

Efeito do pH Inicial na Cinética da Reação de Degradação do Corante Alaranjado de Metila por Plasma Frio.

Bruno Mena Cadorin* (PG), Luís Otávio de Brito Benetoli (PG), Nito Angelo Debacher (PQ).

* brunomenacadorin@gmail.com

Lab. 214 - Departamento de Química – CFM – Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis – SC.

Palavras Chave: Plasma frio, Degradação, Alaranjado de metila, Cinética.

Introdução

A complexidade e demanda de efluentes industriais produzidos em nível global impulsionou o surgimento de tecnologias de tratamento mais eficazes. Considerado um processo de oxidação avançado (POA), o plasma frio de descarga elétrica de alta tensão apresenta-se como ferramenta promissora ao tratamento de compostos orgânicos em meio aquoso devido à geração *in situ* de radicais hidroxila $\cdot\text{OH}$ (2,8eV) e outras espécies de alto potencial oxidativo^[1]. No presente trabalho é apresentado a influência da variação do pH inicial na cinética da reação de degradação do corante alaranjado de metila (AM) e de seu intermediário de degradação, N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA).

Resultados e Discussão

O reator de plasma empregado foi mostrado em trabalhos anteriores^[2]. As condições experimentais foram: $C = 20 \text{ mgL}^{-1}$, $P_{\text{RMS}} = 26,3 \text{ W}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $gap = 10 \text{ mm}$, $N_2 = 0,1 \text{ Lmin}^{-1}$. O pH inicial foi ajustado com HCl/NaOH. A reação de degradação do corante AM ($\lambda_{\text{máx}}=505\text{nm}$) ocorre formando um intermediário de degradação, a NDMA ($\lambda_{\text{máx}}=420\text{nm}$), que atinge concentração máxima quando a concentração do AM é mínima (figura 1, inserção). A degradação das espécies foi acompanhada através de espectrofotometria UV-Vis. O perfil do pH em função do tempo de tratamento por plasma frio é mostrado na figura 1.

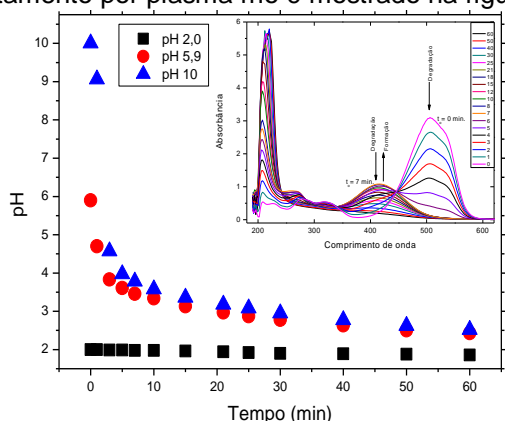


Figura 1. Perfil de pH em função do tempo de tratamento por plasma frio, durante a reação de degradação do AM e NDMA. Inserção: espectro UV-Vis de degradação.

O abaixamento do pH é devido principalmente às espécies NO_2^- e NO_3^- formadas quando a descarga ocorre em atmosfera de N_2 ^[3]. De acordo com a tabela 1, as reações de degradação seguem o modelo cinético de ordem zero para o AM e pseudo primeira ordem para a NDMA, em todos os pHs.

Tabela 1. Constantes cinéticas das reações de degradação do AM e NDMA.

pH	k NDMA (min^{-1})	k AM ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
2,0	0,021	$7,3 \times 10^{-6}$
5,9	0,033	$10,2 \times 10^{-6}$
10,0	0,030	$8,7 \times 10^{-6}$

O pH relaciona-se diretamente com a reação de degradação, por afetar a ação do principal agente de degradação, o radical hidroxila^[1]. Quando em pH 5,9 (natural), o nitrogênio terciário ligado aos grupos metila no AM não está protonado, aumentando a densidade eletrônica da molécula por ressonância, através de seu par de elétrons livre, favorecendo o ataque eletrofílico do radical $\cdot\text{OH}$. Quando em pH 2, o nitrogênio terciário está protonado, desfavorecendo o ataque eletrofílico do radical $\cdot\text{OH}$ devido a menor densidade eletrônica da molécula. Quando em pH 10, o nitrogênio terciário não está protonado, porém as espécies OH^- capturam os radicais $\cdot\text{OH}$ ^[1], diminuindo a degradação, e consequentemente, o valor das constantes cinéticas. Em relação à NDMA, as constantes de degradação obtidas a partir do ajuste em 5.9 e 10 pouco diferem (tabela 1). Isto deve-se em partes ao fato que quando sua degradação inicia, o pH do meio é praticamente igual ($t = 8\text{min}$; figura 1). Em pH 2, a degradação do intermediário é mais lenta.

Conclusões

O pH inicial influencia a magnitude das constantes cinéticas de ordem zero e um obtidas durante a degradação do AM e da NDMA, respectivamente. As constantes de velocidade seguiram a ordem: $k_{\text{pH}5,9} > k_{\text{pH}10} > k_{\text{pH}2}$ para ambas espécies.

Agradecimentos

B.M.C. e L.O.B.B. agradecem à CAPES e ao CNPq.

¹Locke, B. R.; Sato, M.; Sunka, P.; Hoffman, M. R.; Chang, J. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 2006. ²Benetoli, L. O. B.; Cadorin, B. M.; Souza, I. G.; Debacher, N. A.; *Proceedings of the 7th ISNIPT*, St John's, Newfoundland, Canada, **2010**. ³Benetoli, L. O. B.; Cadorin, B. M.; Dreyer, J. P.; Debacher, N. A.; *Anais do XVIII Encontro de Química da Região Sul*, Curitiba, PR, Brasil, 2010.