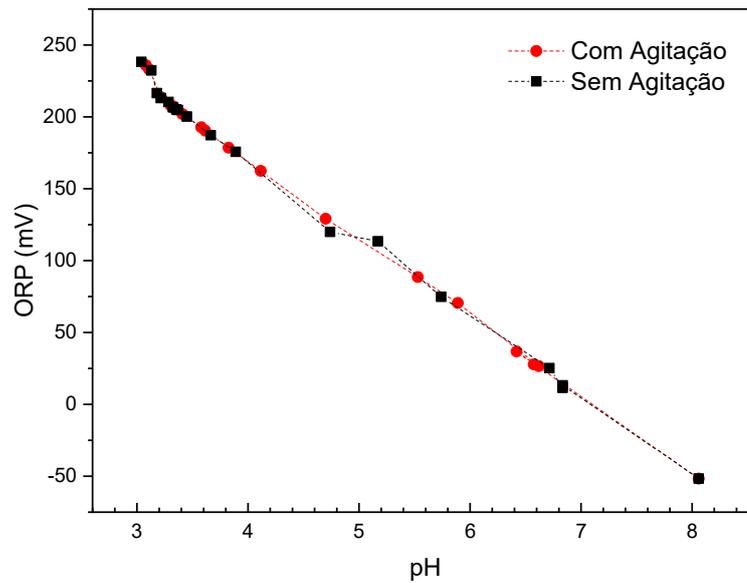


Figura 4.15. ORP da PAW em função do pH.

A condutividade elétrica representa a facilidade de determinado material ou meio, conduzir corrente elétrica [71,96]. A água, é um meio dielétrico, e sua condutividade elétrica está diretamente relacionada com a presença de portadores de cargas (cátions e ânions) [61,96]. A variação da condutividade elétrica da PAW, pode ser observada na **Figura 4.16**, em que ocorre um aumento de 1,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para 456,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (com agitação) e 440,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (sem agitação). Tal fenômeno, se dá justamente pelo transporte de espécies da fase de plasma e de gás, os quais serão solvatados na região de líquidos, e posteriormente dando origem aos portadores de carga por meio de dissociação iônica, responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica.

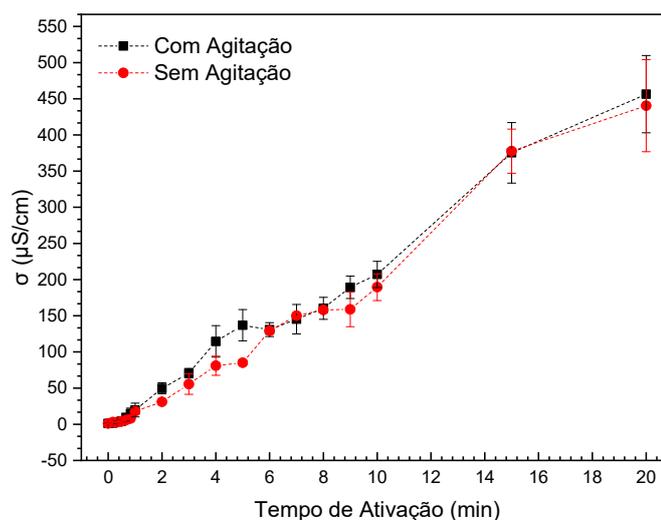


Figura 4.16. Condutividade elétrica da PAW em função do tempo de ativação.

As medidas de condutividade elétrica da **Figura 4.16**, representam os valores de medição ex-situ, em que após a ativação da água, a mesma foi colocada em um béquer para realizar-se a medida de condutividade elétrica. Desta forma, assumimos que apenas espécies de vida longa encontram-se na amostra levada à medição. A **Figura 4.17** ilustra a medição da condutividade elétrica In Situ, juntamente com os dados de medida Ex Situ, em que podemos observar a grande discrepância nos valores. A medida In Situ tem duração total de 25 minutos, em que inicialmente é deixado o sistema desligado (sem plasma) por 1 minuto, onde podemos ver a estabilidade e coerência com os dados ex-situ. Após o período de 1 minuto, observamos o ponto de inflexão o qual representa o momento em que o plasma se torna operante, e após 20 minutos, observamos outro ponto de inflexão, o qual representa o momento em que o plasma é desligado, e PAW é deixada em estabilização por 4 minutos, onde observamos cadenciadamente o aumento do valor de condutividade elétrica. Tal metodologia ainda não se encontra retratada na literatura, de modo a ser escasso conteúdos acerca da temática.

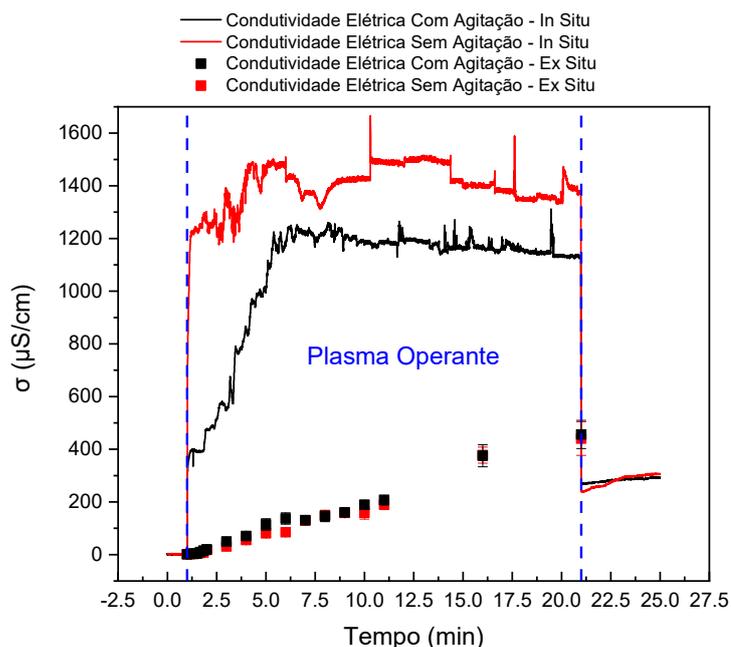


Figura 4.17. Condutividade Elétrica In Situ (linha contínua) e Ex Situ (pontos).

Os valores de condutividade elétrica quando o plasma é ligado, alcançam valores superiores a $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, sendo em torno de $1200 \mu\text{S}/\text{cm}$ (com agitação) e $1500 \mu\text{S}/\text{cm}$ (sem agitação). Podemos notar inicialmente, que a inflexão do sistema com agitação é mais suave e alcança os valores de pico de forma gradativa, enquanto o sistema sem agitação, possui uma inflexão agressiva, alcançando os valores de pico de forma imediata. A diferença de comportamento, pode ser devido a redistribuição dos íons na solução, a qual será discutida na **Seção 4.5**.

A condutividade elétrica In Situ difere-se da condutividade elétrica Ex Situ devido à capacidade de medição de espécies portadoras de carga de vida curta, visto que em medidas Ex Situ, é necessário o tempo de transferência da amostra para o recipiente de medição, e além desse tempo, devemos considerar o fator mecânico de transferência da PAW do recipiente de ativação, para o recipiente de medição, em que comparado à cadência de agitação do sistema (20 rpm) é extremamente agressivo. Podemos observar nitidamente a diferença nos valores presentes no gráfico, mas vale ressaltar que o valor inicial observado em ambos os casos é igual, e ao fim do processo a discrepância entre os valores é baixa, e observa-se que o valor da condutividade elétrica após o desligamento do plasma, passa a aumentar gradativamente, em que podemos salientar o impacto da transferência da PAW para o recipiente de medição como um fator de homogeneização da amostra.

O TDS expressa a concentração de íons inorgânicos dissolvidos na amostra de PAW [101]. Podemos observar o aumento do TDS na **Figura 4.18**, de 0,477 mg/L para 182,4 mg/L (com agitação) e 176,2 mg/L (sem agitação). Primeiramente observamos que o comportamento do gráfico de TDS se assemelha ao comportamento do gráfico de condutividade elétrica mostrado na **Figura 4.16**. Tal fato, se deve ao TDS representar o aumento de sólidos dissolvidos na PAW, os quais foram transportados da região de plasma e de gás, para o líquido.

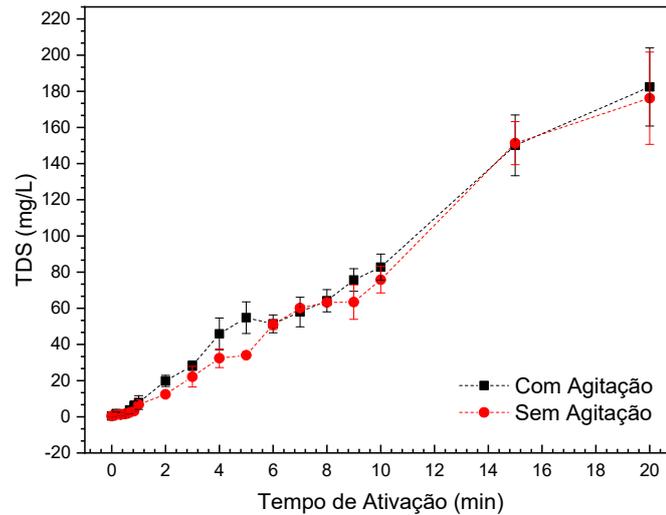


Figura 4.18. TDS da PAW em função do tempo de ativação.

A relação direta entre o TDS e a condutividade elétrica, pode ser observada na **Figura 4.19**, que representa a linearidade existente entre ambos os parâmetros.

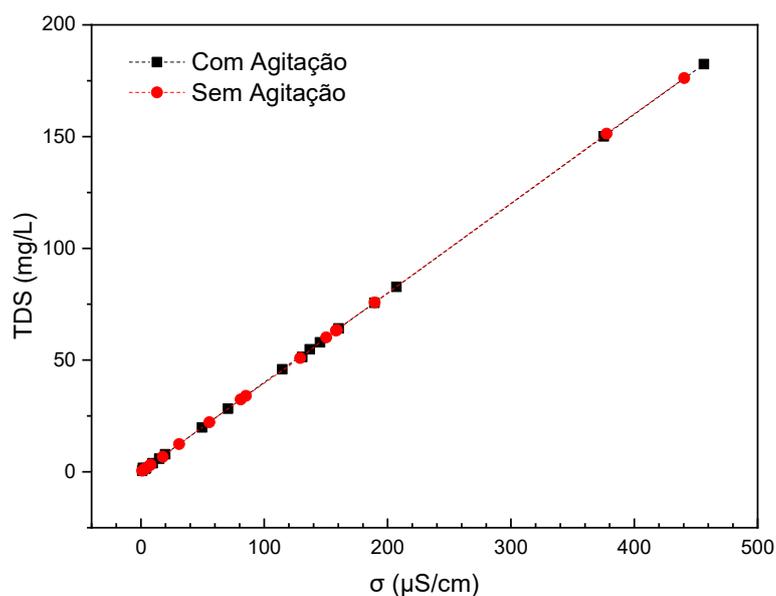


Figura 4.19. TDS da PAW em função da condutividade elétrica.

De modo geral, os parâmetros físico-químicos da PAW, não apresentam variação significativa entre as amostras com e sem agitação. A questão de homogeneização do sistema, interfere em parâmetros como a química da PAW, a obter-se um mecanismo de reação diferente do mecanismo de reação para um sistema estático. Os parâmetros físico-químicos da PAW estão mais relacionados com a visão generalizada da PAW ao invés da composição da mesma, visto que os valores de TDS são muito próximos uns dos outros, logo, de maneira preliminar podemos dizer que a concentração do sistema é constante, porém possui composições distintas.

4.5 Química da PAW

A química da PAW preocupa-se em descrever a composição da PAW de acordo com sua natureza inicialmente (espécies contidas na água) e posteriormente passa a avaliar o transporte de espécies as quais são produzidas no plasma e são carregadas através da região gasosa até alcançarem a região do líquido a ser tratado, como já retratado na **Seção 2.2.3**.

A concentração de nitrato e de nitrito foram obtidas utilizando o método colorimétrico. A concentração de nitrato, pode ser observada na **Figura 4.20**, em que observamos um aumento na concentração de nitrato, partindo de 2,2 mg/L para 184,8 mg/L (sem agitação) e 108,9 (com agitação). Comumente as concentrações de espécies são expressas em função da concentração molar ao invés da concentração comum. Utilizando a **Eq. 3.6** podemos observar a concentração molar de nitrato no eixo y à direita do gráfico. A concentração de nitrito também será expressa da mesma maneira em um gráfico de eixo y duplo, pois utilizaremos a concentração molar como parâmetro de comparação com os resultados obtidos matematicamente por meio do espectro UV-Vis.

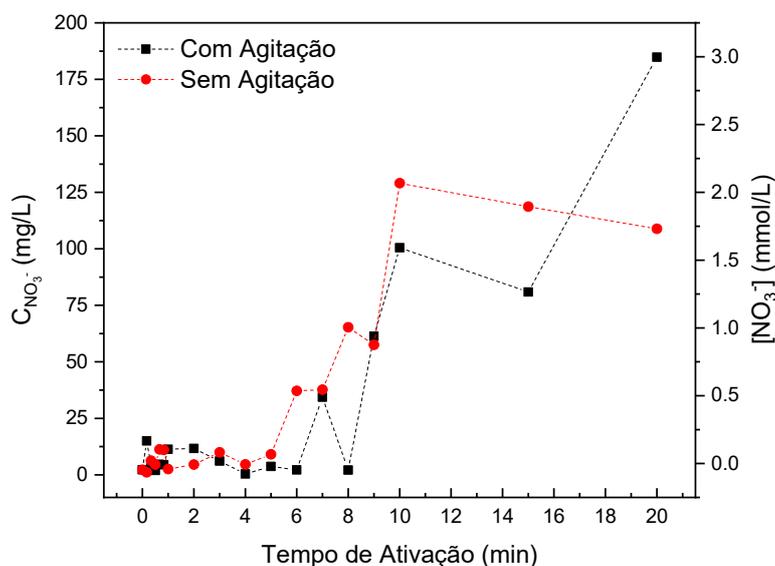


Figura 4.20. Concentração comum (esquerda) e concentração molar (direita) de nitrato da PAW.

A concentração de nitrito, está ilustrada na **Figura 4.21**, onde podemos observar o aumento da concentração de nitrito de 0,5 mg/L para 11,5 mg/L (sem agitação) e 5,7 mg/L (com agitação). Uma afirmação acerca desses dois resultados, é que a concentração de nitrato será maior que a concentração de nitrito, sendo esse resultado já esperado, dado que $pK_a \text{ HNO}_3 < pK_a \text{ HNO}_2$, logo a disponibilidade de nitrato é maior que a de nitrito, devido ao grau de ionização do HNO_3 ser superior ao do HNO_2 . Com isso podemos atribuir a nosso mecanismo de reação do sistema, que o HNO_3 e o HNO_2 são produzidos pelo plasma, como espécies secundárias e são transportados para a região líquida.

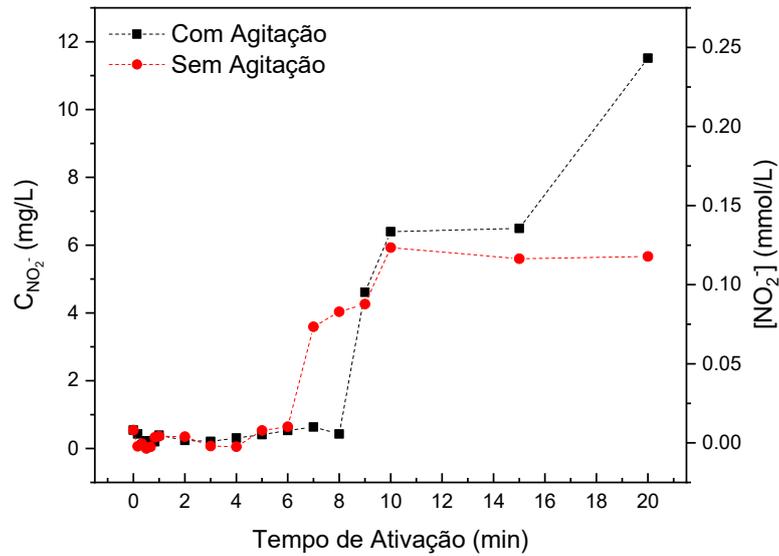


Figura 4.21. Concentração comum (esquerda) e concentração molar (direita) de nitrito da PAW.

A análise de Espectrofotometria UV-Vis permite a obtenção dos espectros das amostras de PAW, em que se utilizou como amostra de referência a água sem ativação. Os espectros UV-Vis das amostras de PAW sem e com agitação em função do tempo de ativação podem ser observados na **Figura 4.22** e **Figura 4.23**, respectivamente.

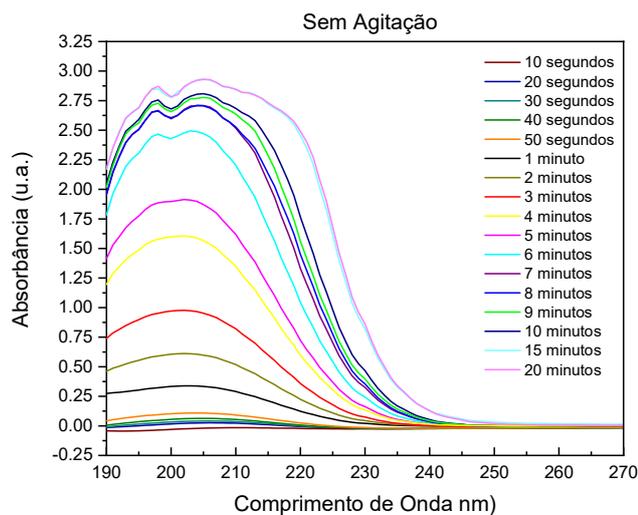


Figura 4.22. Espectro UV-Vis da PAW sem agitação em função do tempo de ativação.

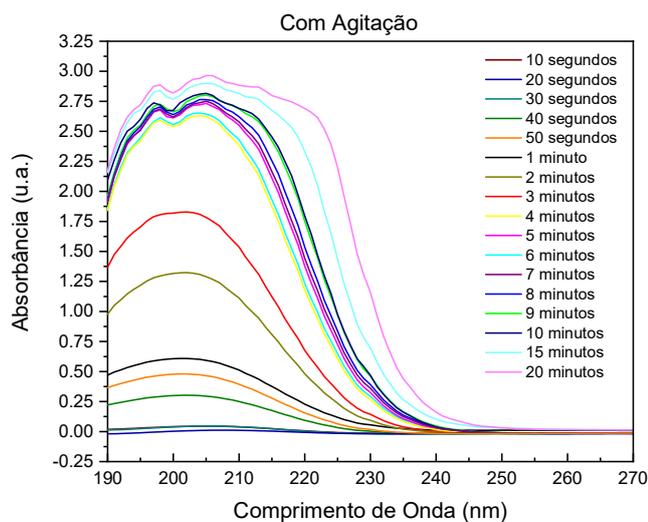


Figura 4.23. Espectro UV-Vis da PAW com agitação em função do tempo de ativação.

Uma primeira observação a destacar em relação aos espectros obtidos é que as análises foram realizadas a partir de 1 minuto, pois os estágios iniciais de ativação são caracterizados por sistemas completamente turbulentos, com variações que até o momento são desconhecidas. Na **Seção 4.4**, também é observado que os parâmetros nos estágios iniciais apresentam tendências coerentes com os demais experimentos, porém apresentam singularidades que podem ser visualizadas por meio das barras de erro plotadas junto aos valores experimentais nos gráficos. Por fim, é possível observar a evolução das bandas presentes em cada um dos espectros, notando um alargamento da banda juntamente com o aumento da intensidade.

Obtidos os espectros UV-Vis, aplica-se a metodologia descrita na **Seção 3.6**, na qual é realizada a deconvolução dos espectros UV-Vis. A **Figura 4.24** contém o espectro deconvolvido da PAW de 10 minutos com agitação, onde podemos observar cada um dos picos, os quais representam respectivas espécies em um dado comprimento de onda. Os demais espectros encontram-se no **Apêndice E – Deconvolução de Espectro UV-Vis**.

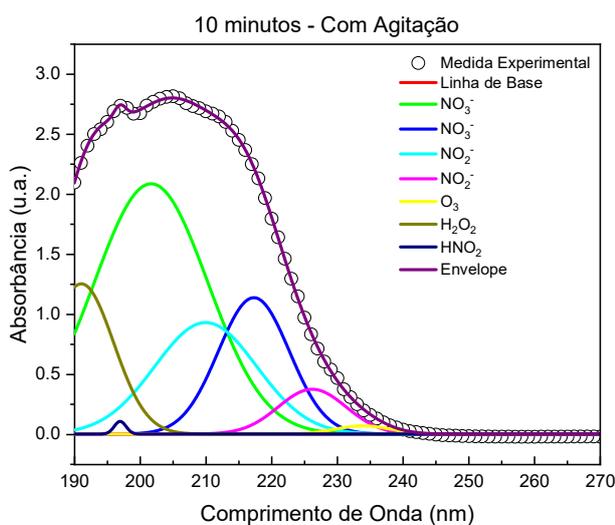


Figura 4.24. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW de 10 minutos com agitação.

A deconvolução do espectro, foi realizada com base nos picos dados através da literatura, e por meio desta, podemos obter parâmetros de fitting como por exemplo a posição central do pico e a área do mesmo. Tais parâmetro de fitting, encontram-se tabelados no **Apêndice F – Parâmetros de Fitting das Deconvoluções**.

De acordo com a **Eq. 3.5** e com as deconvoluções realizadas, podemos inferir que:

$$C_{RONS} = \int_{190}^{270} ABS(\lambda) d\lambda = C_{NO_3^-} + C_{NO_2^-} + C_{H_2O_2} + C_{HNO_2} + C_{O_3} \quad \text{Eq. 4.4}$$

A **Eq. 4.4** proporciona uma interpretação na qual o valor da integral definida (área do envelope) corresponde à soma das áreas de cada um dos picos distintos obtidos na deconvolução. Ao calcularmos a área do envelope, podemos determinar o percentual relativo de cada espécie presente na PAW. Esses resultados estão apresentados na **Tabela 4.1** e **Tabela 4.2**, para as condições sem e com agitação, respectivamente.

Tabela 4.1. Composição percentual da PAW sem agitação.

Tempo de Ativação	Composição Percentual da Espécie (%)				
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	H ₂ O ₂	HNO ₂	O ₃
1 min	63,2	18,5	18,3	-	-
2 min	39,8	44,4	15,8	-	-

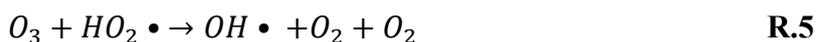
3 min	54,6	34	11,4	-	-
4 min	65,5	14,1	20,2	0,2	-
5 min	51,2	28,5	20,2	0,2	-
6 min	49,0	32,5	18,4	0,1	-
7 min	50,7	34,9	14,1	0,2	-
8 min	51,3	34,1	14,3	0,2	-
9 min	53,4	32,5	13,8	0,2	-
10 min	53,3	33,1	13,3	0,2	-
15 min	59,6	28,88	11,3	0,3	-
20 min	58,1	30,4	11,3	0,2	-

Tabela 4.2. Composição percentual da PAW com agitação.

Tempo de Ativação	Composição Percentual da Espécie (%)				
	NO₃⁻	NO₂⁻	H₂O₂	HNO₂	O₃
1 min	63,2	18,5	18,3	-	-
2 min	39,8	44,4	15,8	-	-
3 min	54,6	34	11,4	-	-
4 min	65,5	14,2	20,2	0,2	-
5 min	51,3	28,4	20,1	0,2	-
6 min	49,9	29,4	20,6	0,1	-
7 min	50,0	29,6	20,2	0,2	-
8 min	59,5	22,2	18,3	0,1	-
9 min	61,7	22,3	15,8	0,2	-
10 min	61,4	22,9	15,5	0,2	-
15 min	71,6	13,5	14,6	0,3	-
20 min	73,4	15,2	11,2	0,2	-

Como observado nos resultados de percentual relativo, a omissão dos valores percentuais de ozônio ocorre devido à centralização do pico de ajuste fora da faixa de comprimento de onda específica do ozônio (240-260 nm). Nos demais espectros em que o pico de ozônio está presente, as concentrações relativas são relativamente baixas e consideradas desprezíveis. Isso ocorre porque em ambientes com presença de vapor de água, a concentração de ozônio é geralmente muito baixa ou abaixo do limite de detecção, uma vez que a produção

de ozônio é suprimida devido à reação com radicais $\text{OH}\cdot$, os quais reagem com o ozônio pelas reações **R.4** e **R.5** [62,97].



Outro aspecto importante a ser considerado são os espectros apresentados na **Figura 4.22**, onde podemos observar dois perfis distintos: um de 10 segundos a 5 minutos e outro de 6 minutos a 20 minutos. Esses perfis diferem pela presença de HNO_2 no espectro a partir de 6 minutos, que não está mais completamente dissociado na forma de NO_2^- . Essa mudança no comportamento também é observada na **Figura 4.23**, porém ocorre a partir de 4 minutos.

As deconvoluções e a composição percentual da PAW, são parâmetros os quais puderam ser estimados, no entanto os resultados de composição percentual (teórico) divergem dos resultados obtidos experimentalmente. O TDS teórico, foi calculado a partir da **Eq. 3.4**, a qual considera a área total do espectro UV-Vis obtido como a soma das espécies de vida longa presentes na amostra analisada. Dado que a água utilizada foi a água deionizada, podemos aproximar a concentração de RONS do valor de TDS da amostra. A divergência teórico-experimental, pode ser observada com relação ao TDS obtido experimentalmente na **Figura 4.18**, dado que os valores divergem como mostrados na **Figura 4.25**.

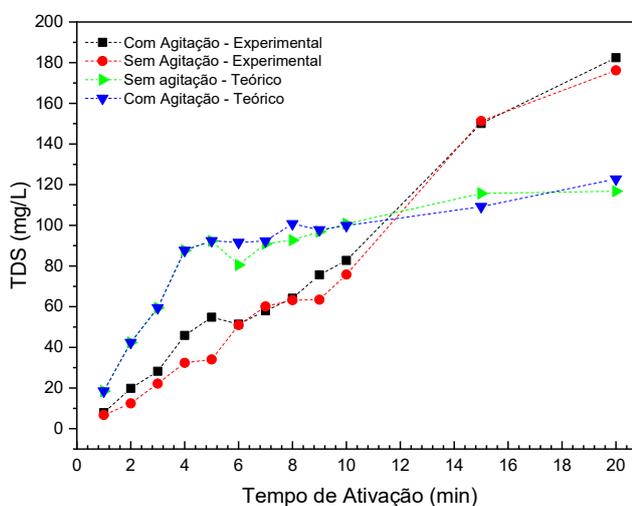


Figura 4.25. Comparativo entre os valores de TDS teórico e experimental.

Os valores observados na **Figura 4.25** mostram que para as medidas de 1 a 10 minutos, os valores teóricos do TDS são maiores do que os valores experimentais. Essa discrepância nos resultados indica uma incoerência na utilização do modelo de deconvolução de espectros. Por outro lado, para as medidas de 15 e 20 minutos, o modelo de deconvolução apresenta coerência, uma vez que o TDS teórico é menor que o experimental. Isso faz sentido, considerando a **Eq. 4.5**, que estabelece que a concentração total de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio é a diferença entre a concentração das espécies na amostra e na matriz de base.

$$C_{RONS\ Total} = C_{RONS\ da\ Amostra} - C_{RONS\ da\ Matriz\ de\ Base} \quad \text{Eq. 4.5}$$

A concentração da matriz de base utilizada é desconsiderada no espectro obtido para as amostras de PAW, de modo que o espectro UV-Vis representa o aumento das espécies em relação à amostra original. Por outro lado, as medidas de TDS experimentais consideram o TDS do sistema de forma numérica, sem a subtração dos valores iniciais. Essa observação também é válida para os resultados de concentração de nitrato e nitrito obtidos experimentalmente.

A partir do exposto, a **Eq. 4.4** não é considerada como um método adequado para determinar a concentração de espécies na PAW estudada. Além disso, a **Eq. 4.5** não permitiu avaliar a discrepância do espectro da amostra de referência, uma vez que seria necessário realizar a subtração de uma linha de base em relação ao ar. Como resultado, os espectros obtidos apresentam uma banda característica da composição do ar, com elementos e espécies ainda desconhecidos. Portanto, a análise e interpretação dos resultados relacionados à composição das espécies na PAW requerem abordagens adicionais para resolver essas limitações e obter informações mais precisas.

Os espectros de UV-Vis, embora não forneçam informações numéricas precisas sobre as concentrações de espécies na PAW, têm a capacidade de indicar qualitativamente a presença das espécies assumidas na composição da amostra. Isso comprova a existência das espécies e permite considerá-las na construção do mecanismo reacional do sistema de PAW. Além disso, a interpretação dos espectros revela que a concentração de nitrato é maior do que a concentração de nitrito. Também demonstra que as concentrações de peróxido de hidrogênio são baixas, mas ainda estão presentes na amostra. O mesmo ocorre com o ácido nitroso, que em determinados períodos de ativação apresenta baixa concentração, indicando uma não dissociação completa na forma de nitrito, ao contrário do ácido nítrico, que se encontra completamente dissociado.

Retomando à Eq. 4.3, utilizaremos os resultados obtidos na **Figura 4.13**, **Figura 4.20** e **Figura 4.21**, para verificação da validade da equação, juntamente com a verificação da presença de cátions da região líquida. E para isso, nomearemos também a razão Q, a qual avalia a razão entre cátions e ânions da PAW, a qual será calculada por:

$$Q = \frac{[NO_3^-] + [NO_2^-]}{[H^+]} \quad \text{Eq. 4.6}$$

A razão Q, permite exprimir a razão de ânions provenientes da dissociação de ácidos de Brønsted-Lowry, em relação à concentração de prótons da PAW, obtidos através da Eq. 3.3. Podemos observar as concentrações de nitrato, nitrito, prótons e a razão Q na **Tabela 4.3** e na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.3. Concentração de nitrato, nitrito, prótons em mmol/L e a razão Q, da PAW sem agitação em função do tempo de ativação, medidos experimentalmente.

Tempo de Ativação	[NO ₃ ⁻]	[NO ₂ ⁻]	[H ⁺]	Q
0 min	0,03	0,01	10 ⁻⁵	4
10 s	0,02	0,001	3,8.10 ⁻⁴	55
20 s	0,1	0,003	2,7.10 ⁻⁴	381
30 s	0,1	3,9.10 ⁻⁵	2,4.10 ⁻⁴	416
40 s	0,2	0,001	1,3.10 ⁻³	154
50 s	0,2	0,007	2,9.10 ⁻³	71
1 min	0,04	0,008	0,02	24
2 min	0,07	0,008	0,08	0,975
3 min	0,2	0,002	0,15	1,35
4 min	0,07	0,001	0,24	0,29
5 min	0,14	0,01	0,26	0,58
6 min	0,59	0,01	0,38	1,58
7 min	0,61	0,08	0,47	1,47
8 min	1,05	0,09	0,47	2,42
9 min	0,93	0,09	0,49	2,29
10 min	2,08	0,13	0,61	3,62
15 min	1,91	0,12	0,78	2,6

20 min	1,75	0,12	0,83	2,25
---------------	------	------	------	------

Tabela 4.4. Concentração de nitrato, nitrito, prótons em mmol/L e a razão Q, da PAW com agitação em função do tempo de ativação, medidos experimentalmente.

Tempo de Ativação	[NO₃]	[NO₂]	[H⁺]	Q
0 min	0,03	0,01	10 ⁻⁵	4
10 s	0,24	0,01	1,46.10 ⁻⁴	1712
20 s	0,07	0,003	1,46.10 ⁻⁴	500
30 s	0,03	0,005	1,93.10 ⁻⁴	181
40 s	0,07	0,009	1,82.10 ⁻³	43
50 s	0,07	0,005	6,76.10 ⁻³	11
1 min	0,18	0,007	0,02	9,35
2 min	0,19	0,009	0,13	1,53
3 min	0,09	0,01	0,22	0,45
4 min	0,01	0,01	0,35	0,06
5 min	0,06	0,01	0,44	0,16
6 min	0,03	0,011	0,43	0,09
7 min	0,55	0,014	0,47	1,2
8 min	0,03	0,01	0,52	0,08
9 min	0,99	0,10	0,61	1,79
10 min	1,62	0,14	0,66	2,67
15 min	1,31	0,14	0,74	1,96
20 min	2,98	0,25	0,91	3,55

Os valores de $Q > 1$ indicam que a concentração de nitrato e nitrito é maior que a concentração de prótons (H^+), o que implica na presença de outros cátions na composição da PAW, além do H^+ . Esse comportamento pode ser observado na maioria das amostras, tanto com agitação quanto sem agitação. É importante ressaltar que as amostras obtidas nos primeiros minutos, que correspondem a um período turbulento, apresentam valores extremamente elevados de Q. No entanto, nas demais amostras, os valores de Q estão compreendidos entre 1,2 e 3,62, o que confirma a existência de outros cátions além do H^+ na composição da PAW. Um exemplo possível de cátion responsável por esse balanço de cátions e ânions é o íon amônio (NH_4^+). [78].

É importante destacar que, em algumas amostras, foram observados valores de $Q < 1$. No entanto, esses resultados podem ser atribuídos a flutuações nas concentrações de nitrato e nitrito obtidas por meio do software, que possui um caráter quantitativo em um determinado intervalo. É possível que ocorram erros sistemáticos durante a aquisição do degradê de cores das fitas indicadoras, devido a diferenças de luminosidade ou até mesmo ao manuseio das fitas durante a medição.

Além disso, é esperado um comportamento linear no aumento da concentração de nitrato e nitrito em relação ao tempo de ativação da PAW, assim como o aumento da concentração de prótons com a diminuição do pH. Esses parâmetros são importantes para uma compreensão mais completa da evolução da composição da PAW ao longo do tempo de ativação.

A avaliação da química do PAW é essencial para a elaboração e sistematização de um mecanismo de reação. Com base nos estudos realizados até o momento, é possível incluir espécies de vida longa, como o HNO_3 , HNO_2 , H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- , com um alto grau de confiabilidade no mecanismo.

Essas espécies desempenham papéis importantes na química da PAW e estão presentes de forma significativa nos espectros e análises realizadas. A inclusão dessas espécies no mecanismo de reação contribuirá para uma melhor compreensão dos processos químicos e reações que ocorrem durante a ativação da PAW. Na **Seção 4.7**, será desenvolvido um mecanismo detalhado com base nessas espécies e nas informações obtidas nos estudos realizados.

4.6 Influência do Volume no Processo de Ativação

A avaliação dos parâmetros físico-químicos da PAW observados na **Seção 4.4**, possuem tal comportamento para a ativação de 40 cm³ de água deionizada, logo, surge o questionamento referente à ativação de diferentes volumes de água, para verificação da influência do volume no processo. Deste modo, a variação volumétrica foi realizada no período de 10 minutos de ativação.

Inicialmente, observamos a influência do volume na densidade de energia do sistema, como mostrado na **Figura 4.26**. A diminuição do volume, promove um aumento na densidade de energia, visto que a mesma, é inversamente proporcional ao volume. Deste modo, inicialmente, espera-se que os menores volumes possuam melhores propriedades físico-químicas, visto que a quantidade de energia contida no sistema é superior à de volumes maiores.

E ainda é possível realizar a variação dos parâmetros em função da densidade de energia, visto que a mesma leva em consideração o tempo de ativação, como mostrado na **Eq. 4.1**.

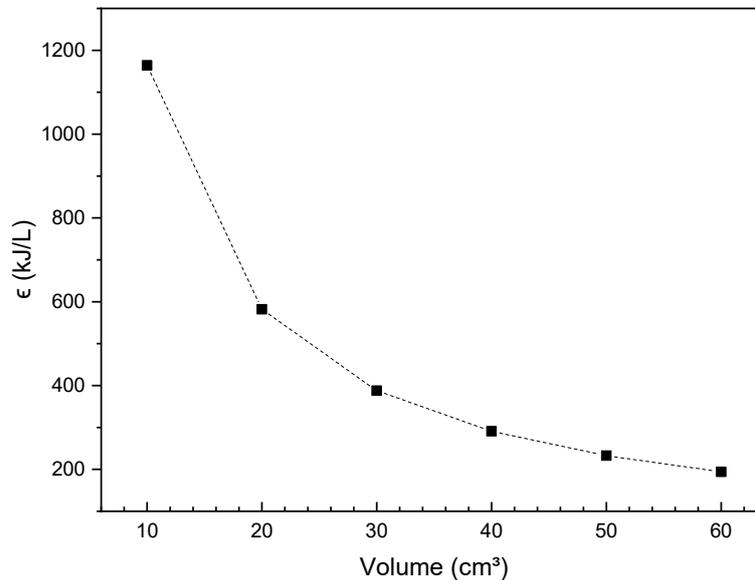


Figura 4.26. Densidade de Energia em função do volume de água ativado por 10 minutos.

O comportamento esperado em relação aos parâmetros físico-químicos começa a ser observado, na **Figura 4.27**. A **Figura 4.27a**, ilustra o pH, em que podemos observar que o mesmo é diretamente proporcional ao volume de água a ser ativado, no entanto não se observa um comportamento completamente linear. A variação do pH e dos demais parâmetros é inferido por meio do transporte de espécies do plasma para o líquido. O transporte de espécies de vida longa, possui a mesma densidade para todos os sistemas, no entanto, um volume menor, promove uma densidade maior de espécies dissolvidas. Os comportamentos se repetem para as medidas de ORP e Condutividade elétrica, que podem ser observadas na **Figura 4.27b** e **Figura 4.27c**, respectivamente.

A teoria em relação ao aumento da densidade de espécies dissolvidas, se confirma na **Figura 4.27d**, onde podemos observar o aumento do TDS com a diminuição do volume de água a ser ativado. E assim como retratado na **Seção 4.4**, a justificativa para a mudança dos parâmetros em função do tempo de ativação é a mesma, independente do volume utilizado na ativação.

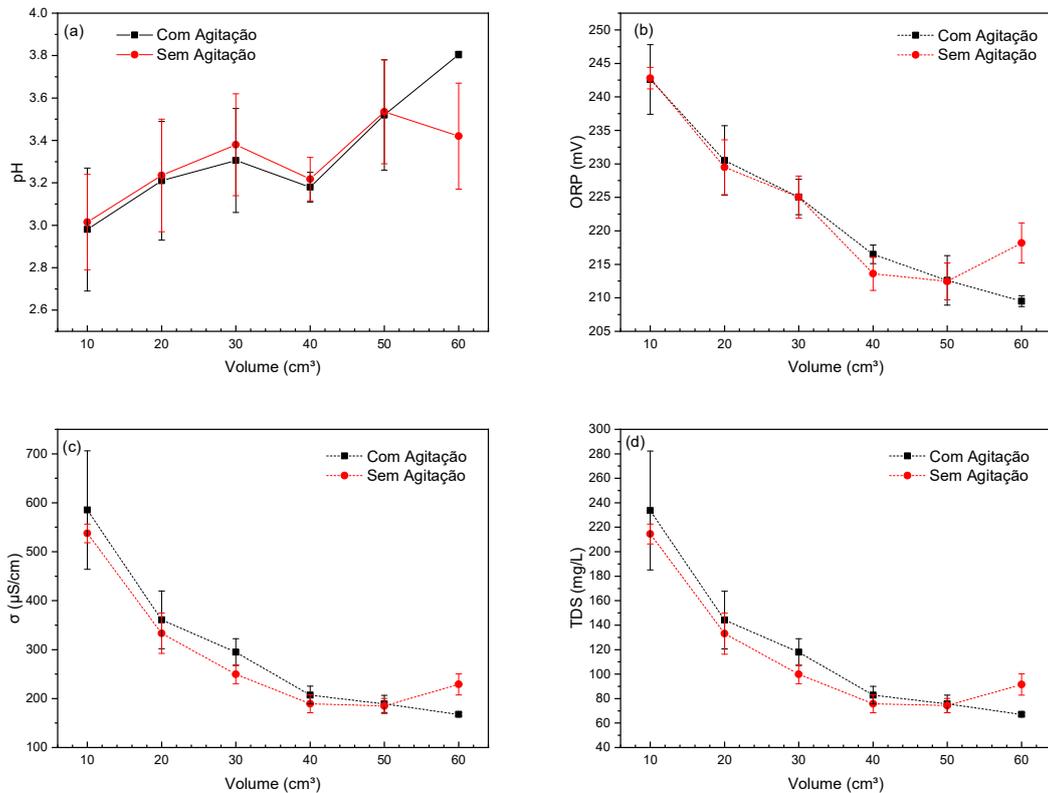


Figura 4.27. Parâmetros Físico-Químicos em função do volume de água ativado por 10 minutos. a) pH. b) ORP. c) Condutividade Elétrica. d) TDS.

As análises de UV-Vis e de concentrações de nitrato e nitrito, também foram realizadas para as amostras em diferentes volumes, de modo a avaliar a tendência da composição das amostras. A **Figura 4.28** e **Figura 4.29**, apresentam os espectros das amostras em diferentes volumes, sem e com agitação, respectivamente. Podemos observar o alargamento da banda, com a diminuição do volume, representando justamente o aumento na densidade de espécies, concordando com os resultados da **Figura 4.27d**.

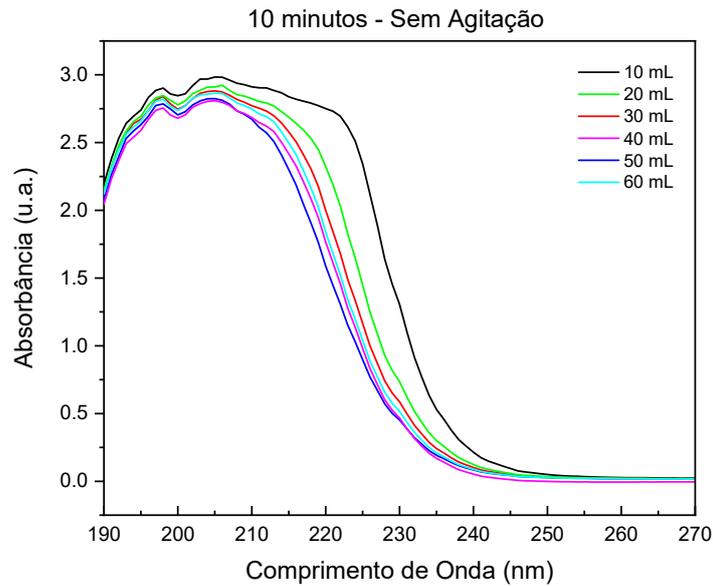


Figura 4.28. Espectro UV-Vis para diferentes volumes de água ativado por 10 minutos sem agitação.

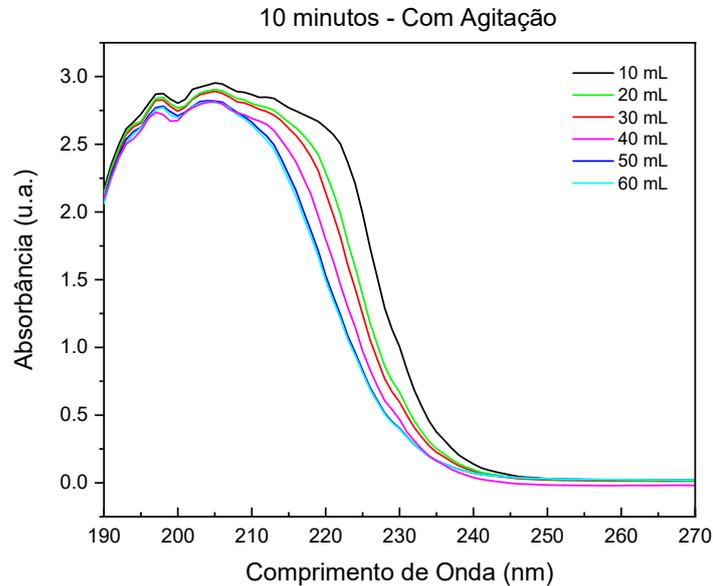


Figura 4.29. Espectro UV-Vis para diferentes volumes de água ativado por 10 minutos com agitação.

Assim como para as amostras nas quais foi variado o período de ativação podemos realizar a deconvolução dos espectros UV-Vis e observar a variação do percentual relativo das espécies presentes em cada um dos espectros de maneira qualitativa. Os dados encontram-se

sumarizados na **Tabela 4.5** e na **Tabela 4.6**, e as respectivas deconvoluções encontram-se no **Apêndice E – Deconvolução de Espectro UV-Vis**, assim como os parâmetros de fitting encontram-se disponibilizados no **Apêndice F – Parâmetros de Fitting das Deconvoluções**.

Tabela 4.5. Composição percentual da PAW de 10 minutos sem agitação para diferentes volumes

Volume	Composição Percentual da Espécie (%)				
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	H ₂ O ₂	HNO ₂	O ₃
10 cm ³	65,7	30,9	2,13	1,27	-
20 cm ³	62,5	29,2	6,54	1,76	-
30 cm ³	72,8	19,4	6,17	1,63	-
40 cm ³	53,3	33,1	13,3	0,2	-
50 cm ³	71,8	20,2	6,43	1,57	-
60 cm ³	68,4	24,1	6,03	1,42	-

Tabela 4.6. Composição percentual da PAW de 10 minutos com agitação para diferentes volumes

Volume	Composição Percentual da Espécie (%)				
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	H ₂ O ₂	HNO ₂	O ₃
10 cm ³	68,3	28,3	2,1	1,3	-
20 cm ³	65,9	30,1	2	2	-
30 cm ³	72,9	19,3	6,21	1,59	-
40 cm ³	61,4	22,9	15,5	0,2	-
50 cm ³	72,1	20,1	6,37	1,43	-
60 cm ³	79	13,1	6,58	1,32	-

Os resultados do teste de volume variante indicam que a variação do volume de ativação tem um impacto direto na composição da PAW. Essa variação não segue um comportamento linear tanto nas situações com agitação quanto sem agitação. É possível observar que diferentes volumes resultam em composições diferentes da PAW.

Uma influência significativa da variação de volume é a modificação das concentrações de espécies presentes nos diferentes volumes. Isso pode ser observado nos resultados das concentrações de nitrato e nitrito, os quais mostram diferenças entre os volumes testados.

Esses resultados sugerem que o volume de ativação desempenha um papel importante na composição da PAW e nas concentrações das espécies presentes. É necessário levar em consideração essa variabilidade de composição ao analisar os efeitos e as propriedades da PAW em diferentes aplicações e condições de uso.

As concentrações de nitrato e nitrito, podem ser observadas na **Figura 4.30** e **Figura 4.31**, respectivamente.

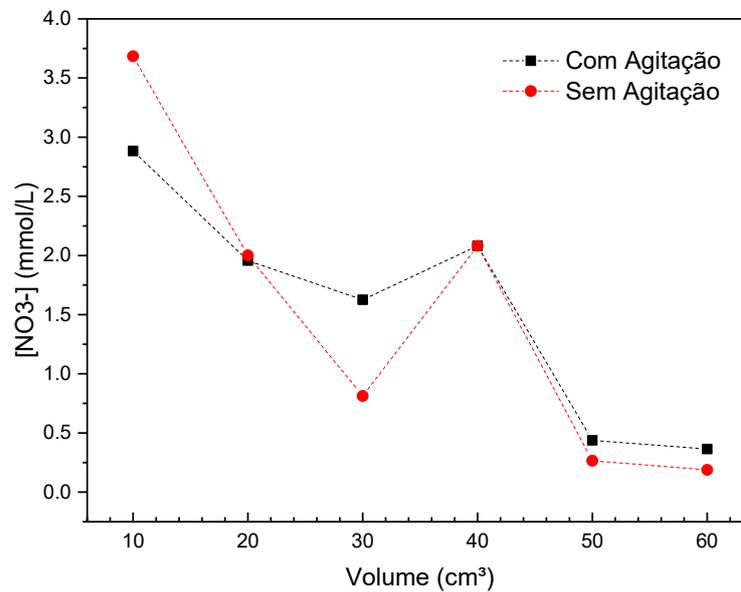


Figura 4.30. Concentração molar de nitrato da PAW para diferentes volumes em um período de ativação de 10 minutos.

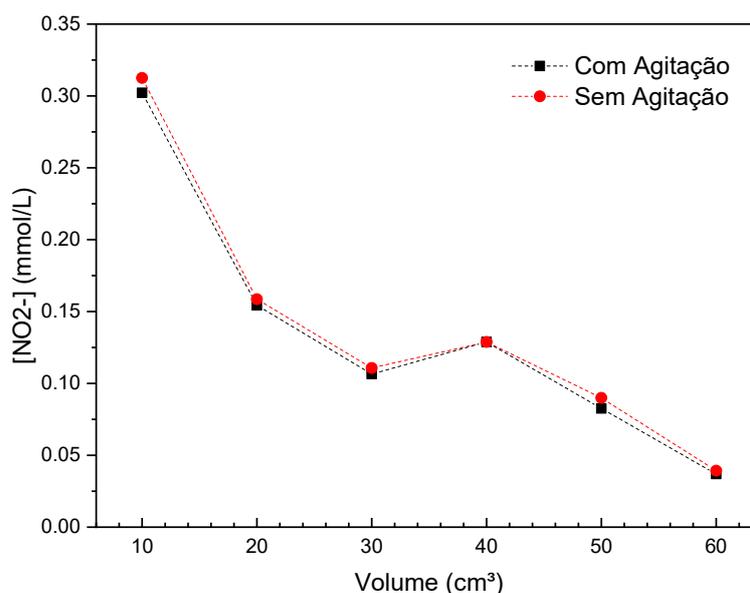


Figura 4.31. Concentração molar de nitrito da PAW para diferentes volumes em um período de ativação de 10 minutos.

A tendência observada em ambos os casos é a de que as concentrações de dos ânions nitrato e nitrito é de diminuir com o aumento do volume.

Assim como para os testes realizados em função do tempo de ativação, puderam ser avaliadas as razões Q para as amostras obtidas com o teste volumétrico. A **Tabela 4.7** e a **Tabela 4.8**, ilustram as concentrações de nitrato, nitrito e prótons, e a razão Q , para os ensaios realizados sem e com agitação, respectivamente.

Para todas as amostras, com exceção da amostra de 60 cm³ sem agitação, obteve-se valor de $Q > 1$, o que indica a presença de um número maior de cátions, além dos íons H⁺, em função do período de ativação. Podemos notar que existe uma tendência quase linear para o fator Q , em que o mesmo diminui com o aumento do volume ativado. Deste modo, podemos atribuir tal declínio em relação ao fator de diluição discutido anteriormente. Logo, as concentrações diminuem com o aumento do volume, que resulta em uma consequente diminuição do fator Q .

Tabela 4.7. Concentração de nitrato, nitrito, prótons em mmol/L e a razão Q , da PAW sem agitação em função do volume de ativação, medidos experimentalmente.

Volume	[NO ₃ ⁻]	[NO ₂ ⁻]	[H ⁺]	Q
10 cm ³	3,68	0,31	0,97	4,11
20 cm ³	2,00	0,16	0,58	3,72

30 cm³	0,81	0,11	0,42	2,19
40 cm³	2,08	0,13	0,61	3,62
50 cm³	0,27	0,09	0,29	1,24
60 cm³	0,19	0,04	0,38	0,61

Tabela 4.8. Concentração de nitrato, nitrito, prótons em mmol/L e a razão Q, da PAW com agitação em função do volume de ativação, medidos experimentalmente.

Volume	[NO₃⁻]	[NO₂⁻]	[H⁺]	Q
10 cm³	2,88	0,30	1,05	3,03
20 cm³	1,96	0,15	0,62	3,40
30 cm³	1,63	0,11	0,50	3,48
40 cm³	1,62	0,14	0,66	2,67
50 cm³	0,44	0,08	0,30	1,73
60 cm³	0,36	0,04	0,16	2,5

4.7 Mecanismo de Reação da Produção de PAW utilizando um Reator DBD

O mecanismo de reação proposto para o sistema de PAW é fundamental para compreender os processos que ocorrem nas diferentes fases do sistema, como o plasma, o gás e o líquido. Ele descreve as reações que possivelmente ocorrem em cada uma dessas regiões e tem utilidade na compreensão dos processos colisionais que acontecem em cada uma delas. Além disso, serve como base para a modelagem de um sistema de plasma e de transporte de espécies entre as interfaces.

O presente trabalho foi desenvolvido utilizando um reator DBD o qual promove a ruptura do ar úmido (79% N₂, 20% O₂ e 1% H₂O). Dada a composição do ar, a **Figura 4.32** ilustra o mecanismo de reação de cada uma das 3 diferentes espécies contidas no ar, dando origem a seus íons e radicais.

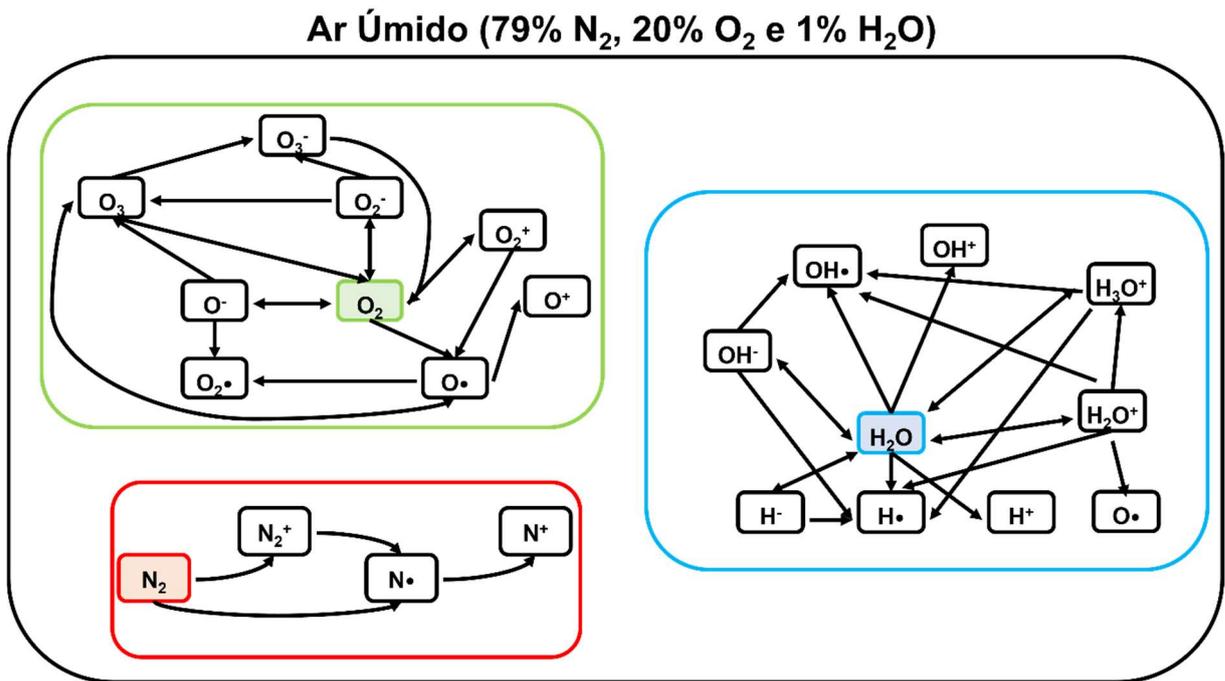


Figura 4.32. Mecanismo de reação do ar úmido das espécies individuais: N₂ (vermelho), O₂ (verde) e H₂O (azul).

As espécies produzidas a partir da ruptura do ar úmido, são as espécies as quais iram colidir nas regiões de plasma e de gás, dando origem à novas espécies. Como retratado anteriormente na **Seção 2.2**, o mecanismo de transporte possibilita que as espécies de vida longa migrem de uma determinada região para outra. Com isso, podemos observar na **Figura 4.33**, o mecanismo de reação na região de plasma e gás para a produção das principais espécies de interesse da PAW (NO₃⁻, NO₂⁻, H₂O₂, HNO₃ e HNO₂), as quais são resultado das colisões entre as espécies originárias de cada uma das porções do ar úmido, como ilustrado na **Figura 4.32**.

O mecanismo completo para cada uma das distintas regiões do sistema de ativação, pode ser observado na **Tabela 4.9**, a qual apresenta o mecanismo de reação proposto com base nos resultados obtidos experimentalmente, bem como em estudos bibliográficos relevantes sobre o assunto. Esse mecanismo permite visualizar a formação de espécies específicas em cada uma das regiões e serve como base para o estudo da dependência entre essas espécies e a modelagem do plasma.

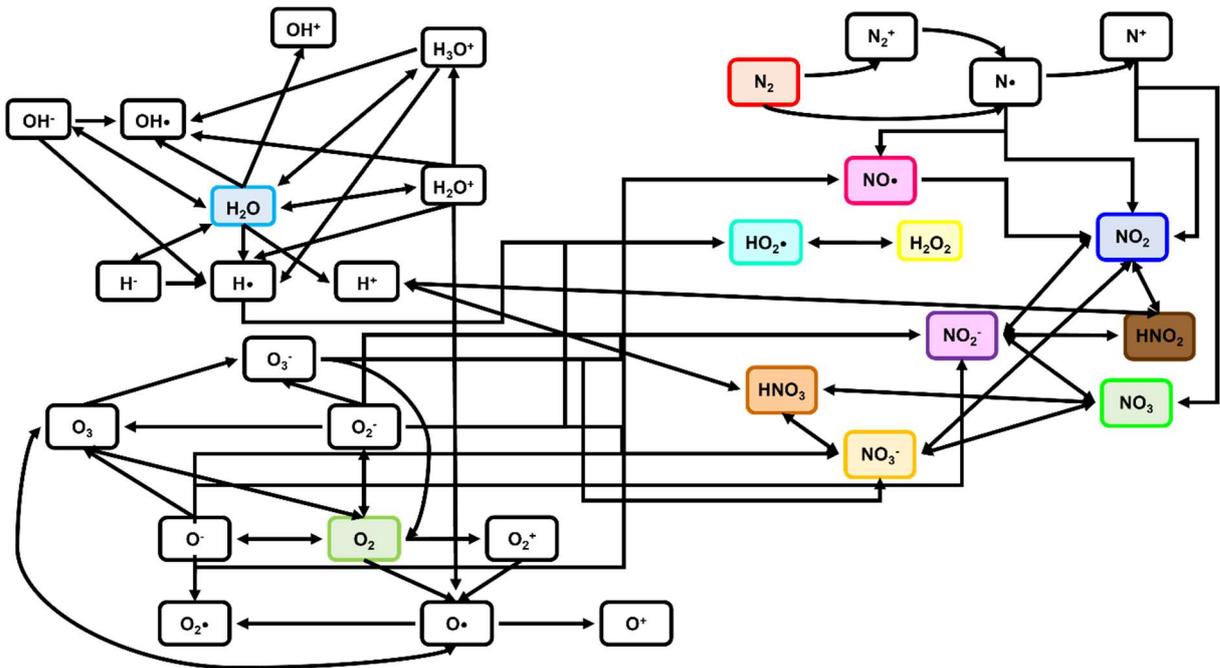


Figura 4.33. Mecanismo de reação na fase de plasma e gás, para a produção das principais espécies de interesse da PAW, a partir das moléculas de H₂O (azul), O₂ (verde) e N₂ (vermelho).

Tabela 4.9. Mecanismo de Reação das diferentes regiões do sistema de ativação de água por DBD.

Plasma			
Reação Química	Taxa de Reação (m ³ /s)	ε _{th} (eV)	Referência
$e^- + N_2 \rightarrow N_2^+ + e^- + e^-$	$2,16 \times 10^{-16} T_e^{1,9} \exp(-9,7/T_e)$	15,58	[62]
$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + e^- + e^-$	$2,34 \times 10^{-15} T_e^{1,03} \exp(-12,29/T_g)$	12,14	[62]
$e^- + N \bullet \rightarrow N^+ + e^- + e^-$	$4,13 \times 10^{-17} T_e^{2,58} \exp(-5,69/T_e)$	14,54	[62]
$e^- + O \bullet \rightarrow O^+ + e^- + e^-$	$6,08 \times 10^{-15} T_e^{0,61} \exp(-14,73/T_e)$	13,61	[62]
$e^- + H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^- + e^-$	$2,69 \times 10^{-17} T_e^{2,53} \exp(-5,99/T_e)$	12,62	[102]
$e^- + H_2O \rightarrow OH^+ + H \bullet + e^- + e^-$	$5,1 \times 10^{-12} T_e^{-1,64} \exp(-45,1/T_e)$	18,12	[62]
$e^- + H_2O \rightarrow H^+ + OH \bullet + e^- + e^-$	$8,55 \times 10^{-15} T_e^{0,34} \exp(-36,1/T_e)$	18,4	[62]
$e^- + O_2 \rightarrow O \bullet + O \bullet + e^-$	$1,95 \times 10^{-14} T_e^{-0,1} \exp(-6,65/T_e)$	6,0	[62]
$e^- + N_2 \rightarrow N \bullet + N \bullet + e^-$	$1,23 \times 10^{-14} T_e^{0,49} \exp(-13,8/T_e)$	10,0	[103]
$e^- + O_3 \rightarrow O \bullet + O_2 + e^-$	$1,39 \times 10^{-12} T_e^{-0,614} \exp(-7,67/T_e)$	7,0	[62]
$e^- + H_2O \rightarrow OH \bullet + H \bullet + e^-$	$6,62 \times 10^{-15} T_e^{0,62} \exp(-7,27/T_e)$	7,0	[62]
$e^- + H_2O \rightarrow OH^- + H \bullet$	$4,82 \times 10^{-16} T_e^{-1,7} \exp(-8,87/T_e)$	-	[62]

$e^- + H_2O \rightarrow H^- + OH \bullet$	$1,96 \times 10^{-14} T_e^{-2} \exp(-8,93/T_e)$	-	[62]
$e^- + N_2^+ \rightarrow N \bullet + N \bullet$	$1,66 \times 10^{-12} / T_e^{0,7}$	-	[62]
$e^- + O_2^+ \rightarrow O \bullet + O \bullet$	$1,68 \times 10^{-11} / T_e^{0,7}$	-	[62]
$e^- + NO^+ \rightarrow N \bullet + O \bullet$	$1,07 \times 10^{-11} / T_e^{0,85}$	-	[62]
$e^- + NO_2^+ \rightarrow NO \bullet + O \bullet$	$3,46 \times 10^{-12} / T_e^{0,5}$	-	[62]
$e^- + H_2O^+ \rightarrow OH \bullet + H \bullet$	$2,73 \times 10^{-12} / T_e^{0,5}$	-	[62]
$e^- + H_2O^+ \rightarrow O \bullet + H \bullet + H \bullet$	$1,37 \times 10^{-12} / T_e^{0,5}$	-	[62]
$e^- + H_3O^+ \rightarrow OH \bullet + H \bullet + H \bullet$	$5,46 \times 10^{-12} / T_e^{0,5}$	-	[62]
$e^- + O_2 \rightarrow O^- + O \bullet$	$2,51 \times 10^{-16} T_e^{-0,495} \exp(-3,77/T_e)$	-	[62]
$e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$	$5,04 \times 10^{-15} T_e^{-1,62} \exp(-9,5/T_e)$	-	[62]
$e^- + O_3 \rightarrow O_3^-$	1×10^{-43}	-	[62]
$O_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$	$6 \times 10^{-16} (300/T_g)^{-0,5}$	-	[104]
$O^- + N \bullet \rightarrow NO \bullet + e^-$	$2,6 \times 10^{-16}$	-	[62]
$O^- + N_2 \rightarrow N_2O + e^-$	1×10^{-18}	-	[62]
$O^- + O \bullet \rightarrow O_2 \bullet + e^-$	$1,4 \times 10^{-16}$	-	[62]
$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e^-$	1×10^{-18}	-	[62]
$O^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	3×10^{-16}	-	[62]
$O^- + NO \bullet \rightarrow NO_2 + e^-$	$2,6 \times 10^{-16}$	-	[62]
$O_2^- + N \bullet \rightarrow NO_2 + e^-$	5×10^{-16}	-	[62]
$O_2^- + O \bullet \rightarrow O_3 + e^-$	$1,5 \times 10^{-16}$	-	[62]
$O_2^- + O_3 \rightarrow O_3 + O_2 + e^-$	6×10^{-16}	-	[62]
$O_2^- + H \bullet \rightarrow HO_2 \bullet + e^-$	$1,4 \times 10^{-15}$	-	[62]
$O_3^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + e^-$	3×10^{-16}	-	[62]
$O^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O \bullet$	$1,2 \times 10^{-15}$	-	[62]
$O^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + O \bullet$	3×10^{-16}	-	[62]
$O_2^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_2$	7×10^{-16}	-	[62]
$O_2^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$	5×10^{-16}	-	[62]
$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + O_2$	2×10^{-17}	-	[62]
$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_3$	7×10^{-17}	-	[62]
$O_3^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + O_3$	5×10^{-16}	-	[62]
$NO^- + N^+ \rightarrow NO \bullet + N \bullet$	$2 \times 10^{-13} (300/T_g)^{0,5}$	-	[62]
$N_2O^- + N^+ \rightarrow N_2O + N \bullet$	$2 \times 10^{-13} (300/T_g)^{0,5}$	-	[62]
$NO_2^- + N^+ \rightarrow NO_2 + N \bullet$	$2 \times 10^{-13} (300/T_g)^{0,5}$	-	[62]
$NO_3^- + N^+ \rightarrow NO_3 + N \bullet$	$2 \times 10^{-13} (300/T_g)^{0,5}$	-	[62]
$H_2O + H_2O^+ \rightarrow OH \bullet + H_3O^+$	$1,7 \times 10^{-15}$	-	[62]
$OH^- + H_2O^+ \rightarrow OH \bullet + H_2O$	$2 \times 10^{-13} (300/T_g)^{0,5}$	-	[62]
$OH^- + H_2O^+ \rightarrow OH \bullet + H \bullet + H \bullet$	1×10^{-13}	-	[62]

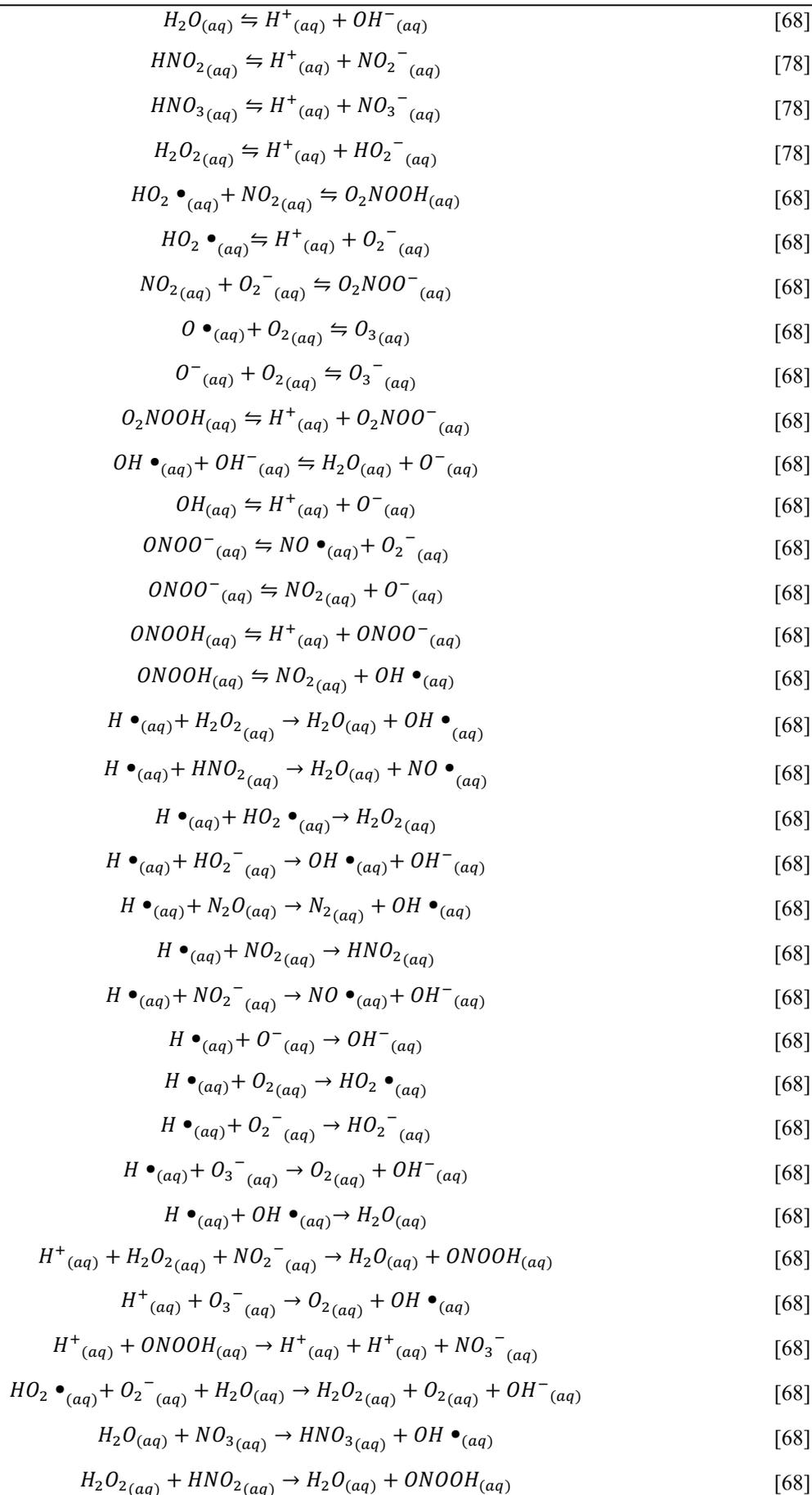
$N_2O^- + H_3O^+ \rightarrow N_2O + H_2O + H \bullet$	1×10^{-13}	-	[62]
$NO^- + H_3O^+ \rightarrow NO + H_2O + H \bullet$	1×10^{-13}	-	[62]
$NO_2^- + H_3O^+ \rightarrow NO_2 + H_2O + H \bullet$	1×10^{-13}	-	[62]
$NO_3^- + H_3O^+ \rightarrow NO_3 + H_2O + H \bullet$	1×10^{-13}	-	[62]
$O^- + H_3O^+ \rightarrow O \bullet + H_2O + H \bullet$	1×10^{-13}	-	[62]
$O_2^- + H_3O^+ \rightarrow O_2 + H_2O + H \bullet$	1×10^{-13}	-	[62]
$O_3^- + H_3O^+ \rightarrow O_3 + H_2O + H \bullet$	1×10^{-13}	-	[62]
$H^- + H_3O^+ \rightarrow H \bullet + H_2O + H \bullet$	1×10^{-13}	-	[62]
$OH^- + H_3O^+ \rightarrow OH \bullet + H_2O + H \bullet$	1×10^{-13}	-	[62]

Gás

Reação Química	Taxa de Reação (m ³ /s)	Referência
$N \bullet + NO \bullet \rightarrow N_2 + O \bullet$	$2,1 \times 10^{-17} \exp(100/T_g)$	[62]
$N \bullet + NO_2 \rightarrow N_2O + O \bullet$	$5,8 \times 10^{-18} \exp(220/T_g)$	[62]
$N \bullet + NO_2 \rightarrow N_2 + O \bullet + O \bullet$	$9,1 \times 10^{-19}$	[62]
$N \bullet + NO_2 \rightarrow NO \bullet + NO \bullet$	6×10^{-19}	[62]
$N \bullet + NO_2 \rightarrow N_2 + O_2$	7×10^{-19}	[62]
$N \bullet + O_2 \rightarrow NO \bullet + O \bullet$	$1,5 \times 10^{-17} \exp(-3600/T_g)$	[62]
$N \bullet + O_3 \rightarrow NO \bullet + O_2$	5×10^{-22}	[62]
$N \bullet + OH \bullet \rightarrow H \bullet + NO \bullet$	$7,5 \times 10^{-17}$	[62]
$N \bullet + HO_2 \bullet \rightarrow OH \bullet + NO \bullet$	$1,7 \times 10^{-17} \exp(-1000/T_g)$	[62]
$O \bullet + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$8 \times 10^{-18} \exp(-2060/T_g)$	[62]
$O \bullet + NO_2 \rightarrow NO \bullet + O_2$	$6,5 \times 10^{-18} \exp(120/T_g)$	[62]
$O \bullet + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2$	$1,7 \times 10^{-17}$	[62]
$O \bullet + OH \bullet \rightarrow H \bullet + O_2$	$2,2 \times 10^{-17} \exp(-250/T_g)$	[62]
$O \bullet + H_2O_2 \rightarrow OH \bullet + HO_2 \bullet$	$3,3 \times 10^{-17} \exp(-2950/T_g)$	[62]
$O \bullet + HO_2 \bullet \rightarrow OH \bullet + O_2$	$8,3 \times 10^{-17} \exp(-500/T_g)$	[62]
$O \bullet + HNO \bullet \rightarrow OH \bullet + NO \bullet$	6×10^{-17}	[62]
$O \bullet + HNO_2 \rightarrow NO_2 + OH \bullet$	$2 \times 10^{-17} \exp(-3000/T_g)$	[62]
$OH \bullet + OH \bullet \rightarrow H_2O_2$	8×10^{-31}	[20]
$HO_2 \bullet + HO_2 \bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2,2 \times 10^{-19} \exp(600/T_g)$	[62]
$HNO \bullet + O_2 \rightarrow NO \bullet + HO_2 \bullet$	$5,25 \times 10^{-18} \exp(1510/T_g)$	[62]
$HNO \bullet + O_2 \rightarrow OH \bullet + NO_2$	$1,66 \times 10^{-21}$	[62]
$HNO \bullet + HNO \bullet \rightarrow N_2O + H_2O$	$1,4 \times 10^{-21} \exp(-1600/T_g)$	[62]
$HNO_2 + HNO_2 \rightarrow NO \bullet + NO_2 + H_2O$	1×10^{-26}	[62]
$HNO_2 + HNO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2 + H_2O$	$1,6 \times 10^{-23}$	[62]

Líquido

Reação Química	Referência
----------------	------------



$H_2O_{2(aq)} + HNO_{2(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$	[68]
$ONOO^-_{(aq)} \rightarrow NO_3^-_{(aq)}$	[68]
$ONOOH_{(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$	[68]
$ONOOH_{(aq)} \rightarrow HNO_{3(aq)}$	[68]

As reações que ocorrem em fase aquosa, são de caráter reversível (\leftrightarrow) ou irreversível (\rightarrow), e são mais bem visualizadas em formato de tabela, devido a grande competitividade de reações de formação, além do elevado número de reações consecutivas, torna o esquema montado pouco ilustrativo.

As informações contidas na **Tabela 4.9**, representam inicialmente para a região de plasma, as reações químicas, seguidas de sua taxa de reação (a qual foi abordada na **Seção 2.1.3**) e da energia do limiar (ϵ_{th}), que corresponde à energia mínima para que a seção de choque (σ) possua valor numérico maior que 0. A energia limiar, é observada apenas para reações de ionização e de dissociação, visto que essas possuem contribuição significativa no balanço de energia do plasma, ao contrário das demais reações. A região de gás, é caracterizada pela presença de moléculas e radicais, os quais dão origens às demais espécies, que irão preferencialmente migrar para a região de líquido. As reações da região de gás, encontram-se também acompanhadas de suas taxas de reação. As reações da região de líquido, incluem majoritariamente reações de dissociação em meio aquoso, e algumas reações de recombinação de íons ou radicais. As espécies contidas na água, são provenientes do plasma, exceto as espécies produto da autoprotólise da água (OH^- , H^+ e H_3O^+).

Com a compreensão dessas reações e a identificação das espécies formadas em cada região, é possível avançar no conhecimento sobre o processo de ativação da PAW e suas aplicações. Esse mecanismo de reação é valioso para o desenvolvimento de estratégias de otimização do processo de ativação, bem como para a compreensão dos efeitos das espécies formadas na eficácia da PAW em diferentes aplicações.

5 Conclusão

O trabalho alcançou êxito nos objetivos propostos. Foi construído um sistema de descarga elétrica em barreira dielétrica (DBD) de superfície com eletrodos em malha, que demonstrou alta eficiência na produção de água ativada por plasma (PAW), conforme esperado.

A caracterização do plasma possibilitou a avaliação dos parâmetros elétricos, térmicos e ópticos. O DBD utilizado apresentou uma potência média de operação de 20,9 W, o que foi suficiente para ativar a água. Comparado a outros sistemas de plasma, o plasma demonstrou alta eficiência em termos de densidade de energia, embora o volume de ativação tenha sido menor.

Os ensaios ópticos e térmicos confirmaram a presença de espécies primárias no sistema construído e revelaram um aumento na temperatura da água ativada, respectivamente. O fluxo térmico verificou o aumento simultâneo da densidade de energia e do calor transferido do plasma para a água. A energia fornecida do plasma resultou na ativação da água, permitindo a avaliação dos parâmetros físico-químicos da PAW em função do tempo e da densidade de energia.

O processo de produção da PAW demonstrou resultados consistentes com os objetivos propostos. Foi observada uma diminuição no pH da PAW devido ao transporte de espécies do plasma para a água, principalmente HNO_2 e HNO_3 , que conferem propriedades ácidas. O aumento na concentração de íons H^+ resultou em um aumento no ORP, tornando a PAW oxidante. Também foi observado um aumento na condutividade elétrica e TDS da água ativada, devido à presença de íons provenientes do plasma. O aumento no TDS está relacionado ao mecanismo de transporte de espécies do plasma para a solução líquida.

A avaliação da condutividade elétrica in-situ demonstrou que as medidas em tempo real possuem forte dependência das espécies de vida curta, não sendo possível validá-las ex-situ. A quantificação de nitratos e nitritos na água por fitas reativas mostrou um aumento, em concordância com o aumento do TDS.

Os testes de espectrofotometria UV-Vis forneceram informações sobre a composição da PAW, mas a deconvolução dos espectros não foi bem-sucedida. Portanto, são necessárias investigações futuras nesse aspecto.

A avaliação do volume de água utilizado para a ativação da PAW revelou que a diminuição do volume ativado melhora as propriedades físico-químicas da água ativada, devido ao aumento

da densidade de energia. Independentemente do volume, a densidade de espécies presentes na PAW é semelhante, resultando em soluções mais concentradas para volumes menores.

Os testes realizados com e sem agitação não apresentaram diferenças significativas nos resultados. Isso indica que a agitação não influencia significativamente o processo de produção da PAW, sendo a densidade de energia um fator mais impactante.

Em conclusão, os resultados deste trabalho contribuíram para o desenvolvimento de um mecanismo de reação que descreve as reações químicas na PAW. Esse mecanismo é uma ferramenta valiosa para entender os processos químicos durante a ativação de líquidos a plasma e pode ser usado para simulações em ambientes controlados.

Essa abordagem tem implicações importantes, pois a compreensão das reações químicas na ativação de líquidos a plasma pode levar ao aprimoramento do processo e a novas aplicações em medicina, agricultura e tratamento de superfícies.

As análises realizadas neste estudo forneceram informações valiosas sobre o sistema de ativação da água por plasma, contribuindo significativamente para o conhecimento sobre o processo e seus parâmetros. A ativação da água por plasma modifica suas propriedades químicas, tornando-a ácida, oxidante e condutiva. Essas mudanças são relevantes para aplicações como desinfecção de superfícies, tratamento de água e aplicações médicas.

A avaliação da química da PAW revelou um aumento na concentração de nitratos e nitritos, relacionado ao aumento do TDS. No entanto, a validação precisa das espécies por espectrofotometria UV-Vis requer investigações adicionais.

Os resultados deste estudo estabelecem bases para pesquisas futuras, como modelagem e simulação para otimizar o processo de ativação de líquidos a plasma. Essa linha de pesquisa tem o potencial de contribuir para o avanço científico e tecnológico, além de oferecer soluções inovadoras nas áreas relacionadas à PAW.

6 Trabalhos Futuros

Com base nas observações realizadas e nos resultados obtidos no presente trabalho, pretende-se com trabalhos futuros:

1. Realizar medidas experimentais de pH de maneira In Situ e realizar a observação do comportamento, dada a presença de espécies de vida curta.
2. Realizar medidas experimentais de Espectrofotometria UV-Vis de modo In Situ, com o intuito de avaliar a variação das espécies em função do tempo, bem como observar a cinética da PAW com base nas espécies de vida curta, além de validar a metodologia de obtenção de concentrações de RONS com base em espectros UV-Vis.
3. Realizar medidas de cromatografia iônica, de modo a estimar a concentração de diferentes íons presentes na PAW e suas respectivas concentrações.
4. Realizar a modelagem do sistema de produção de PAW, de modo a facilitar a compreensão da cinética envolvida no processo de ativação de água, utilizando um sistema DBD.
5. Utilizar as diferentes amostras de PAW otimizadas com o presente trabalho, para aplicações em meios de cultura, visando a inativação de microrganismos, para aplicação em ciências odontológicas.

7 Referências

- [1] A. Fridman, Plasma Chemistry, 1st ed., Cambridge University Press, New York, 2008.
- [2] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2005.
- [3] N. Misra, P. Cullen, O. Schlüter, Cold Plasma in Food and Agriculture, 2016.
- [4] Q. Chen, J. Li, Y. Li, A review of plasma-liquid interactions for nanomaterial synthesis, *J Phys D Appl Phys.* 48 (2015). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/42/424005>.
- [5] P.J. Bruggeman, M.J. Kushner, B.R. Locke, J.G.E. Gardeniers, W.G. Graham, D.B. Graves, R.C.H.M. Hofman-Caris, D. Maric, J.P. Reid, E. Ceriani, D. Fernandez Rivas, J.E. Foster, S.C. Garrick, Y. Gorbanev, S. Hamaguchi, F. Iza, H. Jablonowski, E. Klimova, J. Kolb, F. Krcma, P. Lukes, Z. MacHala, I. Marinov, D. Mariotti, S. Mededovic Thagard, D. Minakata, E.C. Neyts, J. Pawlat, Z.L. Petrovic, R. Pflieger, S. Reuter, D.C. Schram, S. Schröter, M. Shiraiwa, B. Tarabová, P.A. Tsai, J.R.R. Verlet, T. Von Woedtke, K.R. Wilson, K. Yasui, G. Zvereva, Plasma-liquid interactions: A review and roadmap, *Plasma Sources Sci Technol.* 25 (2016). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>.
- [6] K. Huang, Statistical Mechanics, 2^a, Wiley, 1987.
- [7] P. Atkins, J. de Paula, Físico Química - Volume 1, 10th ed., LTC, Rio de Janeiro, 2018.
- [8] B. Chapman, Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching, 1st ed., John Wiley & Sons, 1980.
- [9] R. Thirumdas, A. Kothakota, U. Annapure, K. Siliveru, R. Blundell, R. Gatt, V.P. Valdramidis, Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture, *Trends Food Sci Technol.* 77 (2018) 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.007>.
- [10] E. Nasser, Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics, John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [11] Yuri P. Raizer, Gas Discharge Physics, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [12] A.A. Fridman, L.A. Kennedy, Plasma physics and engineering, Taylor & Francis, 2004.
- [13] R. Dhawan, H.K. Malik, Sheath formation mechanism in collisional electronegative warm plasma with two-temperature non-extensive distributed electrons and ionization, *J Appl Phys.* 133 (2023) 043303. <https://doi.org/10.1063/5.0120616>.

- [14] R.W. Boswell, D. Vender, Simulation of pulsed electropositive and electronegative plasmas, *IEEE Transactions on Plasma Science*. 19 (1991) 141–143. <https://doi.org/10.1109/27.106807>.
- [15] R.N. Franklin, Electronegative plasmas why are they so different?, *Plasma Sources Sci Technol*. 11 (2002) A31–A37. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/11/3A/304>.
- [16] R. Akolkar, R.M. Sankaran, Charge transfer processes at the interface between plasmas and liquids, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 31 (2013) 050811. <https://doi.org/10.1116/1.4810786>.
- [17] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*. 61 (2006) 2–30. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.003>.
- [18] A. Schütze, J.Y. Jeong, S.E. Babayan, J. Park, G.S. Selwyn, R.F. Hicks, *The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources*, 1998.
- [19] G.Y. Park, S.J. Park, M.Y. Choi, I.G. Koo, J.H. Byun, J.W. Hong, J.Y. Sim, G.J. Collins, J.K. Lee, Atmospheric-pressure plasma sources for biomedical applications, *Plasma Sources Sci Technol*. 21 (2012). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/4/043001>.
- [20] R. Zhou, R. Zhou, P. Wang, Y. Xian, A. Mai-Prochnow, X. Lu, P.J. Cullen, K. (Ken) Ostrikov, K. Bazaka, Plasma-activated water: generation, origin of reactive species and biological applications, *J Phys D Appl Phys*. 53 (2020) 303001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab81cf>.
- [21] C. Bradu, K. Kutasi, M. Magureanu, N. Puač, S. Živković, Reactive nitrogen species in plasma-activated water: Generation, chemistry and application in agriculture, *J Phys D Appl Phys*. 53 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab795a>.
- [22] W. Lu, Y. Abbas, M.F. Mustafa, C. Pan, H. Wang, A review on application of dielectric barrier discharge plasma technology on the abatement of volatile organic compounds, *Front Environ Sci Eng*. 13 (2019) 30. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1108-5>.
- [23] L. Lie, W. Bin, Y. Chi, W. Chengkang, Characteristics of Gliding Arc Discharge Plasma, *Plasma Science and Technology*. 8 (2006) 653–655. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/8/6/06>.
- [24] U. Kogelschatz, Atmospheric-pressure plasma technology, in: *Plasma Phys Control Fusion*, 2004. <https://doi.org/10.1088/0741-3335/46/12B/006>.
- [25] J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, H.-E. Wagner, *Nonthermal Plasma Chemistry and Physics*, 1st ed., CRC Press, 2012.

- [26] X. Lu, M. Laroussi, V. Puech, On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets, *Plasma Sources Sci Technol.* 21 (2012). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/3/034005>.
- [27] C.E. Anderson, N.R. Cha, A.D. Lindsay, D.S. Clark, D.B. Graves, The Role of Interfacial Reactions in Determining Plasma–Liquid Chemistry, *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 36 (2016) 1393–1415. <https://doi.org/10.1007/s11090-016-9742-1>.
- [28] A. Fridman, S. Nester, L.A. Kennedy, A. Saveliev, O. Mutaf-Yardimci, Gliding arc gas discharge, *Prog Energy Combust Sci.* 25 (1999) 211–231. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(98\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(98)00021-5).
- [29] A. Czernichowski, Gliding arc: Applications to engineering and environment control, *Pure and Applied Chemistry.* 66 (1994) 1301–1310. <https://doi.org/10.1351/pac199466061301>.
- [30] A. Indarto, D.R. Yang, J.-W. Choi, H. Lee, H.K. Song, Gliding arc plasma processing of CO₂ conversion, *J Hazard Mater.* 146 (2007) 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.023>.
- [31] Y. Kusano, S.V. Singh, A. Bardenshtein, N. Krebs, N. Rozlosnik, Plasma Surface Modification of Glass-Fibre-Reinforced Polyester Enhanced by Ultrasonic Irradiation, *J Adhes Sci Technol.* 24 (2010) 1831–1839. <https://doi.org/10.1163/016942410X507605>.
- [32] W. Wang, D. Mei, X. Tu, A. Bogaerts, Gliding arc plasma for CO₂ conversion: Better insights by a combined experimental and modelling approach, *Chemical Engineering Journal.* 330 (2017) 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.133>.
- [33] A. da G. Sampaio, W. Chiappim, N.V.M. Milhan, B. Botan Neto, R. Pessoa, C.Y. Koga-Ito, Effect of the pH on the Antibacterial Potential and Cytotoxicity of Different Plasma-Activated Liquids, *Int J Mol Sci.* 23 (2022) 13893. <https://doi.org/10.3390/ijms232213893>.
- [34] T. Giao, J. Jordan, Modes of Corona Discharges in Air, *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems.* PAS-87 (1968) 1207–1215. <https://doi.org/10.1109/TPAS.1968.292211>.
- [35] M. Goldman, A. Goldman, R.S. Sigmond, The corona discharge, its properties and specific uses, *Pure and Applied Chemistry.* 57 (1985) 1353–1362. <https://doi.org/10.1351/pac198557091353>.
- [36] L. Hoppanová, S. Kryštofová, Nonthermal Plasma Effects on Fungi: Applications, Fungal Responses, and Future Perspectives, *Int. J. Mol. Sci.* 2022 (2022) 11592. <https://doi.org/10.3390/ijms>.

- [37] P. Yan, C. Zheng, G. Xiao, X. Xu, X. Gao, Z. Luo, K. Cen, Characteristics of negative DC corona discharge in a wire-plate configuration at high temperatures, *Sep Purif Technol.* 139 (2015) 5–13. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.10.026>.
- [38] H. Yan, N. Benard, E. Moreau, On the different regimes of positive DC corona discharges as a function of electrical and geometrical parameters, *J Appl Phys.* 133 (2023) 013301. <https://doi.org/10.1063/5.0131122>.
- [39] P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, P. Sunka, Ultraviolet radiation from the pulsed corona discharge in water, *Plasma Sources Sci Technol.* 17 (2008) 024012. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/17/2/024012>.
- [40] M. Pavlik, J.D. Skalny, Generation of $[\text{H}_3\text{O}]^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ Clusters by Positive Corona Discharge in Air, 1997.
- [41] A.L.V. Cubas, M.M. Machado, C.R.S.C. Pinto, E.H.S. Moecke, A.R.A. Dutra, Biodiesel production using fatty acids from food industry waste using corona discharge plasma technology, *Waste Management.* 47 (2016) 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.040>.
- [42] O. V. Penkov, M. Khadem, W.-S. Lim, D.-E. Kim, A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing, *J Coat Technol Res.* 12 (2015) 225–235. <https://doi.org/10.1007/s11998-014-9638-z>.
- [43] M. Laroussi, T. Akan, Arc-Free Atmospheric Pressure Cold Plasma Jets: A Review, *Plasma Processes and Polymers.* 4 (2007) 777–788. <https://doi.org/10.1002/ppap.200700066>.
- [44] M. Laroussi, Low-Temperature Plasma Jet for Biomedical Applications: A Review, *IEEE Transactions on Plasma Science.* 43 (2015) 703–712. <https://doi.org/10.1109/TPS.2015.2403307>.
- [45] N.M. Coutinho, M.R. Silveira, R.S. Rocha, J. Moraes, M.V.S. Ferreira, T.C. Pimentel, M.Q. Freitas, M.C. Silva, R.S.L. Raices, C.S. Ranadheera, F.O. Borges, S.P. Mathias, F.A.N. Fernandes, S. Rodrigues, A.G. Cruz, Cold plasma processing of milk and dairy products, *Trends Food Sci Technol.* 74 (2018) 56–68. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.02.008>.
- [46] M. Laroussi, A Brief Note on the History of the Dielectric Barrier Discharge and Its Application for Biological Decontamination, *IEEE Trans Radiat Plasma Med Sci.* 6 (2022) 121–125. <https://doi.org/10.1109/TRPMS.2021.3051805>.

- [47] M. Laroussi, The Dielectric Barrier Discharge and the Start of a Beautiful Friendship: Personal Remembrance of Dr. Ulrich Kogelschatz, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. (2023). <https://doi.org/10.1007/s11090-023-10313-2>.
- [48] U. Kogelschatz, Dielectric-barrier Discharges: Their History , Discharge Physics , and Industrial Applications, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 23 (2003) 1–46.
- [49] U. Kogelschatz, Dielectric-Barrier Discharges : Their History , Discharge Physics , and Industrial Applications Dielectric-barrier Discharges : Their History , Discharge Physics , and Industrial Applications, (2014). <https://doi.org/10.1023/A>.
- [50] B. Eliasson, W. Egli, U. Kogelschatz, Modelling of dielectric barrier discharge chemistry, *Pure and Applied Chemistry*. 66 (1994) 1275–1286. <https://doi.org/10.1351/pac199466061275>.
- [51] X. Xu, Dielectric barrier discharge — properties and applications, *Thin Solid Films*. 390 (2001) 237–242. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00956-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00956-7).
- [52] R. Brandenburg, Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments, *Plasma Sources Sci Technol*. 27 (2017) 079501. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aaced9>.
- [53] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. Ben Gadri, P. Ségur, C. Mayoux, Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier, *J Appl Phys*. 83 (1998) 2950–2957. <https://doi.org/10.1063/1.367051>.
- [54] K. Takaki, Y. Hatanaka, K. Arima, S. Mukaigawa, T. Fujiwara, Influence of electrode configuration on ozone synthesis and microdischarge property in dielectric barrier discharge reactor, *Vacuum*. 83 (2008) 128–132. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.03.047>.
- [55] F. Avino, A.A. Howling, M. Von Allmen, A. Waskow, L. Ibba, J. Han, I. Furno, Surface DBD degradation in humid air, and a hybrid surface-volume DBD for robust plasma operation at high humidity, *J Phys D Appl Phys*. 56 (2023). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/acd2e4>.
- [56] E. Gnapowski, J. Pytka, S. Gnapowski, J. Józwick, P. Tomiło, Application of Plasma Actuator with Two Mesh Electrodes to Active Control of Boundary Layer at 50 Hz Power Supply, *Advances in Science and Technology Research Journal*. 17 (2023) 58–63. <https://doi.org/10.12913/22998624/157207>.
- [57] Q. Ye, Y. Wu, X. Li, T. Chen, G. Shao, Uniformity of dielectric barrier discharges using mesh electrodes, *Plasma Sources Sci Technol*. 21 (2012). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/6/065008>.

- [58] A. Remy, N. De Geyter, F. Reniers, Interplay between nitrogen oxides and ozone in a filamentary dielectric barrier discharge at various frequencies, *Plasma Processes and Polymers*. 20 (2023). <https://doi.org/10.1002/ppap.202200201>.
- [59] Y. Yonggang, H. Junping, A. Zhongliang, Y. Lanjun, Z. Qiaogen, Experimental Studies of the Enhanced Heat Transfer from a Heating Vertical Flat Plate by Ionic Wind, *Plasma Science and Technology*. 8 (2006) 697–700. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/8/6/16>.
- [60] D. Halliday, R. Resnick, *Fundamentos de Física - Mecânica*, 9th ed., LTC, Rio de Janeiro, 2012.
- [61] P. Atkins, J. de Paula, *Físico Química - Volume 2*, 10^a, LTC, Rio de Janeiro, 2018.
- [62] Y. Sakiyama, D.B. Graves, H.-W. Chang, T. Shimizu, G.E. Morfill, Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species, *J Phys D Appl Phys*. 45 (2012) 425201. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/42/425201>.
- [63] N.V.M. Milhan, W. Chiappim, A. da G. Sampaio, M.R. da C. Vegian, R.S. Pessoa, C.Y. Koga-Ito, Applications of Plasma-Activated Water in Dentistry: A Review, *Int J Mol Sci*. 23 (2022) 4131. <https://doi.org/10.3390/ijms23084131>.
- [64] S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J.C. Whitehead, A.B. Murphy, A.F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J.P. Boeuf, T.J. Sommerer, M.J. Kushner, U. Czarnetzki, N. Mason, The 2012 plasma roadmap, *J Phys D Appl Phys*. 45 (2012). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/25/253001>.
- [65] J. Julák, A. Hujacová, V. Scholtz, J. Khun, K. Holada, Contribution to the Chemistry of Plasma-Activated Water, *Plasma Physics Reports*. 44 (2018) 125–136. <https://doi.org/10.1134/S1063780X18010075>.
- [66] S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J.C. Whitehead, A.B. Murphy, A.F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J.P. Boeuf, T.J. Sommerer, M.J. Kushner, U. Czarnetzki, N. Mason, The 2012 plasma roadmap, *J Phys D Appl Phys*. 45 (2012). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/25/253001>.
- [67] Z.C. Liu, D.X. Liu, C. Chen, D. Li, A.J. Yang, M.Z. Rong, H.L. Chen, M.G. Kong, Physicochemical processes in the indirect interaction between surface air plasma and deionized water, *J Phys D Appl Phys*. 48 (2015) 495201. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/49/495201>.
- [68] J.A. Silsby, S. Simon, J.L. Walsh, M.I. Hasan, The Influence of Gas–Liquid Interfacial Transport Theory on Numerical Modelling of Plasma Activation of Water, *Plasma*

- Chemistry and Plasma Processing. 41 (2021) 1363–1380. <https://doi.org/10.1007/s11090-021-10182-7>.
- [69] P.M. Doran, Mass Transfer, in: *Bioprocess Engineering Principles*, Elsevier, 2013: pp. 379–444. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-220851-5.00010-1>.
- [70] S. Li, Multiple-Phase Reactors, in: *Chemical Reaction Engineering*, Elsevier, 2017: pp. 405–444. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410416-7.00009-4>.
- [71] W.D.C. Jr., D.G. Rethwisch, *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*, 10th ed., LTC, Rio de Janeiro, 2021.
- [72] A. Lindsay, C. Anderson, E. Slikboer, S. Shannon, D. Graves, Momentum, heat, and neutral mass transport in convective atmospheric pressure plasma-liquid systems and implications for aqueous targets, *J Phys D Appl Phys.* 48 (2015) 424007. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/42/424007>.
- [73] T. von Woedtke, K. Oehmigen, R. Brandenburg, T. Hoder, C. Wilke, M. Hähnel, K.-D. Weltmann, Plasma-Liquid Interactions: Chemistry and Antimicrobial Effects, in: *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*, 2012: pp. 67–78. https://doi.org/10.1007/978-94-007-2852-3_6.
- [74] G. Kamgang-Youbi, J.-M. Herry, J.-L. Brisset, M.-N. Bellon-Fontaine, A. Doubla, M. Naïtali, Impact on disinfection efficiency of cell load and of planktonic/adherent/detached state: case of *Hafnia alvei* inactivation by Plasma Activated Water, *Appl Microbiol Biotechnol.* 81 (2008) 449–457. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1641-9>.
- [75] W.F.L.M. Hoeben, P.P. van Ooij, D.C. Schram, T. Huiskamp, A.J.M. Pemen, P. Lukeš, On the Possibilities of Straightforward Characterization of Plasma Activated Water, *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 39 (2019) 597–626. <https://doi.org/10.1007/s11090-019-09976-7>.
- [76] A. Dascalu, V. Pohoata, K. Shimizu, L. Sirghi, Molecular Species Generated by Surface Dielectric Barrier Discharge Micro-plasma in Small Chambers Enclosing Atmospheric Air and Water Samples, *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 41 (2021) 389–408. <https://doi.org/10.1007/s11090-020-10122-x>.
- [77] Y. Gao, K. Francis, X. Zhang, Review on formation of cold plasma activated water (PAW) and the applications in food and agriculture, *Food Research International.* 157 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111246>.
- [78] S. Raud, J. Raud, I. Jõgi, C.-T. Piller, T. Plank, R. Talviste, T. Teesalu, E. Vasar, The Production of Plasma Activated Water in Controlled Ambient Gases and its Impact on

- Cancer Cell Viability, Plasma Chemistry and Plasma Processing. 41 (2021) 1381–1395. <https://doi.org/10.1007/s11090-021-10183-6>.
- [79] D.C. Harris, C.A. Lucy, *Análise Química Quantitativa*, 9^a, LTC, Rio de Janeiro, 2017.
- [80] K. Tachibana, T. Nakamura, Comparative study of discharge schemes for production rates and ratios of reactive oxygen and nitrogen species in plasma activated water, *J Phys D Appl Phys.* 52 (2019) 385202. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab2529>.
- [81] Z. Liu, C. Zhou, D. Liu, T. He, L. Guo, D. Xu, M.G. Kong, Quantifying the concentration and penetration depth of long-lived RONS in plasma-activated water by UV absorption spectroscopy, *AIP Adv.* 9 (2019) 015014. <https://doi.org/10.1063/1.5037660>.
- [82] J.-S. Oh, E.J. Szili, K. Ogawa, R.D. Short, M. Ito, H. Furuta, A. Hatta, UV–vis spectroscopy study of plasma-activated water: Dependence of the chemical composition on plasma exposure time and treatment distance, *Jpn J Appl Phys.* 57 (2018) 0102B9. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.0102B9>.
- [83] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 7^a, Bookman, Porto Alegre, 2018.
- [84] S.H. Ki, K. Masur, K.Y. Baik, E.H. Choi, Effects of humidity on room disinfection by dielectric barrier discharge plasma, *J Phys D Appl Phys.* 52 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab3066>.
- [85] K.A. Reck, L. Hansen, M. Stummer, T. Kewitz, H. Testrich, A. Hinterer, R. Foest, H. Kersten, Energy Flux Characterisation of Atmospheric Pressure Plasma Spray Torches with Passive Thermal Probes, *Journal of Thermal Spray Technology.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01488-9>.
- [86] A. Lehmann, F. Pietag, T. Arnold, Human health risk evaluation of a microwave-driven atmospheric plasma jet as medical device, *Clin Plasma Med.* 7–8 (2017) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.cpme.2017.06.001>.
- [87] C.O. Laux, T.G. Spence, C.H. Kruger, R.N. Zare, Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas, *Plasma Sources Sci Technol.* 12 (2003) 125–138. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/12/2/301>.
- [88] R. Zaplotnik, G. Primc, A. Vesel, Optical emission spectroscopy as a diagnostic tool for characterization of atmospheric plasma jets, *Applied Sciences (Switzerland).* 11 (2021) 1–22. <https://doi.org/10.3390/app11052275>.
- [89] N. Bolouki, W.H. Kuan, Y.Y. Huang, J.H. Hsieh, Characterizations of a plasma-water system generated by repetitive microsecond pulsed discharge with air, nitrogen, oxygen,

- and argon gases species, *Applied Sciences* (Switzerland). 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/app11136158>.
- [90] R. Molina, A. Lalueza, C. López-Santos, R. Ghobeira, P. Cools, R. Morent, N. de Geyter, A.R. González-Elipe, Physicochemical surface analysis and germination at different irrigation conditions of DBD plasma-treated wheat seeds, *Plasma Processes and Polymers*. 18 (2021). <https://doi.org/10.1002/ppap.202000086>.
- [91] U. Lommatzsch, D. Pasedag, A. Baalman, G. Ellinghorst, H.E. Wagner, Atmospheric pressure plasma jet treatment of polyethylene surfaces for adhesion improvement, in: *Plasma Processes and Polymers*, 2007. <https://doi.org/10.1002/ppap.200732402>.
- [92] Z. Machala, M. Janda, K. Hensel, I. Jedlovský, L. Leštinská, V. Foltin, V. Martišoviš, M. Morvová, Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications, *J Mol Spectrosc*. 243 (2007) 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.03.001>.
- [93] J. Šimečková, F. Krčma, D. Klofáč, L. Dostál, Z. Kozáková, Influence of plasma-activated water on physical and physical-Chemical soil properties, *Water* (Switzerland). 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/W12092357>.
- [94] M. Hähnel, T. Von Woedtke, K.D. Weltmann, Influence of the air humidity on the reduction of Bacillus spores in a defined environment at atmospheric pressure using a dielectric barrier surface discharge, *Plasma Processes and Polymers*. 7 (2010) 244–249. <https://doi.org/10.1002/ppap.200900076>.
- [95] M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, *Química Inorgânica*, 6^a, Bookman, Porto Alegre, 2017.
- [96] R. Thirumdas, A. Kothakota, U. Annapure, K. Siliveru, R. Blundell, R. Gatt, V.P. Valdramidis, Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture, *Trends Food Sci Technol*. 77 (2018) 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.007>.
- [97] Y. Zhao, A. Patange, D. Sun, B. Tiwari, Plasma-activated water: Physicochemical properties, microbial inactivation mechanisms, factors influencing antimicrobial effectiveness, and applications in the food industry, *Compr Rev Food Sci Food Saf*. 19 (2020) 3951–3979. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12644>.
- [98] C.-M. Lin, Y.-C. Chu, C.-P. Hsiao, J.-S. Wu, C.-W. Hsieh, C.-Y. Hou, The Optimization of Plasma-Activated Water Treatments to Inactivate Salmonella Enteritidis (ATCC 13076) on Shell Eggs, *Foods*. 8 (2019) 520. <https://doi.org/10.3390/foods8100520>.

- [99] A. Copeland, D.A. Lytle, Measuring the oxidation-reduction potential of important oxidants in drinking water, *J Am Water Works Assoc.* 106 (2014) E10–E20. <https://doi.org/10.5942/jawwa.2014.106.0002>.
- [100] S. Wu, Q. Zhang, R. Ma, S. Yu, K. Wang, J. Zhang, J. Fang, Reactive radical-driven bacterial inactivation by hydrogen-peroxide-enhanced plasma-activated-water, *Eur Phys J Spec Top.* 226 (2017) 2887–2899. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2016-60330-y>.
- [101] V. Rathore, D. Patel, S. Butani, S.K. Nema, Investigation of Physicochemical Properties of Plasma Activated Water and its Bactericidal Efficacy, *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 41 (2021) 871–902. <https://doi.org/10.1007/s11090-021-10161-y>.
- [102] Y. Nakagawa, H. Koizumi, Y. Naito, K. Komurasaki, Water and xenon ECR ion thruster—comparison in global model and experiment, *Plasma Sources Sci Technol.* 29 (2020) 105003. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aba2ac>.
- [103] J.-S. Tsai, J.-Z. Chen, Influence of Oxygen Impurity on Nitrogen Atmospheric-Pressure Plasma Jet, *Applied Sciences.* 13 (2023) 4199. <https://doi.org/10.3390/app13074199>.
- [104] Y. He, P. Preissing, D. Steuer, M. Klich, V. Schulz-von der Gathen, M. Böke, I. Korolov, J. Schulze, V. Guerra, R.P. Brinkmann, E. Kemaneci, Zero-dimensional and pseudo-one-dimensional models of atmospheric-pressure plasma jets in binary and ternary mixtures of oxygen and nitrogen with helium background, *Plasma Sources Sci Technol.* 30 (2021) 105017. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac278d>.

Apêndice A – Código Utilizado no Wolfram Mathematica para Análise de Medidas das Fitas de Nitrato

```

diretorio = DirectoryName[ToFileName["FileName" /.
NotebookInformation[EvaluationNotebook[]]]];
$Path = Append[$Path, diretorio];
Print["Diretório de trabalho = ", SetDirectory[diretorio]]
file = Flatten[Join[FileNames["*.png"], FileNames["*.jpg"], FileNames["*.jpeg"]]];
Print[Column[{"Arquivos de dados/texto no Diretório:" , Transpose[{Range[Length[file]],
file}]} // TableForm]]

imga = Import[file[[8]]]

imgo = Table[Import[file[[i]]], {i, 1, 7}]

imgm = Table[ImageMeasurements[imgo[[i]], "Mean"], {i, 1, Length[imgo]}]

imgn = Table[Image[{{imgm[[i]]}}, ColorSpace -> "RGB"], {i, 1, Length[imgo]}]

img = Table[ColorConvert[imgn[[i]], "CMYK"], {i, 1, Length[imgo]}]

imgp = Table[RGBColor[imgm[[i]]], {i, 1, Length[img]}]

coresr = Table[ImageMeasurements[img[[i]], "Mean"][[{2, 4}], {i, 1, Length[img]}]

cores = Table[{coresr[[i, 1]], (coresr[[i, 2]] - coresr[[1, 2]])*(coresr[[Length[coresr],
2]]/(coresr[[Length[coresr], 2]] - coresr[[1, 2]]))}, {i, 1, Length[img]}]

imgc = Table[Graphics[{EdgeForm[Thick], CMYKColor[{0, cores[[i, 1]], 0, cores[[i, 2]]}],
Rectangle[{0, 0}, {1, 1}], ImageSize -> 16], {i, 1, Length[cores]}]

data = {
  {cores[[1]], 0},
  {cores[[2]], 10},
  {cores[[3]], 25},
  {cores[[4]], 50},
  {cores[[5]], 100},
  {cores[[6]], 250},
  {cores[[7]], 500}}

novom = ColorConvert[Image[{{ImageMeasurements[imga, "Mean"]}}, ColorSpace ->
"RGB"], "CMYK"]

imgq = ImageMeasurements[novom, "Mean"][[{2, 4}]]

sample1 =
Graphics[{EdgeForm[Thick], CMYKColor[{0, imgq[[1]], 0, imgq[[2]]}],
  Disk[{0, 0}, {1, 1}], ImageSize -> 20]

```

```

novo = {imgq[[
  1]], (imgq[[2]] -
  coresr[[1, 2]])*(coresr[[Length[coresr],
  2]]/(coresr[[Length[coresr], 2]] - coresr[[1, 2]]))}

sample2 =
Graphics[{EdgeForm[Thick], CMYKColor[{0, novo[[1]], 0, novo[[2]]}],
  Disk[{0, 0}, {1, 1}], ImageSize -> 20]

fun = Interpolation[data, InterpolationOrder -> All]

tdata = Table[{data[[i, 1, 1]],
  data[[i, 1, 2]] - Min[data[[All, 1, 2]], data[[i, 2]]}, {i,
  Length[data]}]

lm = LinearModelFit[tdata[[All, {1, 2}]], x, x]

param = lm["BestFitParameters"]

tdata[[1]]

pons = Show[ListPlot[{10*{imgq}}, PlotMarkers -> sample1],
  ListPlot[{10*{novo}}, PlotMarkers -> sample2]]

pon = Show[
  Table[ListPlot[{10*{tdata[[i, 1]], lm[tdata[[i, 1]]]}},
  PlotMarkers -> imgc[[i]], {i, Length[data]}]]

lin = Plot[lm[x], {x, 0, 1}]

Show[pon, lin]

gxz = ListPlot[tdata[[All, {1, 3}]]]

lmz = LinearModelFit[tdata[[All, {1, 3}]], x^2, x]

lmz[imgq[[1]]] (*resultado em ppm*)

linz = Plot[lmz[x], {x, 0, 1}]

Show[gxz, linz]

xydata = Flatten[Table[{i, j}, {i, 0, 1, 0.01}, {j, 0, 1, 0.01}], 1];

hdata = Table[{10*xydata[[i]],
  lmz[xydata[[i, 1]] +
  param[[2]]*(xydata[[i, 2]] - lm[xydata[[i, 1]]])}], {i,
  Length[xydata]}];

jdata = Table[{hdata[[i, 1, 1]], hdata[[i, 1, 2]], hdata[[i, 2]]}, {i,

```

```
Length[hdata]};  
  
ListPointPlot3D[jdata]  
  
ar = ArrayPlot[  
  Table[CMYKColor[0, x, 0, y], {y, 1, 0, -0.1}, {x, 0, 1, 0.1}]]  
  
curv = ListContourPlot[jdata, Contours -> data[[All, 2]],  
  ContourShading -> None, ContourStyle -> {{Thick, Green}},  
  ContourLabels ->  
  Function[{x, y, z}, Text[Framed[z], {x, y}, Background -> White]]]  
  
Show[ar, curv, pon, pons]
```

Apêndice B – Código Utilizado no Wolfram Mathematica para Análise de Medidas das Fitas de Nitrito

```

diretorio = DirectoryName[ToFileName["FileName" /.
NotebookInformation[EvaluationNotebook[]]];
$Path = Append[$Path, diretorio];
Print["Diretório de trabalho = ", SetDirectory[diretorio]]
file = Flatten[Join[FileNames["*.png"], FileNames["*.jpg"], FileNames["*.jpeg"]]];
Print[Column[{"Arquivos de dados/texto no Diretório:" , Transpose[{Range[Length[file]],
file}]} // TableForm]]

imga = Import[file[[7]]]

imgo = Table[Import[file[[i]]], {i, 1, 6}]

imgm = Table[ImageMeasurements[imgo[[i]], "Mean"], {i, 1, Length[imgo]}]

imgn = Table[Image[{{imgm[[i]]}}, ColorSpace -> "RGB"], {i, 1, Length[imgo]}]

img = Table[ColorConvert[imgn[[i]], "CMYK"], {i, 1, Length[imgo]}]

imgp = Table[RGBColor[imgm[[i]]], {i, 1, Length[img]}]

coresr = Table[ImageMeasurements[img[[i]], "Mean"][[{2, 4}], {i, 1, Length[img]}]

cores = Table[{coresr[[i, 1]], (coresr[[i, 2]] - coresr[[1, 2]])*(coresr[[Length[coresr],
2]]/(coresr[[Length[coresr], 2]] - coresr[[1, 2]]))}, {i, 1, Length[img]}]

imgc = Table[Graphics[{EdgeForm[Thick], CMYKColor[{0, cores[[i, 1]], 0, cores[[i, 2]]}],
Rectangle[{0, 0}, {1, 1}], ImageSize -> 16], {i, 1, Length[cores]}]

data = {
  {cores[[1]], 0},
  {cores[[2]], 0.5},
  {cores[[3]], 1.0},
  {cores[[4]], 5.0},
  {cores[[5]], 10},
  {cores[[6]], 25}}

novom = ColorConvert[Image[{{ImageMeasurements[imga, "Mean"]}], ColorSpace ->
"RGB"], "CMYK"]

imgq = ImageMeasurements[novom, "Mean"][[{2, 4}]]

sample1 =
Graphics[{EdgeForm[Thick], CMYKColor[{0, imgq[[1]], 0, imgq[[2]]}],
  Disk[{0, 0}, {1, 1}], ImageSize -> 20]

novo = {imgq[[

```

```

1]], (imgq[[2]] -
  coresr[[1, 2]])*(coresr[[Length[coresr],
  2]]/(coresr[[Length[coresr], 2]] - coresr[[1, 2]]))}

sample2 =
Graphics[{EdgeForm[Thick], CMYKColor[{0, novo[[1]], 0, novo[[2]]}],
  Disk[{0, 0}, {1, 1}], ImageSize -> 20]

fun = Interpolation[data, InterpolationOrder -> All]

tdata = Table[{data[[i, 1, 1]],
  data[[i, 1, 2]] - Min[data[[All, 1, 2]]], data[[i, 2]]}, {i,
  Length[data]}]

lm = LinearModelFit[tdata[[All, {1, 2}]], x, x]

param = lm["BestFitParameters"]

tdata[[1]]

pons = Show[ListPlot[{10*{imgq}}, PlotMarkers -> sample1],
  ListPlot[{10*{novo}}, PlotMarkers -> sample2]]

pon = Show[
  Table[ListPlot[{10*{tdata[[i, 1]], lm[tdata[[i, 1]]]}},
  PlotMarkers -> imgc[[i]], {i, Length[data]}]]

lin = Plot[lm[x], {x, 0, 1}]

Show[pon, lin]

gxz = ListPlot[tdata[[All, {1, 3}]]]

lmz = LinearModelFit[tdata[[All, {1, 3}]], x^2, x]

lmz[imgq[[1]]] (*resultado em ppm*)

linz = Plot[lmz[x], {x, 0, 1}]

Show[gxz, linz]

xydata = Flatten[Table[{i, j}, {i, 0, 1, 0.01}, {j, 0, 1, 0.01}], 1];

hdata = Table[{10*xydata[[i]],
  lmz[(xydata[[i, 1]] +
  param[[2]]*(xydata[[i, 2]] - lm[xydata[[i, 1]]))]}, {i,
  Length[xydata]}];

jdata = Table[{hdata[[i, 1, 1]], hdata[[i, 1, 2]], hdata[[i, 2]]}, {i,
  Length[hdata]}];

```

```
ListPointPlot3D[jdata]
```

```
ar = ArrayPlot[
```

```
  Table[CMYKColor[0, x, 0, y], {y, 1, 0, -0.1}, {x, 0, 1, 0.1}]]
```

```
curv = ListContourPlot[jdata, Contours -> data[[All, 2]],
```

```
  ContourShading -> None, ContourStyle -> {{Thick, Green}},
```

```
  ContourLabels ->
```

```
    Function[{x, y, z}, Text[Framed[z], {x, y}, Background -> White]]]
```

```
Show[ar, curv, pon, pons]
```

Apêndice C – Código Utilizado no Arduino para Medida de Umidade

```
#include "DHT.h" //Importa a biblioteca do sensor

#define DHTPIN 7 // Sensor DHT22 conectado na porta digital 7
#define DHTTYPE DHT22 // Definição do modelo do sensor de umidade

DHT dht(DHTPIN, DHTTYPE); //Define o sensor na porta d7, do modelo DHT22

void setup() {

    Serial.begin(9600); //Define a resolução da medida
    dht.begin(); //Inicializa a medida com o sensor

}

void loop() {

    delay(2000); //Define o tempo de resposta (min = 2000 ms)

    float h = dht.readHumidity(); //Leitura da Umidade em %

    Serial.print(h); //Mostra o valor de umidade

}
```

Apêndice D – Código Utilizado no Arduino para Medida de Condutividade Elétrica In Situ

```
#include <EEPROM.h>
#include "GravityTDS.h"
#define TdsSensorPin A1

GravityTDS gravityTds;

float temperature = 23.3,CondElet = 0;
float soma_CondElet=0;
float media_CondElet =0;
int contagem_01=0;
float CondElet_02=0;

unsigned long time;

void setup() {

    Serial.begin(19200);

    //condutividade eletrica da água
    gravityTds.begin();
    gravityTds.setPin(TdsSensorPin);
    gravityTds.setAref(5.0);
    gravityTds.setAdcRange(1024);

    // Variáveis a serem impressas
    Serial.print("Tempo ");
    Serial.print("  CondElet ");
    Serial.print(" (s) ");
    Serial.println("      uS ");

}

void loop() {

    time = millis();
    time = time/1000;
    Medida_CondutividadeEletrica();

}

void Medida_CondutividadeEletrica(){
```

```
gravityTds.setTemperature(temperature);
gravityTds.update();
CondElet = gravityTds.getTdsValue();
CondElet_02 =CondElet*1.59;
soma_CondElet=0;
media_CondElet=0;

for (contagem_01=0; contagem_01<100; contagem_01++){

    soma_CondElet=(soma_CondElet+CondElet_02);

}

media_CondElet = (soma_CondElet/100);

Serial.print(time);
Serial.print("    ");
Serial.print(media_CondElet);
delay(250);

}
```

Apêndice E – Deconvolução de Espectro UV-Vis

A deconvolução dos espectros UV-Vis, foram realizadas utilizando-se 8 curvas Gaussianas, sendo 2 para nitrato, 2 para nitrito, 1 para peróxido de hidrogênio, 1 para ácido nitroso, 1 para ozônio e 1 como linha de base (baseline). As deconvoluções foram realizadas tanto para amostras na qual o sistema encontrava-se em agitação, quanto sem agitação.

E.1 Deconvolução de Espectros sem Agitação

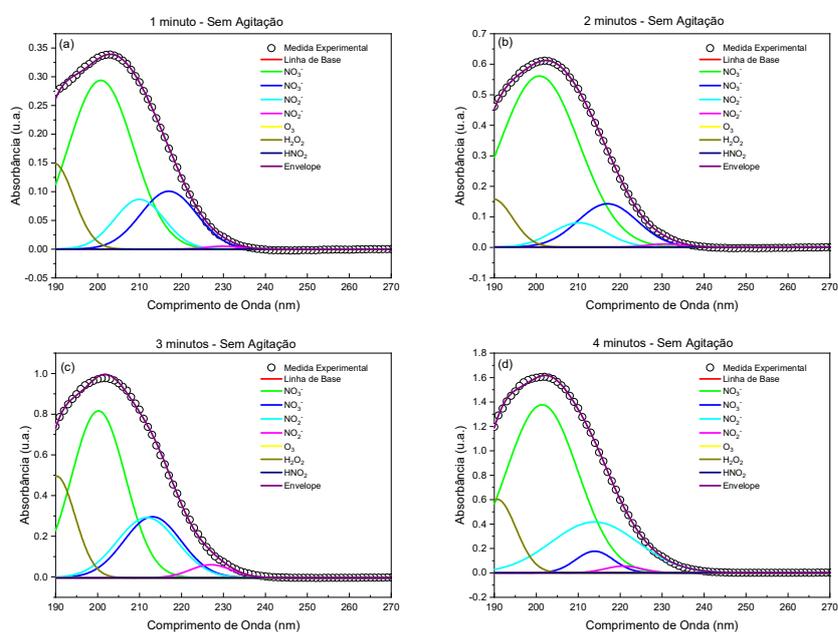


Figura E.1. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW sem agitação em diferentes tempos de ativação. a) 1 minuto. b) 2 minutos. c) 3 minutos. d) 4 minutos.

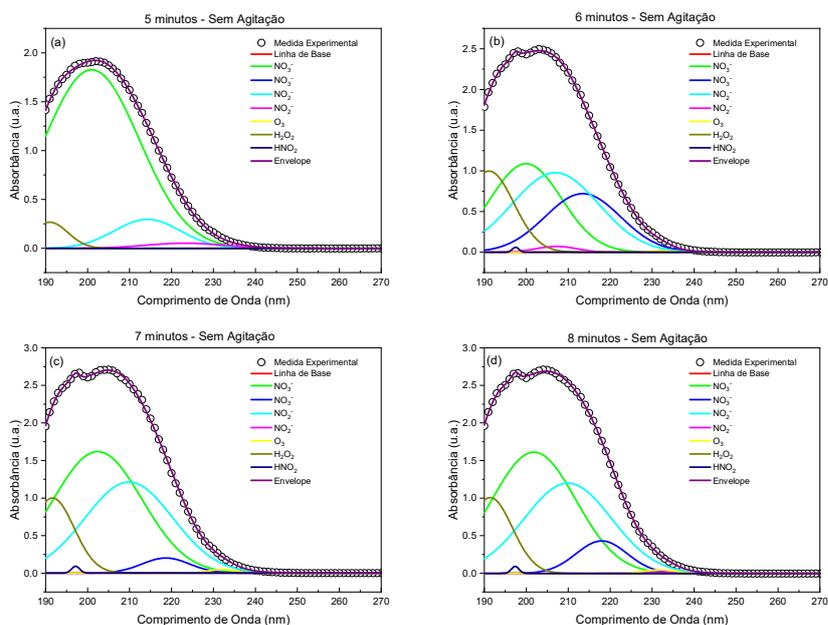


Figura E.2. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW sem agitação em diferentes tempos de ativação. a) 5 minutos. b) 6 minutos. c) 7 minutos. d) 8 minutos.

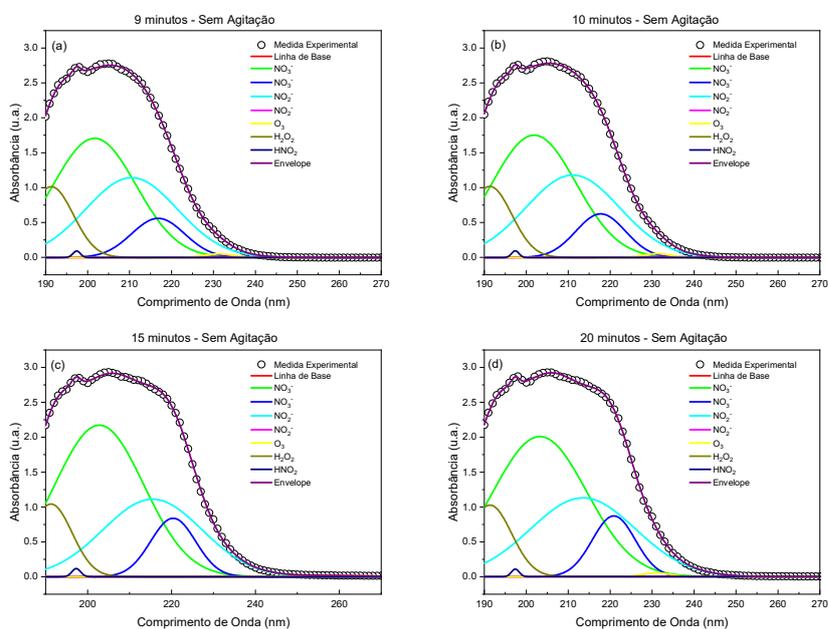


Figura E.3. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW sem agitação em diferentes tempos de ativação. a) 9 minutos. b) 10 minutos. c) 15 minutos. d) 20 minutos.

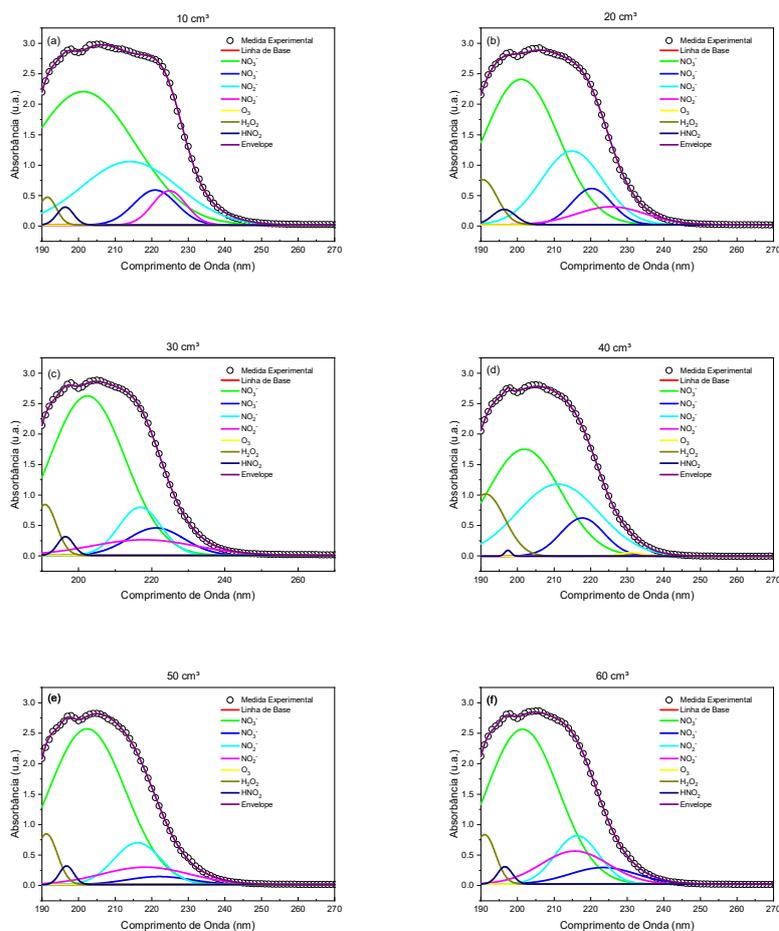


Figura E.4 Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW sem agitação em diferentes volumes.

a) 10 cm³. b) 20 cm³. c) 30 cm³. d) 40 cm³. e) 50 cm³. f) 60 cm³.

E.2 Deconvolução de Espectros com Agitação

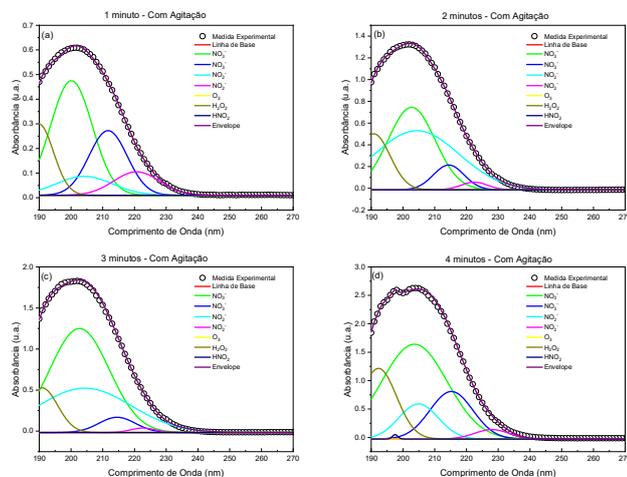


Figura E.5. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW com agitação em diferentes tempos de ativação. a) 1 minuto. b) 2 minutos. c) 3 minutos. d) 4 minutos.

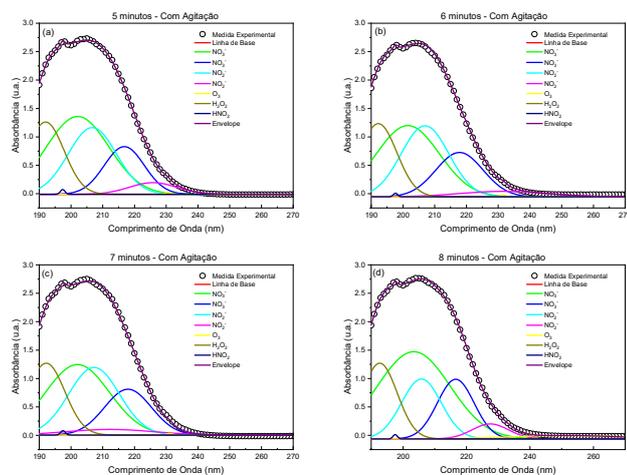


Figura E.6. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW com agitação em diferentes tempos de ativação. a) 5 minutos. b) 6 minutos. c) 7 minutos. d) 8 minutos.

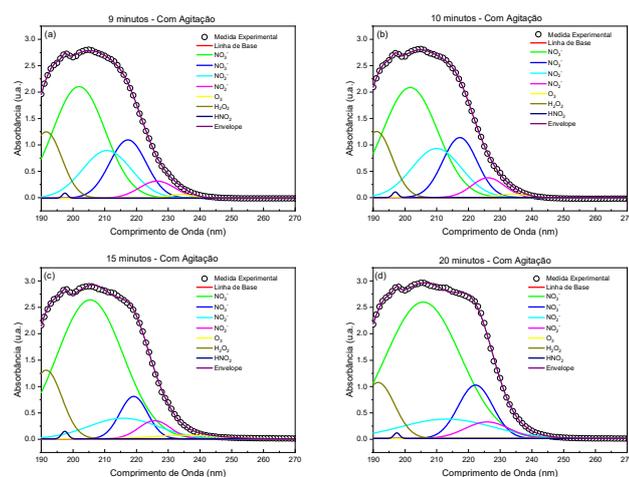


Figura E.7. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW com agitação em diferentes tempos de ativação. a) 9 minutos. b) 10 minutos. c) 15 minutos. d) 20 minutos.

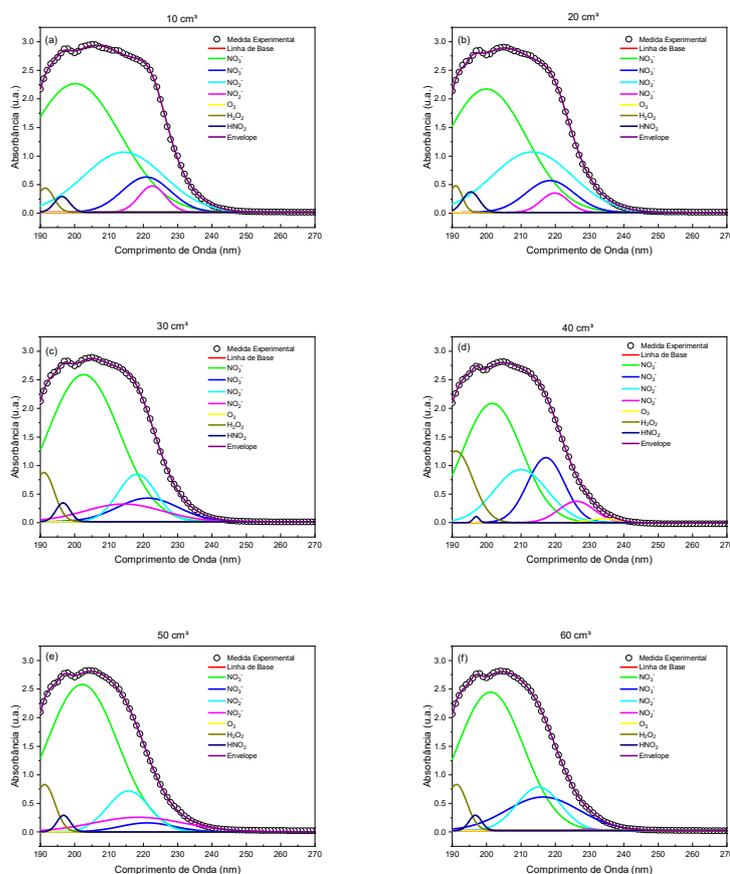


Figura E.8. Deconvolução do espectro UV-Vis da PAW com agitação em diferentes volumes. a) 10 cm³. b) 20 cm³. c) 30 cm³. d) 40 cm³. e) 50 cm³. f) 60 cm³.

Apêndice F – Parâmetros de Fitting das Deconvoluções

As deconvoluções dos espectros UV-Vis resultaram nas distintas curvas observadas no Apêndice E – Deconvolução de Espectro UV-Vis, sendo possível obter parâmetros de fitting como a posição central do pico e a área da curva, a qual é de interesse para a determinação das concentrações das distintas espécies presentes na PAW.

F.1 Parâmetros de Fitting da PAW sem Agitação

Tabela F.1. Parâmetros de Fitting para a PAW sem Agitação

Tempo de Ativação	Parâmetro de Fitting	Espécie						
		NO ₃ ⁻ (pico 1)	NO ₃ ⁻ (pico 2)	NO ₂ ⁻ (pico 1)	NO ₂ ⁻ (pico 2)	O ₃	H ₂ O ₂	HNO ₂
1 min	X _c (nm)	200,1	211,7	204,2	220,7	-	189,8	-
	Área	7,70	3,98	1,70	1,72	-	3,38	-
2 min	X _c (nm)	202,7	214,4	204,4	222,5	-	190,8	-
	Área	14,1	2,75	18,1	0,73	-	6,69	-
3 min	X _c (nm)	202,7	214,5	204,4	222,7	-	190,9	-
	Área	29,8	2,67	19,7	0,54	-	6,76	-
4 min	X _c (nm)	203,6	215,3	204,9	227,9	259,5	192,3	197,5
	Área	43,2	14,2	9,60	2,26	0,53	17,7	0,17
5 min	X _c (nm)	202,1	216,8	206,7	225,8	230,5	191,9	197,4
	Área	33,9	13,3	22,4	3,86	0,09	18,6	0,15
6 min	X _c (nm)	199,9	213,5	206,9	207,2	232,3	191,1	197,5
	Área	23,1	16,2	25,3	0,87	0,13	14,8	0,12
7 min	X _c (nm)	202,4	218,6	209,8	241,6	232,1	191,6	197,1
	Área	42,9	2,83	31,7	0,05	0,39	12,8	0,22
8 min	X _c (nm)	201,8	218,0	209,9	231,8	231,9	191,4	197,3
	Área	40,5	6,62	31,4	0,23	0,45	13,3	0,21
9 min	X _c (nm)	201,7	216,8	210,5	232,8	231,2	191,3	197,4
	Área	42,4	8,89	31,3	0,23	0,45	13,4	0,21
10 min	X _c (nm)	201,9	207,7	211,1	232,2	231,1	191,3	197,4

15 min	Área	44,1	9,24	33,1	0,24	0,45	13,4	0,21
	X _c (nm)	202,8	220,4	215,5	232,3	258,2	191,3	197,3
20 min	Área	57,8	11,2	32,8	0,05	0,44	13,13	0,30
	X _c (nm)	203,2	220,9	213,5	230,0	231,1	191,3	197,4
	Área	56,2	11,2	35,4	0,06	0,45	13,2	0,25

Tabela F.2. Parâmetros de Fitting para a PAW de 10 minutos sem agitação para diferentes volumes

Volume	Parâmetro de Fitting	Espécie						
		NO ₃ ⁻ (pico 1)	NO ₃ ⁻ (pico 2)	NO ₂ ⁻ (pico 1)	NO ₂ ⁻ (pico 2)	O ₃	H ₂ O ₂	HNO ₂
10 cm ³	X _c (nm)	201,3	220,9	214,1	224,8	-	191,5	196,4
	Área	78,2	8,39	34,2	6,46	-	2,81	1,67
20 cm ³	X _c (nm)	200,9	220,3	214,9	225,6	-	190,5	196,3
	Área	61,4	8,12	25,5	6,93	-	7,28	1,97
30 cm ³	X _c (nm)	202,4	221,2	216,8	217,8	-	190,8	196,4
	Área	68,1	8,68	11,4	9,12	-	6,51	1,67
40 cm ³	X _c (nm)	201,9	207,7	211,1	232,2	-	191,3	197,4
	Área	44,1	9,24	33,1	0,24	-	13,4	0,21
50 cm ³	X _c (nm)	202,3	222,1	216,1	218,3	-	191,2	196,7
	Área	66,9	2,89	11,1	8,58	-	6,25	1,51
60 cm ³	X _c (nm)	201,4	223,4	216,3	215,7	-	191,0	196,5
	Área	63,0	6,19	11,9	12,5	-	6,10	1,44

F.2 Parâmetros de Fitting da PAW com Agitação

Tabela F.3. Parâmetros de Fitting para a PAW com Agitação

Tempo de Ativação	Parâmetro de Fitting	Espécie						
		NO ₃ ⁻ (pico 1)	NO ₃ ⁻ (pico 2)	NO ₂ ⁻ (pico 1)	NO ₂ ⁻ (pico 2)	O ₃	H ₂ O ₂	HNO ₂
1 min	X _c (nm)	200,1	211,7	204,2	220,7	-	189,8	-
	Área	7,70	3,98	1,70	1,72	-	3,38	-

2 min	X_c (nm)	202,7	214,4	204,4	222,5	-	190,8	-
	Área	14,1	2,75	18,1	0,73	-	6,69	-
3 min	X_c (nm)	202,7	214,5	204,4	222,7	-	190,9	-
	Área	29,8	2,68	19,7	0,54	-	6,76	-
4 min	X_c (nm)	203,6	215,3	204,9	227,9	259,5	192,3	197,5
	Área	43,2	14,2	9,61	2,26	0,53	17,7	0,17
5 min	X_c (nm)	202,1	216,8	206,7	225,8	230,5	192,0	197,4
	Área	34,0	13,3	22,4	3,86	0,09	18,6	0,15
6 min	X_c (nm)	201,5	217,8	206,9	231,6	231,6	192,2	197,6
	Área	31,1	14,5	23,6	3,32	0,07	18,9	0,11
7 min	X_c (nm)	202,1	217,9	207,3	212,3	231,1	192,2	197,5
	Área	31,3	14,9	23,9	3,38	0,07	18,6	0,14
8 min	X_c (nm)	203,4	216,6	205,8	227,5	251,4	192,7	197,5
	Área	44,1	15,2	16,5	3,81	2,60	18,4	0,13
9 min	X_c (nm)	201,9	217,3	210,7	226,5	233,7	191,6	197,5
	Área	43,7	15,9	17,3	4,52	0,68	15,5	0,20
10 min	X_c (nm)	201,7	217,3	210,0	226,2	233,9	191,1	197,0
	Área	45,1	15,4	18,1	4,82	0,71	15,5	0,24
15 min	X_c (nm)	205,4	219,1	215,9	225,7	259,5	191,5	197,4
	Área	68,5	8,82	10,6	4,30	0,53	16,1	0,37
20 min	X_c (nm)	205,7	222,2	213,1	225,8	230,5	191,5	197,4
	Área	76,2	13,8	13,2	5,43	0,09	13,8	0,25

Tabela F.4. Parâmetros de Fitting para a PAW de 10 minutos com agitação para diferentes volumes

Volume	Parâmetro de Fitting	Espécie						
		NO₃⁻ (pico 1)	NO₃⁻ (pico 2)	NO₂⁻ (pico 1)	NO₂⁻ (pico 2)	O₃	H₂O₂	HNO₂
10 cm³	X_c (nm)	200,1	220,8	214,3	222,6	-	191,4	196,3
	Área	74,1	10,8	30,7	4,49	-	2,61	1,55
20 cm³	X_c (nm)	199,9	218,5	213,3	219,9	-	190,9	195,4
	Área	63,5	9,79	30,1	3,37	-	2,23	2,21

30 cm³	X_c (nm)	202,6	221,3	218,2	214,3	-	191,1	196,6
	Área	67,7	9,18	11,6	8,76	-	6,56	1,70
40 cm³	X_c (nm)	201,7	217,3	210,0	226,2	-	191,1	197,0
	Área	45,1	15,4	18,1	4,82	-	15,5	0,24
50 cm³	X_c (nm)	202,2	221,1	215,7	218,5	-	191,2	196,8
	Área	66,8	3,07	11,1	8,39	-	6,18	1,41
60 cm³	X_c (nm)	201,1	216,4	215,2	229,8	-	191,2	196,7
	Área	58,6	15,6	12,1	0,18	-	6,18	1,24

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p style="text-align: center;">DM</p>	2. DATA <p style="text-align: center;">12 de julho de 2023</p>	3. REGISTRO N° <p style="text-align: center;">DCTA/ITA/DM-037/2023</p>	4. N° DE PÁGINAS <p style="text-align: center;">129</p>
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Aplicação e caracterização de plasma do tipo DBD de superfície para a produção de água ativada a plasma.			
6. AUTOR(ES): Benedito Donizeti Botan Neto			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: 1. Água Ativada a Plasma (PAW) 2. Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) 3. Plasma Atmosférico.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Plasma (física); Plasmas frios; Processamento de materiais a plasma; Plasma de oxigênio; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional <input type="checkbox"/> Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa; Coorientador: Prof. Dr. André Luis de Jesus Pereira. Defesa em 04/07/2023. Publicada em 2023.			
11. RESUMO: A utilização de plasmas frios em condições atmosféricas (CAPs) para a ativação de líquidos tem se mostrado cada vez mais comum devido às suas inúmeras vantagens e ampla gama de aplicações em diferentes áreas do conhecimento. Neste trabalho, o objetivo foi produzir água ativada a plasma (PAW) utilizando uma descarga de barreira dielétrica (DBD) de superfície. A PAW foi obtida utilizando um volume constante de 40 cm ³ de água deionizada, com o DBD operando a uma frequência de 10,6 kHz e potência de 20,9 W, no intervalo de 10 a 1200 segundos de ativação e posteriormente foi realizada a ativação da água deionizada com distintos volumes (10, 20, 30, 40, 50 e 60 cm ³) por um período de ativação de 10 minutos, de modo a verificar a influência do volume. As amostras de PAW produzidas foram avaliadas quanto à modificação de parâmetros físico-químicos e composição química. Observou-se uma diminuição do pH nas amostras de PAW, devido ao aumento de prótons (H ⁺) na solução, resultante do transporte de ácido nítrico e ácido nitroso do plasma para a água. Além disso, verificou-se um aumento nos parâmetros de ORP, TDS e condutividade elétrica, diretamente relacionados ao aumento da concentração de espécies na matriz da PAW. A análise química revelou um aumento na concentração de nitrato e nitrito com o aumento do tempo de ativação. Medidas de UV-Vis permitiram identificar qualitativamente as espécies presentes na composição da PAW. As análises volumétricas, indicam influência direta nos parâmetros físico-químicos e na química da PAW. Conclui-se que o sistema desenvolvido para a ativação de PAW demonstrou alta eficiência, atendendo às expectativas iniciais. Além disso, este trabalho fornece uma base para pesquisas futuras e otimização do processo de ativação de água, ampliando as possibilidades de aplicação da PAW.			
12. GRAU DE SIGILO: <p style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO</p>			