

**LUIZ FERNANDO ROCHA CAVALOTTI**

**DEGRADAÇÃO DE ESPÉCIES NITROAROMÁTICAS E REMEDIAÇÃO DE  
RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE EXPLOSIVOS POR PROCESSOS AVANÇADOS  
ENVOLVENDO FERRO METÁLICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre em Química  
Analítica, Programa de Pós-Graduação em  
Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade  
Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora

CURITIBA  
2008

TERMO DE APROVAÇÃO

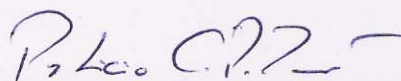
**DEGRADAÇÃO DE ESPÉCIES NITROAROMÁTICAS E REMEDIAÇÃO DE RESÍDUOS  
DA INDÚSTRIA DE EXPLOSIVOS POR PROCESSOS AVANÇADOS ENVOLVENDO  
FERRO METÁLICO**

por

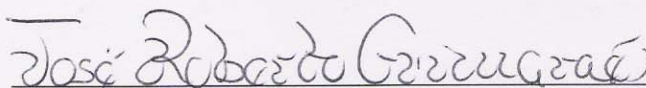
**LUIZ FERNANDO ROCHA CAVALOTTI**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

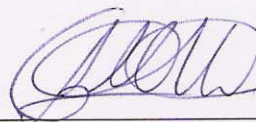
Orientador:



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. José Roberto Guimarães  
Facul. Eng. Civil, Arq. Urb. – UNICAMP



Prof. Dr. Gilberto Abate  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 29 de agosto de 2008.

*Dedico este trabalho a minha família e principalmente à minha companheira e futura esposa Ana Paula Villa, pelo apoio e incentivo para conclusão deste trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

A finalização deste trabalho é muito importante para o futuro do autor, pois é o resultado de um trabalho intenso, envolvendo a colaboração de várias pessoas, desde a minha graduação até o presente momento.

- Agradeço primeiramente ao antigo CEFET, pela minha formação, que lançou os primeiros desafios quanto às causas ambientais e sua proteção;
- Ao professor Alessandro Feitosa, meu orientador durante a faculdade, que me inseriu neste meio de pesquisa;
- Ao colega Elias, por ter me avisado sobre a futura vaga no grupo de pesquisa e que me incentivou a ingressar no programa;
- Ao professor Patricio, meu orientador e camarada, pela oportunidade conferida, pelos ensinamentos e apoio;
- A Fundação Araucária, pela concessão de bolsa de estudo de um ano;
- A todos os colegas do grupo TECNOTRATER, que me acolheram muito bem;
- Aos colegas do LabQAM;
- Aos professores da banca de qualificação e de defesa;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Farmácia, por permitir análises em seus estabelecimentos;
- À Maria da Graça, operadora do cromatógrafo do Programa de Pós-Graduação em Farmácia, que gentilmente realizou e ajudou-me a realizar várias medidas;
- À IMBEL, pelo fornecimento dos efluentes para o trabalho;
- Ao colega Márcio Barreto-Rodrigues, que viabilizou o contato com a IMBEL;
- A todos, que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação.

**SUMÁRIO**

<b>TERMO DE APROVAÇÃO</b>	ii
<b>DEDICATÓRIA</b>	iii
<b>AGRADECIMENTOS</b>	iv
<b>LISTA DE TABELAS</b>	vii
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	viii
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS</b>	xii
<b>RESUMO</b>	xiv
<b>ABSTRACT</b>	xv
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	2
2.1. COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS	2
2.2 PRODUÇÃO DE EXPLOSIVOS NITROAROMÁTICOS	4
2.3 DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS E TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO NITROAROMÁTICOS	9
2.3.1 Tratamentos Físicos	9
2.3.2 Tratamentos Biológicos	10
2.3.3 Tratamentos Químicos	12
2.4. PROCESSOS AVANÇADOS COMO ALTERNATIVA DE TRATAMENTO	13
<b>3. JUSTIFICATIVA DA PROPOSTA</b>	20
<b>4. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS</b>	21
4.1 OBJETIVOS GERAIS	21
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
<b>5. MATERIAL E MÉTODOS</b>	22
5.1. REAGENTES E INSUMOS	22
5.2 PROCESSOS DEGRADATIVOS	22
5.2.1 Processo Redutivo	22
5.2.2 Processo Oxidativo	23

5.3 CONTROLE ANALÍTICO	24
5.3.1 Análise Cromatográfica	24
5.3.2 Espectrofotometria UV-Vis	24
5.3.3 Espectrofotometria de Fluorescência	25
5.3.4 Determinação de Fe <sup>n+</sup>	25
5.3.5 Carbono Orgânico Total (COT)	25
5.3.6 Peróxido de Hidrogênio Residual	25
5.3.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	26
5.3.8 Determinação de Espécies Fenólicas Totais	26
5.3.9. Teste de Toxicidade Aguda com <i>Artemia Salina</i>	26
5.3.10. Ensaio de Biodegradabilidade (Zahn Welles)	27
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>30</b>
6.1. PROCESSO REDUTIVO: ESTUDOS PRELIMINARES	30
6.2. PROCESSO REDUTIVO: DEGRADAÇÃO EM COLUNA	34
6.3. PROCESSO REDUTIVO-OXIDATIVO	39
6.4. REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE EXPLOSIVOS	42
6.4.1 Caracterização dos Efluentes	42
6.4.2 Tratamento Redutivo dos Efluentes	46
6.4.3 Tratamento Redutivo-Oxidativo dos Efluentes	52
<b>7. CONCLUSÕES</b>	<b>57</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>59</b>

**LISTA DE TABELAS**

<b>TABELA 1.</b>	Limites máximos aceitáveis para a concentração de espécies nitroaromáticas em matrizes ambientais de relevância e dose máxima em água potável, de acordo com critérios da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA).	3
<b>TABELA 2.</b>	Doses diárias máximas ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) permitidas para a exposição a explosivos nitroaromáticos, por ingestão e inalação.	4
<b>TABELA 3.</b>	Proporções utilizadas de ácido nítrico e sulfúrico, durante os três estágios de nitração para obtenção do produto trinitrado.	7
<b>TABELA 4.</b>	Tratamentos aplicados para compostos nitroaromáticos e para efluentes da produção de explosivos nitroaromáticos.	19
<b>TABELA 5.</b>	Planejamento fatorial $2^2$ para avaliação do efeito da natureza da fonte de ferro metálico e da sua massa na degradação do nitrobenzeno. Processo: batelada; volume: 100 mL; agitação orbital: 150 rpm; reação: 30 min; [nitrobenzeno]: $6,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 5.	31

**LISTA DE FIGURAS**

<b>FIGURA 1.</b>	Explosivos nitroaromáticos polissubstituídos.	5
<b>FIGURA 2.</b>	Classificação dos explosivos quanto ao seu poder detonante (LYNCH, 2002). Explosivos baixos: velocidade de detonação ( $\text{cm s}^{-1}$ ); altos explosivos: velocidade de detonação ( $\text{km s}^{-1}$ ).	5
<b>FIGURA 3.</b>	Principais fontes de produção e beneficiamento de explosivos nitroaromáticos no Brasil (RODRIGUES <i>et al</i> , 2007).	6
<b>FIGURA 4.</b>	Esquema da produção do explosivo TNT e a geração de seus efluentes água amarela e vermelha.	8
<b>FIGURA 5.</b>	Reação de TNT assimétrico com sulfito de sódio, para formação de produto sulfonato, mais solúvel em água.	8
<b>FIGURA 6.</b>	Rota de redução do nitrobenzeno até a formação de seu subproduto principal, a anilina (MU <i>et al</i> , 2004).	14
<b>FIGURA 7.</b>	Rota de redução do explosivo TNT em solo e água, via biodegradação (BORCH, 2004).	14
<b>FIGURA 8.</b>	Representação esquemática das vias redutivas e oxidativas viabilizadas pelo uso de ferro metálico.	17
<b>FIGURA 9.</b>	Representação esquemática do processo redutivo em coluna.	23
<b>FIGURA 10.</b>	Representação esquemática do reator fotoquímico de bancada.	24
<b>FIGURA 11.</b>	Esquema do procedimento que envolve o teste de toxicidade utilizando <i>Artemia salina</i> .	28
<b>FIGURA 12.</b>	Esquema do procedimento que envolve o teste de biodegradabilidade inerente (Zahn Welles).	29
<b>FIGURA 13.</b>	Representação geométrica do planejamento fatorial $2^2$ utilizado para avaliar o efeito da massa e do tipo de ferro metálico, na degradação redutiva de nitrobenzeno. A resposta utilizada foi a percentagem de nitrobenzeno degradado monitorado por cromatografia em fase líquida.	31
<b>FIGURA 14.</b>	Evolução espectral durante degradação redutiva de nitrobenzeno (Sistema: batelada; agitação: orbital; pH: 5,0, tempo de reação: 30	32



- min; monitoramento: espectroscopia eletrônica).
- FIGURA 15.** Avaliação da toxicidade aguda utilizando *Artemia salina*, em amostras de anilina ( $6,52 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), nitrobenzeno não tratado e tratado redutivamente. Processo: batelada; volume: 100 mL; agitação orbital: 150 rpm; reação: 30 min; [nitrobenzeno]:  $6,52 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>; pH 5. 33
- FIGURA 16.** Evolução espectral após degradação redutiva de nitrobenzeno, nitrofenol, nitrotolueno, dinitrotolueno e trinitrotolueno (Sistema: contínuo; vazão: 15 mL min<sup>-1</sup>; pH: 5,0; monitoramento: espectroscopia eletrônica). 35
- FIGURA 17.** Evolução da concentração dos nitroaromáticos em estudo, durante degradação redutiva (Sistema: contínuo; vazão: 15 mL min<sup>-1</sup>; pH: 5,0; monitoramento: cromatografia em fase líquida). 37
- FIGURA 18.** Evolução do espectro de fluorescência molecular de uma solução de nitrofenol tratada pelo processo redutivo em coluna. 38
- FIGURA 19.** Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação redutivo-oxidativo de nitrobenzeno e trinitrotolueno (Tratamento redutivo: sistema contínuo; vazão de 15 mL min<sup>-1</sup>; pH: 5,0; Tratamento oxidativo: sistema em batelada; adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a cada 15 min na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>; pH 3). 40
- FIGURA 20.** Avaliação da toxicidade aguda com *Artemia salina* em amostras de nitrobenzeno, após tratamentos redutivo e redutivo-oxidativo. 41
- FIGURA 21.** Avaliação da toxicidade aguda com *Artemia salina* em amostras de trinitrotolueno, após tratamentos redutivo e redutivo-oxidativo. 42
- FIGURA 22.** Cromatogramas representativos dos efluentes em estudo (Coluna MICROSORB C-18, fase móvel metanol:água 50:50 com tampão de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 mL, detecção ultravioleta. Resposta em mV. 43
- FIGURA 23.** Resultados do teste de toxicidade utilizando *Artemia salina* para avaliar a percentagem de mortalidade das larvas em contato com os efluentes água amarela (A) e água vermelha (B). 44
- FIGURA 24.** Evolução da demanda química de oxigênio no decorrer do estudo 46

de biodegradabilidade inerente pelo método de Zahn-Wellens, aplicado às amostras de água amarela bruta e tratada redutivamente.

- FIGURA 25.** Evolução espectral da água amarela após tratamento redutivo. 47  
Condições: pH 5, coluna com 14 gramas de lã de aço, vazão de 15 mL min<sup>-1</sup>, tempo de retenção de 5 min, volume tratado de 0,5 L e efluente AA diluído 20 vezes.
- FIGURA 26.** Evolução espectral da água vermelha após tratamento redutivo. 47  
Condições: pH 5, coluna com 14 gramas de lã de aço, vazão de 15 mL min<sup>-1</sup>, tempo de retenção de 5 min, volume tratado de 0,5 L e efluente AV diluído 100 vezes para leitura.
- FIGURA 27.** Cromatograma do efluente AA (A) e após tratamento redutivo (B). 48  
Condições: coluna MICROSORB C-18 250 x 4,6 mm, fase móvel metanol/água 50:50 com tampão de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 mL, tempo de corrida de 20 min e detecção por varredura (200 a 400 nm). Resposta em mV.
- FIGURA 28.** Cromatograma do efluente AV (A) e após tratamento redutivo (B). 48  
Condições: coluna MICROSORB C-18 250 x 4,6 mm, fase móvel metanol/água 50:50 com tampão de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 mL, tempo de corrida de 20 min e detecção por varredura (200 a 400 nm). Resposta em mV.
- FIGURA 29.** Estado da lã de aço após passagem dos efluentes pela coluna redutiva (lado esquerdo: água amarela, lado direito: água vermelha). 49
- FIGURA 30.** Resultados do teste de toxicidade utilizando *Artemia salina* para avaliar a eficiência do processo redutivo em diminuir a carga tóxica do efluente AA. 50
- FIGURA 31.** Resultados do teste de toxicidade utilizando *Artemia salina* para avaliar a eficiência do processo redutivo em diminuir a carga tóxica do efluente AV. 50
- FIGURA 32.** Evolução do decaimento espectral do efluente AA após aplicação 52

do tratamento foto-Fenton em amostras tratadas anteriormente pelo processo redutivo.

- FIGURA 33.** Evolução do sinal espectral do efluente AV após aplicação do tratamento foto-Fenton em amostras tratadas anteriormente pelo processo redutivo. Efluente diluído 100 vezes para leitura. 53
- FIGURA 34.** Evolução da cor durante o tratamento dos efluentes em estudo (Esquerda: água vermelha, Direita água amarela, 0: efluente bruto, 1: efluente diluído, 2: tratado redutivamente, 3: tratado por processo combinado). 54
- FIGURA 35.** Cromatograma representativo do tratamento oxidativo (B) em relação ao efluente AA tratado redutivamente (A). Condições: coluna MICROSORB C-18 250 x 4,6 mm, fase móvel metanol/água 50:50 com tampão de  $H_3PO_4$  1 mL, tempo de corrida de 20 min e detecção por varredura na faixa do ultravioleta. Resposta em mV. 55
- FIGURA 36.** Cromatograma representativo do tratamento oxidativo (B) em relação ao efluente AV tratado redutivamente (A). Condições: coluna MICROSORB C-18 250 x 4,6 mm, fase móvel metanol/água 50:50 com tampão de  $H_3PO_4$  1 mL, tempo de corrida de 20 min e detecção por varredura na faixa do ultravioleta. Resposta em mV. 55
- FIGURA 37.** Resultados do teste de toxicidade utilizando *Artemia salina* para avaliar a eficiência do processo oxidativo em diminuir a carga tóxica do efluente AA (A) e AV (B). 56

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

AA – água amarela  
AV – água vermelha  
CL<sub>50</sub> – concentração letal para 50 % da população  
COD – carbono orgânico dissolvido  
COT – carbono orgânico total  
COV – carbono orgânico volátil  
DNT – dinitrotolueno  
DQO – demanda química de oxigênio  
HMX – octahidro – 1,3,5,7- tetranitro – 1,3,5,7 - tetrazocano  
HPA – hidrocarboneto policíclico aromático  
*hν* – radiação  
NB – nitrobenzeno  
NO<sub>x</sub> – óxidos de nitrogênio  
OH• - radical hidroxila  
P.A. – para análise  
PCB – bifenilas policloradas  
RDX – 2,4,6-trinitroanilina  
rpm – rotações por minuto  
RSS – resíduo sólido suspenso  
SO<sub>x</sub> – óxidos de enxofre  
TAT – triaminotolueno  
UV-A – radiação ultravioleta A  
UV-Vis – radiação ultravioleta-visível  
v/v – volume/volume  
2,4,6-TNT – 2,4,6-trinitrotolueno  
2,4-DNT – 2,4-dinitrotolueno  
2,6-DNT – 2,6-dinitrotolueno  
1,3,5-TNB – 1,3,5-trinitrobenzeno  
1,3-DNB – 1,3-dinitrobenzeno

3-NT – 3-nitrotolueno  
4-NT – 4-nitrotolueno  
2,4-DHANT – 2,4-dihidroxiaminonitrotolueno  
2-HADNT – 2-hidroxiaminodinitrotolueno  
4-HADNT – 4-hidroxiaminodinitrotolueno  
2-ADNT – 2-aminodinitrotolueno  
4-ADNT – 4-aminodinitrotolueno  
2,6-DANT – 2,6-diaminonitrotolueno  
2,4-DANT – 2,4-diaminonitrotolueno  
2,2'-AZOXY – tetranitro – 2,2'-azoxitolueno  
4,4'-AZOXY – tetranitro – 4,4'-azoxitolueno  
2,2'-AZO – tetranitro - 2,2'-azotolueno  
4,4'-AZO – tetranitro - 4,4'-azotolueno

## RESUMO

Devido a seu grande uso, principalmente na fabricação de explosivos, compostos nitroaromáticos têm uma grande importância na economia e na contaminação do meio ambiente, devido a seu caráter persistente e tóxico. Os tratamentos hoje empregados não são eficientes na degradação e na mineralização desta classe de compostos, pois são baseados em sistemas biológicos, os quais não conseguem suportar altas cargas tóxicas e também não conseguem degradar os subprodutos formados, que muitas vezes apresentam caráter mais tóxico que o substrato de partida.

Diante desta situação, propomos uma nova alternativa de tratamento, baseada no uso do processo redutivo com ferro metálico, na forma de lã de aço comercial. Com este processo, utilizando uma coluna recheada com lã de aço, conseguimos degradação praticamente completa para nitrobenzeno, nitrofenol, nitrotolueno, dinitro e trinitrotolueno, reduzindo-se o grupo  $\text{NO}_2$  a  $\text{NH}_2$ , obtendo-se os subprodutos aminados correspondentes.

Empregando-se um processo combinado redutivo-oxidativo, conseguimos eliminar os subprodutos remanescentes do processo redutivo, conseguindo reduções da ordem de 65 e 44 % de COT para nitrobenzeno e trinitrotolueno, respectivamente. Após o processo combinado, o caráter tóxico apresentado pelas soluções tratadas com o processo redutivo foi eliminado.

Aplicando-se o processo redutivo nos efluentes água amarela e vermelha, eliminamos a presença de TNT, a biodegradabilidade do efluente água amarela aumentou 50 %, assim como a sobrevivência das larvas de *Artemia salina*. Para o efluente água vermelha, obtivemos melhora somente no período de 24 h. Após o tratamento combinado, a carga química do efluente água amarela reduziu-se 50 %, mas sem nenhuma mudança no caráter tóxico após 48 h. Já o outro efluente apresentou 100 % de toxicidade depois do tratamento combinado, apesar da redução significativa dos sinais detectados durante cromatografia em fase líquida.

## ABSTRACT

Had its great use, mainly in the manufacture of explosives, nitroaromatic composites they have a great importance in the economy and the contamination of the environment, which had its persistent and toxic character. The treatments today used are not efficient in the degradation and the mineralization of this composite classroom, therefore they are based on biological systems, which do not obtain to support high toxic loads and also they do not obtain to degrade the formed by-products, that many times present character more toxic than the departure substratum.

Ahead of this situation, we consider a new alternative of treatment, based on the use of the reductive process with metallic iron, in the wool commercial steel form. With this process, using a column stuffed with steel wool, we practically obtain complete degradation for nitrobenzene, nitrophenol, nitrotoluene, dinitro and trinitrotoluene, scrambling itself the group  $\text{NO}_2$  to the  $\text{NH}_2$ , getting itself the corresponding aminated by-products.

Using a redutive-oxidative agreed process, we obtain to eliminate remaining by-products of the reductive process, obtaining reductions of the order of 65 and 44% of TOC for nitrobenzene and trinitrotoluene, respectively. After the combined process, the toxic character presented by the treated solutions with the reductive process was eliminated.

Applying the reductive process in effluent yellow and red water, we eliminate the presence of TNT, the biodegradability of the effluent yellow water increased 50%, as well as the survival of the larvae of *Artemia salina*. For the effluent red water, we only got improvement in the period of 24 h. After the combined treatment, the chemical load of the effluent yellow water scrambled 50%, but without no change in toxic character after 48 h. Already the other one effluent presented 100% of toxicity after the combined treatment, although the significant reduction of the signals detected during chromatography in liquid phase.

## 1. INTRODUÇÃO

Em função da sua versatilidade, compostos nitroaromáticos são maciçamente utilizados em diversos segmentos industriais, com destaque para a fabricação de explosivos, onde empregam-se preferencialmente compostos aromáticos polinitrados. Com uma produção mundial estimada em 108 toneladas/ano, compostos nitroaromáticos aparecem como importantes agentes de contaminação ambiental, destacando-se sua elevada resistência à degradação microbiana e pelos efeitos deletérios provocados nos sistemas ecológicos contaminados. Em geral, se admite que espécies nitroaromáticas sejam responsáveis por efeitos crônicos de relevância, como carcinogênese e mutagenicidade. De maneira geral, a toxicidade e persistência destas espécies aumenta com o aumento do número de substituintes nitro. Desta forma, espécies polinitradas se caracterizam por elevada toxicidade e extrema resistência frente aos processos convencionais de degradação.

O tratamento de efluentes contendo espécies químicas desta natureza é bastante dificultado pelo seu marcado caráter tóxico. Adicionalmente, o caráter elétron-deficiente destas espécies dificulta a degradação oxidativa, fato que, em princípio, torna a via redutiva mais interessante. Admite-se que processos redutivos mediados por ferro metálico possam facilitar o tratamento convencional de compostos nitrados, em razão da formação de amins de maior biodegradabilidade. Posteriormente, a formação de íon ferroso viabiliza a aplicação de processo foto-Fenton seqüencial, o qual pode complementar a degradação dos substratos por vias oxidativas. A conveniência de processo redutivo-oxidativo seqüencial tem sido apontada por vários trabalhos, na qual, a redução preliminar favorece a degradação oxidativa subsequente, estendendo a mineralização dos substratos em estudo.

Neste trabalho, a potencialidade do processo redutivo fundamentado no uso de ferro metálico é avaliada, em relação à degradação de compostos nitroaromáticos e à remediação de efluentes oriundos do processo de fabricação de trinitrotolueno (TNT). A eficiência do processo foto-Fenton subsequente também é avaliada, objetivando-se a completa remediação dos efluentes em questão.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS

Espécies nitroaromáticas são largamente produzidas em escala industrial, chegando a soma de 108 toneladas/ano. Em função da sua notória versatilidade, compostos nitroaromáticos fazem parte de diversas atividades e setores, destacando a produção de tinturas, plásticos, pesticidas, explosivos, produtos farmacêuticos (BELL *et al*, 2003), medicina clínica e veterinária, alimentos e rações animais (MORALES, 2006). Adicionalmente, compostos nitroaromáticos podem ser formados na atmosfera, em razão da nitração de benzeno oriundo de processos de contaminação (MOMANI, 2006), e ainda pela combustão incompleta de combustíveis fósseis (KULKARNI, 2007).

Os nitroaromáticos são extremamente persistentes no ambiente, característica esta que é exacerbada pelo aumento no número de substituintes nitro (RAMOS, 2005). Admite-se, por exemplo, que nitrobenzeno possa ser degradado no solo em tempos da ordem de alguns meses (BELL *et al*, 2003). Entretanto, estes antecedentes devem ser avaliados com cautela, principalmente em razão de processos adsorptivos poderem mascarar a real concentração do poluente (NEFSO, 2005).

Nitrobenzeno, nitrofenóis e dinitrotoluenos fazem parte do grupo de poluentes prioritários listado pela Agência Ambiental Norte-Americana (EPA), principalmente devido a seu elevado caráter carcinogênico (KULKARNI, 2007). Em geral, estima-se que espécies nitroaromáticas são as maiores causadoras de ecotoxicidade, mutagenicidade, carcinogênese, imunotoxicidade, toxicidade reprodutiva e tumores no trato urinário (WALIA, 2003), apresentando subprodutos ainda mais perigosos (RODRIGUES, 2005).

Dentre os sintomas associados à contaminação contam-se: diminuição da fecundidade e reprodutividade em invertebrados do solo (LACHANCE, 2004), irritações de pele e olhos, problemas sanguíneos (MOMANI, 2006), alterações do sistema nervoso (PHELKA, 2005) e modificação do DNA, o que provoca carcinogenicidade (MORALES *et al*, 2006).

Estudos desenvolvidos em sítios contaminados por vazamentos de efluentes contendo nitroaromáticos indicam um caráter não bio-acumulativo do TNT em organismos aquáticos superiores (peixes), em razão de rápidas transformações em derivados aminados (tempo de meia vida biológica de 0,05 h).

Entretanto, admite-se que referidos derivados são os principais causadores dos efeitos tóxicos observados (EK, 2008).

Ensaio de toxicidade com células de rato e hamster mostraram valores de  $CL_{50}$  (concentração letal para 50 % da população) da ordem de  $4 \mu\text{g mL}^{-1}$  para TNT. Por sua vez, subprodutos de biodegradação (como 2,4-diamino-6-nitrotolueno) apresentaram valores de  $250 \mu\text{g mL}^{-1}$  (HONEYCUTT *et al*, 1996).

Para humanos, os limites aceitáveis para compostos nitroaromáticos em matrizes de relevância são bastante pequenos, normalmente da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Tabela 1). Também são pequenas as doses diárias associadas ao surgimento de câncer (por ingestão ou inalação), como apresentado na Tabela 2. A este respeito, é importante salientar que na legislação brasileira não existem diretrizes especificamente direcionadas a espécies nitroaromáticas.

**Tabela 1.** Limites máximos aceitáveis para a concentração de espécies nitroaromáticas em matrizes ambientais de relevância e dose máxima em água potável, de acordo com critérios da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA).

AMBIENTE			ÁGUA POTÁVEL
Solo ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Água superficial ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Água subterrânea ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Doses ( $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ )
DNT: 1,5 RDX: 9,1 TNT: 33	DNT: 0,6 RDX: 30 TNT: 31	DNT: 0,1 RDX: 0,8 TNT: 2,9	TNT: $8 \times 10^{-6}$ 2,4-DNT: $7 \times 10^{-7}$ 2,6-DNT: $7 \times 10^{-7}$ 1,3,5-TNB: $6 \times 10^{-6}$ 1,3-DNB: $7 \times 10^{-6}$ NB: $6 \times 10^{-6}$ RDX: $3 \times 10^{-3}$ Ácido pícrico: $7 \times 10^{-6}$

**Tabela 2.** Doses diárias máximas ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) permitidas para a exposição a explosivos nitroaromáticos, por ingestão e inalação.

COMPOSTOS	VIAS DE EXPOSIÇÃO	
	Oral	Inalação
2,4,6 – TNT	$3 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-2}$
2,4 – DNT	$7 \times 10^{-1}$	$7 \times 10^{-1}$
2,6 – DNT	$7 \times 10^{-1}$	$7 \times 10^{-1}$
RDX	$1 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-1}$

## 2.2 PRODUÇÃO DE EXPLOSIVOS NITROAROMÁTICOS

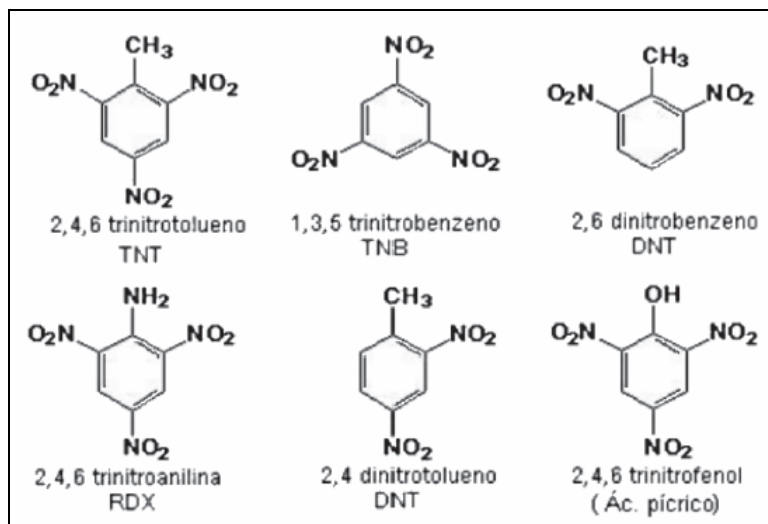
Explosivos são produzidos e utilizados em grande quantidade, fazendo parte do cotidiano da vida moderna. Dentro do contexto dos usos não bélicos, destaca a sua utilização na construção de grandes obras civis e na exploração de recursos naturais.

Explosivos nitroaromáticos, particularmente o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), surgiram há mais de 50 anos, principalmente para substituir a instável nitroglicerina. Em geral, explosivos a base de TNT são mais seguros, desde a fabricação até o uso.

Por definição, explosivo é um material que sob a influência de um choque térmico ou mecânico, se decompõe rápida e espontaneamente, com a evolução de uma grande quantidade de calor e de gases. Dentre as espécies nitroaromáticas utilizadas como explosivos destacam as espécies polissubstituídas apresentadas na Figura 1, as quais são classificadas como explosivos detonantes secundários (SHREVE, 1980; SINGH 2007) e de detonação extremamente rápida (Figura 2), quando iniciado por explosão ou choque (LYNCH, 2002).

Dentre as principais propriedades dos explosivos altos é possível destacar a densidade do cristal (ou densidade do estado sólido), que irá determinar a quantidade de explosivo que poderá ser empacotada dentro de um recipiente. Para a maioria dos explosivos, a velocidade de detonação aumenta linearmente com a densidade. Hoje, a procura por novos materiais energéticos tem melhorado

as propriedades dos mesmos, destacando-se maiores velocidades de detonação, redução da vulnerabilidade e menor sensibilidade ao choque (KESHAVARZ, 2007).



Fonte: Rodrigues *et al.*, 2007.

Figura 1. Explosivos nitroaromáticos polissubstituídos.

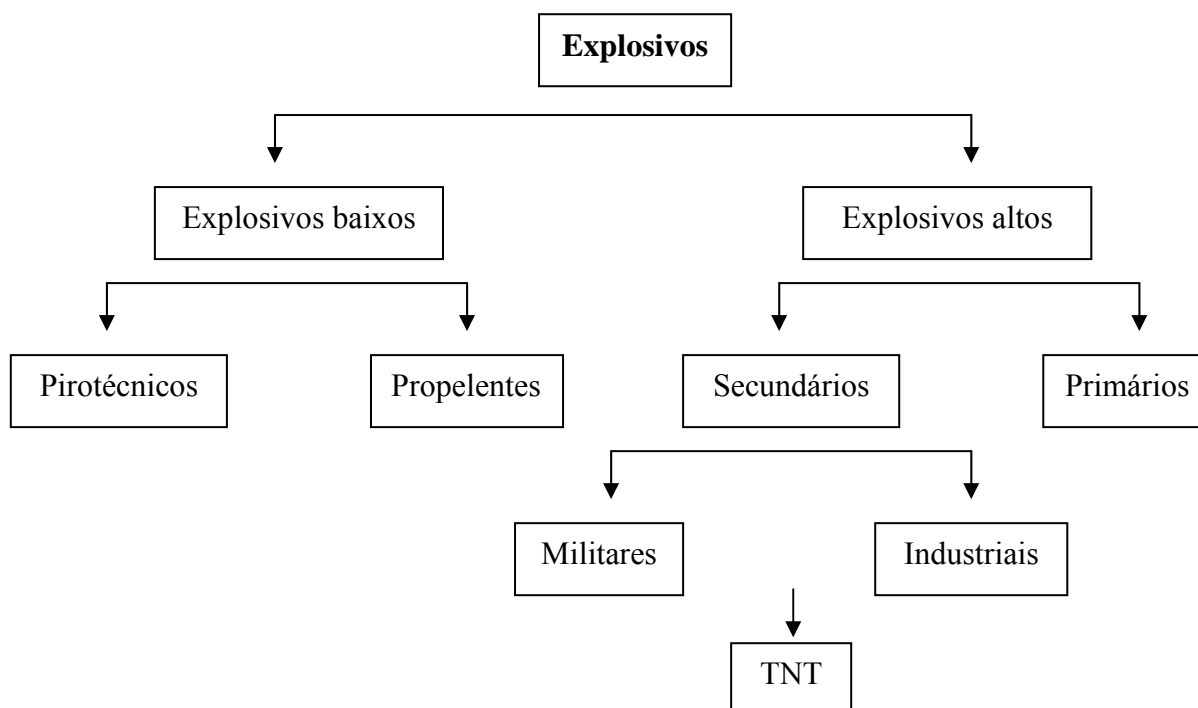


Figura 2. Classificação dos explosivos quanto ao seu poder detonante (LYNCH, 2002). Explosivos baixos: velocidade de detonação ( $\text{cm s}^{-1}$ ), Explosivos altos: velocidade de detonação ( $\text{km s}^{-1}$ ).

No Brasil, a maior quantidade de explosivos é produzida pelo Exército, principalmente para atender a demanda de munição e outros equipamentos militares. Na Figura 3 é ilustrada a localização das principais indústrias relacionadas com a produção de materiais bélicos e compostos nitroaromáticos explosivos, com destaque para o estado do Paraná e o Vale do Paraíba em São Paulo, que mantém a única fábrica produtora de TNT da América Latina (RODRIGUES *et al.*, 2007)



**Figura 3.** Principais fontes de produção e beneficiamento de explosivos nitroaromáticos no Brasil (Rodrigues et al., 2007).

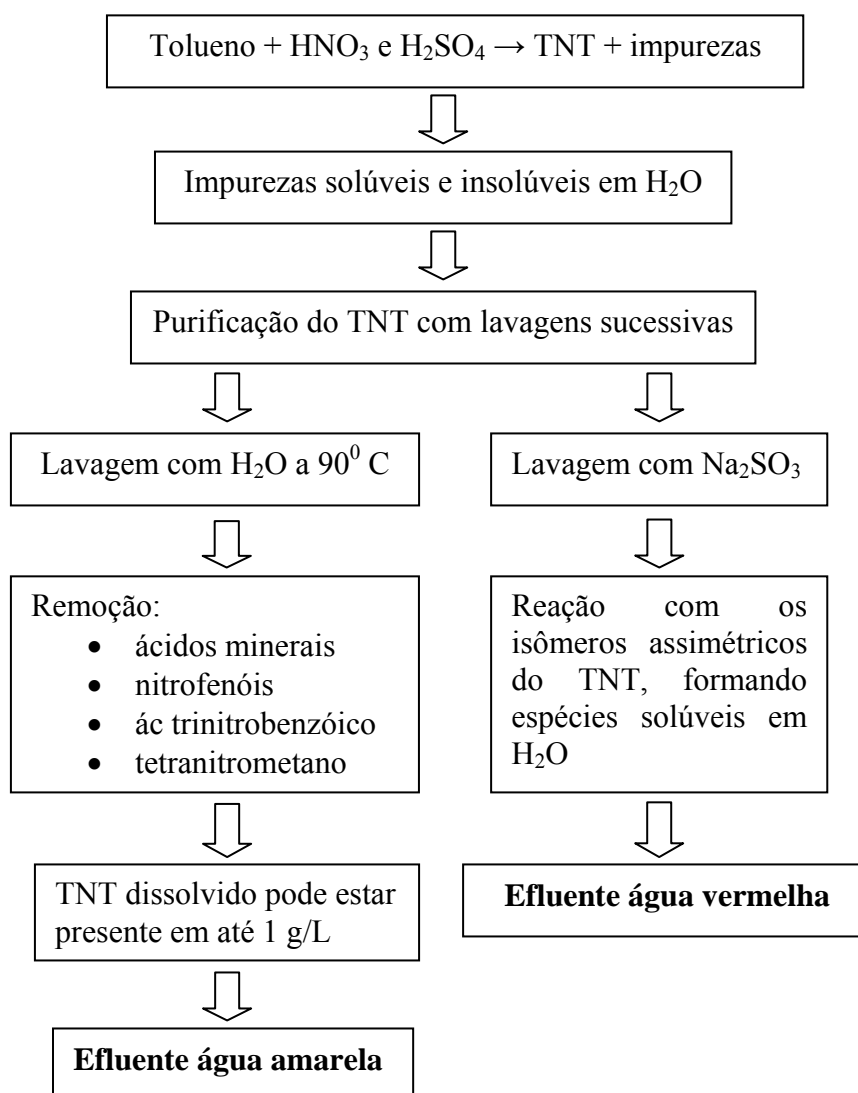
A produção de 2,4,6-trinitrotolueno é realizada por meio da nitração seqüencial do tolueno, que normalmente ocorre em três estágios e envolve o uso de mistura de ácidos nítrico e sulfúrico (Tabela 3). Após o 3º estágio, que corresponde a produção do composto trinitrado, há a formação, embora em menor escala, de uma variedade de subprodutos, como: cinzas ou resíduos minerais, proveniente dos ácidos sulfúrico e nítrico; 4-5 % de isômeros assimétricos, produtos de oxidação lateral como nitrofenóis, ácido trinitrobenzóico

e tetranitrometano, e produtos de oxidação do benzeno e xileno, os quais normalmente são impurezas encontradas no tolueno. A maior parte das impurezas é removida por processos de lavagem, com exceção de dinitrotolueno (DNT), nitrobenzenos e xilenos. Além dos ácidos nítrico e sulfúrico residuais, outras impurezas solúveis em água, como o ácido trinitrobenzóico, também pode ser removido (Figura 4).

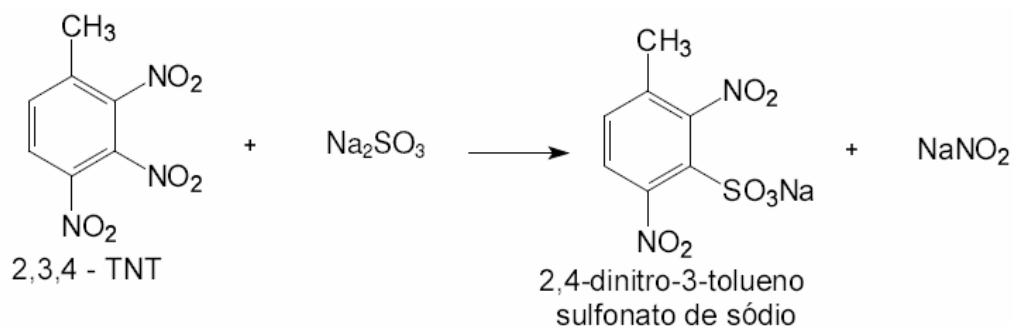
A água residual (Figura 4) da primeira etapa de lavagem é chamada de água amarela (AA). Este efluente é produto de um processo de lavagem a quente, e conterà, além dos constituintes minerais (dos ácidos) e orgânicos (produtos de oxidação) citados anteriormente, TNT dissolvido, com solubilidade em água a 25 °C variando de 100 a 200 mg L<sup>-1</sup> (EK, 2008; KALDERIS, 2008). Concluído o processo de purificação com o resfriamento da AA de 90 para 30 °C (ou ambiente), poderá haver a precipitação do TNT dissolvido, até 1 g L<sup>-1</sup>. Além da purificação com água, que conterà fundamentalmente TNT simétrico, produtos de oxidação e ácidos minerais, é necessário também extrair outras impurezas, principalmente as formas assimétricas de TNT, que são removidas por lavagem com uma solução de sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), que reage com as espécies em questão, formando sulfonatos, solúveis em água (Figura 5). Este efluente é denominado água vermelha (AV). O TNT simétrico também reage, mas a uma taxa muito mais lenta (RODRIGUES, 2005).

**Tabela 3.** Proporções utilizadas de ácido nítrico e sulfúrico, durante os três estágios de nitração para obtenção do produto trinitrado.

	1º Estágio	2º Estágio	3º Estágio
HNO <sub>3</sub> (%)	28	32	49
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	56	61	49
H <sub>2</sub> O (%)	16	7	2



**Figura 4.** Esquema da produção do explosivo TNT e a geração de seus efluentes (água amarela e vermelha).



**Figura 5.** Reação de TNT assimétrico com sulfito de sódio, para formação de produto sulfonato, mais solúvel em água.

## 2.3 DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS E TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO NITROAROMÁTICOS

Além dos benefícios que derivam do seu uso, nas mais diversas áreas de atuação, o intensivo uso de compostos nitroaromáticos verificado nos últimos 50 anos tem ocasionado diversos efeitos adversos no meio ambiente, principalmente em matrizes de solo e água. Dados de 2004 revelam que somente nos Estados Unidos da América existem entre 15.000 a 40.000 sítios contaminados, principalmente envolvendo contaminação por explosivos (EPA, 2008). Em geral, são as atividades de fabricação, armazenagem e uso de explosivos as que mais contribuem com o processo de contaminação, destacando episódios envolvendo TNT, RDX e HMX.

Os nitroaromáticos apresentam elevada resistência ao ataque químico, oxidação biológica e hidrólise, dificultando as possibilidades de tratamento (RODRIGUES, 2005), devido a uma característica especial que o grupo nitro confere às suas moléculas, isto é, o caráter de elétron-deficiência (ZHANG *et al*, 2006).

Este comportamento surge durante a nitração da molécula aromática, devido ao fato do grupo NO<sub>2</sub> (íon nitroílo) ser ávido por elétrons, encontrando-os na camada π do anel benzênico. Forma-se um carbocátion, com a carga positiva distribuída pelo anel, concentrada principalmente nos carbonos em posição *orto* e *para*, em relação ao grupo NO<sub>2</sub>. A distribuição da carga positiva pelo anel faz com que a molécula seja mais estável do que se tivesse a carga positiva localizada, devido ao efeito da ressonância (MORRISON, 1996), blindando o anel contra o processo de mineralização biológica e o ataque oxidativo.

### 2.3.1 Tratamentos Físicos

Os tratamentos físicos comumente empregados para esta classe de compostos envolvem processos de adsorção, principalmente em carvão ativado (RODGERS, 2001) e argila (UPSON, 2006).

Embora muitos processos físicos permitam um elevado grau de depuração dos efluentes, importantes deficiências podem ser salientadas, principalmente associadas ao seu caráter não destrutivo. Em função desta realidade, esforços são dedicados para o desenvolvimento de processos combinados, envolvendo a



associação de processos físicos com processos de oxidação química ou biológica.

Dentro deste contexto, destaque pode ser dado a sistemas que envolvem a adsorção dos poluentes em uma matriz sólida e a operação de uma membrana biológica (biorreator de membrana). Segundo ZOH (2002), que utilizou suporte tubular de cerâmica e uma cultura anaeróbia aclimatada para tratar o efluente sintético da produção de RDX, o sistema permite a remoção de 97 % da carga de demanda química de oxigênio, 98 % do teor de carbono orgânico total e 55 % da concentração de nitrito. O sistema opera com pressões variando de 21 a 105 kPa, faixa de pH entre 7 e 7,5 (melhor faixa para crescimento microbiano) e vazões de 0,15 a 2 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>, sendo necessário lavagem da membrana a cada três dias, para remoção dos sólidos retidos.

Processos físicos fundamentados na extração de poluentes com água subcrítica têm sido desenvolvidos para a remediação de solos contaminados com explosivos. Trata-se de processos ambientalmente corretos, pois utilizam apenas água, em temperaturas superiores a 100 °C como solvente, conseguindo solvatar e degradar moderadamente substâncias polares e apolares. Em solos contaminados com TNT (120 mg kg<sup>-1</sup>), o processo conseguiu degradar 99,9 % do poluente, em 30 min de tratamento e temperaturas de 250°C (KALDERIS *et al*, 2008). O processo de degradação que o autor assume ocorrer é similar ao de detonação do TNT, o qual ocorre em temperaturas superiores a 200 °C (VARGA, 2006).

Apesar das elevadas taxas de retenção/degradação, os processos físicos necessitam de disposição do material sólido contaminado, sistemas que suportem elevadas pressões e temperaturas, paradas para limpeza e troca do material filtrante. Sendo assim, os processos físicos devem ser seguidos de outros processos de tratamento, nunca sendo a única alternativa escolhida.

### 2.3.2 Tratamentos Biológicos

Processos biológicos são fundamentados na ação de consórcios de microrganismos, usualmente bactérias ou fungos, os quais, na presença ou ausência de oxigênio, metabolizam a matéria orgânica, viabilizando a degradação dos substratos de interesse. Em geral, o processo é altamente dependente das condições de reação, principalmente de parâmetros como: presença ou ausência

de O<sub>2</sub>, pH, temperatura, concentração do poluente e microrganismo utilizado (RODRIGUES, 2005). Diferentemente de processos físicos e químicos, processos biológicos permitem a manutenção da estrutura e das características físicas originais do meio (DRZYZGA *et al*, 1999), permitindo o uso posterior deste solo com fins comerciais.

Devido ao fato da biodegradação dos nitroaromáticos produzir diversos subprodutos (CHEONG *et al*, 2003), a degradação de todos os compostos presentes em um efluente se torna muito difícil, necessitando-se de linhagens específicas para cada subproduto formado (RAMOS *et al*, 2005; SOOJHAWON *et al*, 2005).

Além da especificidade dos microrganismos para a biodegradação, em alguns casos os subprodutos formados necessitam de condições diferenciadas, como, por exemplo, a anilina, degradada rapidamente em meio aeróbio, ao passo que o composto de partida (nitrobenzeno), se mostra persistente nestas condições (BELL *et al*, 2003).

Adicionalmente, microrganismos podem apresentar reatividade diferenciada, em função da posição do substituinte nitro. Estudos de degradação de nitrotoluenos por *Pseudomonas putida*, por exemplo, indicaram maiores taxas de degradação para o nitrotolueno *meta* substituído (3-NT). Neste caso, a degradação alcançou valores da ordem de 75 %, enquanto que 4-NT foi degradado em uma extensão que não superou 50 %. Também é interessante ressaltar que os produtos de degradação também são uma função do isômero utilizado (WALIA, 2003).

Recentemente, estudos de remediação fundamentados em fitorremediação têm sido reportados, principalmente utilizando-se plantas aquáticas e terrestres. Em estudos envolvendo TNT, danos às plantas aquáticas foram reportados, na faixa de concentração de 1 a 5 mg L<sup>-1</sup>. Plantas terrestres conseguiram suportar concentrações de TNT da ordem de 1600 mg kg<sup>-1</sup>, sendo que diversos subprodutos de oxidação e redução foram encontrados acumulados na raiz, caule e folhas (RAMOS *et al*, 2005).

Diversos fenômenos podem ocorrer em um processo de fitorremediação. Dentre os mais importantes contam-se: degradação dos substratos por incorporação no metabolismo da planta, volatilização através das folhas e absorção seguida de acúmulo (EAPEN, 2007; VILA, 2007). No caso particular de

compostos nitroaromáticos, o principal mecanismo de depuração é denominado de fitodegradação (ou fitotransformação), caracterizado pela efetiva degradação das espécies, com auxílio de enzimas (nitroredutase e lacase) provenientes de microrganismos associados (ex. *Populos spp*, *Nitella spp* e *Myrtophyllum aquaticum*). O processo limita-se a contaminações superficiais, em baixas concentrações, sendo altamente dependente de fatores climáticos da região, podendo o contaminante ser mobilizado para águas subterrâneas (SUSARLA, 2002).

Nitroaromáticos e outras espécies recalcitrantes podem ser efetivamente degradadas por culturas de fungos de decomposição branca, destacando espécies como *Trameter versicolor* e *Phanerochaete chrysosporium*. Os fungos desta classe produzem enzimas extracelulares (ex. lacase, lignina e manganês peroxidase), responsáveis pela efetiva degradação de inúmeros substratos resistentes. Estudos envolvendo a degradação de TNT relatam a completa degradação do substrato em 9 horas de tratamento, utilizando-se *Ceratocystis coerulescens* e *Lentinus lepideus* (CHEONG *et al*, 2003).

### 2.3.3 Tratamentos Químicos

O principal tratamento químico empregado na destruição de compostos nitroaromáticos e seus efluentes é a incineração. Sua principal característica é a redução drástica do volume, ao custo da geração de grandes parcelas de material particulado e gases ácidos (CO, CO<sub>2</sub>, HCl), e em menores quantidades, metais tóxicos (Hg, Pb, As, Cd), trihalometanos, COV, HPA, dibenzodioxinas e dibenzofuranos e PCB. (HINSHAW, 2001).

A incineração também é aplicada na disposição final de explosivos de munições descartadas. Faz-se uma mistura de toda a munição a ser incinerada com água e aditivos, para garantir a segurança na operação. Limites de emissão são seguidos, sendo estabelecido que não pode-se lançar mais do que 5 mg m<sup>-3</sup> de partículas sólidas, 10 mg m<sup>-3</sup> de HCl, 50 mg m<sup>-3</sup> de CO, 40 mg m<sup>-3</sup> de SO<sub>x</sub>, 70 mg m<sup>-3</sup> de NO<sub>x</sub>, 1 mg m<sup>-3</sup> de metais tóxicos, 0,05 mg m<sup>-3</sup> de Cd/Pb e 0,1 ng m<sup>-3</sup> de dioxinas. Dependendo do explosivo na munição, a quantidade dos gases gerados varia, podendo-se ter uma quantidade de 2-3 % de NO<sub>x</sub> para um propelente e de 3-7 % quando se tem TNT (Van HAM, 1997).

## 2.4 PROCESSOS AVANÇADOS COMO ALTERNATIVA DE TRATAMENTO

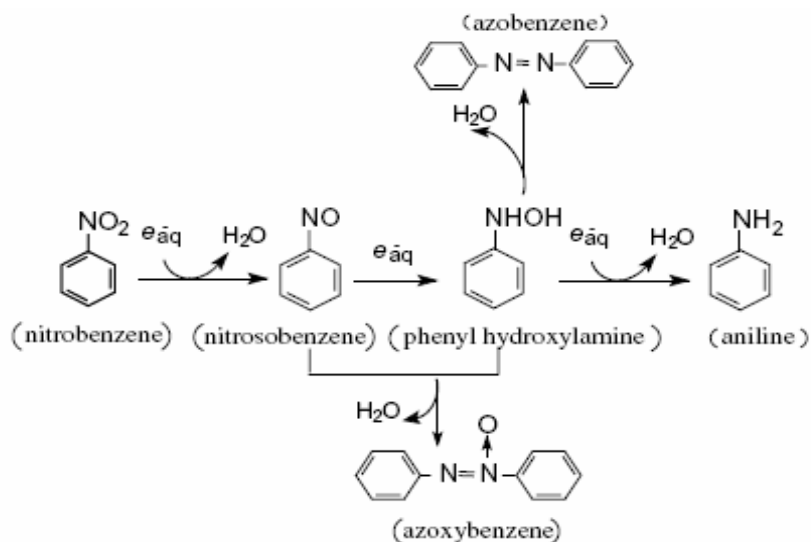
No Brasil, grande parte das rotinas de tratamento de efluentes é fundamentada em processos biológicos convencionais, principalmente representados por lagoas aeróbicas e sistemas de lodos ativados. De maneira geral, as espécies nitroaromáticas se apresentam resistentes a este tipo de tratamento, o que faz com que tratamentos específicos, orientados a aumentar a sua biodegradabilidade sejam essenciais, principalmente para aproveitar os sistemas já instalados. Dentro deste contexto, destaque deve ser dado aos processos redutivos, os quais podem transformar o grupo nitro, não biodegradável, em anilina, mais biodegradável (BELL *et al*, 2003).

Dentre os vários agentes redutores disponíveis, o ferro metálico se destaca com um maior número de aplicações, na forma de ferro granular (BELL *et al*, 2003), palha de aço (De SOUZA, 2005), ferro coloidal (FEITZ, 2005) e ferro em pó (LAVINE, 2001).

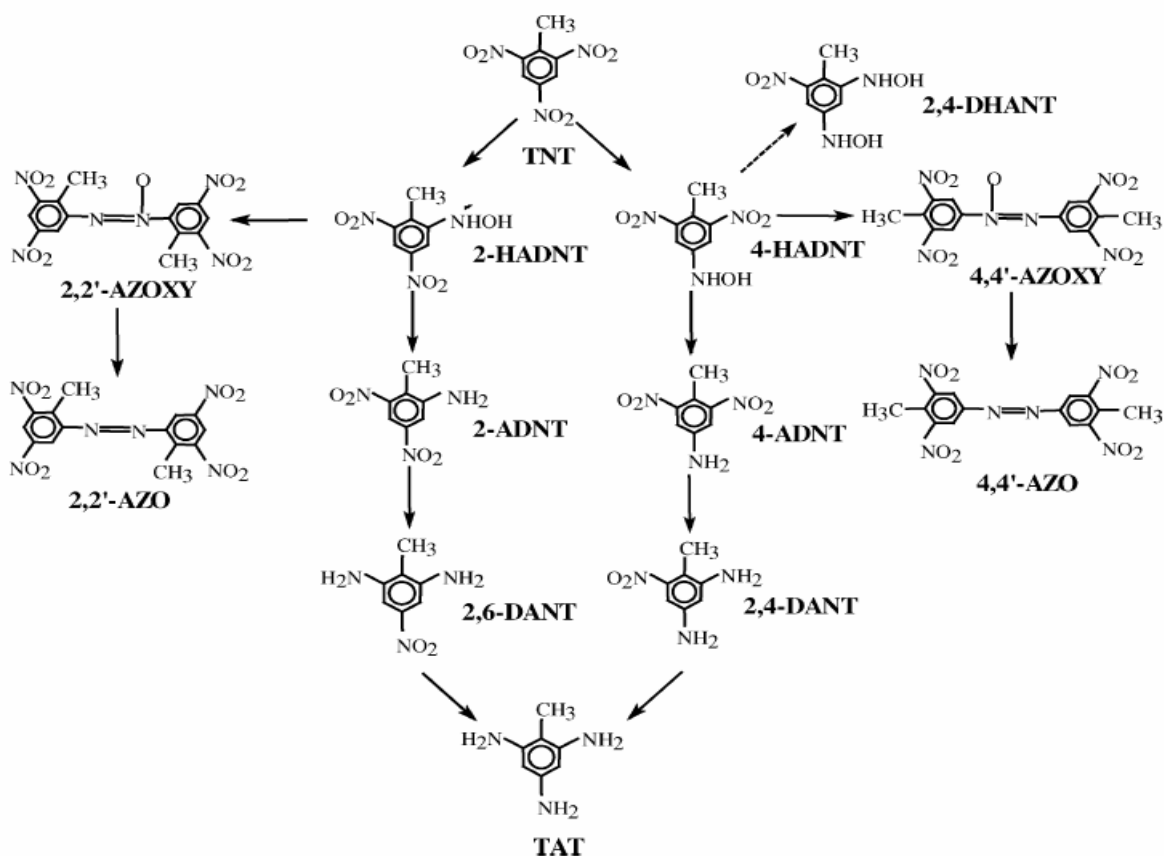
Zinco, estanho e platina também podem ser utilizados com este propósito. Entretanto, o ferro é o mais empregado, em função da sua elevada eficiência de degradação de compostos recalcitrantes, a sua grande abundância, facilidade de obtenção, baixo custo e compatibilidade ambiental (PEREIRA, 2005).

O potencial padrão de redução do ferro é de  $-0,44$  V (GENTIL, 1996), com a geração de dois elétrons capazes de deslocar o halogênio de um composto halogenado (PEREIRA, 2005), romper a ligação dupla do grupo azo (De SOUZA, 2005) e transformar o grupo nitro em anilina (KEUM *et al*, 2004; KLAUSEN *et al*, 2001). Até a obtenção de anilina, há a formação de vários subprodutos, destacando-se a formação de azo e azóxi compostos, de acordo com a Figura 6 (MU *et al*, 2004).

No ambiente, a degradação de compostos nitroaromáticos se dá preferencialmente via redução do grupo nitro (Figura 7), por meio de microrganismos diversos. Diferentemente da redução natural que os nitroaromáticos sofrem no ambiente, a aplicação de processos redutivos envolvendo ferro zero apresenta alguns inconvenientes que diminuem a eficiência do processo, conseqüentemente, a degradação dos poluentes.

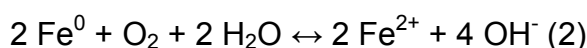
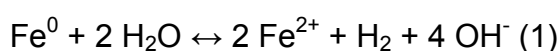


**Figura 6.** Rota de redução do nitrobenzeno até a formação de seu subproduto principal, a anilina (MU *et al*, 2004).



**Figura 7.** Rota de redução do explosivo TNT em solo e água, via biodegradação natural (BORCH, 2004).

A presença de oxigênio e água afeta significativamente a especiação do ferro, pois as duas substâncias agem na oxidação do ferro metálico, reduzindo a quantidade disponível para a redução dos poluentes (PEREIRA, 2005), conforme equações 1 e 2. Desta forma, para evitar a ação corrosiva do O<sub>2</sub>, o processo redutivo costuma ser assistido por constante injeção de N<sub>2</sub> (LAVINE, 2001). Há relatos em que o aprisionamento de gás produzido durante o processo redutivo ocasiona perda de porosidade da superfície reativa do ferro metálico, fato este menos importante do que a precipitação na superfície do ferro de espécies minerais (KAMOLPORNWIJIT, 2006).



A adsorção de ácidos húmicos na superfície do ferro metálico é outro fator limitante da eficiência do processo redutivo, mas no caso da redução de nitroaromáticos, o fato não está bem consolidado (KEUM, 2004). É importante também salientar que a superfície do ferro deve ser a mais limpa possível, sendo a limpeza feita com solução de ácido clorídrico (KLAUSEN *et al*, 2001; PATAPAS *et al*, 2007).

Em processos de remediação de solos contaminados em que se utilizam barreiras reativas de ferro zero (GUSMÃO *et al*, 2004), tem-se o inconveniente da manutenção da eficiência por longos períodos e por usos repetidos, sendo que a adsorção de substâncias acontece na superfície do ferro metálico. O uso repetido do ferro reduz a eficiência do processo de degradação, como relatado por KEUM (2004). Em estudos envolvendo a degradação do herbicida nitroaromático Pendimethalim, foi demonstrado que a velocidade de redução do herbicida é reduzida em cerca de seis vezes, quando o ferro é utilizado uma segunda vez. Para solucionar este problema, borbulhou-se hidrogênio gasoso na superfície reativa do ferro metálico.

O processo redutivo apresenta-se mais eficiente em meio ácido, pois em meio básico ocorre a formação de óxidos e hidróxidos de ferro, passivantes da camada reativa do ferro metálico, o que reduz a sua reatividade (PEREIRA, 2005). Alguns subprodutos, em pH básico, têm a tendência de adsorver na superfície do ferro metálico, também afetando a eficiência (LAVINE, 2001). Na

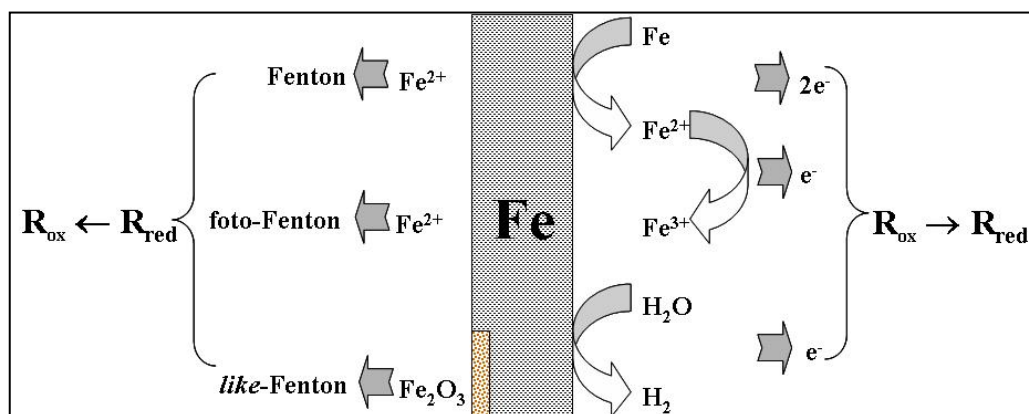
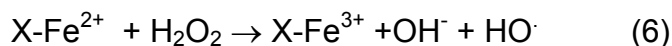
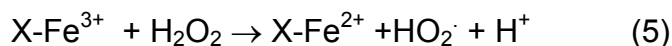
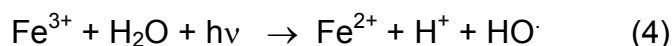
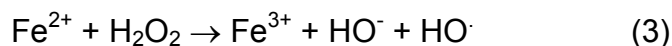
redução de TNT, NEFSO *et al* (2005) obteve os melhores resultados em meio quase neutro (pH 7,4), observando que a redução superficial catalisada é acelerada ou que ocorrem reações de transformações secundárias do TNT.

A redução de 2,4 e 2,6-DNT até seus subprodutos diaminados é relatada por PATAPAS (2007), em meio anaeróbio, mantido pela adição de 1 mmol L<sup>-1</sup> de sulfito de sódio. Em pH 6, todo o DNT foi degradado, com formação de 75 % do subproduto diaminado.

Para degradação de fenol, SANCHEZ *et al* (2007) utilizou-se de um sistema diferente, no qual era insuflado ar para auxiliar o processo de degradação. Concentrações de fenol de 150 mg L<sup>-1</sup> foram degradadas em 85 %, utilizando-se 10 g de ferro metálico e tempos de reação de 360 min. Em concentrações maiores, a porcentagem de degradação foi menor, alcançando somente 23 % para a concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>. No experimento com insuflamento de ar, a taxa de degradação do substrato foi de 100 %, pois segundo o autor, o O<sub>2</sub> auxilia no processo de oxidação. Elevando-se a temperatura, a mesma amostra de fenol, na concentração de 150 mg L<sup>-1</sup>, é degradada em 110 e 60 min, utilizando temperaturas de 40 e 50 °C, respectivamente.

O processo redutivo isolado não consegue mineralizar a matéria orgânica (De SOUZA, 2005). Deste ponto de vista, a associação com processos oxidativos parece ser uma interessante alternativa para a completa degradação dos substratos nitroaromáticos.

Um esquema que representa as possíveis vias reacionais em um sistema redutivo-oxidativo fundamentado no uso de ferro metálico é apresentado na Figura 8. Neste sistema, reações de redução são viabilizadas pelos elétrons liberados na oxidação do ferro a íon ferroso, pela oxidação do íon ferroso a férrico e pela corrosão mediada pela água, com concomitante produção de hidrogênio. Subsequentemente, substratos reduzidos poderão ser oxidados por processos Fenton, foto-Fenton e like-Fenton, mediados por íon ferroso, íon férrico e óxidos férricos que tendem a passivar a superfície do ferro metálico (equações 3 a 6).



**Figura 8.** Representação esquemática das vias redutivas e oxidativas viabilizadas pelo uso de ferro metálico.

A associação de processo redutivo com processo Fenton foi estudada por OH *et al* (2003), para degradação de soluções aquosas de TNT e RDX. O processo redutivo foi aplicado na forma de um sistema contínuo, utilizando-se uma coluna empacotada com ferro metálico e vazões que permitiram tempos de retenção da ordem de 10 min. O processo Fenton subsequente foi aplicado por 60 min, adicionando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  em concentração de  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ . Em geral, as amostras que passaram pelo tratamento redutivo preliminar foram degradadas com maior eficiência pelo processo Fenton, estendendo-se a remoção de carbono orgânico total (COT) em 20 a 30 %. É interessante salientar que durante o tratamento redutivo de RDX foi observada uma remoção de aproximadamente 50 % da carga de COT. Uma vez que o processo redutivo não induz a mineralização dos substratos, esta observação pode implicar em importante grau de adsorção do substrato ou dos seus subprodutos na superfície metálica.

Outra possível associação entre processo redutivo e oxidativo é relatada por THOMAS (2007). O processo redutivo foi aplicado em coluna, recheada com



2 g de ferro metálico (diâmetro de partícula de 1 a 2 mm e 99,8 % de pureza). O substrato de interesse (solução aquosa de 2,4-DNT, 20 mg L<sup>-1</sup>) foi redutivamente degradado em 62 %, em 180 min de tratamento. Degradação oxidativa posterior, mediada por ozonização, permitiu taxas de degradação de 96 % e remoção do COT de 72 %.

Uma alternativa viabilizada pelo uso de ferro metálico consiste na utilização de processos redutivos e oxidativos concomitantes, este último favorecido pela adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De maneira geral, o sistema permite um significativo aumento na concentração de Fe<sup>2+</sup>, em função do favorecimento do processo de corrosão (BREMER *et al*, 2005).

Para o tratamento de um efluente da produção de TNT, RODRIGUES (2005) cita o processo redutivo acoplado com quatro diferentes processos oxidativos, onde cada tipo de processo teria sua função; o processo redutivo, em transformar o grupo nitro em amina e os processos oxidativos, em mineralizar os compostos. As combinações utilizadas de processo redutivo + oxidativo conseguiram remoção de 90 % da DQO em 180 minutos de tratamento, sendo que, ao final do processo, não se detectou concentração remanescente de TNT.

Na Tabela 4 são resumidamente apresentadas algumas alternativas de tratamento, propostas para a remediação de efluentes e de sítios contaminados com espécies nitroaromáticas. De maneira geral, é possível observar a existência de um grande número de alternativas avaliadas, cada uma das quais apresenta características bem diferenciadas. Desta forma, a escolha deve envolver uma análise minuciosa das características relevantes, tanto do efluente que se deseja tratar, como do processo selecionado.

**Tabela 4.** Tratamentos aplicados na degradação de compostos nitroaromáticos e no tratamento de efluentes oriundos da produção de explosivos nitroaromáticos.

	PROCESSOS DE TRATAMENTO		Custo	Referências
	Nitroaromáticos	Efluentes		
Físico	Adsorção em argila	-	-	Upson, 2006
	Adsorção em carvão ativado	-	US\$ 0,03 a 3,00/m <sup>3</sup>	Rodgers, 2001
	Extração com água supercrítica	-	-	Anikeev, 2005
	Extração com água subcrítica	-	-	Kalderis, 2008
	Solidificação	-	US\$ 289/m <sup>3</sup>	EPA, 2008
	-	Adsorção em carvão ativado	US\$ 0,03 a 3,00/m <sup>3</sup>	Maloney, 2002
Quím.	Processos oxidativos avançados	-	US\$ 0,32 a 1,70/m <sup>3</sup>	Rodgers, 2001
	-	Incineração	US\$ 740/ton	Hinshaw, 2001
Biológico	Fitorremediação	-	US\$ 21/ton	Voudrias, 1996
	Fitorremediação com plantas transgênicas	-	-	Eapen, 2007
	Biodegradação fúngica	-	-	Rodgers, 2001
	Compostagem	-	US\$ 250 a 300/ton	
	Lodo ativado	-	US\$ 230 a 270/ton	
	-	Biodegradação anaeróbia	-	Maloney, 2002
Outros	Escavação + oxid luz UV	-	US\$ 422/m <sup>3</sup>	EPA, 2008
	Cobertura	-	US\$ 239/m <sup>3</sup>	
	Tratamentos híbridos	-	-	Gogate, 2004

### 3. JUSTIFICATIVA DA PROPOSTA

Efluentes contendo espécies nitroaromáticas são produzidos por inúmeros processos industriais, destacando aqueles relacionados com a fabricação de explosivos.

A sua elevada toxicidade faz com que muitas espécies nitroaromáticas sejam consideradas como poluentes prioritários (EPA, 2008), enquanto que a sua notória resistência frente a processos oxidativos convencionais faz com que efluentes desta natureza não sejam adequadamente tratados pelas tecnologias convencionais de tratamento. Em função destes antecedentes, o desenvolvimento de novas propostas de tratamento, com potencial para aplicação na remediação de efluentes industriais mostra-se bastante relevante.

Processos redutivos fundamentados no uso de ferro metálico se apresentam como uma promissora alternativa de tratamento, principalmente em razão do baixo custo associado e da real possibilidade de transformar espécies pouco biodegradáveis (nitroaromáticos) em espécies de maior biodegradabilidade (aminas aromáticas), passíveis de tratamento por processos biológicos convencionais. Adicionalmente, o uso de processos redutivos favorece a aplicação subsequente de processos oxidativos avançados do tipo Fenton, viabilizados pela geração preliminar de espécies ferrosas.

Na medida em que o presente projeto de pesquisa procura o desenvolvimento de alternativas eficientes e economicamente viáveis para a remediação de efluentes contendo poluentes prioritários, para os quais não há disponibilidade de alternativas eficientes de tratamento, a sua justificativa é bastante evidente.

## **4. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS**

### **4.1 OBJETIVOS GERAIS**

Avaliar a potencialidade dos processos avançados fundamentados no uso de ferro metálico na remediação de efluentes líquidos oriundos de processos de fabricação de explosivos nitroaromáticos.

### **4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Estudar a degradação redutiva de espécies nitroaromáticas padrão (nitrobenzeno, nitrofenol e nitrotolueno), utilizando-se processos fundamentados no uso de ferro metálico.

Estudar a degradação redutiva de espécies características dos efluentes oriundos da produção de explosivos nitroaromáticos (nitrotolueno, dinitrotolueno e trinitrotolueno).

Estudar a remediação de efluentes oriundos do processo de fabricação de explosivos nitroaromáticos, utilizando-se processos redutivos e integrando-se processos oxidativos avançados.

## 5. MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 REAGENTES E INSUMOS

Substratos de interesse (nitrobenzeno, anilina, nitrofenol, nitrotolueno, dinitrotolueno e trinitrotolueno) foram adquiridos com grau de pureza P.A., sendo utilizados em solução aquosa na concentração de  $6,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Os efluentes denominados água amarela (AA) e água vermelha (AV) foram gentilmente fornecidos pela IMBEL, Indústria de Material Bélico do Brasil (Piquete-SP).

Como fonte de ferro metálico foi utilizado ferro em pó (Vetec, 99 %, 195 mesh) e fibras de aço-carbono, comercialmente distribuídas como lã de aço. Objetivando retirar óxidos que depositam-se na sua superfície, as fibras foram previamente lavadas com solução aquosa de HCl (10 % v/v).

Peróxido de hidrogênio (Peróxidos do Brasil, 30 % m/m) foi utilizado como recebido, sendo conservado sob refrigeração. A sua concentração foi verificada periodicamente por titulação permanganométrica.

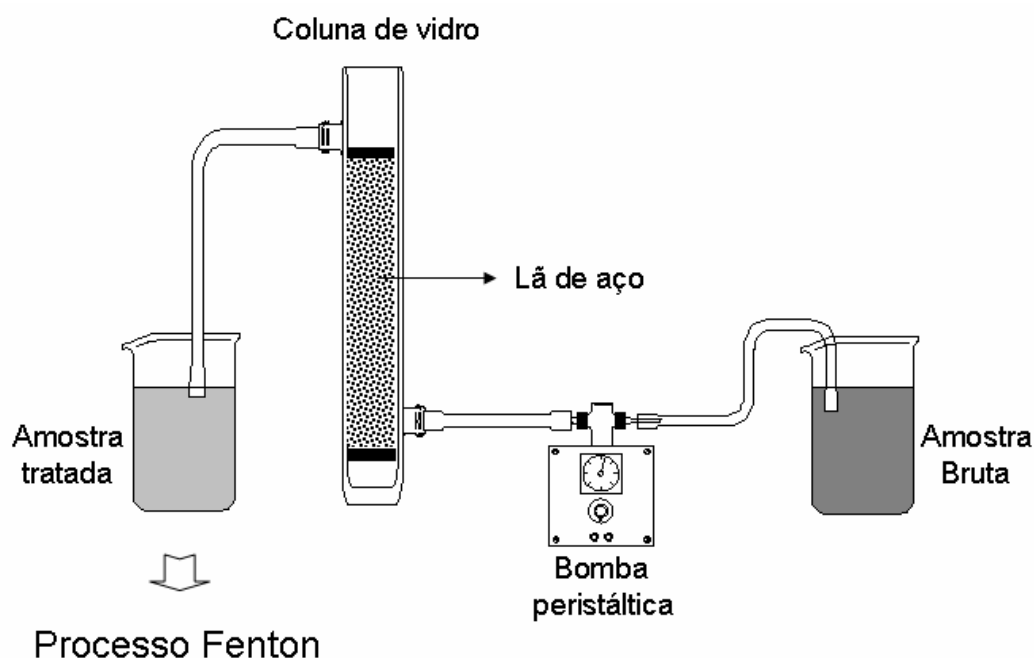
Outros reagentes, como ácidos, bases e sais, foram de grau analítico P.A.

### 5.2 PROCESSOS DEGRADATIVOS

#### 5.2.1 Processo Redutivo

Os estudos de degradação redutiva foram conduzidos em escala de bancada, utilizando-se os modos batelada e contínuo. Para aplicação do sistema em batelada foram utilizados recipientes com capacidade de 100 mL e sistema de agitação orbital. O sistema contínuo envolveu o uso de uma coluna de vidro com 28 cm de comprimento, 2 cm de diâmetro interno e 100 mL de volume útil, recheada com 14 g de lã de aço. A amostra foi inserida na coluna com auxílio de uma bomba peristáltica, com vazão de  $15 \text{ mL min}^{-1}$  (De SOUZA, 2006), o que corresponde a um tempo de retenção de 5 min. Alíquotas foram coletadas em tempos convenientes, filtradas em membrana Milipore (0,45  $\mu\text{m}$ ) e submetidas a controle analítico.

Uma representação esquemática do sistema contínuo é apresentada na Figura 9.

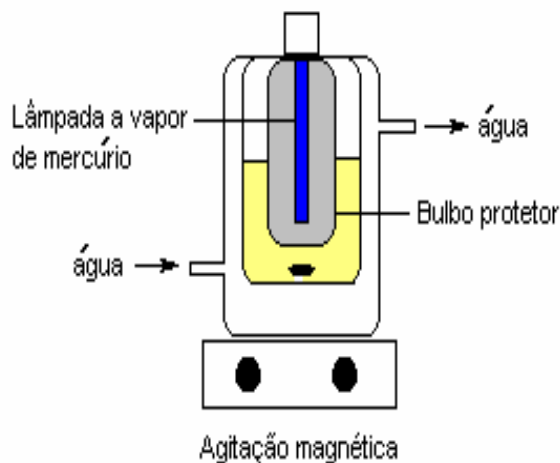


**Figura 9.** Representação esquemática do processo redutivo em coluna.

### 5.2.2 Processo Oxidativo

O processo de degradação oxidativa subsequente (foto-Fenton) foi conduzido em um reator fotoquímico de bancada, equipado com refrigeração a água e sistema de agitação magnética. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, inserida na solução com ajuda de um bulbo de vidro Pyrex (radiação UV-A). Após passar pelo processo redutivo, as amostras foram caracterizadas em relação ao teor de ferro solúvel, acidificadas até pH 3, adicionadas de peróxido de hidrogênio, na concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , esta já otimizada e utilizada pelo grupo TECNOTRATER e submetidas a irradiação (Figura 10).

Em todos os casos, alíquotas foram coletadas em intervalos regulares, filtradas em membrana de acetato de celulose (Milipore,  $0,45 \mu\text{m}$ ) e submetidas a controle analítico.



**Figura 10.** Representação esquemática do reator fotoquímico de bancada.

### 5.3 CONTROLE ANALÍTICO

A eficiência dos sistemas de tratamento foi avaliada em função dos seguintes parâmetros experimentais:

#### 5.3.1 Análise Cromatográfica

Compostos nitroaromáticos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando-se Cromatógrafo Varian Pró-Star (Departamento de Pós-Graduação de Farmácia, UFPR), equipado com detector UV-Vis (225 nm), coluna MICROSORB-MV 100-5 C18 (250 x 4,6 mm). A fase móvel empregada constituiu-se de metanol/água, na proporção de 50:50, sendo a mesma acidificada com 1 mL de  $H_3PO_4$ . A análise foi realizada no modo isocrático.

A análise por varredura, na faixa de 200 a 400 nm, foi realizada em Cromatógrafo Varian Pró-Star, com amostrador automático (Departamento de Pós-Graduação de Farmácia, UFPR), com a mesma coluna e fase móvel.

#### 5.3.2 Espectrofotometria UV-Vis

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190-820 nm) foram obtidos em espectrofotômetro HP 8452-A Diode Array, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

### 5.3.3 Espectrofotometria de Fluorescência

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos no modo sincronizado, em espectrofluorímetro HITACHI F4500, com cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

### 5.3.4 Determinação de $Fe^{n+}$

As determinações de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  foram realizadas por meio da complexação do  $Fe^{2+}$  com 1,10-fenantrolina, segundo APHA 3500 (1995). O teor de  $Fe^{2+}$  é determinado diretamente, enquanto o teor de  $Fe^{3+}$  é determinado após redução com hidroquinona. Em ambos os casos, observaram-se a formação de complexo de coloração intensa, cuja absorvância é determinada em comprimento de onda de 508 nm. As concentrações foram determinadas com ajuda de curva analítica elaborada com sulfato ferroso amoniacal, na faixa de 0,40 a 4,00 mg L<sup>-1</sup>.

### 5.3.5 Carbono Orgânico Total (COT)

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH, fundamentado em oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO<sub>2</sub> por espectroscopia no infravermelho. Curvas analíticas foram preparadas a partir de um padrão de biftalato de potássio, cobrindo-se a faixa de 5 a 500 mg L<sup>-1</sup>. Para o carbono inorgânico foi preparada uma curva com um padrão misto de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>, na faixa compreendida entre 5 e 500 mg L<sup>-1</sup>.

### 5.3.6. Peróxido de Hidrogênio Residual

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foram determinados espectrofotometricamente, usando-se da metodologia modificada a partir de procedimentos descritos por OLIVEIRA *et al* (2001). Neste procedimento, peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva a formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm. Curvas analíticas foram elaboradas a partir de soluções de peróxido de hidrogênio, verificando-se uma faixa linear de trabalho compreendida entre 20 a 400 mg L<sup>-1</sup> e desvios padrão típicos da ordem de 2 mg L<sup>-1</sup>.



### 5.3.7. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão (APHA-5220D, 1995), fundamentada em um processo de digestão em tubo fechado seguida de determinação colorimétrica em 600 nm. Curvas de calibração foram elaboradas entre 20 e 900 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, utilizando-se padrões de biftalato de potássio. O desvio padrão típico desta determinação foi da ordem de 12 %.

### 5.3.8. Determinação de espécies fenólicas totais

A determinação de espécies fenólicas foi realizada por espectroscopia UV-Vis, segundo APHA-5550B, 1995. O método se fundamenta na reação de oxido-redução entre espécies de caráter fenólico e o reagente de Folin-Ciocalteu (ácidos tungstofosfórico e molibodofosfórico), em tampão carbonato-tartarato, com formação de um complexo com absorção máxima em 700 nm. Fenol foi utilizado como padrão de calibração, obtendo-se curvas lineares na faixa compreendida entre 1 e 80 mg L<sup>-1</sup> e desvios padrão típicos inferiores a 1 %.

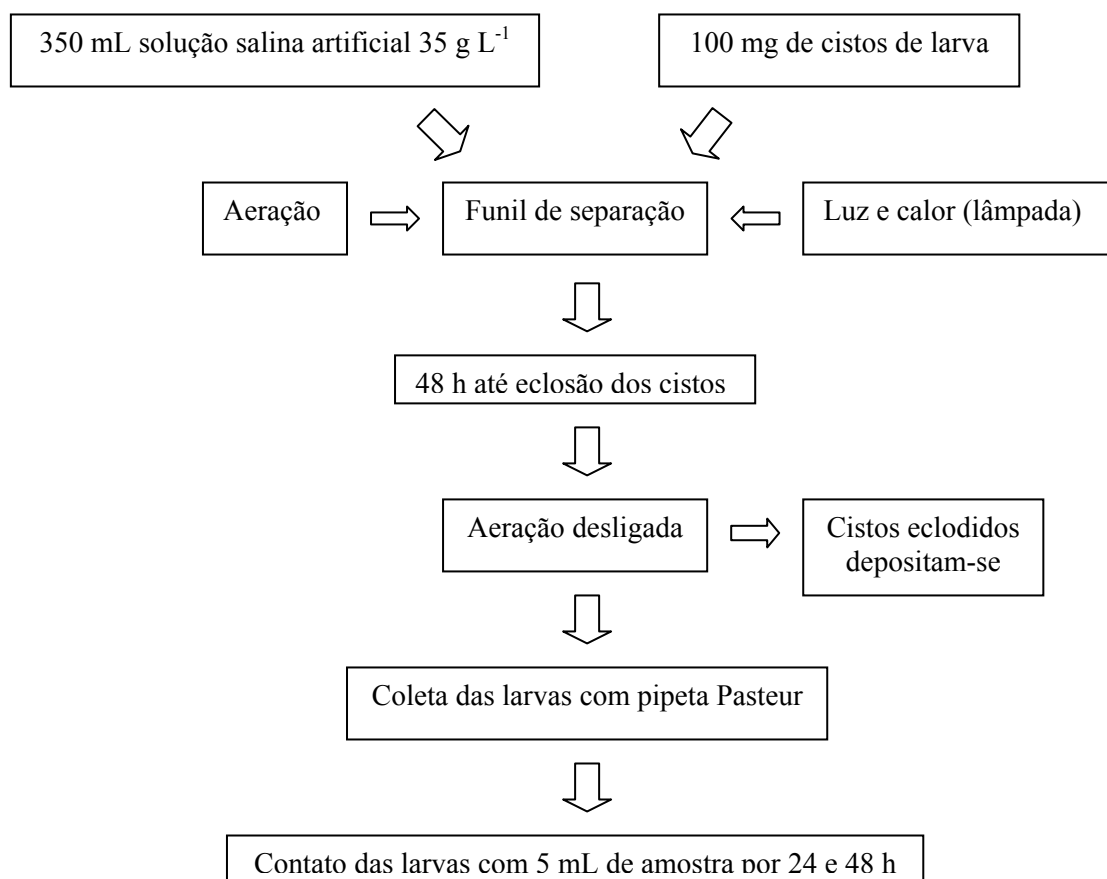
### 5.3.9. Teste de Toxicidade Aguda com *Artemia Salina*

A toxicidade aguda das amostras foi avaliada frente a *Artemia sp*, em duplicata, seguindo regulamentos estabelecidos pelo CONTEC 2588 (1996). O teste visa determinar a toxicidade dos subprodutos gerados durante os tratamentos, colocando-se em contato 5 mL de amostra com 10 larvas de *Artemia salina*, durante um período de 24 e 48 horas. Ao final dos dois períodos, é feita a contagem das larvas sobreviventes, sendo as larvas mortas aquelas que não apresentarem movimentos por um período de 10 segundos (um esquema representativo do processo é apresentado na Figura 11).

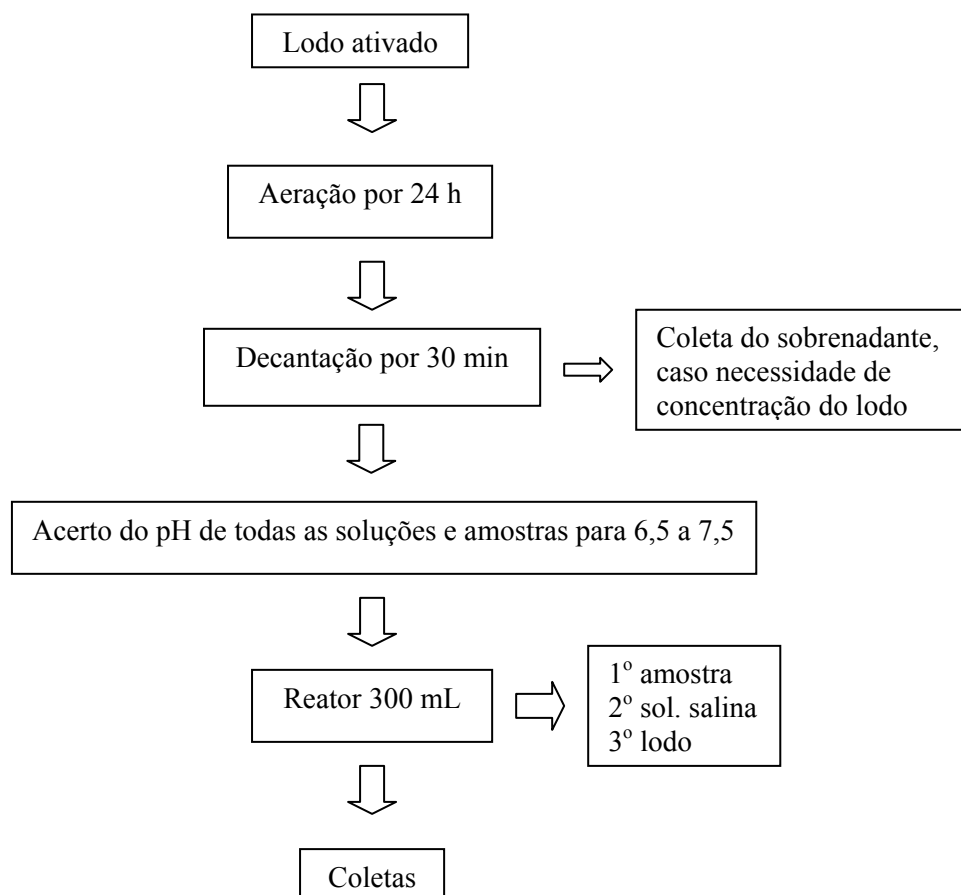
Para eclosão das larvas é utilizada uma solução salina artificial de 35 g L<sup>-1</sup>. A validação do teste é feita se o controle apresentar não mais que 10 % de mortalidade, sendo consideradas larvas mortas àquelas que não apresentam mobilidade em 10 segundos de observação.

#### 5.3.10. Ensaio de Biodegradabilidade (Zahn Welles)

O teste Zahn-Wellens foi adaptado em 1981, como Diretriz OECD 302 B para determinar biodegradabilidade inerente (Método OECD, 1996). Uma mistura contendo a substância de teste, nutrientes minerais (relacionado com a determinação de Demanda Química de Oxigênio), e uma quantidade relativamente grande de lodo ativado (concentração bacteriana de  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) em meio aquoso é agitada e aerada, a 20-25 °C na ausência de luz ou com luz difusa, por até 28 dias. Um controle, contendo lodo ativado e nutrientes minerais, mas sem nenhuma substância de teste, é processado em paralelo. A biodegradabilidade é avaliada em função da diminuição do teor de matéria orgânica, por determinação do teor de carbono orgânico dissolvido (COD). A determinação do teor de COD não foi realizada, e sim medidas relativas ao teor da DQO (ver esquema na Figura 12).



**Figura 11.** Esquema do procedimento que envolve o teste de toxicidade utilizando *Artemia salina*.



**Figura 12.** Esquema do procedimento que envolve o teste de biodegradabilidade inerente (Zahn Welles).

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 PROCESSO REDUTIVO: ESTUDOS PRELIMINARES

Nos últimos anos, a eficiência da degradação redutiva de substratos de relevância ambiental tem sido bastante documentada, principalmente utilizando-se ferro metálico em pó. Uma vez que o presente projeto objetiva avaliar a potencialidade do sistema em relação à remediação de efluentes industriais contendo espécies nitroaromáticas, tornou-se interessante, em primeiro lugar, avaliar a eficiência de diferentes fontes de ferro, na procura de insumos que pudessem baratear o processo e facilitar a elaboração de um sistema de tratamento contínuo.

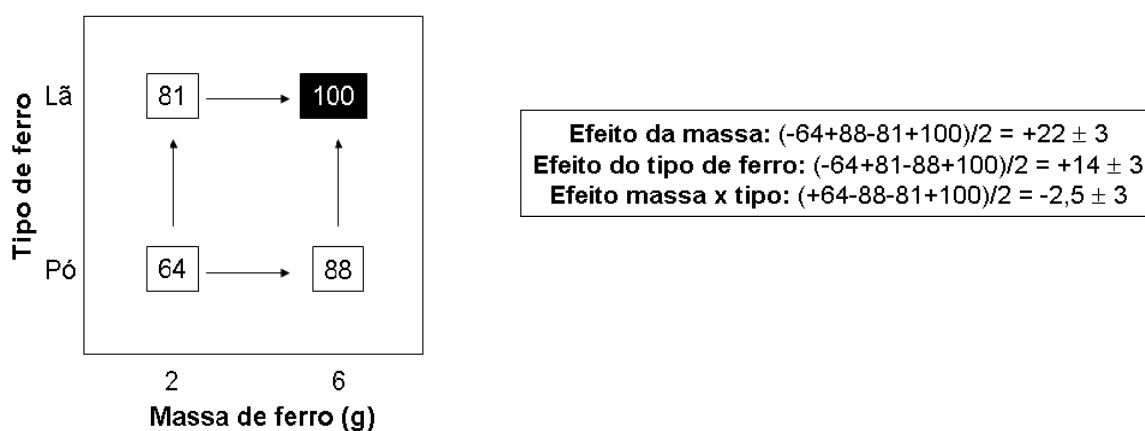
Assim, um estudo comparativo foi realizado, avaliando-se a eficiência de degradação de uma solução de nitrobenzeno  $6,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se ferro metálico em pó e lã de aço comercial. O estudo foi realizado por meio de um sistema de planejamento fatorial de experimentos, o que permitiu avaliar em paralelo o efeito da massa de agente redutor. As condições do estudo são apresentadas na Tabela 5, onde se salienta a realização de um dos ensaios em triplicata. Como resposta, foi utilizado o percentual de degradação do substrato durante 30 minutos, utilizando-se para isso cromatografia em fase líquida.

É importante salientar que os processos foram aplicados em pH 5, seguindo as recomendações que surgiram em estudos anteriores. A este respeito, De Souza (2005) relata que, embora a eficiência de degradação seja maior em valores de pH mais baixos, a conseqüente geração de quantidades exageradas de ferro solúvel (entre 100 e 500  $\text{mg L}^{-1}$ ) obriga o uso de processos subseqüentes, orientados à remoção do excesso de ferro. Em pH 5, a eficiência de degradação é levemente sacrificada, mas a concentração de ferro solúvel é mantida em valores compatíveis com o descarte.

Os resultados apresentados na Figura 13, na forma de uma representação geométrica, e os efeitos apresentados na seqüência indicam que a evolução de ambos os parâmetros do nível inferior para o superior implica em efeitos positivos, relacionados com uma maior capacidade de degradação. Isto é, quando o ferro em pó é substituído por lã de aço, a degradação de nitrobenzeno aumenta, em média, 14 pontos percentuais. O efeito da massa é ainda maior, provocando aumentos de 22 pontos percentuais.

**Tabela 5.** Planejamento fatorial  $2^2$  para avaliação do efeito do tipo de ferro metálico e da sua massa na degradação do nitrobenzeno (Processo: batelada; volume: 100 mL; agitação orbital: 150 rpm; reação: 30 min; [nitrobenzeno]:  $6,52 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$ ; pH 5).

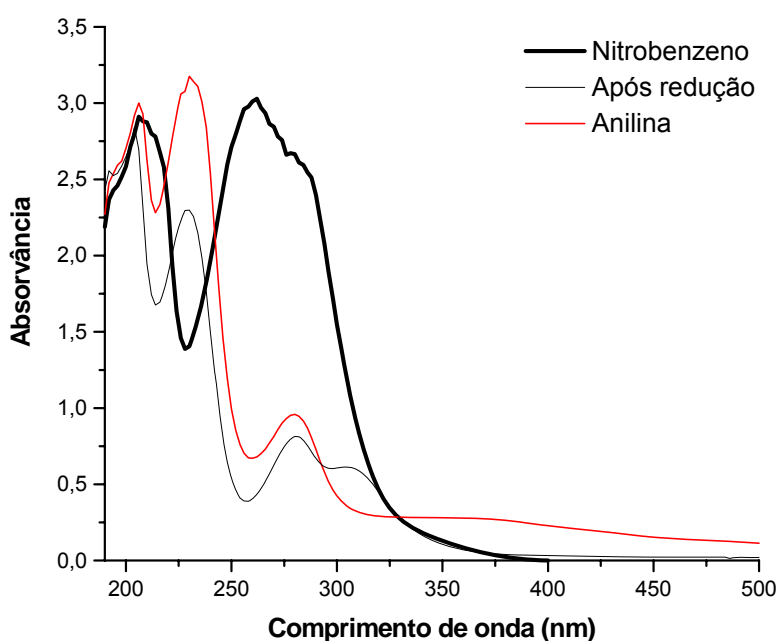
Variável	Nível (-)	Nível (+)
Tipo de ferro	Ferro em pó	Lã de aço
Massa de ferro (g)	2	6
Experimento	Tipo de ferro	Massa (g)
1a	-	-
1b	-	-
1c	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+



**Figura 13.** Representação geométrica do planejamento fatorial  $2^2$  utilizado para avaliar o efeito da massa e do tipo de ferro, na degradação reductiva de nitrobenzeno. A resposta utilizada foi a porcentagem de nitrobenzeno degradado monitorado por cromatografia em fase líquida.

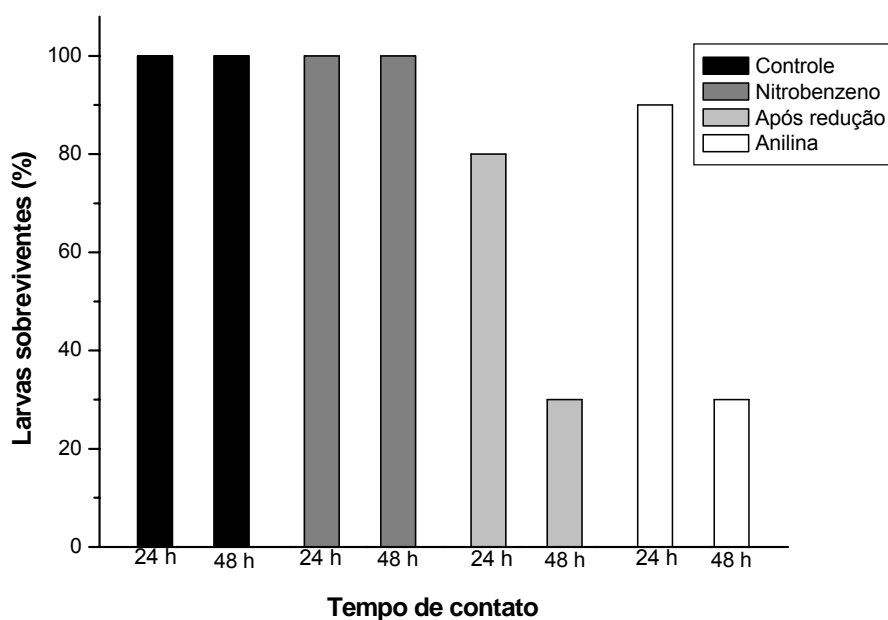
O efeito positivo do aumento da massa era esperado, principalmente, em razão da maior disponibilidade de sítios reativos. Diferentemente, o melhor desempenho da lã de aço representou uma surpresa, sobretudo se considerarmos a inexistência de propostas de tratamento redutivo recorrendo-se a este tipo de material. Possivelmente, a menor eficiência do sistema fundamentado no uso de ferro em pó esteja relacionada com a sua precoce passivação, em razão da sua elevada área superficial. Em geral, a formação de óxidos passivantes na superfície do redutor representa um dos maiores problemas neste tipo de processo.

O monitoramento espectroscópico do processo redutivo evidencia uma significativa redução da larga banda que caracteriza nitrobenzeno (centrada em 275 nm), assim como o surgimento de duas bandas centradas em 229 e 280 nm, compatíveis com a presença de anilina (Figura 14).



**Figura 14.** Evolução espectral durante degradação redutiva de nitrobenzeno (Sistema: batelada; agitação: orbital; pH: 5,0; tempo de reação: 30 min; monitoramento: espectroscopia eletrônica).

Por sua vez, a aplicação dos testes de toxicidade fundamentada em *Artemia salina* indica inocuidade do composto de partida (nitrobenzeno), o que se manifesta como 100 % de sobrevivência do organismo teste, em tempos de exposição de até 48 h. Contrariamente, o processo redutivo leva a geração de produtos de maior toxicidade, os quais provocam a morte de 80% dos espécimes em 24 h de exposição e 100 % em tempos mais prolongados (48 h). De acordo com TRATNYEK (1996), a toxicidade da solução de nitrobenzeno tratada redutivamente é originada pela formação de nitrosobenzeno, hidroxiaminobenzeno e anilina (Figura 6), esta última provavelmente responsável pela maior carga tóxica da solução tratada (Figura 15).



**Figura 15.** Avaliação da toxicidade aguda utilizando *Artemia salina*, em amostras de anilina ( $6,52 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), nitrobenzeno não tratado e tratado redutivamente. Processo: batelada; volume: 100 mL; agitação orbital: 150 rpm; reação: 30 min; [nitrobenzeno]:  $6,52 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>; pH 5.



Finalmente, o monitoramento cromatográfico atestou a completa degradação de nitrobenzeno e confirmou a presença de anilina como principal produto de degradação. Trata-se de um resultado que explica a evolução dos espectros eletrônicos e a toxicidade aguda observada.

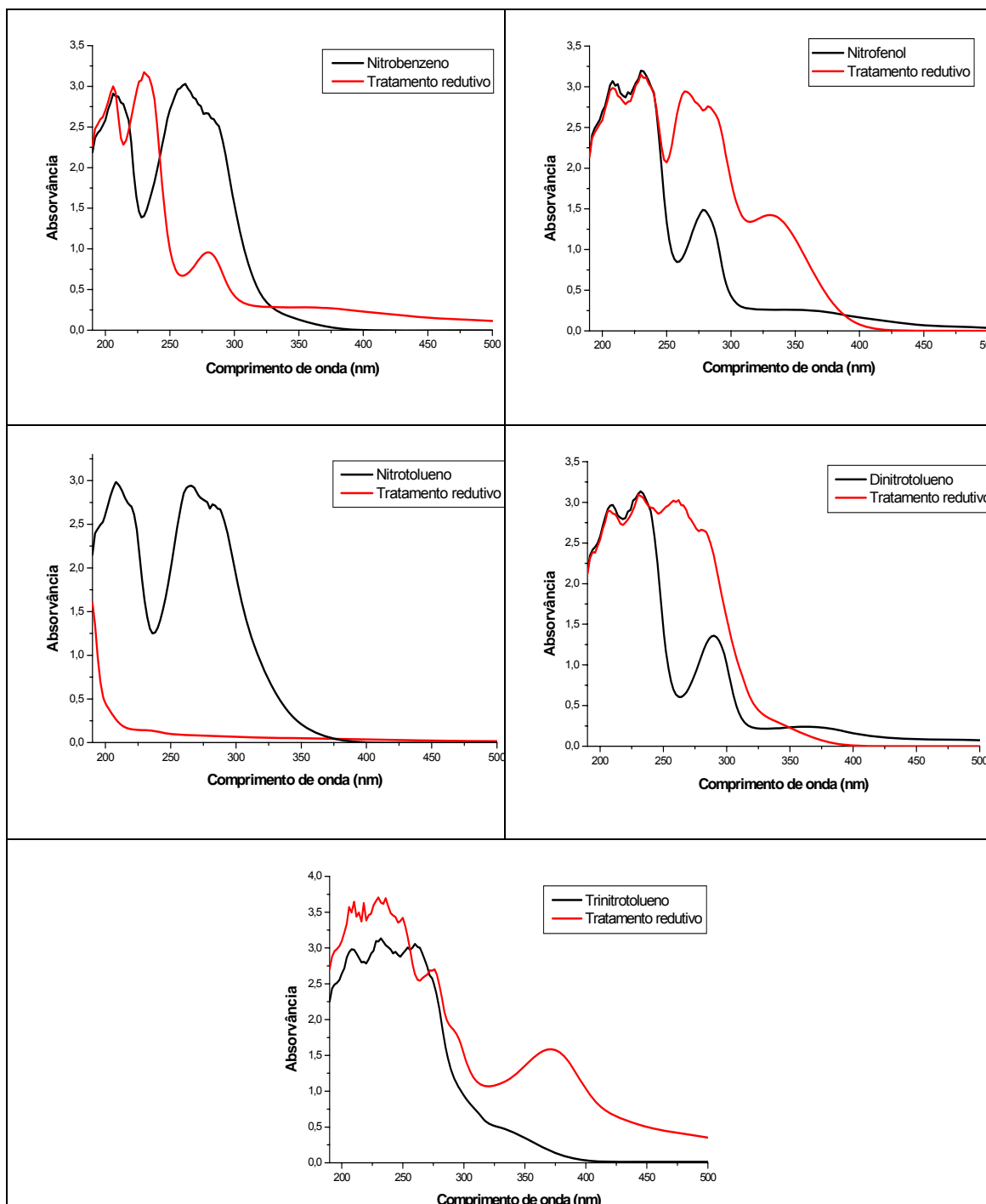
É importante salientar neste momento, que os processos redutivos não induzem a mineralização dos substratos, mas apenas a sua modificação. Embora esta modificação possa favorecer a sua biodegradabilidade, o acompanhamento da toxicidade se torna importante, principalmente em razão da possibilidade de se formarem produtos de maior toxicidade. Deste ponto de vista, a aplicação de processos oxidativos seqüenciais aparece como uma necessidade, de maneira a garantir a completa degradação dos compostos em questão.

## 6.2 PROCESSO REDUTIVO: DEGRADAÇÃO EM COLUNA

Após verificação da potencialidade da lã de aço como fonte de ferro para degradação redutiva de nitroaromáticos, um sistema de tratamento contínuo foi avaliado, visando verificar as possibilidades do sistema em relação ao tratamento de maiores volumes de efluente. O sistema foi composto por uma coluna de vidro recheada com 14 gramas de lã de aço comercial, através da qual foi passada a amostra com vazão de  $15 \text{ mL min}^{-1}$  (tempo de residência de 5 min).

Monitorando-se os processos por espectroscopia eletrônica, foram obtidos os resultados que estão apresentados na Figura 16. Na degradação de nitrobenzeno, se observa a redução quase que completa da banda centrada em 275 nm, o que demonstra a eficiente degradação do composto de partida (MU *et al*, 2004). Adicionalmente, o surgimento de bandas em 229 e 280 nm atesta o surgimento de anilina, principal produto de redução de nitrobenzeno.

Para os demais substratos em estudo, a interpretação dos espectros eletrônicos não é tão esclarecedora, principalmente em razão de não terem sido encontrados trabalhos que relatem a degradação redutiva em condições similares às aqui utilizadas. Alterações de pH, por exemplo, provocam sensíveis mudanças no perfil espectral, o que redundava em deslocamento de bandas principais e alteração da intensidade de bandas secundárias.



**Figura 16.** Evolução espectral após degradação redutiva de nitrobenzeno, nitrofenol, nitrotolueno, dinitrotolueno e trinitrotolueno (Sistema: contínuo; vazão: 15 mL min<sup>-1</sup>; pH: 5,0; monitoramento: espectroscopia eletrônica).

Nitrotolueno absorve fortemente em 266 nm, enquanto que os três isômeros que podem surgir na degradação redutiva (2, 4 e 6-aminotolueno) absorvem em regiões muito próximas (262 e 265 nm, WALIA *et al*, 2003). Nas

nossas condições experimentais, o processo redutivo leva a quase completa supressão destes sinais característicos, fato que sugere a adsorção do composto de partida, ou da sua forma reduzida, na superfície ativa do ferro metálico (VASUVEDAN, 1996). Trata-se de uma observação importante, porém pouco comentada nos trabalhos relacionados com a degradação redutiva deste tipo de substrato.

A degradação redutiva de dinitrotolueno se apresenta mais complexa, podendo formar produtos com absorção característica entre 220-250 nm (4-amino-2-nitrotolueno) e entre 280-300 nm (2-amino-4-nitrotolueno). Adicionalmente, absorção centrada em 233 nm caracteriza a formação de subprodutos com grupamentos hidroxiamino e amino, enquanto que a região entre 240-380 nm é referente à formação de compostos cromóforos, com grupamento azóxi (MUSOLINO *et al*, 1998).

Na degradação redutiva de trinitrotolueno, MAEDA *et al* (2006) conseguiu diferenciar 3 subprodutos de reação, que absorvem na região centrada em 447 nm. Neste trabalho, entretanto, o processo redutivo foi aplicado em pH 12,2, valor bastante distante daquele considerado ideal (CHOE, 2004) e daquele adotado no presente trabalho (pH 5,0).

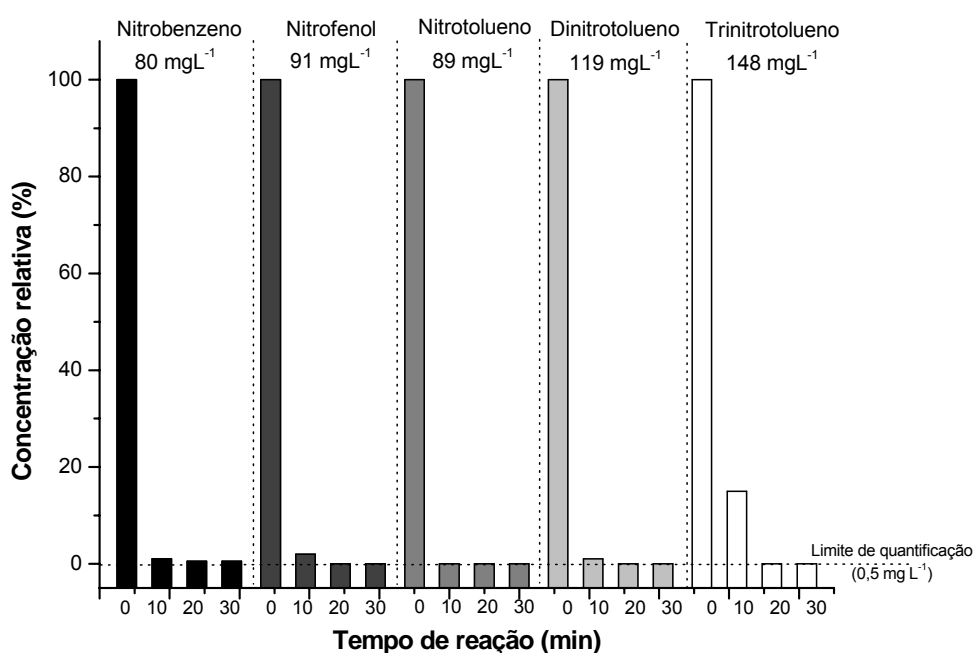
As comentadas limitações da espectroscopia eletrônica reforçam a necessidade de ferramentas complementares para a segura identificação de produtos de reação. Infelizmente, técnicas como cromatografia em fase líquida acoplada a espectrômetro de massas não estão disponíveis junto ao grupo que coordena o presente trabalho, fato que dificulta interpretações deste tipo.

Utilizando cromatografia em fase líquida como ferramenta de controle, foi possível verificar a degradação completa de quatro dos cinco substratos em estudo, com exceção do nitrobenzeno, degradado em 99 %. A análise cromatográfica atesta a elevada eficiência do sistema redutivo em relação à degradação das espécies nitroaromáticas estudadas, assim como demonstra o surgimento de produtos de degradação que apresentam sinais de grande intensidade.

Embora a identificação dos subprodutos não tenha sido feita, em razão da falta de padrões, é possível assumir a geração de espécies aminadas como: anilina (MU *et al*, 2004), aminofenol (CHEN *et al*, 2007), aminotolueno (KLAUSEN, 2001), aminonitrotolueno (WALIA, 2003) e aminodinitrotoluenos

(HUNDAL *et al*, 1997), na degradação de nitrobenzeno, nitrofenol, nitrotolueno, dinitro e trinitrotolueno, respectivamente.

Embora a natureza aminada dos produtos de reação seja admitida universalmente, antecedentes da literatura indicam que as vias reacionais podem ser influenciadas pelo tipo de ferro metálico utilizado. JAFARPOUR (2005), por exemplo, identificou o 4-amino-2-nitrotolueno como principal produto da degradação redutiva de 2,4-dinitrotolueno, utilizando-se ferro de alta pureza. Por sua vez, o uso de ferro fundido levou a geração de 2-amino-4-nitrotolueno.

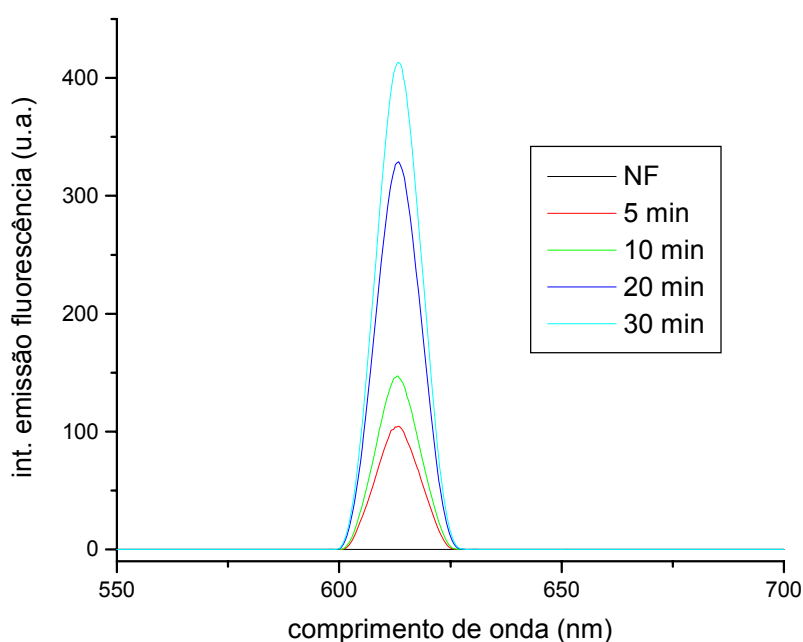


**Figura 17.** Evolução da concentração dos nitroaromáticos em estudo, durante degradação redutiva (Sistema: contínuo; vazão: 15 mL min<sup>-1</sup>; pH: 5,0; monitoramento: cromatografia em fase líquida).

No decorrer deste estudo ficou evidente a perda de eficiência do sistema com o passar do tempo, provavelmente em função da passivação provocada pela formação de óxidos na superfície do ferro ou pela adsorção de substratos e/ou de produtos de reação. De acordo com antecedentes reportados por LAVINE (2001), alguns subprodutos podem adsorver na superfície do ferro metálico, formando uma camada passivante sobre a superfície reativa do ferro metálico. Por sua vez, VASUDEVAN (1996) relata a adsorção de compostos contendo grupos funcionais

doadores de elétrons, como oxigênio, nitrogênio ou enxofre, em superfícies minerais que contenham metais. Em função deste fato, recomenda-se a inserção de ciclos periódicos de lavagem, utilizando-se soluções de HCl 10 %.

Estudos de caracterização foram também realizados por espectroscopia de fluorescência molecular, obtendo-se resultados que tendiam a uma interpretação errônea do comportamento apresentado (Figura 18).



**Figura 18.** Evolução do espectro de fluorescência molecular de uma solução de nitrofenol tratada pelo processo redutivo em coluna.

No espectro dos substratos de partida a fluorescência não se manifesta, o que corresponde a uma característica das espécies nitroaromáticas. Nas primeiras coletas a fluorescência aumenta significativamente, o que sugere o surgimento de produtos fluorescentes, como anilinas. Com o passar do tempo a intensidade de fluorescência diminui sistematicamente, o que poderia sugerir a formação de subprodutos de outra natureza ou, novamente, a adsorção de substratos na superfície do catalisador. Infelizmente, observações mais conclusivas não podem ser realizadas, em razão da forte interferência provocada pelo espalhamento Raman e pelo segundo harmônico associado a presença de água (SKOOG *et al*, 2006).

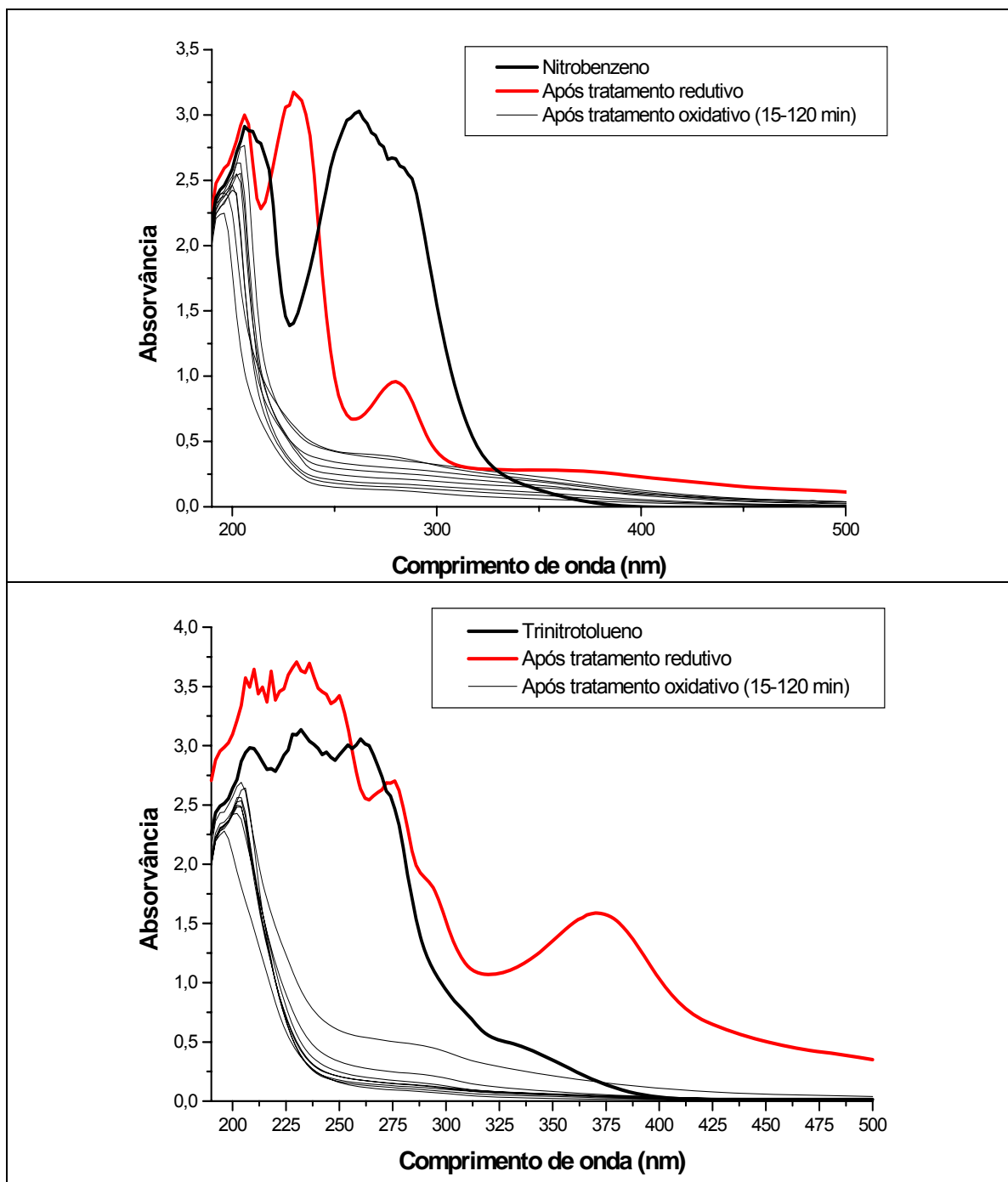
O monitoramento de formas solúveis de ferro (II e III) indicou concentrações entre 30 e 80 mg L<sup>-1</sup>, o que corresponde a valores que extrapolam a quantidade máxima permitida por lei para o descarte de efluentes (15 mg L<sup>-1</sup>, CONAMA 357). Para contornar este problema, duas alternativas podem ser utilizadas: a redução do tempo de permanência da amostra no interior da coluna reativa ou a eliminação do ferro excedente por precipitação.

### 6.3. PROCESSO REDUTIVO-OXIDATIVO

Aproveitando-se a geração de elevadas concentrações de íon ferroso, processos oxidativos do tipo foto-Fenton foram aplicados na seqüência, utilizando-se radiação UV-A e peróxido de hidrogênio em concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>. Neste estudo foi avaliada a degradação de apenas dois substratos, nitrobenzeno, considerado padrão, e trinitrotolueno, espécie majoritariamente presente nos efluentes industriais.

Os resultados, apresentados na forma de uma seqüência de espectros eletrônicos (Figura 19), confirmam a significativa modificação química das moléculas em estudo quando submetidas ao processo redutivo. Contudo, o forte sinal remanescente atesta a incapacidade de mineralização do sistema redutivo, no qual ocorre a formação de subprodutos que mantêm o seu caráter aromático. Por sua vez, o tratamento oxidativo permite a degradação praticamente completa das espécies aromáticas, o que se manifesta como remoção dos sinais espectrais registrados entre 200 e 300 nm. O sinal residual observado na região ultravioleta (centrado em 200 nm) pode ser devido à presença de espécies de baixa massa molecular, tipicamente ácidos orgânicos (LIOU *et al*, 2004), ou de formas solúveis de ferro, que também absorvem nesta região do espectro.

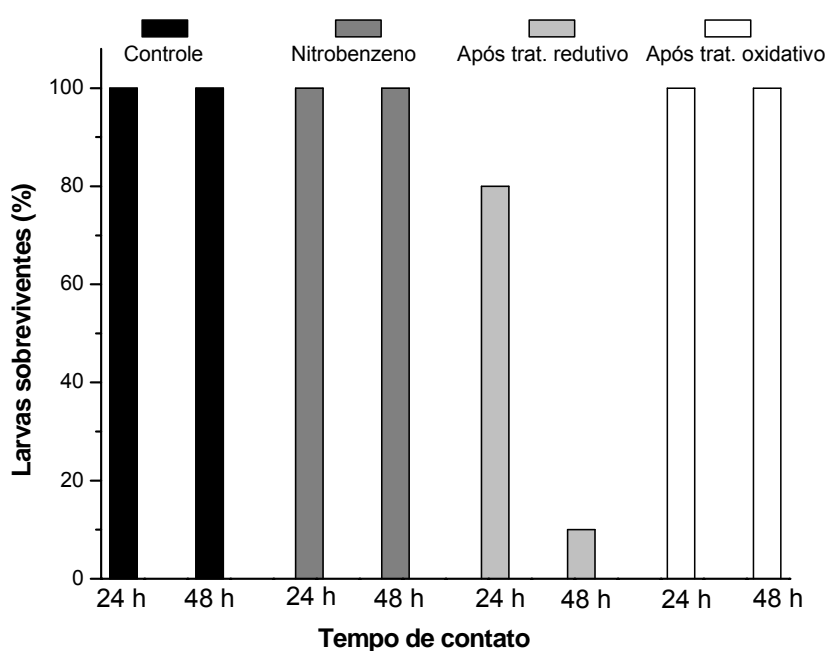
Apesar da drástica redução das bandas de absorção, o processo oxidativo não foi eficiente em reduzir toda a concentração de carbono orgânico total. Reduções máximas de cerca de 65 e 44 % foram observadas nos estudos de degradação para nitrobenzeno e trinitrotolueno, respectivamente.



**Figura 19.** Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação redutivo-oxidativo de nitrobenzeno e trinitrotolueno (Tratamento redutivo: sistema contínuo; vazão de  $15 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH: 5,0; Tratamento oxidativo: sistema em batelada; adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a cada 15 min na concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 3).

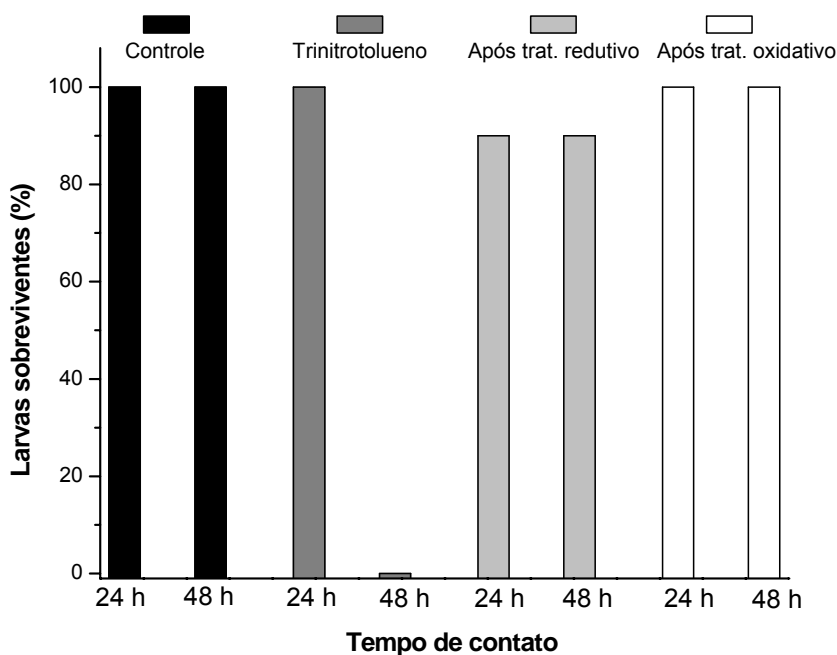
Estudos adicionais orientados a avaliar a toxicidade aguda foram realizados, utilizando-se *A. salina* como organismo teste. Os resultados (Figura 20) confirmam a baixa toxicidade do nitrobenzeno, a maior toxicidade da solução tratada redutivamente e a eliminação da toxicidade após processo combinado. Esta última etapa possivelmente comprova a degradação das estruturas aromáticas, possibilitando a inocuidade dos produtos de degradação.

Características diferentes foram observadas na degradação de trinitrotolueno quando submetido ao contato com *A. salina* (Figura 21). Em primeiro lugar, o substrato se mostra tóxico, provocando a morte de todos os organismos teste em 48 h de exposição. Após o processo redutivo, o caráter tóxico reduziu-se 90 %, enquanto que após a utilização do processo combinado, a toxicidade não foi observada.



**Figura 20.** Avaliação da toxicidade aguda com *Artemia salina* em amostras de nitrobenzeno, após tratamentos redutivo e redutivo-oxidativo.





**Figura 21.** Avaliação da toxicidade aguda com *Artemia salina* em amostras de trinitrotolueno, após tratamentos redutivo e redutivo-oxidativo.

#### 6.4. REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE EXPLOSIVOS

##### 6.4.1. Caracterização dos Efluentes

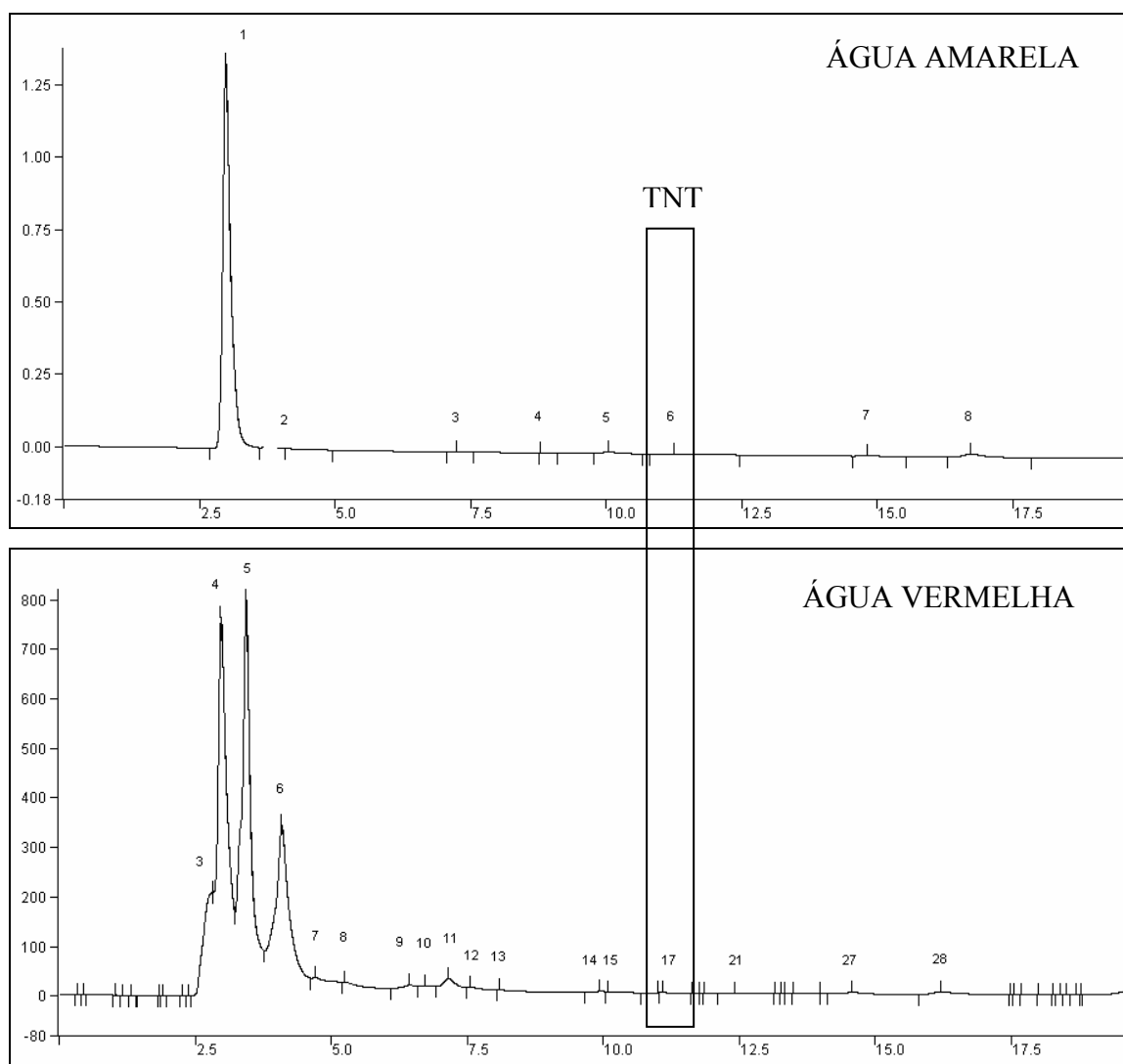
Com o objetivo de avaliar o potencial poluidor dos efluentes estudados, foram realizadas caracterizações físico-químicas e ecotoxicológicas.

O efluente identificado como água amarela (AA) é extremamente ácido (pH de 1,2), principalmente devido aos teores residuais dos ácidos minerais utilizados na nitração. A sua coloração é amarela clara, provocada por pequenas concentrações de TNT dissolvido ( $7,81 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>). Depositam-se no fundo do recipiente cristais alongados, o que sugere se tratar de uma solução saturada de TNT (RODRIGUES, 2005). A carga orgânica é elevada, equivalendo a uma demanda química de oxigênio de aproximadamente 18.900 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

O efluente identificado com água vermelha (AV) apresenta intensa coloração marrom avermelhada e pH de 7,7. A sua carga orgânica é também elevada, equivalendo a uma DQO de aproximadamente 33.500 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Neste resíduo, a concentração de TNT dissolvido é de  $4,08 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

Na caracterização cromatográfica (Figura 22), a presença de TNT (tr de aproximadamente 11 min) é praticamente imperceptível em relação ao sinal de

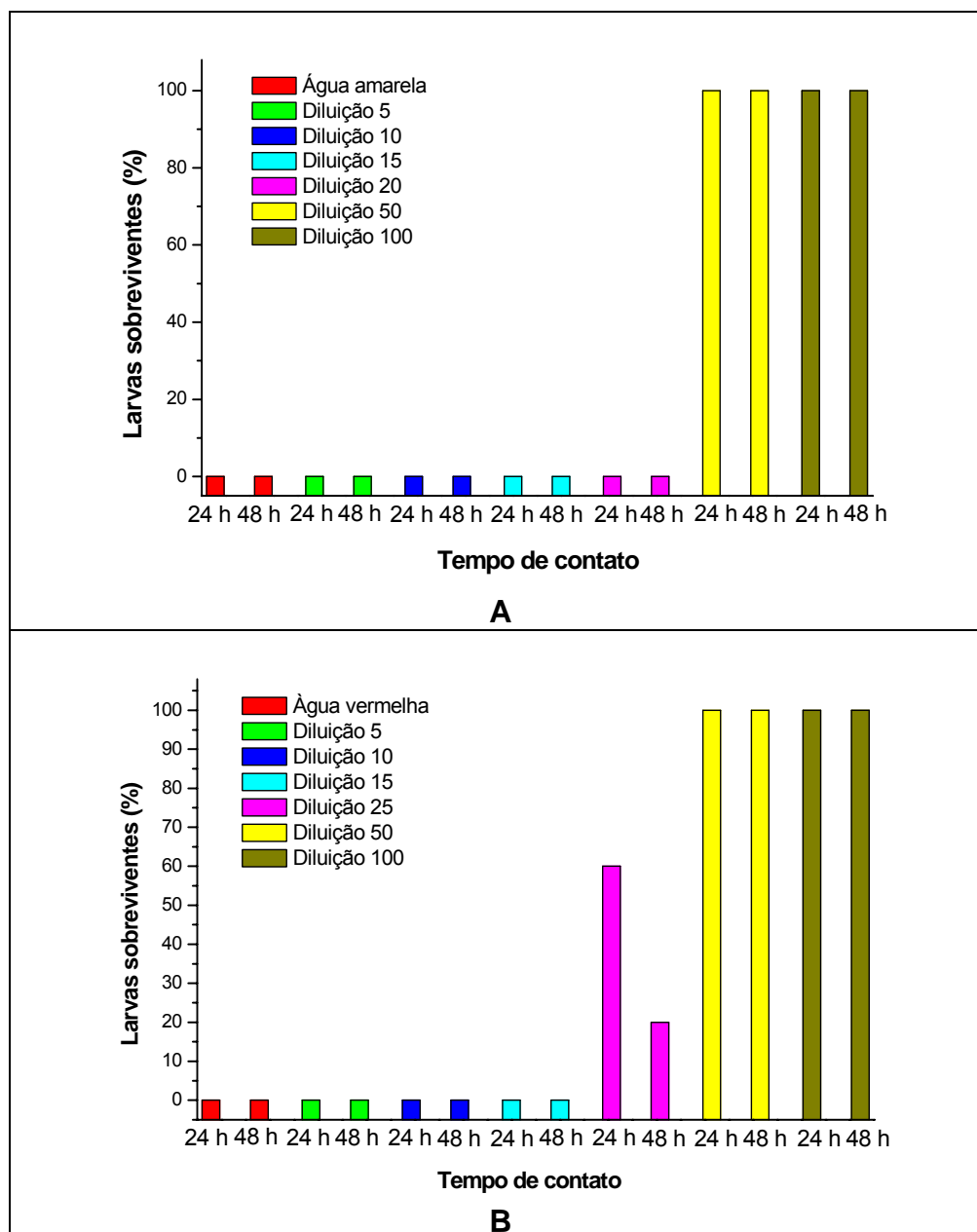
outros macroconstituintes, sendo que, de maneira geral, uma maior complexidade pode ser constatada para a água vermelha.



**Figura 22.** Cromatogramas representativos dos efluentes em estudo (Coluna MICROSORB C-18, fase móvel metanol:água 50:50 com tampão de  $H_3PO_4$  1 mL, detecção ultravioleta por varredura (200 a 400 nm). Resposta em mV.

Para avaliar aspectos relacionados com a ecotoxicologia dos efluentes, bioensaios foram realizados utilizando-se *Artemia salina*. Diversas diluições foram avaliadas, em tempos de contato de 24 e 48 horas. Sem diluição, ambos os efluentes provocaram a mortalidade de 100 % dos indivíduos utilizados no ensaio,

enquanto que efeitos tóxicos deixaram de ser percebidos somente em diluições da ordem de 50 e 100 vezes (Figura 23).



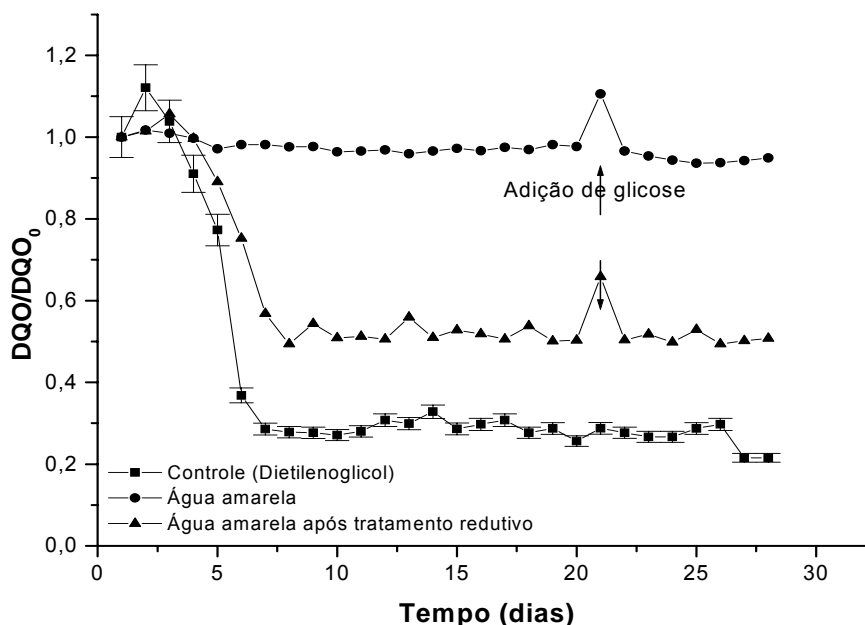
**Figura 23.** Resultados do teste de toxicidade utilizando *Artemia salina* para avaliar a percentagem de mortalidade das larvas em contato com os efluentes água amarela (A) e água vermelha (B).

Estudos publicados recentemente relatam a existência de microrganismos que permitem a biodegradação anaeróbia de nitroaromáticos (KULKARNI, 2007). Entretanto, é consenso que a redução preliminar se apresenta mais interessante, em razão da maior biodegradabilidade dos derivados aminados (TRATNYEK, 1996). Para verificar a biodegradabilidade, testes de Zahn Wellens (NORR, 2001) foram utilizados, os quais permitem avaliar a remoção de carga orgânica, medida em DQO, por um consórcio de microrganismos não aclimatados, ou seja, um inóculo de lodo ativado de estação de tratamento de esgoto.

Observando-se os resultados da Figura 24, é possível sugerir que, em primeiro lugar, a viabilidade da semente de lodo ativado utilizada no estudo, o que se manifesta como eficiente degradação do dietilenoglicol, utilizado como substrato de controle. Adicionalmente, o estudo confirma a baixa biodegradabilidade da água amarela, o que implica uma redução praticamente nula do teor de DQO durante os 28 dias do ensaio.

Nos ensaios envolvendo água vermelha (resultados não apresentados), o teste de Zahn Wellens proporcionou resultados extremamente incoerentes, representados por flutuações, no teor de DQO, que não configuram nenhuma tendência. Aumentos no teor de DQO são seguidos de significativas diminuições, em um ciclo que se repete durante os 28 dias do estudo. De acordo com antecedentes preliminares (de MORAES, 2005), referido comportamento é compatível com o efeito de substratos de extrema toxicidade, os quais provocam a morte de biomassa e a conseqüente liberação de substâncias que provocam aumento no teor de DQO.

TNT é uma das substâncias que pode ser responsabilizada por referido comportamento. Em estudos envolvendo apenas este substrato, RODRIGUES (2005) reporta a diminuição de apenas 12 % no teor de DQO, em testes de biodegradabilidade aplicados por 27 dias.



**Figura 24.** Evolução da demanda química de oxigênio no decorrer do estudo de biodegradabilidade inerente pelo método de Zahn-Wellens, aplicado às amostras de água amarela bruta e tratada redutivamente.

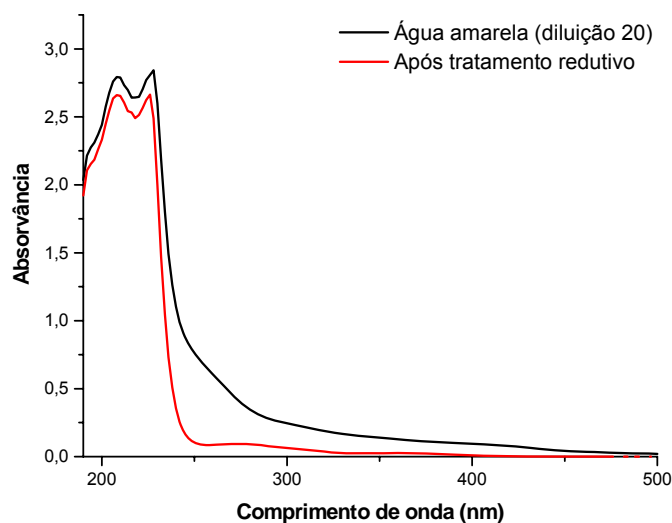
#### 6.4.2. Tratamento Redutivo dos Efluentes

Em função da elevada carga orgânica de ambos os efluentes, os estudos de degradação redutiva foram aplicados após diluição de 20 vezes (água amarela) e 25 vezes (água vermelha). Neste estudo, amostras de 0,5 L foram passadas pela coluna com vazão de  $15 \text{ mL min}^{-1}$ , o que implica um tratamento de aproximadamente 30 min.

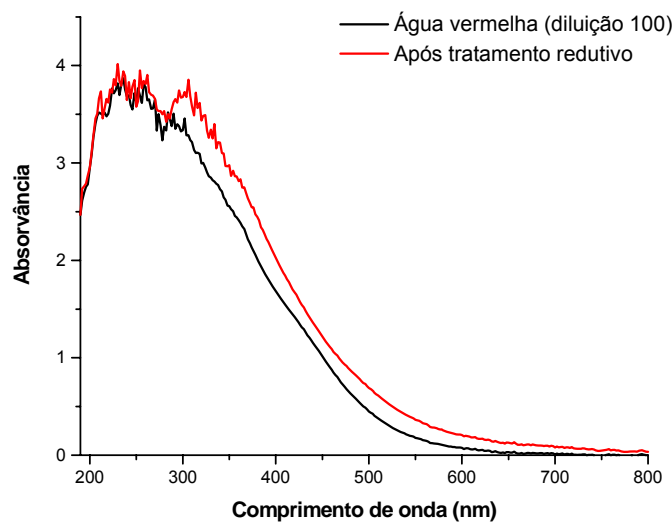
A partir dos espectros eletrônicos apresentados nas Figuras 25 e 26, é possível perceber que o processo redutivo induz apenas leves modificações nos substratos em estudo. No caso da água amarela se observa uma leve diminuição da cor, enquanto que para água vermelha é possível constatar a intensificação do sinal, em praticamente toda a região espectral monitorada.

A análise cromatográfica atesta a leve modificação propiciada pelo processo redutivo no tratamento da água amarela, o que implicou na manutenção do principal sinal cromatográfico registrado (Figura 27). Para água vermelha (Figura 28), mudanças são observadas nos picos de maior intensidade, o que

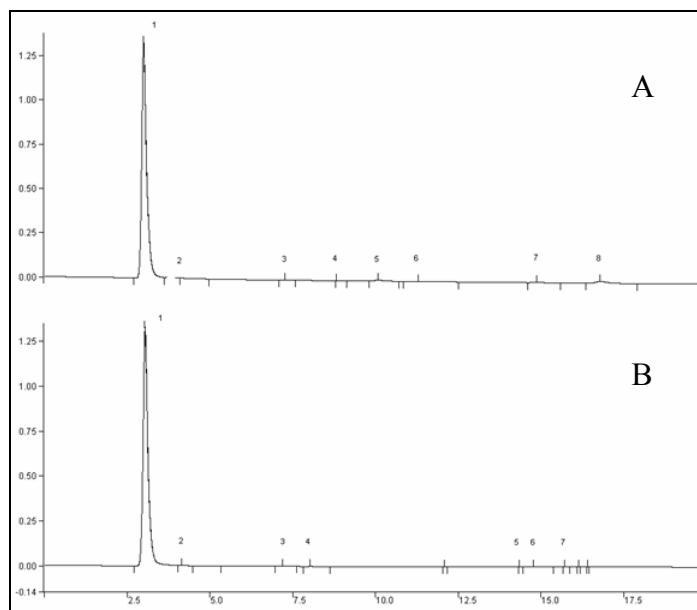
atesta um grau de degradação mais avançado. Em ambos os casos, TNT não foi detectado após tratamento redutivo.



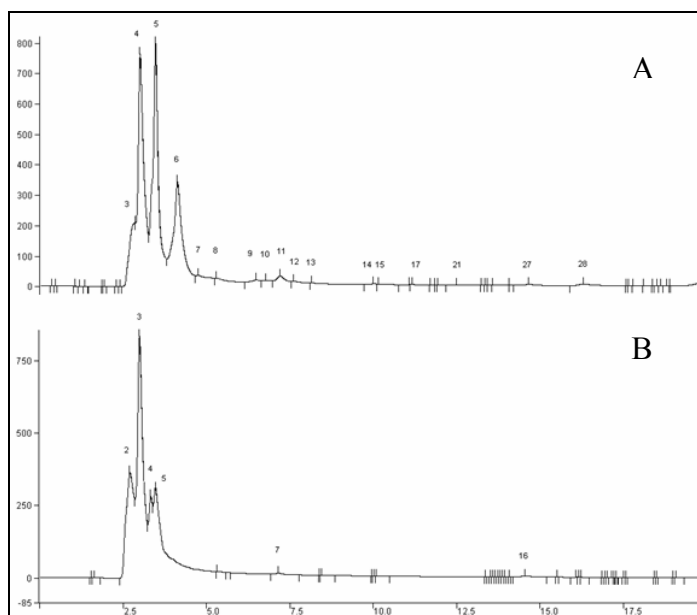
**Figura 25.** Evolução espectral da AA após tratamento redutivo. Condições: pH 5, coluna com 14 gramas de lã de aço, vazão de  $15 \text{ mL min}^{-1}$ , tempo de retenção de 5 min, volume tratado de 0,5 L e efluente AA diluído 20 vezes.



**Figura 26.** Evolução espectral da AV após tratamento redutivo. Condições: pH 5, coluna com 14 gramas de lã de aço, vazão de  $15 \text{ mL min}^{-1}$ , tempo de retenção de 5 min, volume tratado de 0,5 L e efluente AV diluído 100 vezes para leitura.



**Figura 27.** Cromatograma do efluente AA (A) e após tratamento redutivo (B). Condições: coluna MICROSORB C-18 250 x 4,6 mm, fase móvel metanol/água 50:50 com tampão de  $H_3PO_4$  1 mL, tempo de corrida de 20 min e detecção por varredura (200 a 400 nm). Resposta em mV.



**Figura 28.** Cromatograma do efluente AV (A) e após tratamento redutivo (B). Condições: coluna MICROSORB C-18 250 x 4,6 mm, fase móvel metanol/água 50:50 com tampão de  $H_3PO_4$  1 mL, tempo de corrida de 20 min e detecção por varredura (200 a 400 nm). Resposta em mV.

A demanda química de oxigênio apresentou pouca variação durante o processo redutivo, sendo que em ambos os casos, a redução foi comparável ao desvio típico apresentado pela determinação, ou seja, passou de 18.900 para 18.400 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, para o efluente AA, e de 33.500 para 43.500 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> para o efluente AV.

Estes resultados se apresentam coerentes com a transformação esperada (apenas redução). Entretanto, trabalhos da literatura registram reduções de DQO da ordem de 30 %, para ensaios em batelada e em modo contínuo (RODRIGUES, 2005). É importante salientar que a adsorção de substratos na superfície da lã de aço provoca a diminuição do teor de DQO solúvel, como observado na fotografia apresentada na Figura 29.

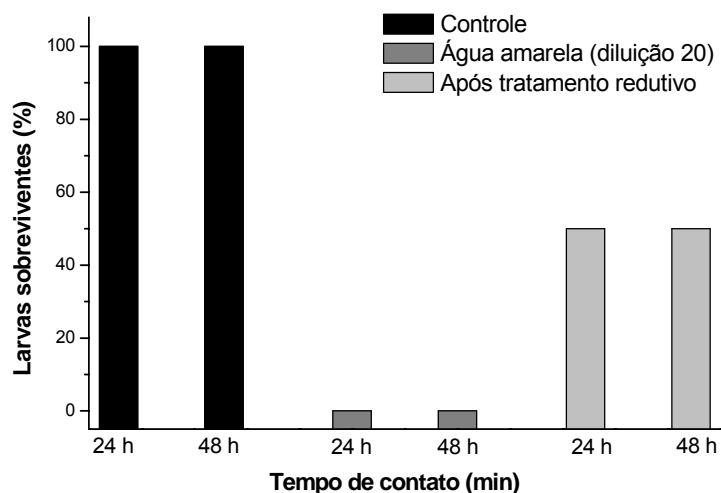


**Figura 29.** Estado da lã de aço após passagem dos efluentes pela coluna redutiva (lado esquerdo: água amarela, lado direito: água vermelha).

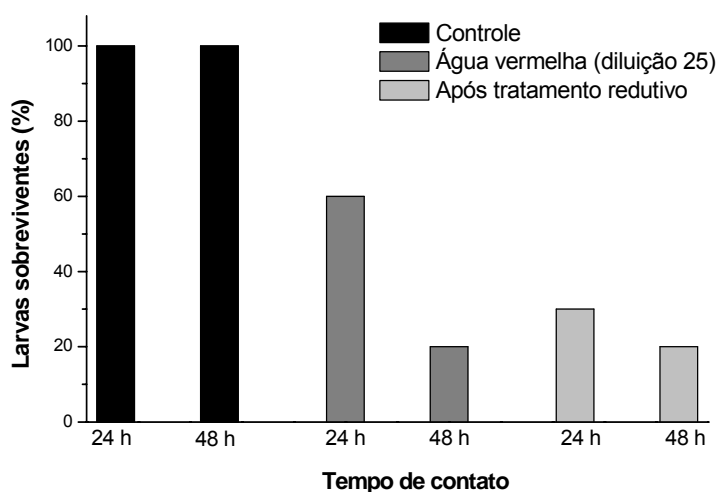
Nos estudos orientados a avaliar a evolução da toxicidade constataram-se resultados análogos aos observados nos estudos envolvendo substratos padrão (nitroaromáticos). Mesmo em elevada diluição, a água amarela se apresenta extremamente tóxica, provocando a morte de todos os indivíduos, em ambos os tempos de exposição (Figura 30). O processo redutivo reduz parcialmente a toxicidade apresentada pelo efluente, o que permite a sobrevivência de 50 % dos organismos observados, tanto em 24 como em 48 h.



O comportamento da água vermelha foi diferente. O efluente apresenta uma toxicidade que induz a morte de 40 % dos organismos em 24 h, passando para 80 % de mortalidade em 48 h. Após redução, a toxicidade que era de 40 % para o efluente sem tratamento, passa a 70 % em 24 h, aumentando 10 % no período de 48 h (Figura 31).



**Figura 30.** Resultados do teste de toxicidade utilizando *Artemia salina* para avaliar a eficiência do processo redutivo em diminuir a carga tóxica do efluente AA.



**Figura 31.** Resultados do teste de toxicidade utilizando *Artemia salina* para avaliar a eficiência do processo redutivo em diminuir a carga tóxica do efluente AV.

Como mencionado anteriormente, uma das principais características dos compostos nitroaromáticos está representada pela resistência frente a processos oxidativos convencionais. Esta característica, junto com a já demonstrada toxicidade, representa uma séria limitação para grande parte dos processos biológicos usualmente utilizados nas rotinas industriais orientadas ao tratamento de efluentes. Por outro lado, existem numerosos trabalhos que demonstram a capacidade dos processos redutivos para aumentar a biodegradabilidade de substratos nitroaromáticos (HUNDAL *et al*, 1997; PEREY *et al*, 2002; OH *et al*, 2005), o que, certamente, representa uma clara vantagem que viabilizaria a utilização de processos biológicos já instalados.

Neste trabalho, a biodegradabilidade foi avaliada utilizando-se uma semente não aclimatada de lodo (biodegradabilidade inerente de Zahn-Wellens), observando-se os resultados apresentados na Figura 24. Neste estudo, a capacidade do processo redutivo em tornar as espécies nitroaromáticas em formas aminadas de maior biodegradabilidade foi demonstrada somente para água amarela. Neste caso, a amostra tratada teve aumento em torno de 50 % em sua biodegradabilidade, provavelmente devido a total degradação de TNT (Figura 27) e pela redução do caráter tóxico da amostra tratada redutivamente (Figura 30).

Como explicado anteriormente, os ensaios envolvendo água vermelha produziram resultados de difícil interpretação, provavelmente em razão da presença de substâncias de elevada toxicidade.

Em função de todos os antecedentes antes comentados, é possível admitir que o processo redutivo induza leves modificações nos efluentes em estudo, modificações estas que se manifestam com maior intensidade no efluente de menor carga orgânica (água amarela). Embora o perfil espectroscópico e espectral não se modifique significativamente, a diminuição da toxicidade e o aumento da biodegradabilidade atestam a modificação acontecida.

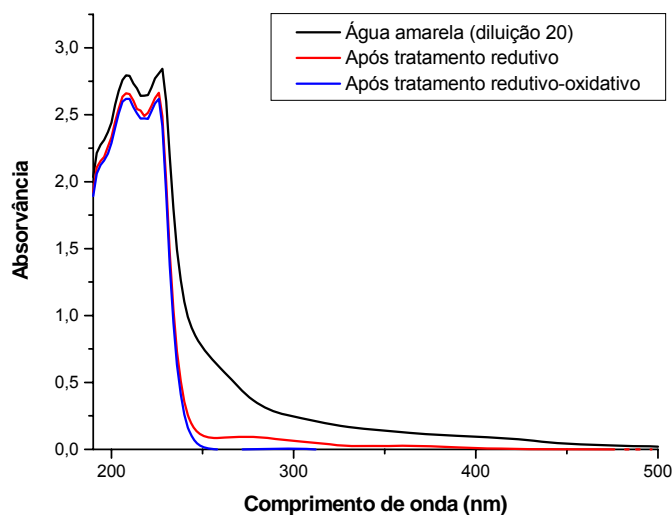
Para água vermelha a interpretação é mais complexa, principalmente em função da sua também complexa constituição. A forte coloração do efluente é um indicativo da presença de formas condensadas (azo compostos), de comportamento diferente aos nitroaromáticos em estudo.

### 6.4.3. Tratamento Redutivo-Oxidativo dos Efluentes

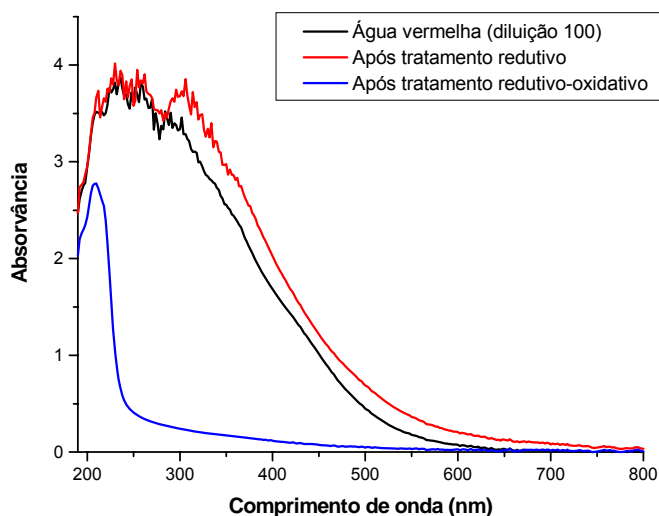
Como esperado, o processo redutivo não contribuiu com a remoção da DQO. Desta forma, objetivando-se a completa remediação dos resíduos, e aproveitando-se a geração de espécies ferrosas durante a degradação redutiva (30 a 80 mg L<sup>-1</sup>), processos foto-Fenton foram aplicados na seqüência, adicionando-se peróxido de hidrogênio e submetendo as amostras a irradiação UV-A ( $\lambda > 350$  nm).

Em função do rápido consumo de peróxido verificado em estudos preliminares, foi utilizado um esquema de adições sucessivas, equivalente a 100 mg L<sup>-1</sup> a cada 15 min, com um tempo de reação total de 120 min.

Monitorando-se os processos por espectroscopia eletrônica, foram obtidos os resultados apresentados nas Figuras 32 e 33. Para água amarela, observam-se poucas diferenças entre o perfil espectral do efluente tratado pelo processo redutivo e pelo processo combinado. Entretanto, o processo combinado permitiu a remoção de aproximadamente 50 % da carga orgânica (DQO), característica que não foi significativamente alterada pelo processo redutivo.



**Figura 32.** Evolução do decaimento espectral do efluente AA após aplicação do tratamento foto-Fenton em amostras tratadas anteriormente pelo processo redutivo.

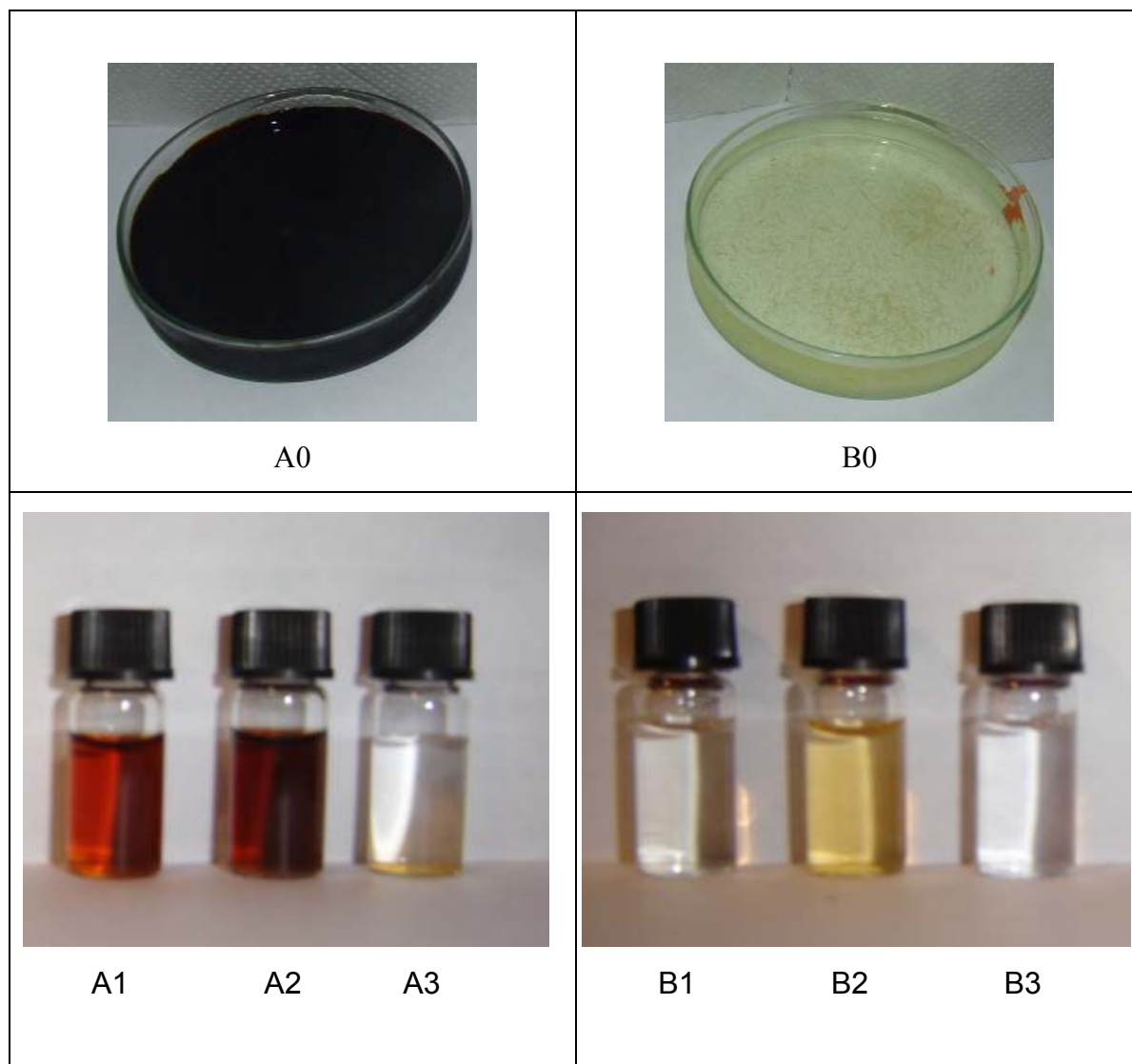


**Figura 33.** Evolução do sinal espectral do efluente AV após aplicação do tratamento foto-Fenton em amostras tratadas anteriormente pelo processo redutivo. Efluente diluído 100 vezes para leitura.

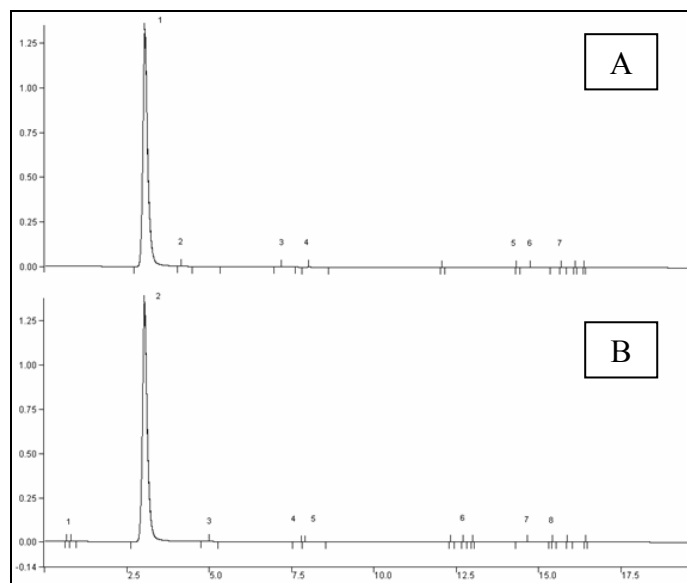
Novamente, o comportamento da água vermelha foi completamente diferente. Os espectros indicam uma substancial modificação viabilizada pelo processo combinado, modificação esta que permitiu uma redução de 80 % na área espectral registrada entre 180 e 800 nm. Embora a modificação do espectro tenha sido bastante significativa, igualmente a modificação da cor (Figura 34), neste caso a remoção da DQO foi pouco expressiva. A mudança na coloração após tratamento oxidativo sugere a degradação do TNT, responsável pela coloração amarela do efluente AA e de espécies cromóforas do tipo azo e azóxi, geradas após tratamento redutivo (BORCH, 2004; NEFSO, 2005).

Resultados similares foram observados no monitoramento cromatográfico. Enquanto que o perfil cromatográfico da água amarela é pouco alterado pelo tratamento combinado (Figura 35), o perfil da água vermelha sofre significativas mudanças, compatíveis com a degradação avançada de substratos (Figura 36). É interessante salientar finalmente, que nos primeiros 30 min do processo oxidativo é observado um pico de formas fenólicas, espécies que são completamente removidas em maiores tempos de reação (90 min). Trata-se de

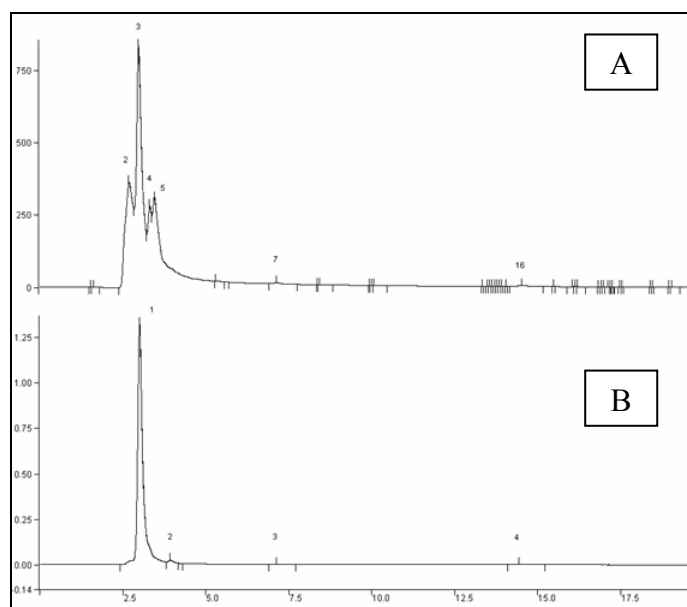
uma observação que atesta um mecanismo de degradação mediado pela hidroxilação do anel benzênico, seguida de abertura do anel e formação de ácidos carboxílicos.



**Figura 34.** Evolução da cor durante o tratamento dos efluentes em estudo (Esquerda: água vermelha, Direita água amarela, 0: efluente bruto, 1: efluente diluído, 2: tratado redutivamente, 3: tratado por processo combinado).

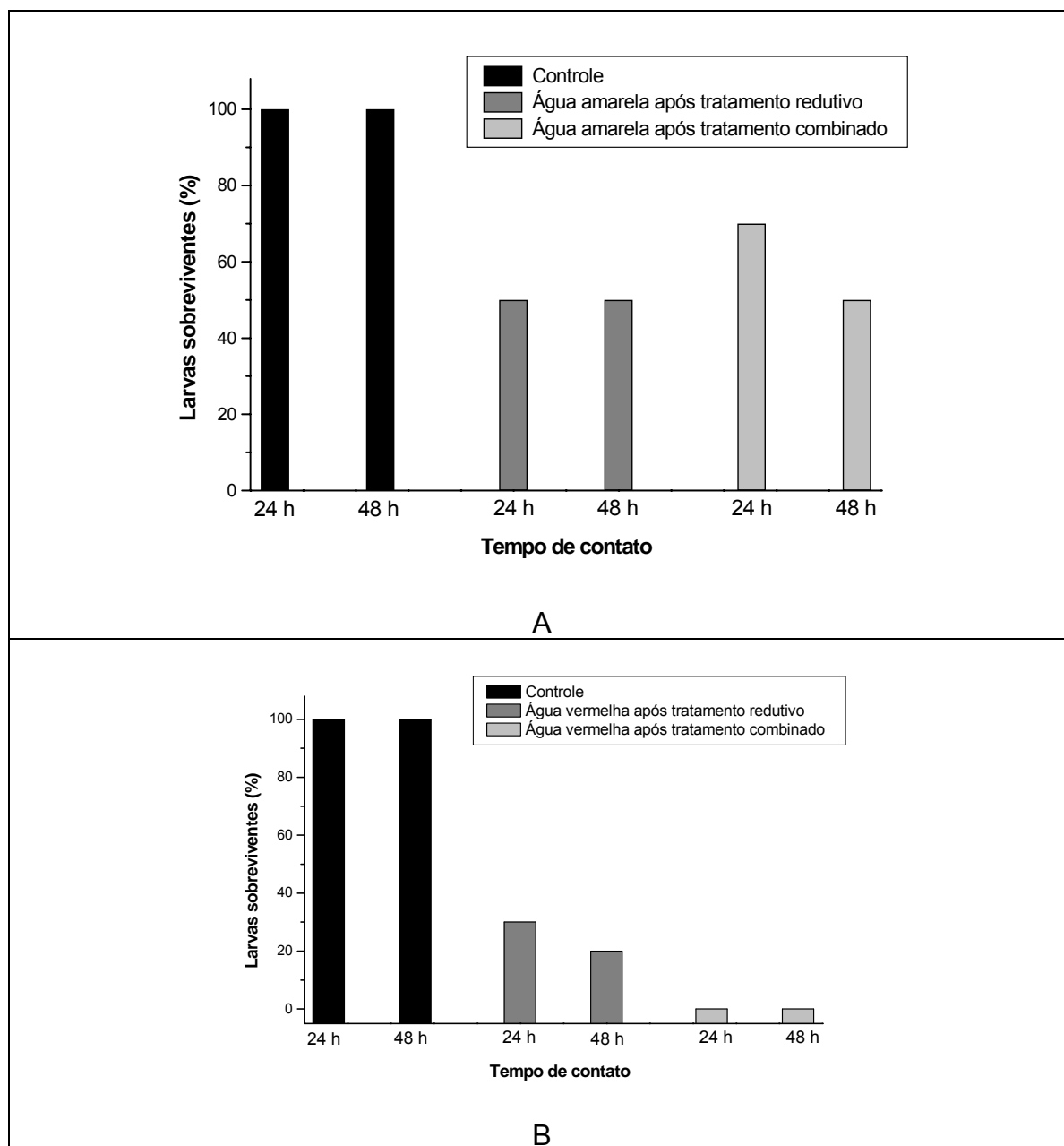


**Figura 35.** Cromatograma representativo do tratamento oxidativo (B) em relação ao efluente AA tratado redutivamente (A). Condições: coluna MICROSORB C-18 250 x 4,6 mm, fase móvel metanol/água 50:50 com tampão de  $H_3PO_4$  1 mL, tempo de corrida de 20 min e detecção por varredura na faixa do ultravioleta. Resposta em mV.



**Figura 36.** Cromatograma representativo do tratamento oxidativo (B) em relação ao efluente AV tratado redutivamente (A). Condições: coluna MICROSORB C-18 250 x 4,6 mm, fase móvel metanol/água 50:50 com tampão de  $H_3PO_4$  1 mL, tempo de corrida de 20 min e detecção por varredura na faixa do ultravioleta. Resposta em mV.

Nos ensaios de toxicidade, foi possível observar uma diminuição na toxicidade da água amarela, após tratamento combinado. No caso da água vermelha, a taxa de sobrevivência foi diminuída, provavelmente em função da geração de subprodutos de maior toxicidade, fato já relatado na literatura (LIOU, 2004; YARDIN, 2006).



**Figura 37.** Resultados do teste de toxicidade utilizando *Artemia salina* para avaliar a eficiência do processo oxidativo em diminuir a carga tóxica do efluente AA (A) e AV (B).

## 7. CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos neste estudo, podemos concluir que:

A lâ de aço comercial apresenta características adequadas para servir como fonte de ferro metálico, em processos redutivos orientados à degradação de compostos nitroaromáticos. A sua eficiência de degradação foi superior àquela apresentada pelo ferro metálico em pó, provavelmente em função da sua menor tendência a passivação, característica esta que é devida a sua menor área superficial.

Aplicado na forma de um sistema contínuo (em coluna), o processo redutivo permitiu a completa degradação dos substratos em estudo (nitrobenzeno, nitrofenol, nitrotolueno, dinitrotolueno e trinitrotolueno), provavelmente com formação dos respectivos derivados aminados, tal como confirmado nos estudos envolvendo nitrobenzeno.

Embora eficientes na redução de nitroaromáticos, os processos em estudo não permitem importantes graus de mineralização. Sendo assim, a completa degradação das espécies em estudo requer da participação de processos oxidativos mais vigorosos. Nas condições experimentais deste trabalho, processos foto-Fenton aplicados na seqüência dos processos redutivos permitiram eliminar completamente a aromaticidade das amostras, assim como reduzir a carga orgânica (carbono orgânico total dissolvido) a valores da ordem de 50 %. Adicionalmente, os processos oxidativos conseguiram eliminar a toxicidade que se manifesta nas amostras submetidas a processo redutivo.

O resíduo industrial produzido na primeira operação de lavagem (água amarela) apresenta elevada carga orgânica (demanda química de oxigênio de aproximadamente 18.900 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), biodegradabilidade praticamente nula, traços de TNT dissolvido ( $7,81 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) e toxicidade que somente é eliminada em diluições da ordem de 100 vezes. O processo redutivo permitiu eliminar o TNT residual, reduzir em 50 % a toxicidade inicialmente observada e aumentar em 50 % a biodegradabilidade do resíduo. Por sua vez, o processo combinado permitiu reduzir a carga orgânica em 50 % e diminuir grande parte da toxicidade inicialmente observada.



Os resultados aqui apresentados demonstram uma elevada eficiência do processo redutivo, em relação à degradação de espécies nitroaromáticas e a remediação de resíduos oriundos do processo de purificação de explosivos nitroaromáticos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANIKEEV, V. *et al.* Effect of supercritical water density on the rate constant of aliphatic nitrocompounds decomposition. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol 33, pg 243-246, 2005.
- BELL, L. *et al.* A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol 66, pg 201-217, 2003.
- BORCH, T.; GERLACH, R. Use of reverse-phase high performance liquid chromatography-diode array detection for complete separation of 2,4,6-trinitrotoluene metabolites and EPA method 8330 explosives: influence of temperature and an ion-pair reagent. *Journal of Chromatography A*, vol 1022, pg 83-94, 2004.
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n. 357 de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n. 396 de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria n. 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.
- BREMER, D. *et al.* Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol 63, pg 15-19, 2005.
- CHEN, J. *et al.* Reduction of 4-nitrophenol catalyzed by nitroreductase. *Chinese Chemical Letters*, vol 18, pg 10-12, 2007.
- CHEONG, S. *et al.* Determination of laccase gene expression during degradation of 2,4,6-trinitrotoluene and its catabolic intermediates in *Trametes versicolor*. *Microbiological Research*, vol 7, pg 198-203, 2003.

- CHOE, S.; LILJESTRAND, H.; KHIM, J. Nitrate reduction by zero valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry*, vol 19, pg 335-342, 2004.
- CONTEC N° 2588 – 1996. Método de ensaio para determinação da toxicidade aguda de agentes tóxicos em relação a *Artemia salina*.
- De MORAES, J. ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE POA'S, ISOLADOS E INTEGRADOS COM PROCESSOS BIOLÓGICOS TRADICIONAIS, PARA TRATAMENTO DE CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2005.
- De SOUZA, C.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Química Nova*, vol 28, n° 2, pg 226-228, 2005.
- De SOUZA, C. DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS E REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR PROCESSOS AVANÇADOS ENVOLVENDO FERRO METÁLICO. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2006.
- DOMBEK, T. *et al.* Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions. *Environmental Pollution*, vol 111, pg 21-27, 2001.
- DRZYZGA, O. *et al.* Anaerobic incorporation of the radiolabeled explosive TNT and metabolites into the organic soil matrix of contaminated soil after different treatment procedures. *Chemosphere*, vol 38, pg 2081-2095, 1999.
- EAPEN, S.; SINGH, S.; D'SOUZA, S. Advances in development of transgenic plants for remediation of xenobiotic pollutants. *Biotechnology Advances*, vol 25, pg 442-451, 2007.
- EATON, A.; CLESCERI, L.; GREENBERG, A. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA 3500, 19° Edição, 1995.
- EK, H.; NILSSON, E.; DAVE, G. Effects of TNT leakage from dumped ammunition on fish and invertebrates in static brackish water systems. *Ecological and Environmental Safety*, vol 69, pg 104-111, 2008.
- FEITZ, A. Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Eng. Aspects*, vol 25, pg 88-94, 2005.
- GENTIL, V. *Corrosão*. Editora S.A., 3ª edição, 345 p, 1996.
- GOGATE, P.; PANDIT, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, vol 8, pg 553-597, 2004.

- GUSMÃO, A. *et al.* Laboratory tests for reactive barrier design. *Journal of Hazardous Materials*, vol 110, pg 105-112, 2004.
- HINSHAW, G.; TRENHOLM, A. Hazardous waste incineration emissions in perspective. *Waste Management*, vol 21, pg 471-475, 2001.
- HONEYCUTT, M.; JARVIS, A.; McFARLAND, V. Cytotoxicity and mutagenicity of 2,4,6-trinitrotoluene and its metabolites. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol 35, pg 282-287, 1996.
- HUNDAL, L. *et al.* Removal of TNT and RDX from water and soil using iron metal. *Environmental Pollution*, vol 97, pg 55-64, 1997.
- JAFARPOUR, B.; IMHOFF, P.; CHIU, P. Quantification and modeling of 2,4-dinitrotoluene reduction with high-purity and cast iron. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol 76, pg 87-107, 2005.
- KALDERIS, D. *et al.* Interaction of soil, water and TNT during degradation of TNT on contaminated soil using subcritical water. *Journal of Hazardous Materials*, 2008.
- KAMOLPORNWIJIT, W.; LIANG, L. Investigation of gas production and entrapment in granular iron medium. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol 82, pg 338-356, 2006.
- KESHAVARZ, M. New method for calculating densities of nitroaromatic explosive compounds. *Journal of Hazardous Materials*, vol 145, pg 263-269, 2007.
- KEUM, Y.; LI, Q. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero valent iron. *Chemosphere*, vol 54, pg 255-263, 2004.
- KLAUSEN, J.; RANKE, J.; SCHWARZENBACH, R. Influence of solution composition and column aging on the reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron. *Chemosphere*, vol 44, pg 511-517, 2001.
- KULKARNI, M.; CHAUDHARI, A. Microbial remediation of nitro-aromatic compounds: An overview. *Journal of Environmental Management*, vol 85, pg 496-512, 2007.
- LACHANCE, B. Toxicity and bioaccumulation of reduced TNT metabolites in earthworm *Eisemia andrei* exposed to amended forest soil. *Chemosphere*, vol 55, pg 1339-1348, 2004.
- LAVINE, B.; AUSLANDER, G.; RITTER, J. Polarographic studies of zero valent iron as a reductant for remediation of nitroaromatics in the environmental. *Microchemical Journal*, vol 70, pg 69-83, 2001.

- LIOU, M-J.; LU, M-C.; CHEN, J-N. Oxidation of TNT by photo-Fenton process. *Chemosphere*, vol 57, pg 1107-1114, 2004.
- LYNCH, J.; BRANNON, J.; DELFINO, J. Dissolution rates of three high explosives compounds: TNT, RDX and HMX. *Chemosphere*, vol 47, pg 725-734, 2002.
- MAEDA, T. et al. crucial problem in rapid espectrophotometric determination of 2,4,6-trinitrotoluene and its breakthrough method. *Journal of Microbiological Methods*, vol 66, pg 568-571, 2006.
- MALONEY *et al.* Anaerobic treatment of pinkwater in fluidized bed reactor containing GAC. *Journal of Hazardous Materials*, vol 92, pg 77-88, 2002.
- MATTHEWS, R. *Artemia salina* as a test organism for measuring superoxide-mediated toxicity. *Radical Biology and Medicine*, vol 18, pp 919-922, 1995.
- MÉTODO OECD – 1992. Guideline for testing of chemicals. Zahn Welles Test 302-B.
- MOMANI, F. Impact of photo-oxidation technology on the aqueous solutions of nitrobenzene: Degradation efficiency and biodegradability enhancement. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol 179, pg 184-192, 2006.
- MORALES, A. *et al.* Quantitative structure activity relationship for the computacional prediction of nitrocompounds carcinogenicity. *Toxicology*, vol 220, pg 51-62, 2006.
- MORRISON, R.; BOYD, R. Química Orgânica, 13<sup>a</sup> Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 606-607, 1510 pg, 1996.
- MU, Y., *et al.* Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron. *Chemosphere*, vol 54, pg 789-794, 2004.
- MUSOLINO, M. et al. liquid chromatographic separation of intermediates of the catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene. *Journal of Chromatography A*, vol 818, pg 123-126, 1998.
- NEFSO, E.; BURNS, S.; McGRATH, C. Degradation kinetics of TNT in the presence of six minerals surfaces and ferrous iron. *Journal of Hazardous Materials*, B123, pg 79-88, 2005.
- NORR, C.; MEINECKE, S.; BRACKEMANN, H. Modification of the Zahn Welles test: determination of the biodegradability of poorly soluble, adsorbing and volatile substances by measurement of oxygen consumption and carbon dioxide production. *Chemosphere*, vol 44, pg 553-559, 2001.

- OH, S-Y. *et al.* Zero iron pretreatment for enhancing the biodegradability of RDX. *Water Research*, vol 39, pg 5027-5032, 2005.
- OLIVEIRA, M. *et al.* Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química Nova*, vol 24, n° 2, pg 188-190, 2001.
- PATAPAS *et al.* Removal of dinitrotoluenes from water via reduction with iron and peroxidase-catalyzed oxidative polymerization: A comparison between *Arthromyces ramosus* peroxidase and soybean peroxidase. *Chemosphere*, vol 67, pg 1485-1491, 2007.
- PENNINGTON, J.; BRANNON, J. Environmental fate of explosives. *Termochimica Acta*, vol 384, pg 163-172, 2002.
- PEREIRA, W.; FREIRE, R. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, vol 28, n° 1, pg 130-136, 2005.
- PEREY, J. *et al.* Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of azo dyes. *Water Environmental Research*, vol 74, n° 3, pg 221-225.
- PHELKA, A.; BECK, M.; PHILBERT, M. 1,3-Dinitrobenzene Inhibits Mitochondrial Complex II in Rat and Mouse Brainstem and Cortical Astrocytes. *Neurotoxicology*, vol 24, pg 403-415, 2005.
- RAMOS, J. *et al.* Biorremediation of polynitrated aromatic compounds: plants and microbes put a fight. *Biotechnology*, vol 16, pg 275-281, 2005.
- RODGERS, J.; BUNCE, N. Treatment methods for the remediation of nitroaromatic compounds. *Water Research*, vol 35, pg 2101-2111, 2001.
- RODRIGUES, M. Tratamento de efluente proveniente da fabricação de TNT de uma indústria de explosivos utilizando processos redutivos e oxidativos avançados. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2005.
- RODRIGUES, M.; SILVA, F.; PAIVA, T. Caracterização física, química e ecotoxicológica de efluente da indústria de fabricação de explosivos. *Química Nova*, 2007, vol 30, n° 7, pg 1623-1627.
- ROY, G. *et al.* Study of tropaeolin degradation by iron – proposition of a reaction mechanism. *Water Research*, vol 37, pg 4954-4964, 2003.

- SANCHEZ, I. *et al.* Elimination of phenol and aromatic compounds by zero valent iron and EDTA at low temperature and atmospheric pressure. *Chemosphere*, vol 243, pg 325-332, 2007.
- SÃO PAULO. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Decisão de Diretoria n. 195 de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, em substituição aos valores orientadores de 2001, e dá outras providências.
- SHI, G. *et al.* Fluorescence quenching of CdSe quantum dots by nitroaromatic explosives and their relative compounds. *Spectrochimica Acta A*, vol 70, pg 247-252, 2008.
- SHREVE, R.; BRINK, J. *Indústrias de Processos Químicos*. Editora Guanabara Dois S.A., 4ª edição, Rio de Janeiro, 717 p, 1980.
- SILVERSTEIN, R.; BASSLER, G.; MORRILL, T. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Editora Guanabara Koogan, 5ª edição, Rio de Janeiro, 387 p, 1991.
- SINGH, S. Sensors – An effective approach for the detection of explosives. *Journal of Hazardous Materials*, vol 144, pg 15-28, 2007.
- SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, F. *Fundamentos de química analítica*. Editora Thomson Learning, São Paulo, tradução da 8ª edição norte americana, 2006.
- SOOJHAWON, I. *et al.* Biotransformation of nitroaromatics and their effects on mixed function oxidase system. *Enzyme and Microbial Technology*, vol 37, pg 527-533, 2005.
- SUSARLA, S.; MEDINA, V.; McCUTCHEON, S. Phytoremediation. An ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering*, vol 18, pg 647-658, 2002.
- THOMAS, J.; HERNANDEZ, R.; KUO, C. Single-step treatment of reduction of 2,4-dinitrotoluene via zero-valent metal reduction and chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, vol 155, pg 193-198, 2008.
- TRATNYEK, P.; AGRAWAL, A. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environmental Science Technology*, vol 30, pg 153-160, 1996.

- TRATNYEK, P.; *et al.* Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants and model quinones on the reduction of contaminants by zero-valent iron. *Wat. Res.*, vol 35, n° 18, pg 4435-4443, 2001.
- UPSON, R.; BURNS, S. Sorption of nitroaromatic compounds to synthesized organoclays. *Journal of Colloidal and Interface Science*, vol 297, pg 70-76, 2006.
- Van HAM, N. Recycling and disposal of munitions and explosives. *Waste Management*, vol 17, pg 147-150, 1997.
- VARGA, R.; ZEMAN, S. Decomposition of some polynitro arenas initiated by heat and shock. Part I. 2,4,6-Trinitrotoluene. *Journal of Hazardous Materials A*, vol 132, pg 165-170, 2006.
- VASUDEVAN, D.; STONE, A. Adsorption of catechols, 2-aminophenols and 1,2-phenylenediamines at the metal (hydr)oxide/water interface: effect of ring substituents on the adsorption on TiO<sub>2</sub>. *Environmental Science Technology*, vol 30, pg 1604-1613, 1996.
- VILA, M.; PASCAL, S.; LAURENT, F. Fate of RDX and TNT in agronomic plants. *Environmental Pollution*, vol 48, pg 148-154, 2007.
- VOUDRIAS, E.; ASSAF, K. Theoretical evaluation of dissolution and biochemical reduction of TNT for phytoremediation of contaminants sediments. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol 23, pg 245-261, 1996.
- WALIA, S.; SADAT-A, S.; CHAUDHRY, G. Influence of nitro group on biotransformation of nitrotoluenes in *Pseudomonas putida* strain OU83. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, vol 76, pg 73-81, 2003.
- WHITE, P.; CLAXTON, L. Mutagens in contaminated soil: a review. *Mutation Research*, vol 567, pg 227-345, 2004.
- [www.epa.gov](http://www.epa.gov), site consultado em março de 2008.
- YARDIN, G.; CHIRON, S. Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solution obtained by soil flushing with cyclodextrin. *Chemosphere*, vol 62, pg 1395-1402, 2006.
- ZHANG, W., *et al.* The effect of Fe<sup>0</sup>/Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> on nitrobenzene degradation in the anaerobic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, vol 354, pg 567-575, 2006.
- ZIOLI, R. Avaliação da toxicidade por ensaios de organismos aquáticos. *Tecnia Ver.*, vol 2, 1997.



ZIOLI, R. Ensaios de toxicidade na avaliação da qualidade de águas: o estado da arte no Brasil. Eng. San. e Amb., vol 3, 1998.

ZOH, K.; STENSTROM, M. Application of membrane bioreactor for treating explosives wastewater. Water Research, vol 33, pg 1018-1024, 2002.