

Efeito da temperatura aplicada na cinética de formação do íon amônio a partir de plasma frio com ar atmosférico em meio aquoso

Effect of temperature applied on the Kinetics of formation ammonium ion from cold plasma with atmospheric air in aqueous medium

RESUMO

O aumento previsto na população acarretará a dependência de insumos fertilizantes para aumentar a produção de alimentos. Nesse contexto, um desafio é aumentar a eficiência de fertilizantes nitrogenados. Levando em consideração que o processo industrial de fixação de nitrogênio Haber-Bosch, está associado a questões ambientais negativas, surge a necessidade de buscar tecnologias mais sustentáveis. Uma opção são os processos de fixação de N assistidos por plasma. O objetivo do trabalho foi estudar a cinética de produção do íon amônio $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ por plasma de ar atmosférico. Empregou-se o sistema de plasma frio de ar atmosférico, para produção do íon amônio em fase aquosa. Avaliou-se o efeito da temperatura (10, 15 e 25 °C) na produção de NH_4^+ . A produção de $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ obedeceu a cinética química de ordem zero. A temperatura influencia significativamente na concentração de NH_4^+ formada. Temperaturas mais baixas proporcionam maior produção, tendo a temperatura de 10°C proporcionado o melhor resultado no presente trabalho. Apesar de ser uma tecnologia recente e ter sido realizada em escala de bancada, mostra ser promissora e adequada para a produção de fertilizante nitrogenado.

PALAVRAS-CHAVE: Amônio. Cinética. Plasma. Temperatura.

ABSTRACT

The expected increase in population will result in dependence on fertilizer inputs to increase food production. One challenge is to increase the efficiency of nitrogen fertilizers. Taking into account that the industrial Haber-Bosch nitrogen fixation process is associated with negative environmental issues, there is a need to seek more sustainable technologies. One option is plasma assisted N fixation processes. The objective of this work was to study the production kinetics of the ammonium ion $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ by atmospheric air plasma. The atmospheric cold plasma system was used to produce the ammonium ion in aqueous phase. The effect of temperature (10, 15 and 25 °C) on the production of NH_4^+ was evaluated. The production of $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ followed the zero order chemical kinetics. The temperature significantly influences the concentration of NH_4^+ formed. Where lower temperatures provide greater production, with a temperature of 10°C providing the best result in the present work. Despite being a recent technology and having been carried out on a bench scale, it shows to be promising and suitable for the production of nitrogen fertilizer.

KEYWORDS: Ammonium. Kinetic. Plasma. Temperature.

Érica Tuana Berlatto

ericaah.tuana@hotmail.com

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Péricles Inácio Khalaf

pericles@utfpr.edu.br

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.



INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios que o mundo enfrentará nas próximas décadas, é encontrar maneiras de aumentar a produção de alimentos e, ao mesmo tempo, reduzir os impactos ambientais associados à agricultura em grande escala.

A população mundial está aumentando rapidamente e deve atingir 9,6 bilhões de pessoas até o final de 2050 (DESA ET AL., 2013). Este aumento previsto na população, irá aumentar a dependência de insumos de fertilizantes para manter a produção de alimentos (DAWSON E HILTON, 2011). Um elemento importante neste desafio é aumentar significativamente a eficiência de utilização do nitrogênio.

Mais de 99% do nitrogênio global está na forma de N_2 atmosférico, que consome 78% do ar (KLOPSCH, YUZYK-KLIMOVA; SCHNEIDER 2017). No entanto, o N_2 é quimicamente inerte e, portanto, inacessível para a maioria dos organismos. Portanto, ele deve primeiro ser convertido em uma forma reativa (como amônia ou nitratos) em um processo denominado fixação de nitrogênio. Este processo consiste em quebrar a forte ligação tripla do N_2 e ligar o átomo de N a qualquer outro elemento como oxigênio, hidrogênio ou carbono (BERNHARD, 2010).

O processo de fixação industrial de nitrogênio mais utilizado é o Haber-Bosch, que sintetiza amônia via reação química (de hidrogênio e nitrogênio) em condições de alta temperatura e alta pressão com catalisadores heterogêneos (LI ET AL., 2018).

Embora o processo de Haber-Bosch desempenhe um papel importante na fixação industrial de nitrogênio, o processo consome muita energia e está associado a questões ambientais. Cerca de 1-2% da energia total mundial e 2% do gás natural total são consumidos por esse processo, que por sua vez é responsável pela emissão de 300 milhões de toneladas métricas de CO_2 (TANABE E NISHIBAYASHI, 2013).

Portanto, a busca por métodos sustentáveis para fixação de nitrogênio tem sido relatada na literatura, incluindo o desenvolvimento de processos de fixação de N assistidos por plasma (LI ET AL., 2018).

Considerando o perfil ambiental, os processos de plasma têm uma grande vantagem por usarem diretamente materiais abundantes como ar e água, sem depender de H_2 , e pode ser alimentado por eletricidade gerada a partir de recursos renováveis, como eólica ou solar. Além disso, não há emissão de gases de efeito estufa e produção de resíduos, tornando o processo ecologicamente correto (LI ET AL., 2018).

O plasma frio refere-se a plasma não térmico operado a uma temperatura próxima à temperatura ambiente. Este tipo de plasma tem densidade de energia menor que o plasma térmico, e normalmente é produzido ozônio, que pode oxidar NO em NO_2 (MOK, 2004).

O presente relatório apresenta todos os procedimentos realizados para a determinação do íon $NH_4^+_{(aq)}$ visando o estudo da cinética de produção do mesmo. As interações entre descargas elétricas e superfícies aquosas resultam na formação de espécies reativas oxidativas e nitrogenadas, no sistema que será apresentado as espécies majoritárias são nitrogenadas, sendo o $NH_4^+_{(aq)}$ a espécie minoritária.

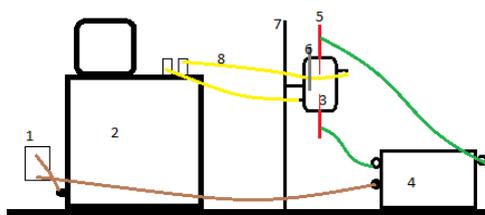
Através de diferentes dados qualitativos foi possível identificar a formação do íon NH_4^+ ao passar do tempo com influência da temperatura (10° , 15° e $25^\circ C$) e ordem de reagente.

Dentro desse contexto o objetivo geral do trabalho foi estudar a cinética de produção do íon amônio $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ por plasma de ar atmosférico, buscando responder as seguintes questões: (i) Qual a quantidade do íon amônio ($\text{NH}_4^+(\text{aq})$) produzido em função do tempo? (ii) Qual o efeito da temperatura da solução na formação de NH_4^+ por plasma frio?

MATERIAL E MÉTODOS

O sistema de plasma frio (figura 1) é composto por três partes individuais interligadas, sendo elas: elétrica, câmara de reação encamisada e banho termostático. (1) tomada de energia, (2) banho termostático, (3) reator, (4) fonte de alta tensão com jacaré, (5) eletrodos de tungstênio de descarga e contato, (6) amostrador, (7) suporte universal, (8) mangueiras de circulação.

Figura 1 –Componentes do sistema de plasma frio.



Fonte: Autoria própria (2020).

A parte elétrica foi constituída de um transformador de alta tensão (Neon Ena, 17 kV AC, 30 mA, 60 Hz) conectado a câmara de reação por meio de fios de cobre ligados aos dois eletrodos de tungstênio (Energyarc, diâmetro (\varnothing) = 2.4 mm), descarga e contato, em configuração ponta-ponta. A distância do eletrodo de descarga e da superfície aquosa foi mantida constante em torno de 5mm. O reator com capacidade de 200 mL, foi preenchido com 100 mL de água ultrapura, sendo o restante do volume ocupado por ar atmosférico. Possui geometria cilíndrica e o material constituinte é o vidro. A vedação ocorreu graças a tampas de politetrafluoretileno (PTFE) com orifícios concêntricos para encaixe dos eletrodos. A tampa superior possui dois orifícios para encaixe da cânula de amostragem e saída de gases. O controle da temperatura se deu pelo banho termostático (MICROQUÍMICA, MQBMP-01), que circulou água nas paredes encamisadas do reator de plasma.

Os experimentos foram realizados com variação de temperatura (10, 15 e 25 °C) empregando um transformador de 17 kV. A amostragem ocorreu nos intervalos de tempo 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min, com o auxílio de uma seringa fixa na tampa superior do reator. Após a coleta nos respectivos intervalos de tempo com um volume de 1,8 mL de amostra, reservou-se em um tubo de eppendorf de 2 mL aonde adicionou-se 0,1 mL de NaOH, 0,1 mL do reagente de Nessler (tetraiodomercurato de potássio (II)) para quantificação colorimétrica do íon amônio no espectrômetro de absorção de radiação ultravioleta-visível (UV-Vis).

A quantificação do íon amônio nas amostras foi determinada através do método colorimétrico de Nessler. Para obtenção da solução de Nessler, foi adicionado em um balão volumétrico de 10 ml, 1g de iodeto de mercúrio II (HgI_2), 0,7g de iodeto de potássio (KI) e 5 ml de hidróxido de sódio (NaOH).

As soluções para obter a curva padrão foram preparadas a partir de 0,2969 g de cloreto de amônio (Vetec, 99,9%) dissolvidos em água ultrapura no balão de 100 mL. Do mesmo foram transferidos 1 mL para um balão de 50 mL, aferido com água ultrapura e estocado como solução estoque de $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$ $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$. Seis pontos de concentrações diferentes foram preparados a partir da solução estoque, adicionados 0,1 mL do reagente de Nessler, aferidos em eppendorff de 2 mL e lidos no espectrofotômetro de absorção de radiação no ultra violeta-visível. Suas respectivas absorbâncias foram plotadas e, a partir da regressão linear, obtida uma equação de reta a qual se pode relacionar absorbância e concentração do íon amônio.

Com relação a ordem dos reagentes testou-se duas formas, sendo elas:

- Amostra, nessler, NaOH (1) - Após os tempos designados, coletou 1,8 μl da amostra, adicionou-se 0,1 μl de reagente nessler e aguardou 1 minuto. Após, adicionou-se 0,1 μl de NaOH (concentração de 8 mol L^{-1}), seguido de agitação. Após 30 segundos, efetuou-se a leitura.
- Amostra, NaOH, nessler (2) - Após os tempos designados, coletou 1,8 μl da amostra, adicionou-se 0,1 μl de NaOH (concentração de 8 mol L^{-1}), seguido de agitação e aguardou-se cerca de 30 segundos. Após, adicionou-se 0,1 μl reagente nessler, aguardou-se 1 minuto e efetuou a leitura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações das soluções contendo NH_4^+ , que foram preparadas para a construção da curva analítica e suas respectivas absorbâncias, encontram-se no quadro 1. Para calibrar o espectrofotômetro antes de cada leitura foi utilizado água ultrapura Milli-Q®.

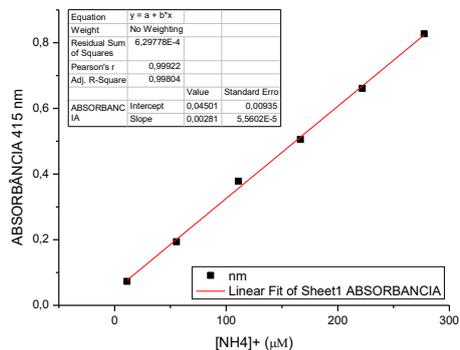
Tabela 1 – Tipografia das seções de um trabalho

Tubo	Vol. Estoque (mL)	Vol. Água (mL)	Vol. Nessler (mL)	Vol.Final (mL)	$[\text{NH}_4^+]$ ($\mu\text{mol/L}$)
1	0,02	1,88	0,1	2,00	11,1
2	0,1	1,80	0,1	2,00	55,5
3	0,2	1,70	0,1	2,00	111,0
4	0,3	1,60	0,1	2,00	166,5
5	0,4	1,50	0,1	2,00	222,0
6	0,5	1,40	0,1	2,00	277,5

Fonte: Autoria própria (2020).

A partir dados do quadro 1, elaborou-se o gráfico com a curva analítica, apresentado na figura 2, com os valores de absorbâncias em função das concentrações de íons amônio nas soluções.

Figura 2 – Gráfico de absorvância versus concentração do íon amônio.

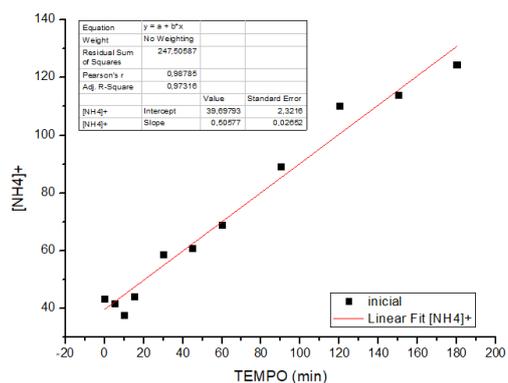


Fonte: Autoria própria (2020).

O valor de do coeficiente de correlação (r^2) para a cinética de formação de NH_4^+ em fase aquosa a partir de descarga de plasma gerada por ar atmosférico, (figura 2), a 25°C foi 0,9980, indicando que a relação atende à Lei de Lambert-Beer. Levando em consideração que pela Lei de Lambert-Beer, a concentração é proporcional à absorvância, a equação obtida permite determinar sua cinética de formação, sendo possível calcular a concentração de cada espécie em qualquer intervalo de tempo.

A Figura 3 mostra a concentração de NH_4^+ produzidos em função do tempo, a 25oC. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,98, com uma relação linear entre a concentração de NH_4^+ e o tempo, seguindo uma cinética de formação de ordem zero, com valor de k_{obs} de $0,50577 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$. Resultados semelhantes foram descritos na literatura (OHSE E KHALAF, 2019; SANTOS, 2018).

Figura 3 – Concentração de NH_4^+ versus tempo de descarga utilizando tensão de 17 kV à 25°C



Fonte: Autoria própria (2020).

A formação do íon amônio a partir do potencial elétrico de 17kV aplicado, apresentou os valores termodinâmicos apresentados no quadro 2, de acordo com a ordem dos reagentes utilizados.

Tabela 2 – Valores termodinâmicos de ativação potencial elétrico de 17kV.

Tubo	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)	Entalpia de ativação (kJ mol ⁻¹)	Entropia de ativação (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Amostra, nesler, NaOH (1)	-141,80	-144,22	-144030,99
Amostra, NaOH, nesler (2)	-316,26	-321,53	-2673180,03

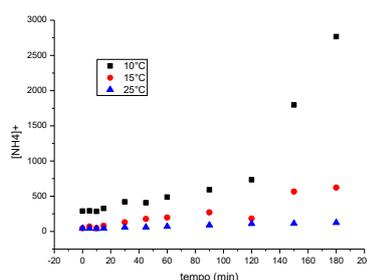
Fonte: Autoria própria (2020).

O menor valor de energia de ativação obtido, quando se utilizou a ordem dos reagentes: Amostra → naoh → nesler, mostra que a formação de espécies reativas de nitrogênio e oxigênio primárias é maior do que quando utilizado a ordem: Amostra → nesler → naoh. Levando em consideração que energia de ativação é a energia mínima para que uma reação química possa ocorrer, quanto menor a energia de ativação, mais colisões efetivas e, portanto, uma reação mais rápida (SOQ, 2020).

Os valores de entropia de ativação e entalpia de ativação obtidos para ambas as amostras são baixos e negativos, sugerindo que ocorra ligação entre o nitrogênio e hidrogênio, do tipo associativa (FABRIS ET AL., 2018).

A figura 4 mostra o efeito da temperatura na concentração de NH₄⁺. A produção de NH₄⁺ é inversamente proporcional a temperatura utilizada, ou seja, em temperaturas mais baixas a produção é maior. A maior concentração foi observada na temperatura de 10°C. Estudo realizado por Oshe e Khalaf (2019) avaliando a produção de fertilizante nitrogenado em fase aquosa por plasma frio de ar atmosférico mostrou que baixas temperaturas são favoráveis para se obter um fertilizante nitrogenado com maior teor de nitrogênio elementar total.

Figura 4 – Gráfico de concentração versus tempo de descarga com diferentes temperaturas do meio reacional.



Fonte: Autoria própria (2020).

Vale ressaltar que há algumas limitações no presente trabalho, como por exemplo, identificar e quantificar as demais espécies formadas no plasma.

CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou que a formação do íon amônio em sistema aquoso de plasma frio de ar atmosférico mostra ser promissor.

A temperatura utilizada influencia significativamente na concentração de NH_4^+ formada. Onde temperaturas mais baixas proporcionam maior produção, tendo a temperatura de 10°C proporcionado o melhor resultado no presente trabalho.

Apesar de ser uma tecnologia recente e ter sido realizada em escala de bancada, mostra ser promissora e adequada para a produção de fertilizante nitrogenado, sendo uma tecnologia alternativa potencial para o processo de síntese de amônia Haber-Bosch.

Isso, atrelado ao fato de ter outras vantagens como: baixo custo, acessibilidade para produção em pequena escala, poderá remodelar a indústria de produção de amônia para um processo mais verde e mais limpo.

REFERÊNCIAS

BERNHARD, A. **The nitrogen cycle: Processes, Players, and Human**, 2010.

DAWSON, C. J.; HILTON, J. Fertiliser availability in a resource-limited world: **Production and recycling of nitrogen and phosphorus**. Food Policy, v. 36, p. S14-S22, 2011.

DESA, U. N. et al. **World population prospects: the 2012 revision**. Population division of the department of economic and social affairs of the United Nations Secretariat, New York, v. 18, 2013.

FABRIS, C.; BARONCELLO, G. B.; KHALAF, P. I. **Degradation of Aqueous Paraquat by Surface Air Plasma: A Kinetic Study**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 29, n. 9, p. 1917-1926, 2018.

KLOPSCH, I.; YUZYK-KLIMOVA, E. Y.; SCHNEIDER, S. **Functionalization of N_2 by Mid to Late Transition Metals via N–N Bond Cleavage**. In: Nitrogen Fixation. Springer, Cham. p. 71-112. 2017.

LI, S. et al. **Recent progress of plasma-assisted nitrogen fixation research: a review**. Processes, v. 6, n. 12, p. 248, 2018.

MOK, Y. S.. **Oxidation of NO to NO₂ using the ozonization method for the improvement of selective catalytic reduction**. Journal of chemical engineering of Japan, v. 37, n. 11, p. 1337-1344, 2004.

OHSE, S. T. KHALAF, P. I. **Produção de fertilizante nitrogenado em fase aquosa por plasma frio de ar atmosférico**. p. 70–82. 2019.

SANTOS, J. M. dos. **Efeito da temperatura e voltagem aplicada na cinética de formação do íon amônio produzido por plasma frio de ar atmosférico em meio aquoso.** 2018. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2018.

SOQ. **Energia de ativação.** Disponível em:
<http://www.soq.com.br/conteudos/em/cineticaquimica/p4.php>. Acesso em: 03 Ago. 2020.

TANABE, Y.; NISHIBAYASHI, Y. **Developing more sustainable processes for ammonia synthesis.** Coordination Chemistry Reviews, v. 257, n. 17-18, p. 2551-2564, 2013.