

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ARGILAS COMO CATALISADORES
PARA REAÇÃO DE FENTON EM MEIO NEUTRO****MA034**

Felipe Vieira Amorim Gomes¹, Ana Lucia da Conceição dos Santos¹, Aline Sol Da Silva Valle¹,
Silvio César Godinho Teixeira¹, Maria Cristina Canela², Luiz Claudio de Santa Maria¹, Daniel
Vidal Pérez³ e Mônica Regina da Costa Marques¹, scgteixeira@yahoo.com.br

1. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 2. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ. 3. Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.

(RESUMO) Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial catalítico de *pellets* de argilas naturalmente ricas em ferro provenientes de um Latossolo Vermelho Acriférrico na reação de Fenton em meio neutro, na descontaminação de efluentes contendo *E. coli*. A aplicação de H₂O₂ sem catalisador indicou que o oxidante é eficiente para eliminar o patógeno nas concentrações de 0,17; 0,034 mol L⁻¹. Na concentração de 0,085 mol L⁻¹ e em vazões mais baixas (8, 13 e 19 mL min⁻¹) houve total eliminação da bactéria. Já em vazões mais altas (25 e 28 mL min⁻¹) as bactérias se mostram tolerantes a presença do oxidante. Entretanto, a aplicação de 0,017 mol L⁻¹ de água oxigenada na presença do catalisador proporcionou a redução em 50% da quantidade de UFC. O catalisador não apresentou toxicidade ao organismo-teste.

(INTRODUÇÃO) Atualmente, a contaminação dos corpos de água naturais é um grave problema. Relacionadas no último (Relatório do Desenvolvimento Humano 2006), 2 milhões de crianças morrem a cada ano por doenças de vinculação hídrica associadas à falta de saneamento básico¹. Altos níveis de bactérias fecais em água natural são associados ao aumento do risco de doenças para as pessoas que utilizam essas águas. O controle de *E. coli* na água é a chave para a saúde da utilização de recursos hídricos naturais².

Em referência de tratamento de águas residuais, os Processos Oxidativos Avançados tem se mostrado uma alternativa para a descontaminação de efluentes⁷. A eficiência estão associados a formação de radical hidroxila^{3,4}.

Deve ser considerado, no entanto, que a aplicabilidade da reação Fenton exige um pH ácido (pH <3) e, para valores de pH acima desta faixa (pH > 4,5), ocorre a hidrólise em íons Fe³⁺ (Fe (OH) 3), que ao precipitar, para o processo catalítico a formação de radicais hidroxila. Em aplicações industriais é exigida pelas legislações ambientais que o teor de ferro e o pH esteja dentro dos limites máximos. Isso significa na prática a remoção do excesso de ferro por neutralização, que leva a formação de um resíduo sólido rico em ferro, chamada borá, um procedimento complexo e oneroso, que torna a reação de Fenton pouco atrativa para a indústria. Devido a estes inconvenientes, o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo, um sólido apoio para os íons Fe, tem sido assunto de grande interesse. Ao contrário da reação de Fenton homogênea, a proposta é que um catalisador viabilize a realização de técnica em meio neutro e pode ser recuperado através de uma simples operação de separação e reutilizado, o que evitaria a formação de borá.

(OBJETIVOS) Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial catalítico de pellets de argilas naturalmente ricas em ferro na descontaminação de águas residuais com a *E. coli* através da reação Fenton, em meio neutro.

(METODOLOGIA) Utilizou-se para os experimentos uma solução aquosa de NaCl 0,9% (m/v) previamente esterilizada em autoclave a 120°C por 20 minutos.

As soluções de *E. coli* utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir de uma suspensão com *E. coli* à concentração de cerca de 10⁹ células mL⁻¹. A cultura de pernoite foi centrifugada (10mL) a 3000 rpm por 10 minutos, descartou-se o sobrenadante, lavou-se as células com solução salina 0,9% estéril e as células foram, em seguida, ressuspensas em 10 mL da solução salina estéril. Diluiu-se essa nova solução em 1L de solução salina.

O meio de cultura foi preparado a partir de 3g de NaCl, 3g de Bacto triptona (digestão pancreática de caseína), 1,5g de Bacto extrato de células autolisadas de levedura (YNB), 4,5g de Bacto Ágar para uso geral no preparo de culturas e 300 mL de água destilada.

Todos os experimentos foram conduzidos em uma câmara de fluxo laminar, com todo aparato previamente esterilizado.

Foi realizado um teste em branco, visando a avaliar o comportamento das bactérias frente à presença do catalisador. Utilizaram-se dois bechers de 1L, um contendo a solução de *E. coli* e o outro, apenas a solução salina 0,9%, ambos sob agitação magnética. As soluções foram bombeadas, utilizando-se uma bomba dosadora peristáltica Milan modelo 202, através de dois tubos de silicone, passando por uma estrutura bifurcada (em formato de Y), até entrarem em contato uma com a outra no interior de uma coluna de 80 mm de altura e 8 mm de diâmetro interno contendo pérolas de vidro. A carga de saída da coluna foi coletada em frasco de polietileno estéreis, e para cada coleta foram feitas diluições, de modo que a concentração final da amostra fosse da ordem de 10^3 células mL⁻¹. O procedimento descrito foi adotado de forma idêntica para 5 diferentes vazões, reguladas pela escala da bomba (8, 13, 19, 25 e 28 mL min⁻¹). O controle foi feito coletando-se uma alíquota da solução de *E. coli* direto do becher e se fazendo as mesmas diluições mencionadas anteriormente. Feitas as diluições, coletou-se uma alíquota de 100µL da solução diluída presente em cada tubo coletor (na concentração de 10^3 células mL⁻¹) e se aplicou cada uma em uma placa de Petri contendo meio nutriente LB solidificado com 1,5% de Bacto Ágar. Para cada diluição foram preparadas duas placas para contagem. As placas foram incubadas em estufa a 37°C por 48 horas. Repetiu-se o experimento para uma coluna totalmente preenchida com peletes argilosos de catalisador e outra preenchida com a metade da massa inicial de catalisador e pérolas de vidro de mesmo diâmetro intercaladas.

Os testes de descontaminação da solução de *E. coli* foram conduzidos de forma análoga à descrita anteriormente, com o mesmo aparato experimental e nas mesmas 5 vazões. Utilizou-se dois bechers de 1L, um contendo a solução de *E. coli* e o outro, uma solução aquosa de H₂O₂. Utilizaram-se as concentrações de 0,017; 0,0425; 0,085; 0,17 e 0,34 mol L⁻¹ de H₂O₂ e as massas de 382 mg e 724 mg de peletes do catalisador descrito. A carga de saída da coluna foi coletada em tubos de polietileno estéreis e centrifugados a 1.577.536 g por 10 minutos. O sobrenadante foi descartado, e as células, ressuspensas em solução salina 0,9%. A suspensão foi diluída à concentração de 10^3 células/mL. As diluições (amostra e controle) foram plaqueadas, e as placas foram incubadas a 37°C por 48 horas.

As argilas foram extraídas de um Latossolo Vermelho Acriférrico que continha na sua composição mineralógica 600 g kg⁻¹ de argila e 258 g kg⁻¹ de Fe₂O₃, na forma de goetita e hematita. Cerca de 50 g de solo foram vigorosamente mantidas em agitação em uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹ para dispersão das partículas. Posteriormente, a solução foi peneirada para separar a areia, silte e argila, de acordo com o método da Embrapa Solos (1999). Após isso, 1,5mL de água foram adicionados a 1 g de argila seca para obter uma pasta. Para produzir o pelete, a argila foi homogeneizada e moldada em um tubo de vidro, após secagem tubo de vidro foi removida. Finalmente, os peletes foram calcinados a 450 ° C por 12 horas.

(RESULTADOS) Inicialmente, testou a toxicidade com duas massas diferentes de catalisadores (382 mg e 724 mg) feitos a base de argilas e as pérolas de vidro usadas nos ensaios sobre a capacidade de crescimento de unidades formadoras de colônias (UFC) em placas de cultura de um efluente contaminado com *E. coli*. Em todas as vazões testadas, o número de UFC presente foi igual ao obtido em placas de cultura da solução estoque que não teve contato com o catalisador. Esse fato sugere que o catalisador e as pérolas não são tóxicos ao organismo.

Em seguida, testou-se a eficiência somente do oxidante. Para isso, aplicou-se somente o H₂O₂ associado apenas com pérolas de vidro nas concentrações citadas. Oxidante demonstrou eficiente nas concentrações de 0,17 e 0,34 mol L⁻¹ em todas as vazões estudadas, nas quais não ocorreram a formação de nenhuma colônia de *E. coli* nas placas de cultivo. O mesmo resultado foi obtido substituído às pérolas de vidro pelas suas massas de catalisador.

Usando $0,085 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 com pérolas de vidro nas vazões mais baixas (8 e 13 mL min^{-1}) as bactérias são totalmente eliminadas da solução não apresentando colônias nas placas de cultivo. Como nessas vazões o tempo de contato é maior, somente o oxidante é capaz de descontaminar o efluente. Já nas vazões maiores (19 , 25 e 28 mL min^{-1}) ocorre a formação de colônias, sendo que o número de UFC é proporcional a vazão. Isso indica que o tempo de contato do oxidante com os bacilos é primordial para descontaminação da solução.

Quando as pérolas de vidro foram substituídas pela massa de 382 mg de catalisador resultados semelhantes ocorrem para as vazões mais baixas 8 e 13 mL min^{-1} . No entanto, um número muito menor de colônias foram formadas nas vazões mais altas sugerindo que o catalisador é eficiente na formação de radicais hidroxila e esses são capazes de reduzir o número de bacilos vivos e conseqüentemente o número de UFC. Já usando a massa 724 mg de catalisador, em todas as vazões não ocorreu a formação de UFC nas placas, indicando que o efluente foi descontaminado.

Os efluentes gerados em todas as vazões podem ser considerados potáveis ao consumo humano sem prévio tratamento.

A análise estatística dos dados usando o teste de Scott Knot a 5% indicou que não há diferença estatística significativa em todos os experimentos usando a reação de Fenton modificada por argilas. É plausível estatisticamente dizer que em todas as vazões e nas duas massas de catalisador aplicadas, os resultados se mostram iguais e capazes de eliminar o patógeno do efluente (tabela 1).

Tabela 2 - tratamento estatístico dos resultados experimentais utilizando o teste Scott Knot. Os valores marcados em cinza são estatisticamente iguais.

Flow	Clays	H_2O_2									
		1 mL L ⁻¹		2.5 mL L ⁻¹		5 mL L ⁻¹		10 mL L ⁻¹		20 mL L ⁻¹	
8	0	0.275	a	0.1	b	0	b	0	b	0	b
8	382 mg	0.09	a	0.0724	a	0.02	a	0	a	0	a
8	724 mg	0.0724	a	0	a	0	a	0	a	0	a
13	0	0.13	a	0.085	a	0	a	0	a	0	a
13	382 mg	0.195	a	0.08	a	0.02	a	0	a	0	a
13	724 mg	0.075	a	0.04	a	0	a	0	a	0	a
19	0	0.41	b	0.17	c	0.65	a	0	d	0	d
19	382 mg	0.24	a	0.075	b	0	b	0	b	0	b
19	724 mg	0.08	a	0.04	a	0	a	0	a	0	a
25	0	0.235	b	0.055	c	0.535	a	0	c	0	c
25	382 mg	0.24	a	0.18	a	0.025	b	0	b	0	b
25	724 mg	0.18	a	0.045	a	0	a	0	a	0	a
28	0	0.145	b	0.195	b	1	a	0	c	0	c
28	382 mg	0.724	a	0.085	a	0.035	a	0	a	0	a
28	724 mg	0.19	a	0.0724	b	0	b	0	b	0	b

Pelas legislações brasileiras de potabilidade de água de consumo humano e uso múltiplos da água (Portaria 518/2004 e Conama 357/2005), os efluentes gerados nas vazões 8 e 13 mL min^{-1} podem ser considerados potáveis e úteis em todos os usos múltiplos da água. Nas vazões 19 , 25 e 28 mL min^{-1} , são consideradas não potáveis para consumo humano sem tratamento prévio e águas de Classe 1 destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película entre outros fins.

Os resultados acima sugerem que para as condições estudadas a melhor relação H_2O_2 /massa de catalisador foi usando $0,085 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 com a massa de 724 mg de catalisador, embora ambos se mostrem eficiente quando respeitado os devidos padrões de lançamento de efluentes que regem os usos múltiplos das águas.

Nos resultados obtidos usando $0,0425 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 a capacidade de eliminação do patógeno pelo sistema oxidante é aumentada na presença de catalisador e é proporcional ao aumento da massa de catalisador. Os resultados usando apenas H_2O_2 o oxidante é útil apenas nas vazões mais baixas (8 e 13 mL min^{-1}) onde o tempo de contato é maior. Nas vazões maiores (19 , 25 e 28 mL min^{-1}) o sistema é ineficiente. Com a introdução do catalisador na massa de 382 mg, o sistema tornou capaz de descontaminar o efluente na vazão 19 mL min^{-1} . Já para a massa de 724 mg, a análise estatística indicou que em todas as vazões testadas, o sistema foi igualmente eficiente na descontaminação do efluente quanto as concentrações de $0,085$, $0,17$, $0,34 \text{ mol L}^{-1}$ com catalisador.

Já empregando $0,017 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 o sistema mostrou-se menos eficiente do que o que empregou $0,042 \text{ mol L}^{-1}$. O uso somente do oxidante revelou-se útil apenas na vazão mais baixa (8 mL min^{-1}). Usando a massa de 382 mg de catalisador, o emprego de catalisador mostrou-se eficiente nas vazões 8 e 13 mol L^{-1} . Já para a massa de 724 mg, o sistema foi eficiente apenas nas 4 primeiras vazões (8 , 13 , 19 , 25 mL min^{-1}). Mesmo assim, o efluente gerado pode ser considerado com água de classe 2 de acordo com a legislação 357/2005 do Conama.

Em seguida, optou-se por estudar os fatores que fossem considerados relevantes no processo. Fez um abordagem usando apenas os dados referentes massa de argila (382 e 724 mg); concentração de H_2O_2 ($0,017$, $0,0425$, $0,085 \text{ mol L}^{-1}$) e vazão (Q) (8 , 19 e 28 mL min^{-1}), que demonstraram ser as interações mais relevantes do sistema proposto anteriormente.

Fez-se então a metodologia do gráfico de Pareto. Como resposta, observou-se que os principais fatores são a massa do catalisador e a concentração de H_2O_2 .

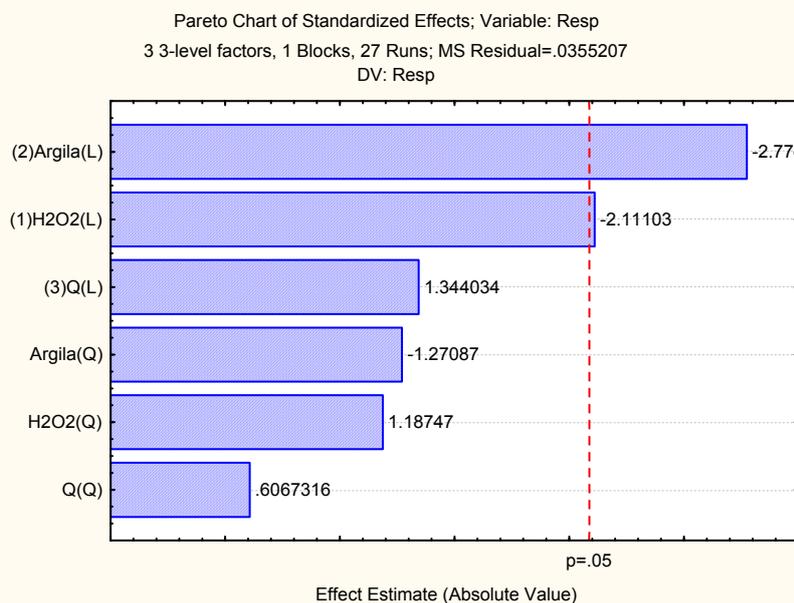


Figura 1 – Gráfico de Pareto para os ensaios de descontaminação do efluente contendo E. coli

Outra metodologia estatística foi empregada para achar a condição ideal para o processo de descontaminação do efluente. Nessa etapa do trabalho optou-se por tratar apenas os dados com maior relação entre os fatores e excluíram-se os dados obtidos com a concentração de $0,17$ e $0,34 \text{ mol L}^{-1}$. Nesses dados, o oxidante por si só demonstrou-se capazes de descontaminar o efluente, não contribuindo para conclusões a respeito do uso do catalisador proposto para a tecnologia de tratamento do efluente. Empregou-se da metodologia de mapas de contorno, onde os fatores são analisados em conjunto para determinar a região de trabalho ótima.

A figura 2 apresenta os mapas de contorno testados

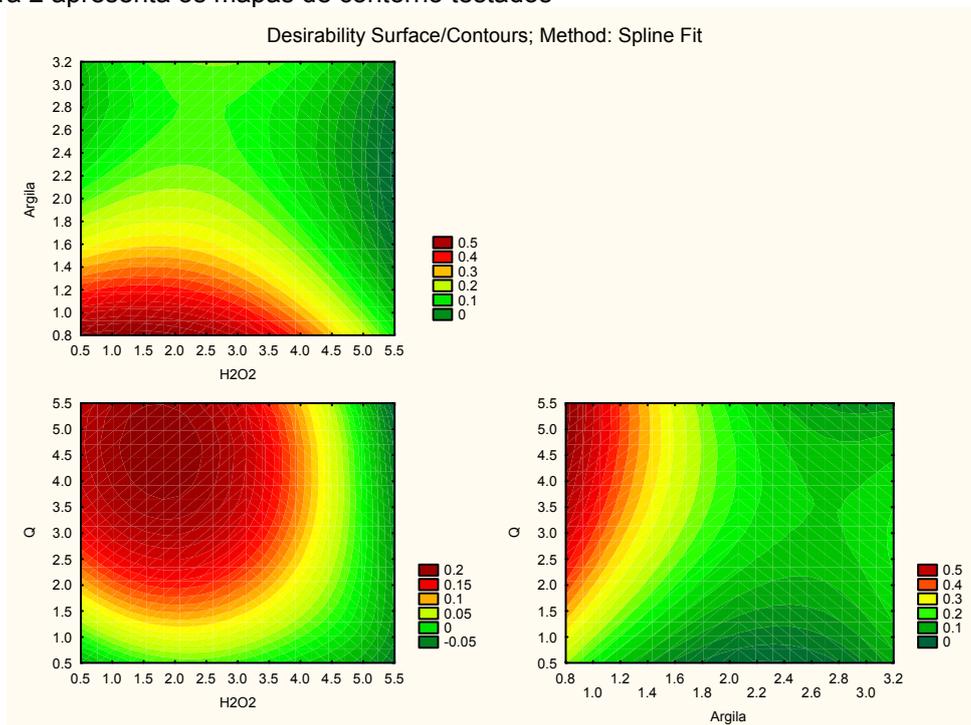


Figura 2 – Mapas de contorno para as relações de $H_2O_2 \times Argila$, $H_2O_2 \times Q$ e $Argila \times Q$.

Os resultados sugerem que as respostas mais eficientes no processo se encontram na faixa das vazões medianas (19 e 25 mL min^{-1}), com a massa de catalisador mais baixa (382 mg) e nas concentrações de H_2O_2 em torno de $0,017$ até $0,0425 \text{ mol L}^{-1}$.

(CONCLUSÃO) Nesse trabalho pode-se concluir que a reação de fenton modificada com uso de catalisadores a base de argila ricas em ferro em pH neutro é um sistema eficiente na descontaminação de efluentes contendo *E. coli*.

A melhor relação de oxidante/catalisador encontrada nesse estudo para eliminação total do bacilo e tornar o efluente potável ao consumo humano foi de $0,0425 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 para 724 mg de argila peletizada.

Em se tratando de água para usos menos nobres, como as águas de classe 2 consideradas pela legislação brasileira, a relação $0,0425 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 para 382 mg de argila peletizada demonstrou-se eficaz para enquadramento do efluente.

(BIBLIOGRAFIA)

1. A. M. Freitas, C. Sirtori, P. G. Peralta-Zamora, *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 1, 75-78, 2008
2. J. L. Ram, R. P. Ritchie, J. Fang, F. S. Gonzales, J. P. Selegean, *J. Environ. Qual.* 33:1024–1032 (2004), S. Segoe Rd., Madison, WI 53711 USA
3. J.H. Ramirez, C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M.A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 71, 44-56
4. G. M. A. Cunha, A. A. E. Neto, G. G. D. Medeiros, D. N. Silva, A. L. N. Mota, O. Chiavone-Filho, Uso do Processo Foto-Fenton no Tratamento de Águas Produzidas em Campos de Petróleo, 4º DPETRO, Campinas, SP, 21-24 de Outubro de 2007
5. M. Bobu. A, Yediler, I. Siminiceanu, S. Schulte-Hosteded, *Applied Catalysis B: Environmental* 83 (2008) 724–23
6. S. Azabou, W. Najjar, A. Gargoubi, A. Ghorbel, S. Sayadi, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 166–174
7. Teixeira, S. C. G., Canela, M. C. *Química Nova*, 30, (2007), 1830-1834,.

Agradecimentos: Faperj e CNPq (apoio financeiro),