

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**DIEGO HENRIQUE DA SILVA
MATHEUS AUGUSTO CALEGARI**

**IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMINAS
AROMÁTICAS PRESENTES EM ÁGUA VERMELHA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2014

**DIEGO HENRIQUE DA SILVA
MATHEUS AUGUSTO CALEGARI**

**IDENTIFICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE AMINAS
AROMÁTICAS PRESENTES EM ÁGUA VERMELHA**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Davi Costa Silva

Co-orientador: Marcio Barreto Rodrigues

FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **IDENTIFICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE AMINAS AROMÁTICAS PRESENTES EM ÁGUA VERMELHA** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **7.2.2014-B** de 2014.

Fizeram parte da banca os professores:

Prof. Dr. Davi Costa Silva

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Prof. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao Professor Dr. Davi Costa Silva pela orientação e dedicação para efetuação deste trabalho.

Agradecimentos ao Professor Dr. Marcio Barreto Rodrigues pela co-orientação e disponibilidade para a confecção deste trabalho

Agradecimentos aos professores da banca examinadora pela atenção e disponibilidade dedicada à defesa desta.

Agradecimentos à Central de Análises e ao LAQUA pela disponibilidade de espaço, reagentes e equipamentos.

A IMBEL pela contribuição ao disponibilizar as amostras.

RESUMO

SILVA, D. H.; CALEGARI, M. A.. Identificação, caracterização e recuperação de aminas aromáticas presente na água vermelha. 2014. 54 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

Durante o processo industrial de fabricação de TNT, TNT's assimétricos são produzidos a partir da nitração do tolueno, e devem ser removidos para atender as especificações militares. O composto trinitrado é formado com diversas impurezas, as quais são retiradas por consecutivas lavagens. Obtém-se a água vermelha da segunda lavagem realizada com sulfito de sódio, contendo formas assimétricas do TNT. Este trabalho tem por finalidade principal identificar e caracterizar aminas aromáticas presentes na água vermelha via CG/MS e como objetivos secundários otimizar métodos de recuperação dos derivados de nitro compostos, analisar os constituintes extraídos via CG/MS, devido a redução do grupo nitro por nitrorredutases em microrganismos que muitas vezes conduz à subsequente formação de aminas, hidroxilaminas ou outros intermediários. A comparação entre os cromatogramas juntamente com os dados da biblioteca (NIST) do equipamento, possibilitou a identificação da amina aromática 4-Amino-2,6-Dinitrotolueno, confirmando sua presença e a atividade de biorredução nos compostos nitrados presentes na água vermelha. Na última etapa, com base nas informações obtidas, formas de recuperação serão propostas. A identificação dos compostos será uma maneira de verificar o quão, o poluente é o resíduo oriundo da água vermelha bem como a possibilidade de recuperação das aminas aromáticas.

Palavras-chave: Resíduo. Compostos Nitrados. Explosivos. CG/MS.

ABSTRACTS

SILVA, D. H.; CALEGARI, M. A.. Identification, characterization and recovery of aromatic amines present in the red water.. 2014. 54 f. Course Conclusion of Work (Graduation in Bachelor of Chemistry) – Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2014.

During the industrial process for manufacture of TNT, asymmetric TNTs are produced from the nitration of toluene, and must be removed to meet military specifications. The three-nitro compound is formed with several impurities, which are removed by successive washes. The red water is obtained through the second washing which is performed with sodium sulfite containing asymmetric forms of TNT. The main purpose of this work is to identify and characterize aromatic amines present in red water via GC/MS and how to optimize recovery methods for derivatives of nitro compounds and also evaluate the compounds extracted through GC/MS due to reduction of the nitro group by nitroreductase in microorganisms that often leads to the subsequent formation of amines, hydroxylamines or other intermediate. The comparison of the chromatograms with the library data of the equipment (NIST) allowed the identification of 4-Amino-2,6-Dinitrotoluene aromatic amine, confirming its presence and activity in bioreduction nitrated compounds present in the red water. In the last step, based on the information obtained, forms of recovery will be proposal. The identification of compounds is a way to check how the pollutant is the residue derived from the red water and the possibility of recovery of the aromatic amines.

Keywords: Waste. Nitro Compounds. Explosives. GC/MS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Explosivos nitroaromáticos polissubstituídos	11
Figura 2 – Metilbenzeno	14
Figura 3 - 2,4,6 - Trinitrotolueno	15
Figura 4 - Nitração sequencial.....	15
Figura 5 – Mecanismo de redução do grupo nitro.	17
Figura 6 - Mecanismo de biorredução do nitrocomposto.	19
Figura 7 - Esquema da produção do explosivo TNT e geração de seus efluentes ...	21
Figura 8 - Diagrama esquemático de um espectrômetro de massas típico.....	27
Figura 9 - Amostra disponibilizadas pela IMBEL	29
Figura 10 - Cromatograma 2-Amino-4,6-DNT	32
Figura 11 - Cromatograma 4-Amino-2,6-DNT	33
Figura 12 - Cromatograma do extrato seco diluído em metanol.....	34
Figura 13 - Espectro de massas 2,6-Dinitrotolueno	35
Figura 14 - Espectro de massas 2,4-Dinitrotolueno	36
Figura 15 - Espectro de massa 1,3,5-Trinitrobenzeno	36
Figura 16 Espectro de massas 2,4,6-Trinitrotolueno.....	37
Figura 17 - Espectro de massas 4-Amino-2,6-Dinitrotolueno	38
Figura 18 – Cromatograma de extraído de água vermelha em diclorometano	39
Figura 19 – Cromatograma de extraído de água vermelha em acetonitrila.....	40
Figura 20 - Cromatograma de extraído de água vermelha em metanol:acetonitrila 1:1 (v/v)	41
Figura 21 - Cromatograma de extraído de água vermelha em metanol amostra 1% ..	42
Figura 22 - Fragmentos de massa das aminas aromáticas presentes na amostra. ...	43
Figura 23 - Possível mecanismo de fragmentação da amina aromática	44
Figura 24 - Espectro das duas amostras disponibilizadas pela IMBEL	45
Figura 25 - Espectro de infravermelho da amostra proveniente do tanque de armazenamento.	46
Figura 26 - Absorções características de grupos.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções de ácidos nítrico e sulfúrico utilizadas durante a produção de TNT pelo processo clássico desenvolvido na França	16
Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas do TNT	16
Tabela 3 - Exemplos de aminas aromáticas	23
Tabela 4 - Riscos do TNT	25
Tabela 5 - Características dos solventes utilizados	30
Tabela 6 – Compostos caracterizados na amostra	34
Tabela 7- Identificação dos compostos em diclorometano	39
Tabela 8 – Identificação dos compostos em acetonitrila	40
Tabela 9 – Identificação dos compostos em acetonitrila metanol	41
Tabela 10 - Compostos identificados em metanol	42

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REFERÊNCIAL TEÓRICO	14
3.1 2,4,6 TRINITROTOLUENO	14
3.2 BIORREDUÇÃO.....	17
3.3 AMINAS AROMÁTICAS	19
3.4 ÁGUA VERMELHA	20
3.5 ECOTOXICOLOGIA.....	22
3.5.1 Trinitrotolueno	22
3.6 AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS	24
3.7 CROMATOGRAFIA.....	25
3.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	28
4 MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 OBTENÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO	30
4.3 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG/MS)	30
4.4 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1 PADRÕES.....	32
5.2 AMOSTRAS	33
5.3 EXTRAÇÕES EM DIFERENTES SOLVENTES.....	38
5.3.1 DICLOROMETANO.....	38
5.3.2 ACETONITRILA	40
5.3.4 DILUIÇÃO 1% METANOL.....	42
5.5 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICA	44

1 INTRODUÇÃO

Milhões de toneladas de explosivos nitroaromáticos foram produzidos ao longo de aproximadamente 150 anos, para aplicações militares e atividades que levam a produção de resíduos contaminantes ao meio ambiente (AYOUB et al., 2010).

A atividade foi intensificada durante a II Guerra Mundial deixando grande número de locais altamente contaminados por explosivos e munições em geral (BARRETO; SILVA; PAIVA, 2007). Recentemente a Folha de São Paulo publicou uma reportagem intitulada “Além de bombas, área de futuro autódromo tem risco tóxico” relatando que o armazenamento de explosivos pode ocasionar além de riscos de denotação acidental, contaminação do solo em lençol freático da região que receberá instalações para os jogos olímpicos de 2016 (SEIXAS, 2013).

No Brasil, a produção de explosivos nitroaromáticos concentra-se nos estados de São Paulo, Paraná e Minas Gerais (BARRETO; SILVA; PAIVA, 2007).

Compostos nitroaromáticos continuam sendo utilizados em diversos segmentos industriais, destacando-se na produção de material bélico, onde compostos aromáticos polinitrados, como o TNT (principal composto utilizado) são extremamente empregados na fabricação de explosivos (CAVALOTTI et al., 2009).

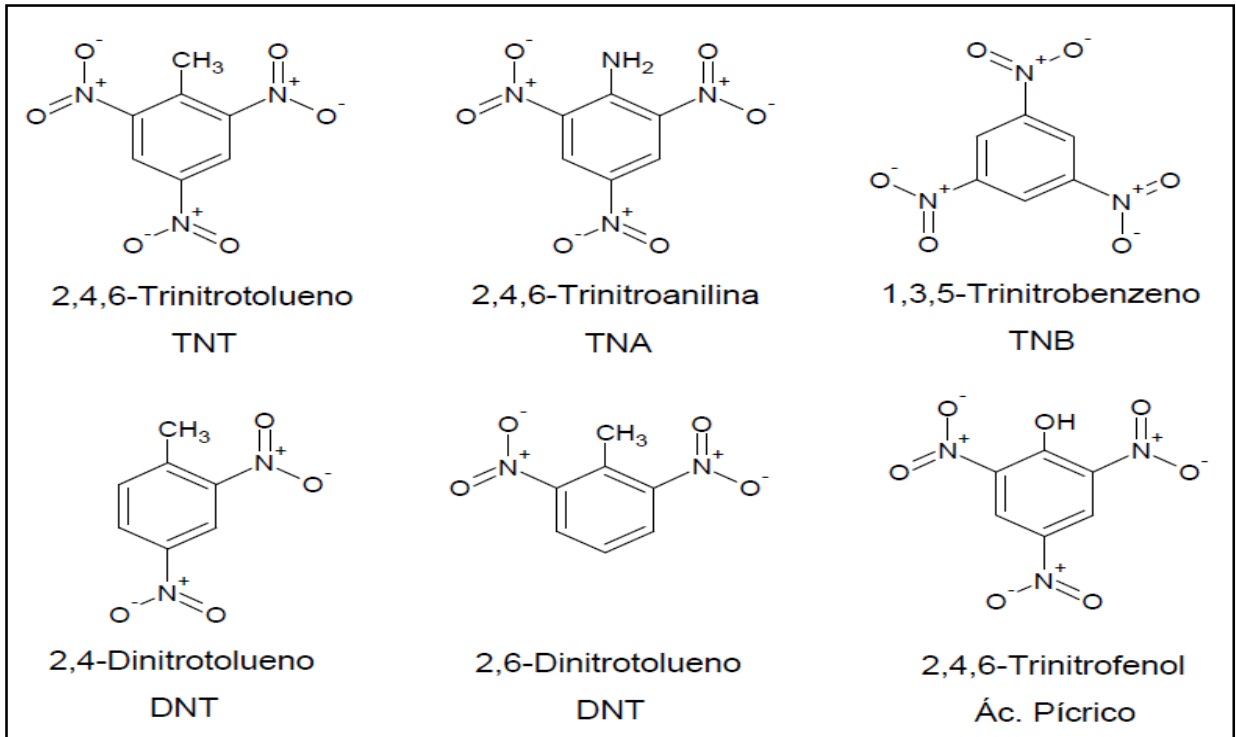


Figura 1 - Explosivos nitroaromáticos polissubstituídos
 Fonte: Adaptado de AGRAWAL; HODGSON, 2007.

A toxicidade do TNT e seus produtos de degradação são amplamente documentados. Sua estimativa de risco baseia-se na determinação de sua toxicidade ou ecotoxicidade e do seu potencial de exposição (MARTEL et al., 2009).

As águas provenientes da indústria de TNT são portanto efluentes altamente perigosos e tóxicos, sendo classificados pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA como poluentes de elevado potencial impactante. A descarga da água residual de TNT sem tratamento provoca severa poluição em águas e solos (ZHANG; ZHAO; YE, 2011).

Logo, os processos industriais são responsáveis pela maior parte da contaminação e dependendo da eficácia no processo de tratamento do resíduo, menor será a contaminação de solos e águas (BARRETO; SILVA; PAIVA, 2009).

Compostos nitroaromáticos são degradados por diversos meios que utilizam diferentes mecanismos bioquímicos transformando - os em aminas que persistem no ambiente. Assim, frequentemente os nitroaromáticos persistem ou tornam-se produtos finais de aminas no ambiente (SINGH; WARD, 2004).

Já é de conhecimento de vários estudos que as aminas aromáticas são utilizadas como intermediários em indústrias químicas e farmacêuticas, tais estudos

mostram atividade cancerígena em animais, portanto podem oferecer riscos carcinógenos em seres humanos (BENIGNI; PASSERINI, 2002).

A produção de explosivos nitroaromáticos resultou na sua disseminação no meio ambiente, onde a presença nos cursos de água e no solo representa um perigo ecológico e à saúde humana. As características de risco destes compostos precisam ser estudadas em profundidade, de modo que o impacto da sua descarga no ambiente seja melhor avaliado (BARRETO; SILVA; PAIVA, 2009).

Este projeto tem por finalidade caracterizar e recuperar aminas aromáticas da água vermelha, para verificação de processos de aproveitamento do resíduo. Objetivando maior rentabilidade, além da redução de agressão ao meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Identificar e caracterizar e aminas aromáticas presentes na água vermelha, proveniente da Indústria de Material Bélico do Brasil, unidade de Piquete - SP.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar via espectroscopia na região do infravermelho;
- Analisar os constituintes extraídos via CG/MS;
- Caracterizar as aminas aromáticas;

3 REFERÊNCIAL TEÓRICO

3.1 2,4,6 TRINITROTOLUENO

Em uma molécula de benzeno os hidrogênios podem ser substituídos por grupos alquila. A substituição de um hidrogênio por um grupo metila leva ao metilbenzeno, chamado geralmente tolueno:

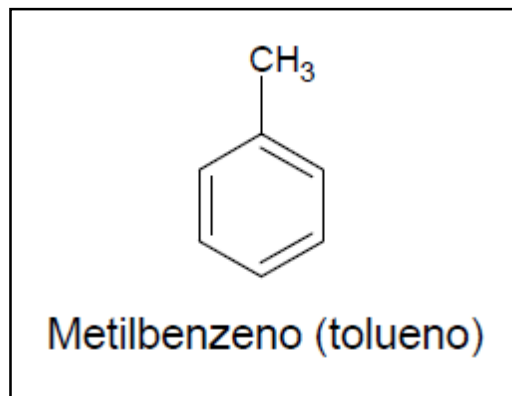


Figura 2 – Metilbenzeno
Fonte: Autoria própria

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos de baixa polaridade e são tóxicos de intensidade variável.

Quando o tolueno sofre nitração exaustiva, o produto é 2,4,6-trinitrotolueno, conhecido como TNT (RUSSELL, 2008).

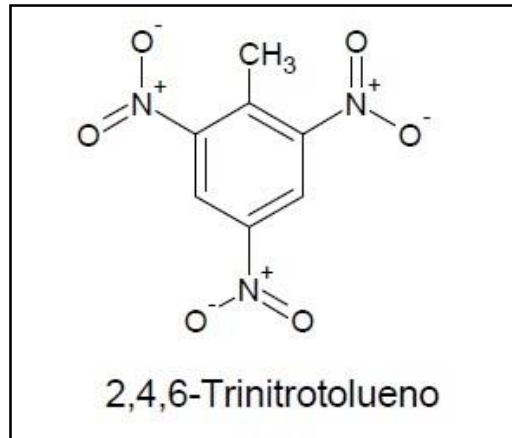


Figura 3 - 2,4,6 - Trinitrotolueno
 Fonte: Autoria própria.

O 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) é produzido por nitração sequencial do tolueno, reação realizada em três estágios e na presença de ácido nítrico e sulfúrico (SPAIN; HUGHES; KNACKMUSS, 2000).

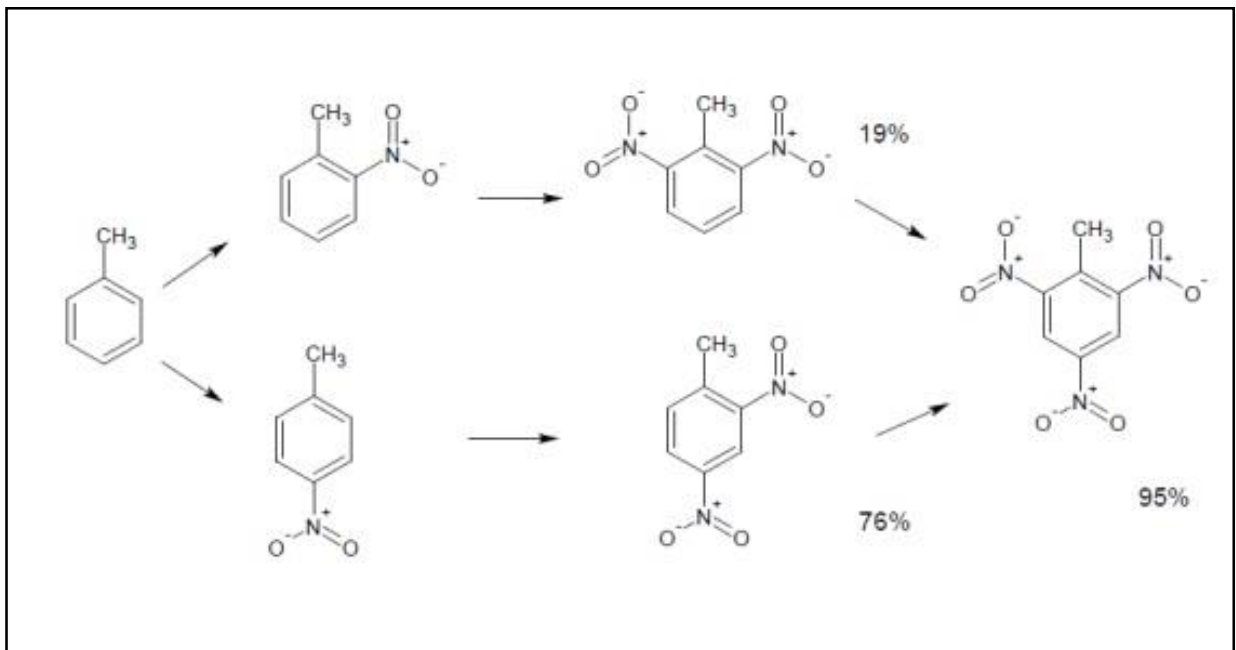


Figura 4 - Nitração sequencial
 Fonte: Adaptado de SPAIN; HUGHES; KNACKMUSS, 2000.

A matéria prima é o tolueno com alta pureza, livre de hidrocarbonetos alifáticos insaturados. Este é nitrado em vários estágios a fim de evitar reações secundárias de

oxidação, que ocorrem quando o tolueno em si é misturado com os ácidos fortes reagentes. O processo tradicional desenvolvido na França empregou três fases de nitração, conforme a tabela abaixo (FORDHAM, 1980).

Tabela 1 - Proporções de ácidos nítrico e sulfúrico utilizadas durante a produção de TNT pelo processo clássico desenvolvido na França

	1º estágio	2º estágio	3º estágio
Ác. nítrico (%)	28	32	49
Ác. sulfúrico (%)	56	61	49
Água (%)	16	7	2

Fonte: FORDHAM, 1980.

O EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) disponibiliza uma caracterização das propriedades físicas e químicas do TNT.

Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas do TNT

Propriedades	Valores
Número CAS	118-96-7
Descrição física (estado físico a temperatura ambiente)	Amarelo, sólido, inodoro
Massa molecular (g/mol)	227,13
Solubilidade em água a 20°C (mg/L)	130
Ponto de ebulição (°C)	240 (explode)
Ponto de fusão (°C)	80,1
Massa específico (g/cm ³)	1,654
Pressão de vapor a 20 °C (mm Hg)	1,99 x 10 ⁻⁴

Fonte: adaptado de EPA, 2014.

3.2 BIORREDUÇÃO

A análise de mecanismos mais conhecidos do metabolismo aeróbico do TNT por bactéria oxigenolítica está limitada aos mono e dinitrocompostos aromáticos (ESTEVE-NÚÑEZ et al., 2001).

Mesmo na presença de oxigênio, este explosivo deve ser transformado pelo metabolismo redutor (ESTEVE-NÚÑEZ et al., 2001).

Os elétrons do anel aromático do TNT são removidos pelos grupos eletronegativos nitro, um processo feito pelo núcleo eletrofílico. O grupo nitro é composto de nitrogênio e oxigênio, ambos altamente eletronegativos. O oxigênio é ainda mais eletronegativo que o azoto, então a ligação entre eles está polarizada. A carga parcial positiva do átomo de azoto combinada com a sua elevada eletronegatividade, faz com que o grupo nitro seja redutível. A redução de grupos nitro nos anéis aromáticos é amplamente distribuída entre os organismos vivos (Preuss et al., 1995).

Ensaio em nitrocompostos mostram a redução do grupo nitro ocorrendo como uma série de transferências de dois elétrons que produzem o nitroso, hidroxilamina e derivados de amino do composto progenitor (ESTEVE-NÚÑEZ et al., 2001).

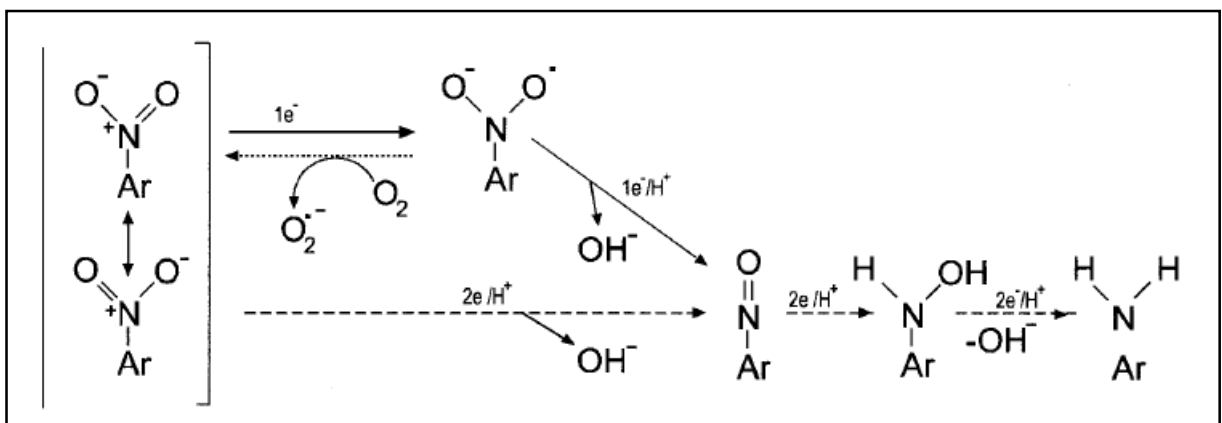


Figura 5 – Mecanismo de redução do grupo nitro.
Fonte: (ESTEVE-NÚÑEZ et al., 2001).

O primeiro passo na redução do grupo nitro pode ser atingido através da transferência de um elétron (linha contínua) ou de transferência de dois elétrons (linha tracejada). O primeiro mecanismo produz um radical nitroanion que pode reagir com o oxigênio para formar um radical de superóxido e o composto nitroaromático original através de um ciclo simples (linha pontilhada). Ocorre-se através do mecanismo de transferência de dois elétrons, o derivado nitroso formado é o primeiro intermediário; são produzidos na sequência de duas transferências de elétrons consecutivas, uma hidroxilamina, e uma amina aromática.

Esta redução é referida com O_2 independente e não há radicais formados (BRYANT et al., 1981).

Nitroreduases são enzimas capazes de realizar essa reação com os pares de elétrons doados por um nucleotídeo de piridina reduzida (BLASCO et al., 1993).

A redução específica de TNT para derivados de amino, os quais normalmente se acumulam é uma reação amplamente distribuída entre bactérias aeróbicas.

Organismos vivos vêm sendo utilizados para biorremediação de compostos nitroaromáticos, gerando um interesse considerável desde a última década (PACHECO et al., 2007). A transformação de, por exemplo, 2,4,6 Trinitrotolueno por biodegradação vem sendo descrita em um certo número de relatórios (ZHANG et al., 2005). No entanto, desde que os compostos xenobióticos provocam muitas vezes graves consequências nos organismos vivos e os ecossistemas, a degradação biológica de muitos compostos nitroaromáticos é particularmente difícil. A redução do grupo nitro por nitrorreduases de microorganismos muitas vezes conduz à formação subsequente de aminas, hidroxilaminas ou outros intermediários, que são eles próprios tóxicos (PACHECO et al., 2007).

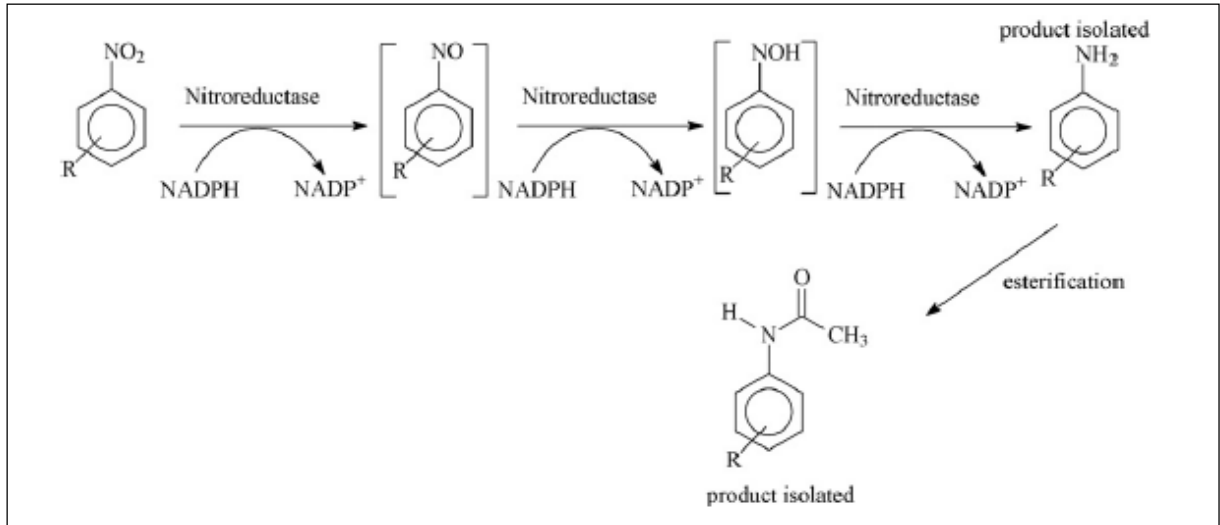


Figura 6 - Mecanismo de biorredução do nitrocomposto.
Fonte: (PACHECO 2007)

Compostos nitro aromáticos são reduzidos pela nitrorredutase, através da intermediação de um hidroxilaminobenzeno, por um mecanismo que envolve uma sequência multi-enzimático de óxido-redução e requer NADPH como co-factor para cada passo (Figura 6) (KITTS et al., 2000) . A redução do primeiro grupo nitro num substrato nitro-aromático é, geralmente, muito mais rápida do que a do restante uma vez que a conversão de um grupo nitro num grupo amina diminui a deficiência de elétrons do anel nitro-aromático e, conseqüentemente, uma menor potencial redox é necessário para reduzir os restantes grupos nitro na molécula. Em outros trabalhos observou-se que o tipo de grupo funcional ligado ao anel aromático pode influenciar o curso da redução: assim, quando um grupo amina está ligado ao anel aromático, a redução do grupo nitro não é favorecida. Isto é demonstrado no presente estudo onde benzenaminas substituídas , em que os grupos amino estão ligados diretamente ao anel aromático, não foram biotransformados por *A. xanthorrhiza* e *B. vulgaris* . Em contraste, no entanto, 3-nitro-benzenamina foi eficientemente convertido em benzeno-1,3-diamina com o mesmo sistema de raiz (PACHECO et al., 2007).

3.3 AMINAS AROMÁTICAS

As aminas aromáticas são classificadas como primárias, secundárias, terciárias e quaternárias de acordo com o número de átomos de hidrocarbonetos ligados ao átomo de nitrogênio. A solubilidade da amina em água é inversamente proporcional ao comprimento da cadeia de hidrocarbonetos. As aminas primárias, secundárias e terciárias são bases fracas e as quaternárias são bases fortes, estas são completamente ionizáveis em todos os valores de potencial hidrogeniônico (pH). Em contraposição as quaternárias, as aminas primárias, secundárias e terciárias são dependentes do pH (ANDRADE et al., 2002). São geralmente identificados como compostos químicos tendo em sua estrutura molecular um ou mais anéis aromáticos, um ou mais substituintes amino. As aminas vão desde estruturas mais simples como a anilina, até moléculas altamente complexas, com estruturas aromáticas heterocíclicas ou conjugados e vários substituintes (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004).

No meio ambiente incluindo diversos setores da indústria química, tais como refino de petróleo, polímeros sintéticos, adesivos e borrachas, produtos farmacêuticos, pesticidas e explosivos são as principais fontes de aminas (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004).

No Brasil, ainda não existe legislação específica para a determinação da quantidade limite de aminas em efluentes, ou mesmo portarias do Ministério da Saúde.

3.4 ÁGUA VERMELHA

Durante o processo industrial de fabricação de TNT, TNT's assimétricos são produzidos a partir da nitração do tolueno e devem ser removidos para atender às especificações militares (AKHAVAN, 2011).

Somente no terceiro estágio das reações, ocorre a formação do composto trinitrado, juntamente com diversas impurezas, as quais são retiradas por consecutivas lavagens com água. Na primeira lavagem obtém-se um resíduo denominado água amarela (AA), constituído de diversos produtos de oxidação (ex., nitrofenóis, ácido trinitrobenzóico e tetranitrometano) e TNT simétrico dissolvido. Na segunda lavagem, realizada com sulfito de sódio, obtém-se a água vermelha (AV),

contendo diversas formas assimétricas do TNT (RODRIGUES, 2005). Esta forma possui menor solubilidade em água (BARRETO; SILVA; PAIVA, 2007). A seguir Figura 7 ilustra o esquema de produção do explosivo TNT e geração de seus efluentes:

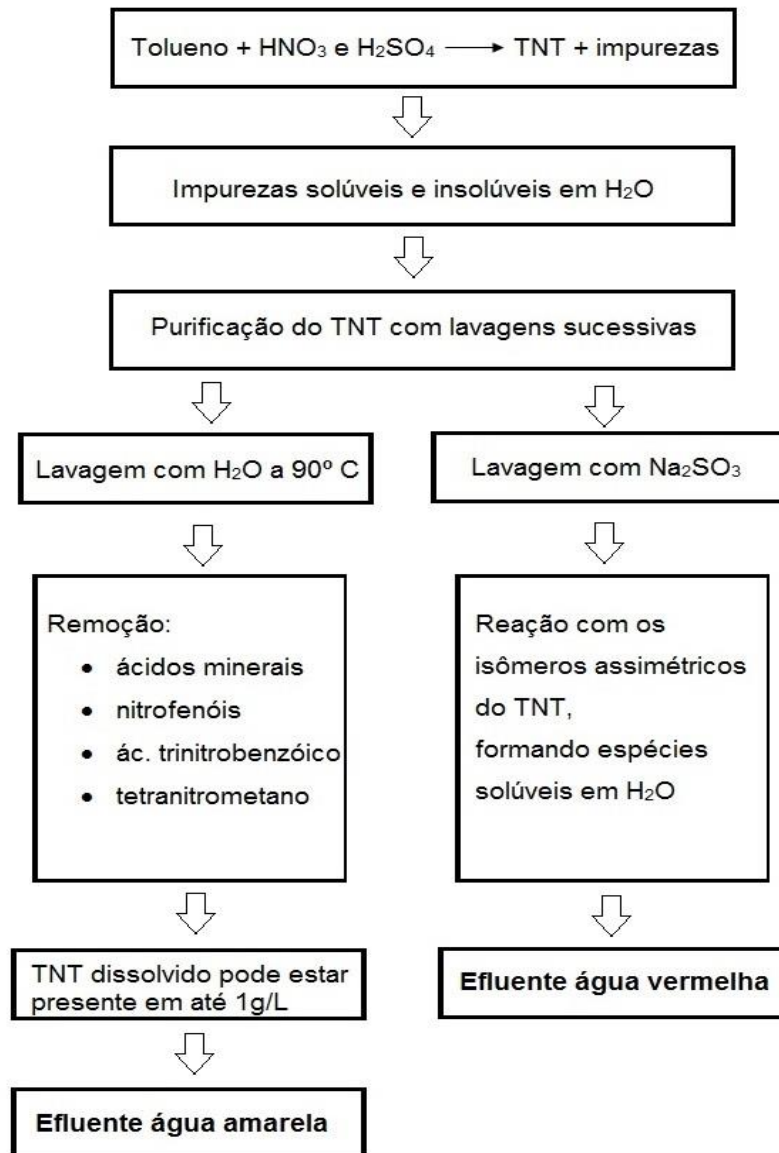


Figura 7 - Esquema da produção do explosivo TNT e geração de seus efluentes
 Fonte: Adaptado de CAVALOTTI, 2008.

Sabe-se que os compostos nitroaromáticos são recalcitrantes a biodegradação, diante desta situação é adotada a incineração, técnica de natureza poluidora emissora de gases tóxicos tais como CO₂, SO₂ e NO_x (BARRETO, 2007).

3.5 ECOTOXICOLOGIA

3.5.1 Trinitrotolueno

Além da sua distribuição mundial, a toxicidade do TNT e seus produtos de degradação são amplamente documentados. A estimativa de risco do TNT é baseada na determinação de sua toxicidade ou ecotoxicidade e do seu potencial de exposição.

As toxicidades destes compostos têm sido amplamente estudadas nos últimos anos (MARTEL et al., 2009).

Segundo a ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), a absorção através da pele é o principal canal pelo qual há entrada de TNT no corpo, embora em algumas operações a inalação de pós e fumos possam ser igualmente importantes (IMBEL, 2014).

Doses tóxicas de TNT podem variar em função das condições de exposição e de tempos de exposição. A recomendação da USEPA é 0,001 mg de TNT por litro de água potável (MARTEL et al., 2009).

O problema com lugares contaminados com TNT é o seu potencial de impacto no ecossistema e nos organismos vivos (humanos, fauna e flora). O contato com os seres humanos pode ser feito diretamente pela ingestão de água ou pela ingestão de plantas cultivadas em solo contaminado ou que foram irrigadas por água poluída. Além dos efeitos sobre a saúde humana, os locais poluídos podem perturbar certas funções do solo: o suporte às atividades humanas, o suporte econômico à produção agrícola ou suporte para a biodiversidade dos ecossistemas terrestres. É importante salientar a importância do controle deste tipo de poluição, pois o TNT pode se espalhar e atingir a água superficial por escoamento, e as águas subterrâneas por infiltração (AYOUB et al., 2010).

3.5.2 Aminas aromáticas

As aminas aromáticas representam grandes perigos para a saúde humana. Seu estudo começou com o reconhecimento em matrizes alvo como ar, água natural,

águas residuais, solos, alimentos e fluidos corporais (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004).

Métodos de detecção de aminas aromáticas são de suma importância, pois quantidades em níveis traço apresentam um grande risco ambiental e à saúde. O descarte industrial de efluentes de aminas tem sido comprovado como perigoso para a saúde humana, pois apresenta agentes cancerígenos. Na indústria têxtil, uma classe de aminas aromáticas, as aromáticas sulfonadas possui pouca informação sobre sua toxicidade e ecotoxicidade (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004), além disso, alguns corantes azoicos e seus subprodutos, como aminas aromáticas são altamente cancerígenos (FOULKES et al, 2009).

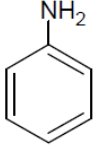
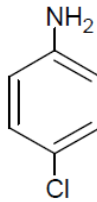
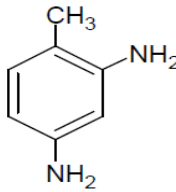
Aminas aromáticas sulfonadas têm sido encontradas em muitos ambientes aquosos naturais, exibindo alta solubilidade e mobilidade nesses meios devido a sua natureza iônica, e sendo muitas vezes recalcitrante a biodegradação devido ao caráter xenobiótico do grupo sulfônico. Apesar de sua aparente falta de toxicidade, aminas aromáticas, sulfonadas, estão entre os contaminantes que devem ser monitorados em sistemas de tratamento de água residuais industriais (ALONSO, 2005).

Segundo PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS (2004), quando estamos no contexto de lançamentos de produtos químicos para o meio ambiente, as aminas aromáticas têm um inquestionável lugar. No século passado países desenvolvidos dotados do conhecimento de seus riscos, adotaram melhorias em relação a fabricação, segurança, manuseio, uso e descarte de produtos envolvendo aminas aromáticas. A quantificação de produtos químicos no meio ambiente é uma questão importante, levando ao desenvolvimento de métodos de análise cada vez mais sensíveis e de baixo custo, o que auxilia na monitorização das emissões de aminas aromáticas em águas residuais.

A seguir a Tabela 3 demonstra alguns exemplos de aminas aromáticas juntamente com informações específicas.

Tabela 3 - Exemplos de aminas aromáticas

Nome	Estrutura Química	Principais Origens	Potencial de Impacto
------	-------------------	--------------------	----------------------

Anilina		Fabricação de isocianatos, tintas, pesticidas, farmacêuticos	de borracha, explosivos, produtos	Tóxico para organismos aquáticos, possivelmente carcinogênico e genotóxico
4-Cloroanilina		Fabricação de corantes, vários químicos	de pesticidas, produtos	Tóxico para os seres humanos, carcinogênico e genotóxico
2,4-Diaminotolueno		Fabricação de diisocianato (para os elastômeros), corantes, fungicidas.	de tolueno (para os resinas e	Tóxicos para os seres humanos e vida aquática, possivelmente carcinogênico e genotóxico

Fonte: Adaptado de PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004.

3.6 AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS

Tendo em vista que no Brasil ainda não existe legislação específica para a determinação da quantidade limite de aminas, TNT e compostos nitroaromáticos em efluentes, ou mesmo portarias do Ministério da Saúde, segue-se alguns parâmetros internacionais.

Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, é uma agência reguladora que autoriza a escrever regulamentos que explicam os detalhes críticos necessários para implementar as leis ambientais. Além disso, uma série de ordens executivas presidenciais (EOS) desempenha um papel central nas atividades.

A EPA instrui que o TNT pode ser liberado para o meio ambiente através de vazamentos, disparo de munições, descarte de material bélico, lixiviação de resesamentos e desmilitarização de munições inadequadamente seladas.

O composto também pode ser liberado a partir de instalações de fabricação e processamento de munições. A maioria dos TNT's podem ser degradados em

superfícies de solo e em áreas de impacto, no entanto pequenas quantidades podem chegar a águas subterrâneas (EPA 2014).

O TNT não bioacumula em animais, mas pode ser retomado e metabolizado pelas plantas, incluindo jardins, plantas aquáticas e algumas espécies de árvores. A toxicidade de para os seres humanos foi bem documentado no século 20, com mais de 17.000 casos de intoxicação por TNT, resultando em mais de 475 mortes por operações de fabricação durante a Primeira Guerra Mundial (EPA 2014).

A Agência de Proteção Ambiental possui diretrizes federais, estaduais e normas de saúde para o TNT (EPA, 2014), a Tabela 4 indica alguns riscos relacionados ao TNT:

Tabela 4 - Riscos do TNT

Riscos	Valores
Risco mínimo exposição oral (mg/kg/dia)	0,0005
Risco carcinogênico (mg/Kg/dia)	3×10^{-2}
Risco unidade de água potável ($\mu\text{g/L}$)	$9,0 \times 10^{-7}$
Risco de câncer na água potável ($\mu\text{g/L}$)	1
Risco água de torneira (mg/L)	2,2
Risco do solo para água (mg/kg)	$1,3 \times 10^{-2}$
Risco no ar	Não estabelecido

Fonte: adaptado de EPA, 2014.

A exposição ao TNT tem sido relatada e apresenta efeitos tóxicos graves, ocasionando lesões do sistema homeopático, acarretando em anemia. Na China a exposição crônica ao TNT causa principalmente hepatomelagia e catarata (LIU, 1995).

3.7 CROMATOGRAFIA

A cromatografia agrupa um importante conjunto de diversos métodos, que permite aos operadores separar componentes relacionados em misturas complexas, em que muitas vezes ocasionam resultados impossíveis por outros métodos. Em todas as separações cromatográficas, a amostra se movimenta com uma fase móvel, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. A fase móvel é passada através de uma fase estacionária com a qual é imiscível, e que se fixa a uma coluna ou superfície sólida. As duas fases são selecionadas de tal forma, que os componentes da amostra se distribuem de modo distinto entre a fase móvel e a fase estacionária. Aqueles componentes que são fortemente retidos pela fase estacionária se movem lentamente com o fluxo da fase móvel, por outro lado, os componentes que se unem fracamente com a fase estacionária, se movem com rapidez. Como consequência desta distinta mobilidade, os componentes da amostra se separam em bandas ou zonas discretas que podem ser analisadas qualitativamente e quantitativamente (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

3.7.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS)

Na cromatografia gasosa (CG), a amostra é volatilizada e injetada em uma coluna cromatográfica. A eluição se produz por um fluxo de uma fase móvel constituído de um gás inerte. A diferença desta técnica comparada a outras técnicas cromatográficas é que, a fase móvel não interage com as moléculas do analito. Sua única função é a de transportar o analito através da coluna.

Existem basicamente dois tipos de cromatografia gasosa: a cromatografia gás-sólido (CGS) e a cromatografia gás-líquido (CGL). A cromatografia gás-líquido se aplica em todos os campos da ciência e sua denominação se abrevia normalmente como cromatografia gasosa (CG), a pesar de que este fato deixa de lado a cromatografia gás-sólido como se não fosse um verdadeiro tipo de cromatografia (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). O acoplamento de um espectrômetro de massas a aparelhos cromatográficos é comum, a fim de obter mais ferramentas de identificação.

3.7.2 Espectrometria de Massas

Na espectrometria de massas o composto é ionizado e seus íons separados de acordo com sua relação massa/carga, o número de íons correspondentes a cada valor de massa/carga é registrado em forma de espectro. Para compostos conhecidos, há comparação do espectro de massas do composto com uma biblioteca do equipamento. Compostos desconhecidos, o íon molecular, o pico base as fragmentações características e evidências de outros tipos de espectrometria podem levar a identificação de novos compostos (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2007).

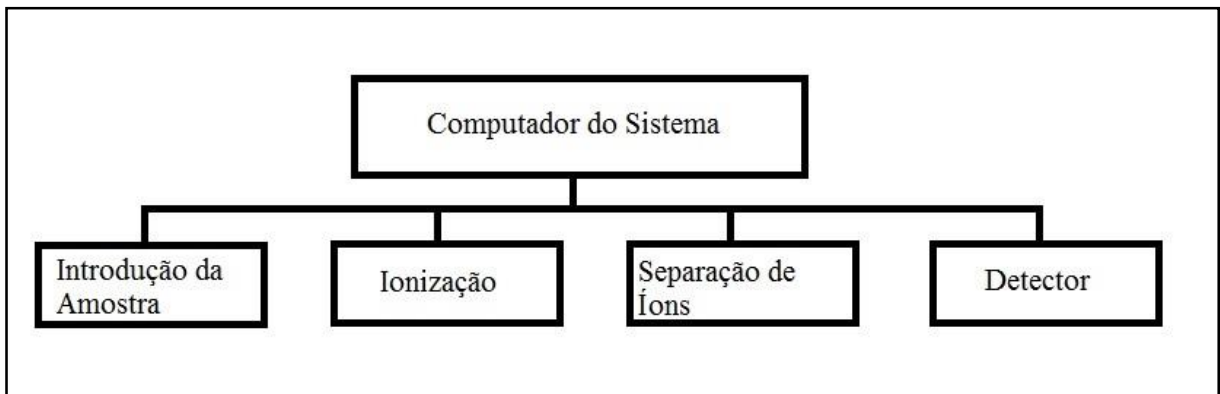


Figura 8 - Diagrama esquemático de um espectrômetro de massas típico
Fonte: adaptado de SILVERSTEIN; WEBSTER, 2007.

3.7.3 Cromatografia em camada delgada

Segundo COLLINS (2006) a cromatografia em camada delgada consiste na separação dos componentes de uma mistura através da migração diferencial sobre uma camada delgada de adsorvente retido sobre uma superfície plana. Esta técnica teve início como ferramenta de análise em 1938, mas somente a partir da década de 1960 que passou a ser largamente utilizada em qualquer laboratório que envolva análise de substâncias orgânicas e organometálicas. É uma técnica de fácil compreensão e execução. O processo de separação está fundamentado

principalmente no fenômeno de adsorção, pode ocorrer também por partição ou troca iônica, permitindo seu emprego tanto em substâncias hidrofóbicas como hidrofílicas.

A sílica é um dos adsorventes mais empregados na separação de compostos lipofílicos como aldeídos, cetonas, fenóis, ácidos graxos, aminoácidos, alcaloides, terpenoides e esteroides usando mecanismo de adsorção.

Depois da sílica, a alumina é o adsorvente mais utilizado, é empregada geralmente na separação de compostos lipofílicos e pode ser preparada com características ácida, neutra ou alcalina e é muito útil na separação de substâncias que apresentam variações dessas características. É empregada principalmente para separação de hidrocarbonetos policíclicos, alcaloides, aminas e vitaminas lipossolúveis.

O cuidado com o solvente para a fase móvel tem papel fundamental na separação da mistura. Existe uma competição entre as moléculas na fase móvel e da amostra pela superfície do adsorvente. Portanto, para a escolha da fase móvel deve-se considerar a natureza química das substâncias a serem separadas e a polaridade da fase móvel. Quando a fase móvel pura não consegue separar bem os componentes da amostra, utiliza-se uma mistura.

Após obtenção do cromatograma, as placas são secas e reveladas, ou seja tornam visíveis as substâncias incolores presentes na amostra. Os reveladores podem ser químicos, físicos ou biológicos (COLLINS, 2006).

3.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2007).

Mesmo uma molécula muito simples pode dar um espectro muito complexo. Pode-se aproveitar dessa complexidade ao comparar o espectro de uma substância desconhecida ao de um composto padrão. Uma correlação pico a pico é uma evidência de grande qualidade para a identidade das amostras. A probabilidade que duas substâncias que não sejam enantiômeros deem o mesmo espectro de infravermelho é muito baixa.

Apesar do espectro de infravermelho ser característico da molécula, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. A presença dessas bandas características de grupos que permitem a obtenção, através do exame do espectro e consulta de tabelas, de informações estruturais, permitindo basear-se nesse fato para a identificação das estruturas (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2007).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A Indústria de Material Bélico disponibilizou duas amostras de água vermelha, uma proveniente de um tanque em que a água ficava estocada até atingir um certo volume para sua incineração e a outra foi armazenada logo após a lavagem do produto. Ambas amostras na Figura x a seguir:



Figura 9 - Amostra disponibilizadas pela IMBEL
Fonte: Autoria própria

O frasco branco possui a amostra que foi retirada logo após a lavagem e o frasco verde armazena a água retirada do tanque.

4.1 OBTENÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO

Após obtenção do resíduo água vermelha fornecida pela IMBEL, evaporou-se 15 mL da mesma em uma chapa aquecedora com temperatura controlada de 70 °C, até liberação da umidade e apresentação de um aspecto sólido.

4.2 SOLUBILIDADE EM SOLVENTES POLARES E APOLARES

Estudou-se o solvente mais apropriado a frio e a quente (40 °C) e então utilizou-se 10 mL para a solubilização, após o extraído foi transferido para um vial e levado a análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas para possível caracterização de aminas aromáticas. A tabela 5 demonstra os solventes orgânicos utilizados:

Tabela 5 - Características dos solventes utilizados

Solvente	Característica	Marca
Diclorometano	Polar Aprótico	Chemco
Metanol	Polar Prótico	Dinâmica
Acetonitrila	Polar Aprótico	Impex

4.3 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG/MS)

Para a realização da análise em CG/MS, o equipamento e suas condições foram as seguintes: Cromatógrafo Gasoso (CG) Varian 430, com coluna VF-5ms (30m x 0,25mm D.I x 0,25µm de filme) acoplado a um detector de massas de baixa resolução. Cromatógrafo Gasoso Varian 431/CP-3800 acoplado a um detector de massa Varian 210 ion trap MS, faixa de aquisição: 50-250 u; energia de ionização: 70

eV; modo de aquisição normal (impacto de elétrons; transferline coluna/MS a 200 °C; íon trap à 170 °C. O forno foi programado para uma temperatura inicial de 50°C (1 min), 60 °C 3 °C/min (4,33 min), 240°C 3,5°C/min (14,5 min). O gás de arraste hélio (6,0 analítico) manteve o fluxo constante igual a 1,2 mL/min.

A identificação e caracterização dos compostos foram baseados na comparação com padrões idênticos de aminas aromáticas e resultados da biblioteca NIST versão 2.0g.

4.4 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Para a determinação das funções orgânicas presentes na água vermelha proveniente do resíduo de TNT, utilizou-se neste trabalho um espectrômetro de infravermelho (IV) da marca Perkin Elmer, modelo Frontier, utilizando a técnica de RTA (Refletância Total Atenuada), transmitância na faixa compreendida entre 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} com um número de acumulações de 32 varreduras para cada espectro.

Os espectros de absorção característicos dos grupos funcionais e modos vibracionais normais mais comuns poderão possibilitar a identificação de funções orgânicas oriundas da amostra (HIGSON, 2009).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PADRÕES

Para a possível caracterização das amostras, foram injetados padrões de 2-Amino-4,6-Dinitrotolueno e 4-Amino-2,6-Dinitrotolueno. A seguir cromatogramas dos padrões injetados na metodologia descrita:

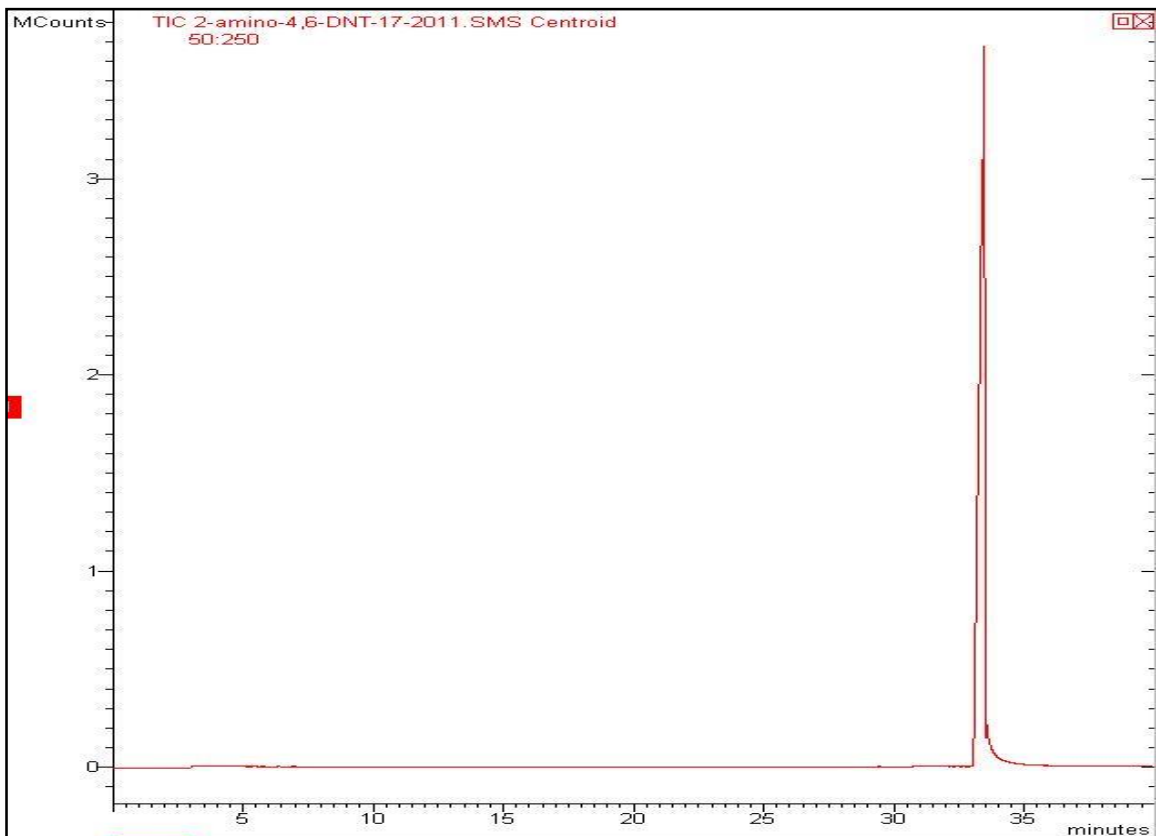


Figura 10 - Cromatograma 2-Amino-4,6-DNT

Fonte: Autoria própria

O cromatograma acima (Figura 9) apresenta apenas o pico do padrão indicando boa qualidade do solvente, nível de concentração dos constituintes e interferentes. O tempo de retenção foi observado em 33,345 minutos.

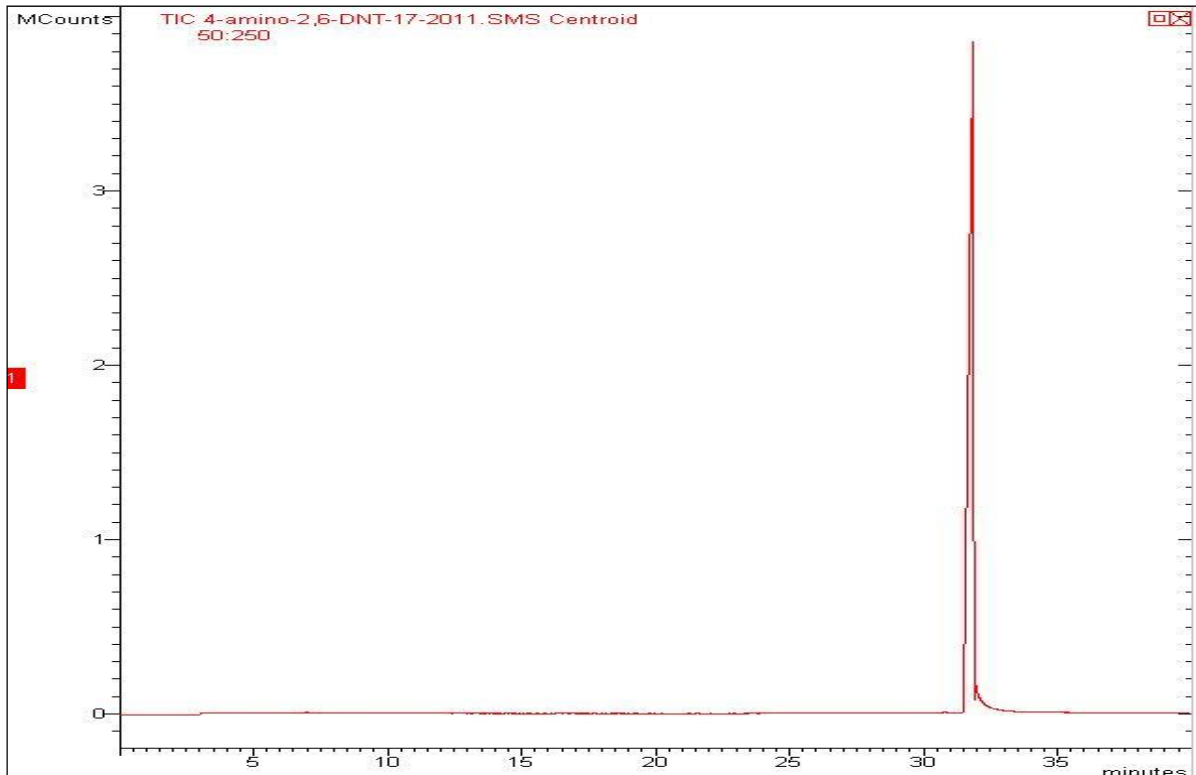


Figura 11 - Cromatograma 4-Amino-2,6-DNT
Fonte: Autoria própria.

O cromatograma do padrão 4-amino-2,6-DNT também possui qualidade descrita no padrão de 2-amino-4,6 DNT e apresentou tempo de retenção de 31,833 minutos.

5.2 AMOSTRAS

Foram disponibilizadas pela IMBEL duas amostras de água vermelha, uma das amostras foi coletada logo após a lavagem dos produtos explosivos e a outra coletada em um tanque onde a água era armazenada até atingir o limite mínimo para a incineração. Apenas a água do tanque apresentou resultados positivos em relação as aminas aromáticas, devido a sua exposição a microorganismos. As amostras brutas secas foram dissolvidas em metanol como descrito na metodologia e injetadas no CG/MS nas mesmas condições dos padrões. As aminas aromáticas foram

identificadas apenas na amostra retirada do tanque de armazenamento. Os cromatogramas referentes às identificações serão expressas a seguir:

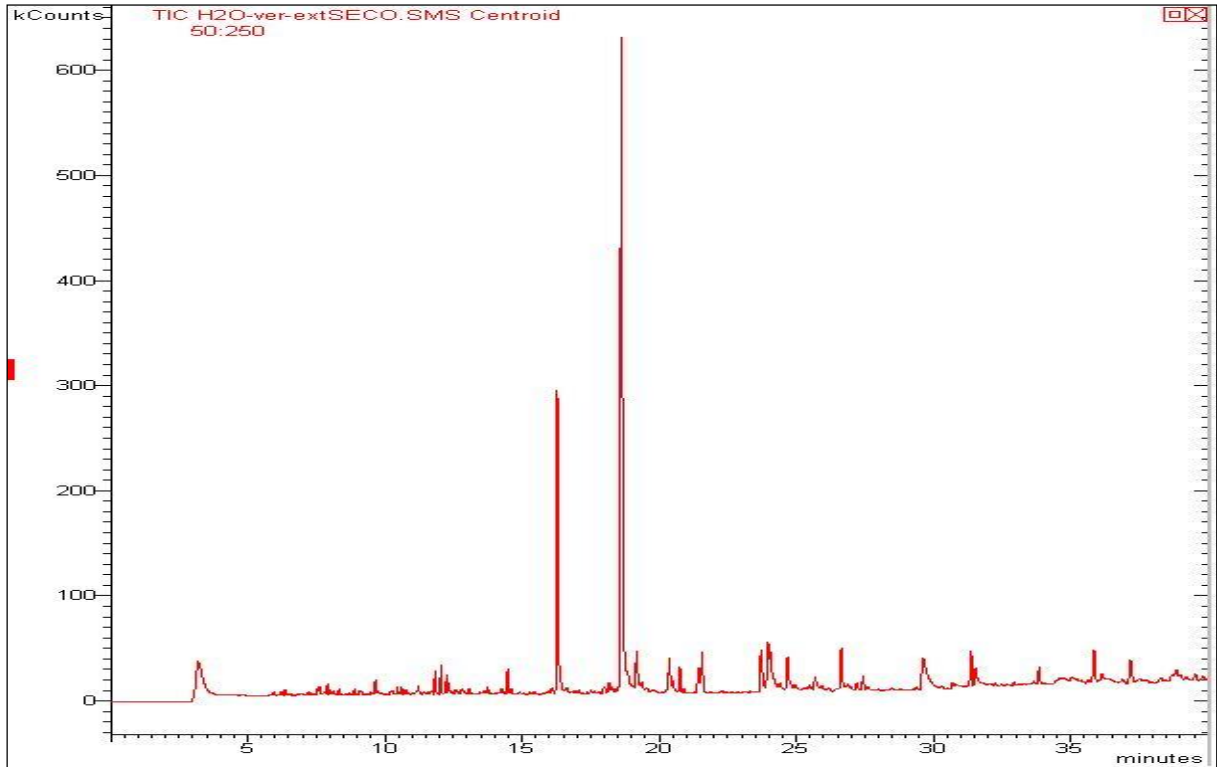


Figura 12 - Cromatograma do extrato seco diluído em metanol
Fonte: Autoria própria.

Após a injeção foi caracterizado via espectrometria de massa os seguintes compostos:

Tabela 6 – Compostos caracterizados na amostra

Composto	Tempo de Retenção	Probabilidade (NIST)
2,6-Dinitrotolueno	16,240 min	78,5 %
2,4-Dinitrotolueno	18,622 min	78,5 %
1,3,5 TNB	23.964 min	96,2 %
TNT	24,669 min	47,2 %
4-Amino-2,6-DNT	29,652 min	81,2 %

Para melhor elucidação foi utilizado o detector de espectro de massas. A seguir comparação entre os espectros de massas referentes aos compostos da Tabela 6, onde o espectro superior é do composto da amostra e o inferior o padrão.

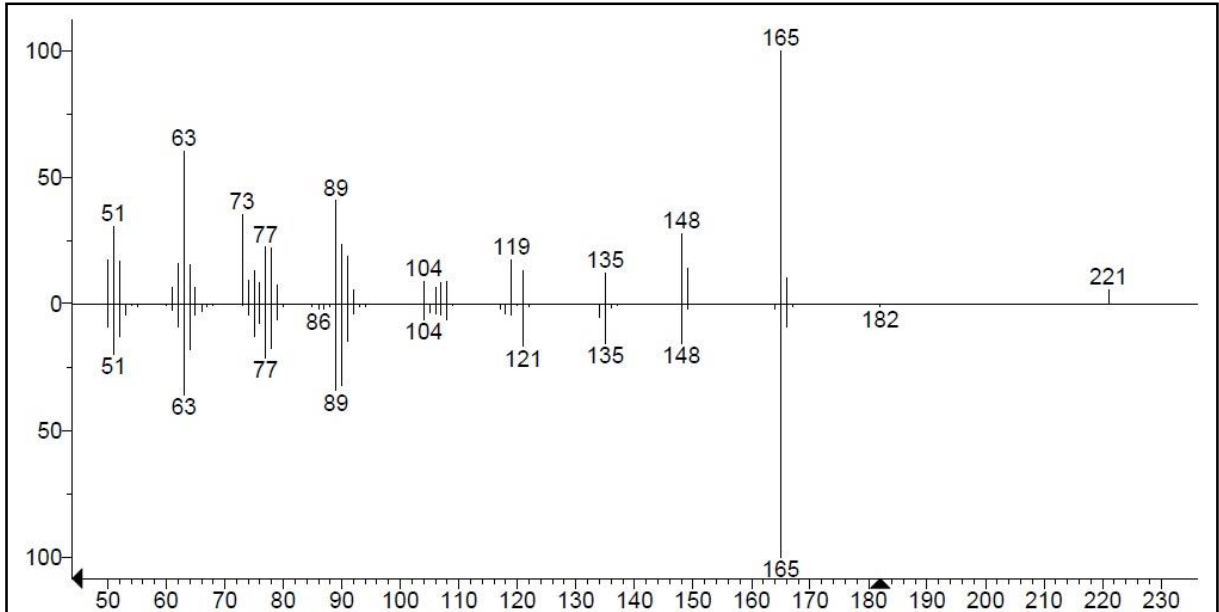


Figura 13 - Espectro de massas 2,6-Dinitrotolueno
Fonte: Autoria própria.

Comparando o espectro da amostra com o do padrão, podem-se verificar fragmentos específicos semelhantes como o pico base $m/z = 165$ (fragmento de maior intensidade) e os fragmentos 51, 63, 76, 77, 89, 104, 121, 135 e 148 m/z .

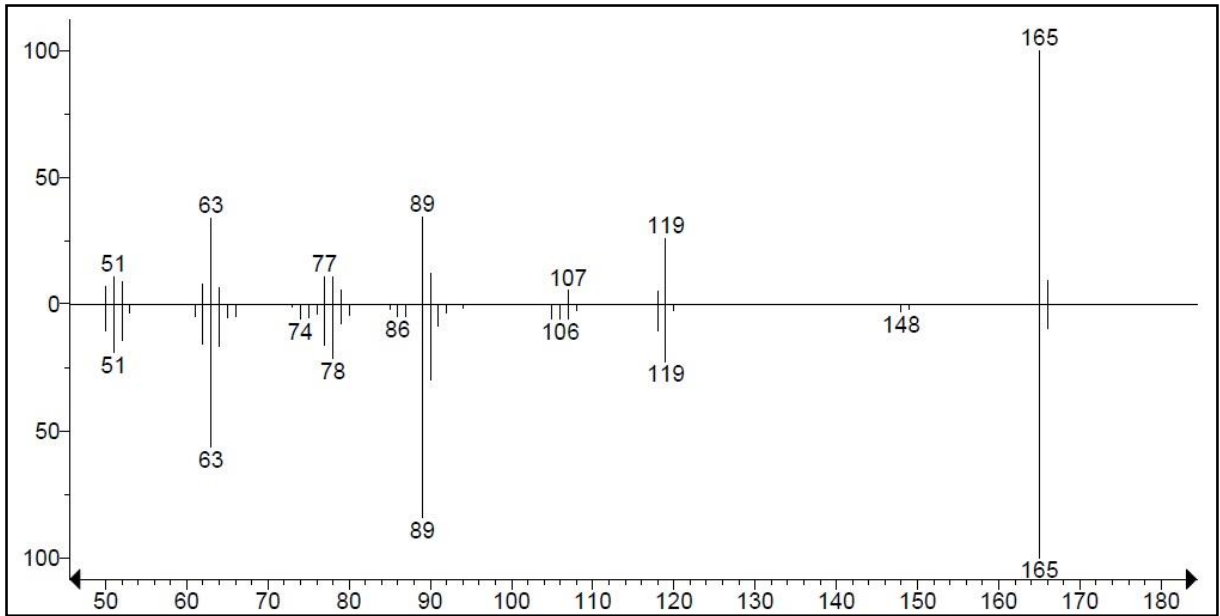


Figura 14 - Espectro de massas 2,4-Dinitrotolueno
 Fonte: Autoria própria.

Na figura 13 ambos os espectros (amostra e padrão) do 2,4-Dinitrotolueno apresentam fragmentos específicos (m/z) semelhantes, são eles: 51, 63, 78, 89, 107 e principalmente o fragmento 165 correspondente ao pico base, ou seja, o fragmento de maior intensidade e maior estabilidade.

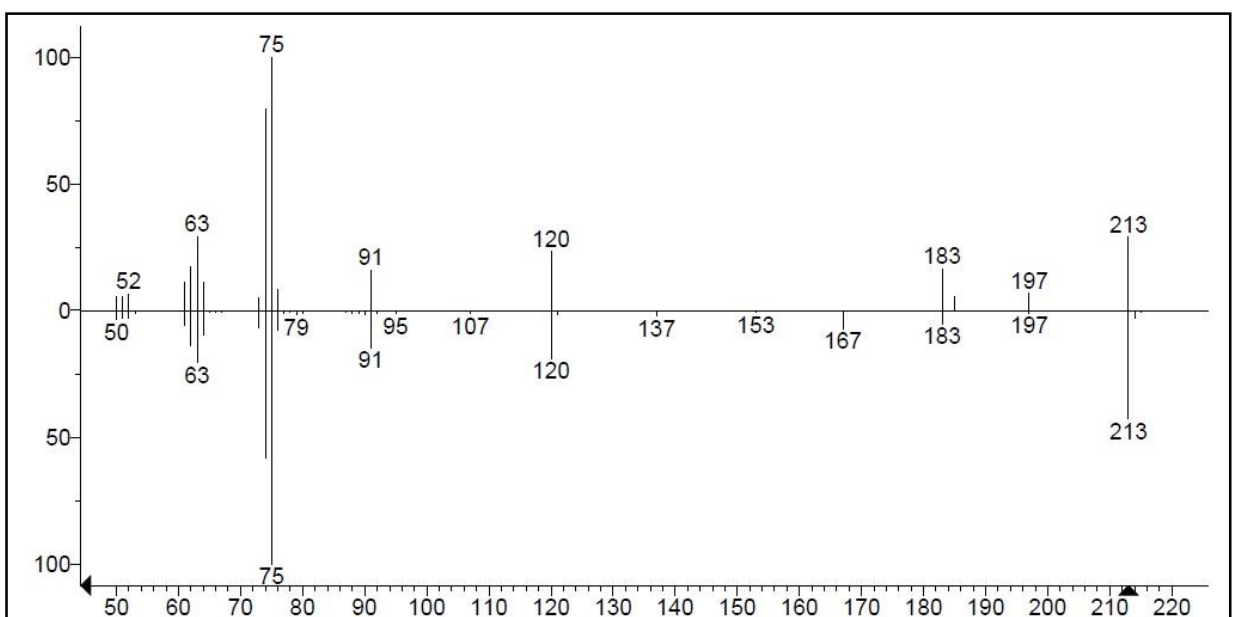


Figura 15 - Espectro de massa 1,3,5-Trinitrobenzeno
 Fonte: Autoria própria.

No espectro de massa acima, observa-se que o pico do íon molecular da amostra e da biblioteca é semelhante com uma $m/z = 213$, o que também ocorre para o fragmento do pico base com uma razão m/z de 75. Outros fragmentos característicos possuem um m/z igual a 50, 63, 91, 120, 183, e 197.

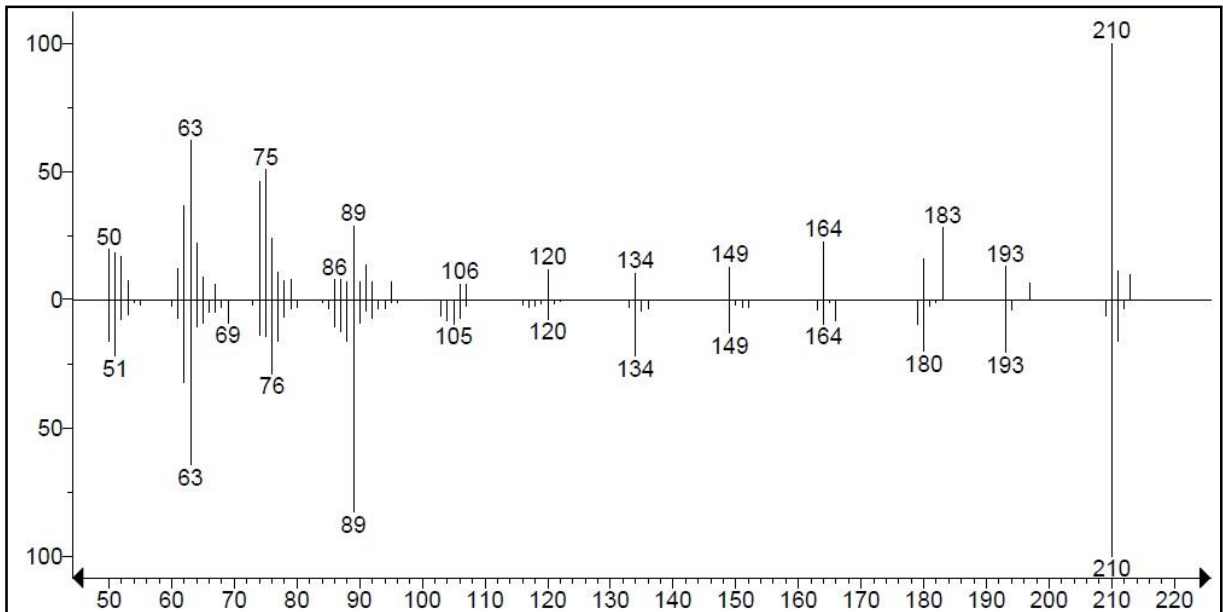


Figura 16 Espectro de massas 2,4,6-Trinitrotolueno
Fonte: Autoria própria.

A partir do cromatograma acima foi possível identificar alguns fragmentos iônicos, o fragmento de razão $m/z = 210$ é atribuído ao pico base do TNT (para verificação do íon molecular seria necessário a ionização química, não disponível no equipamento), os fragmento adjacente de $m/z = 193$ corresponde ao TNT que perdeu um oxigênio e um hidrogênio. Já o fragmento $m/z = 164$ indica uma perda de um grupo NO_2 a partir do fragmento de $m/z = 210$.

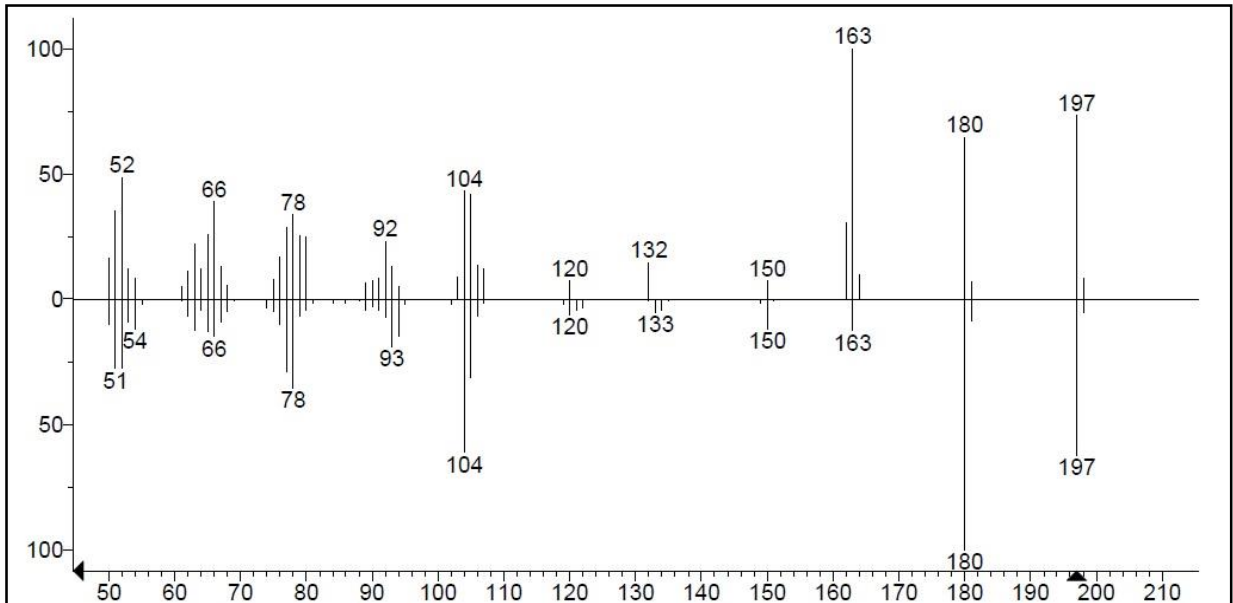


Figura 17 - Espectro de massas 4-Amino-2,6-Dinitrotolueno
 Fonte: Autoria própria.

Analogamente aos espectros anteriores, o do 4-Amino-2,6-Dinitrotolueno apresenta fragmentos iônicos conhecidos. O fragmento de $m/z = 180$ corresponde à perda do grupo amino (NH_3^+) da molécula. Outro fragmento comum é o de $m/z = 77$ do anel aromático.

5.3 EXTRAÇÕES EM DIFERENTES SOLVENTES

Buscando obter melhores resultados na caracterização das aminas aromáticas, extrações e injeções com diferentes solventes foram realizadas.

5.3.1 DICLOROMETANO

Inicialmente buscou-se para a extração um solvente apolar, devido a polaridade das aminas aromáticas. A utilização de diclorometano para extração resultou no seguinte cromatograma:

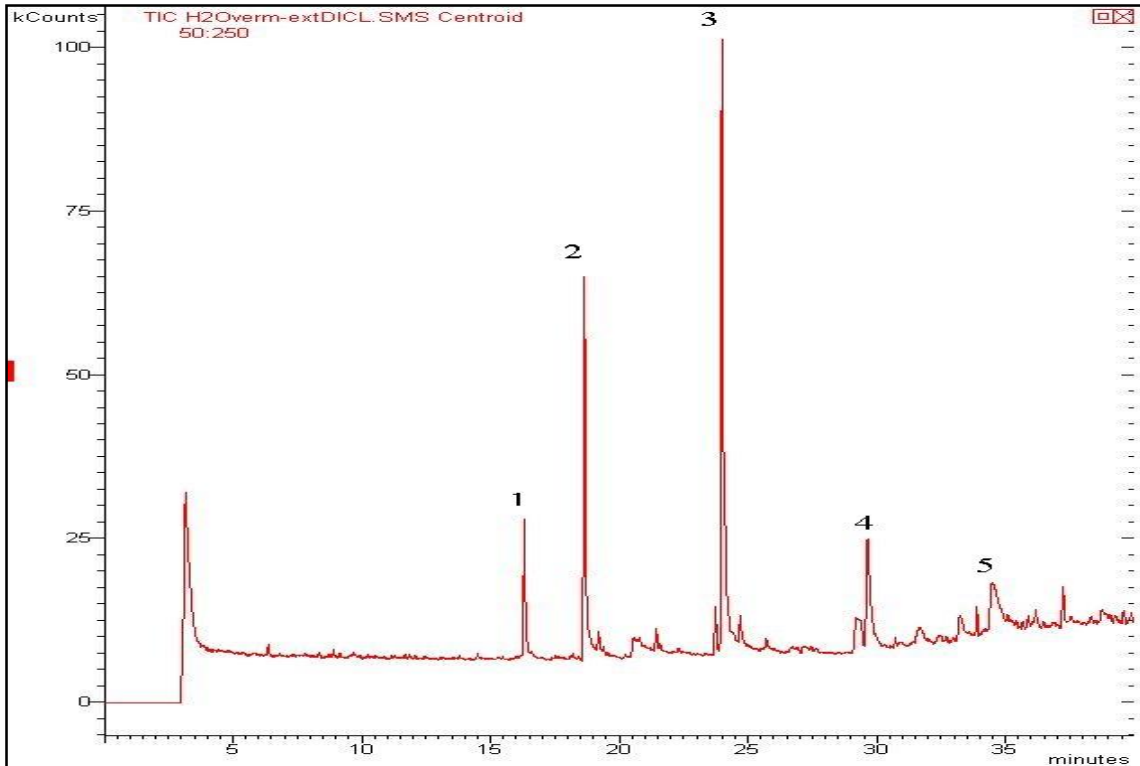


Figura 18 – Cromatograma de extraído de água vermelha em diclorometano
Fonte: Autoria própria.

Verifica-se cinco picos majoritários, estes picos foram identificados via espectrometria de massas e padrão de aminas. A tabela 6 expressa os compostos dos picos enumerados no cromatograma:

Tabela 7- Identificação dos compostos em diclorometano

Pico	Tempo de Retenção	Composto	Probabilidade (NIST)
1	16,317 min	2,6 DNT	78 %
2	18,642 min	2,4 DNT	78,3 %
3	23,986 min	1,3,5 TNB	96 %
4	29,805 min	4-Amino-2,6-DNT	85,3 %
5	34,554 min	2-Amino-4,6-DNT	79 %

5.3.2 ACETONITRILA

O solvente acetonitrila também foi utilizado devido à polaridade semelhante resultando no cromatograma da Figura 18:

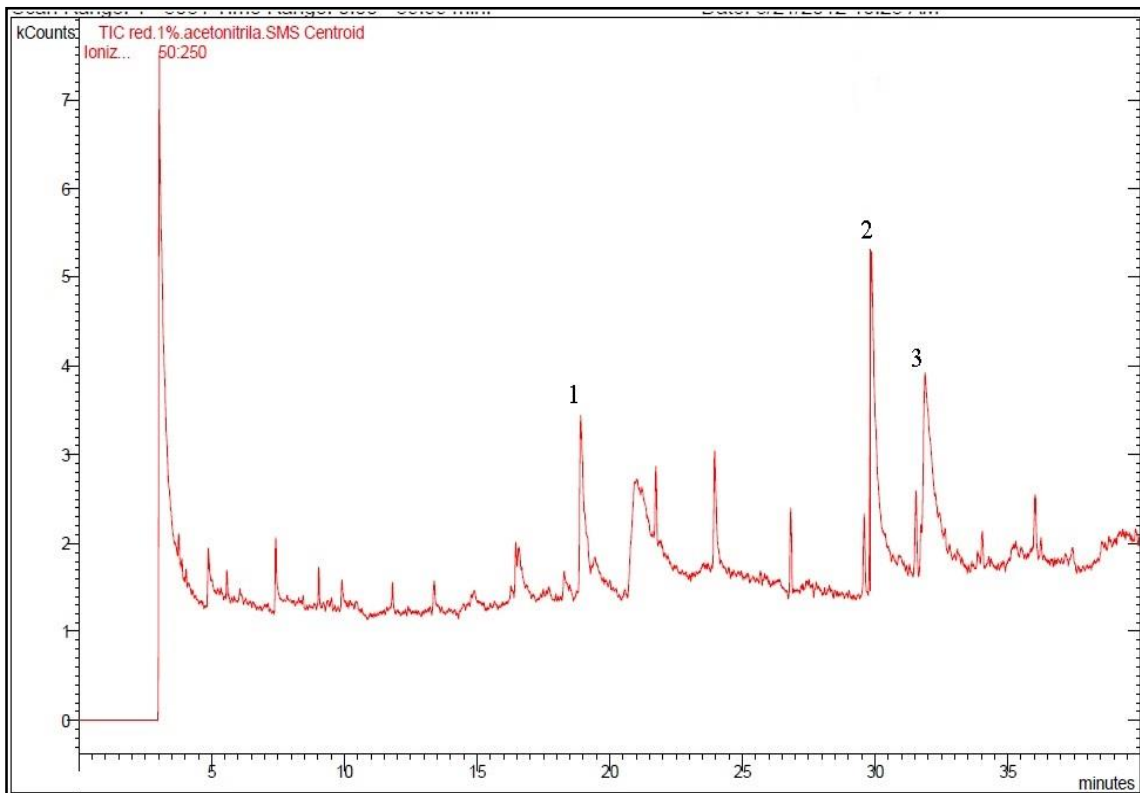


Figura 19 – Cromatograma de extraído de água vermelha em acetonitrila
Fonte: Autoria própria.

Os três picos enumerados referentes aos compostos majoritários de interesse estão relacionados na tabela abaixo:

Tabela 8 – Identificação dos compostos em acetonitrila

Pico	Tempo de Retenção	Composto	Probabilidade (NIST)
1	19,011 min	2,4-DNT	68 %
2	29,949 min	4-amino-2,6-DNT	81,5 %
3	32,417 min	2-amino-4,6-DNT	86 %

5.3.3 Acetonitrila e metanol 50%(V/V)

Uma mistura de metanol mais acetonitrila foi utilizada para a extração dos compostos de interesse, o resultado está no cromatograma a seguir:

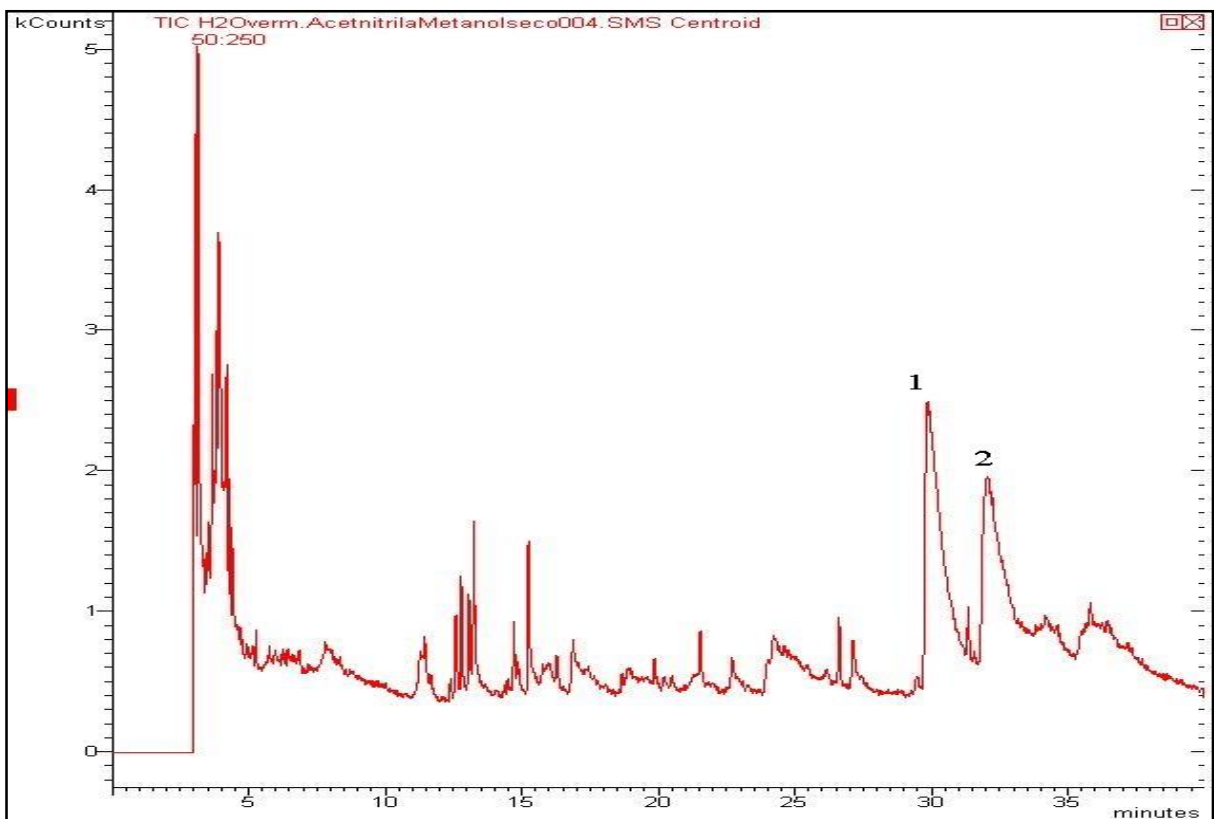


Figura 20 - Cromatograma de extraído de água vermelha em metanol:acetonitrila 1:1 (v/v)
Fonte: Autoria própria.

Analisando o cromatograma acima, 2 picos majoritários representam os compostos de interesse, resultado expresso na tabela abaixo:

Tabela 9 – Identificação dos compostos em acetonitrila metanol

Pico	Tempo de retenção	Composto	Probabilidade (NIST)
1	29,799 min	4-Amino-2,6-DNT	74,9 %
2	32,975 min	2-Amino-4,6-DNT	91 %

5.3.4 DILUIÇÃO 1% METANOL

Esta amostra de água residual da indústria de explosivo foi uma diluição de 1% da água matriz solubilizada em metanol. O cromatograma desta amostra está expresso a seguir:

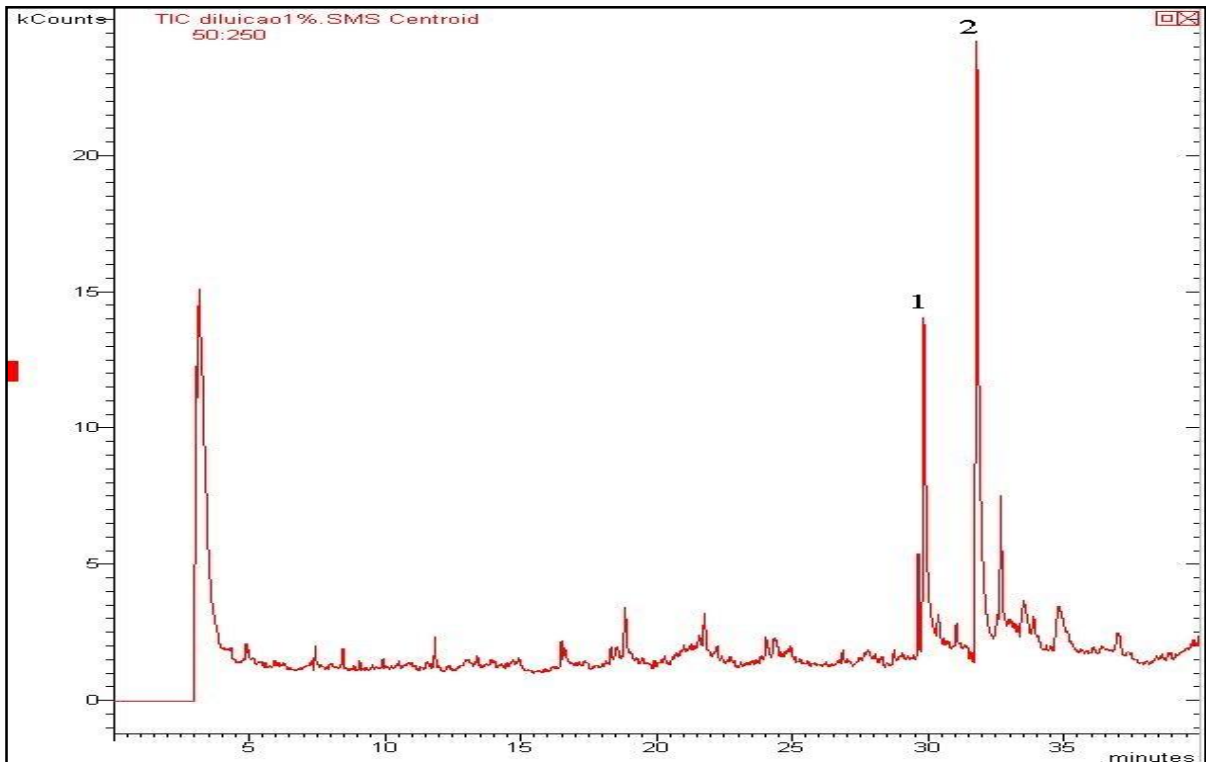


Figura 21 - Cromatograma de extraído de água vermelha em metanol amostra 1%
Fonte: Autoria própria.

Analisando o cromatograma (Figura 20), observam-se dois picos majoritários próximo de 30 minutos. A Tabela 10 exhibe maiores informações:

Tabela 10 - Compostos identificados em metanol

Pico	Tempo de retenção	Composto	Probabilidade (NIST)
1	29,845 min	4-Amino-2,6-DNT	72,8 %
2	32,563 min	2-Amino-4,6-DNT	95,1 %

Diante de vários métodos de solventes com polaridades diferentes o melhor para a identificação e caracterização foi o metanol, ao manipular o resíduo sólido da água vermelha, percebeu-se que o mesmo possui uma boa solubilidade em água, logo, utilizou-se do metanol devido a sua polaridade próxima. Observa-se a melhor seletividade e intensidade nos cromatogramas das figuras 11 e 20, comprovando o metanol como melhor solvente para extração.

5.4 PROPOSTAS POSSÍVEIS DE FRAGMENTOS EM ESPECTROMETRIA DE MASSAS

O detector do equipamento disponibilizou os seguintes fragmentos de massas característicos da clivagem de espectros de massas referentes ao 4-amino-2,6-DNT e 2-amino-4,6-DNT na amostra solubilizada em metanol:

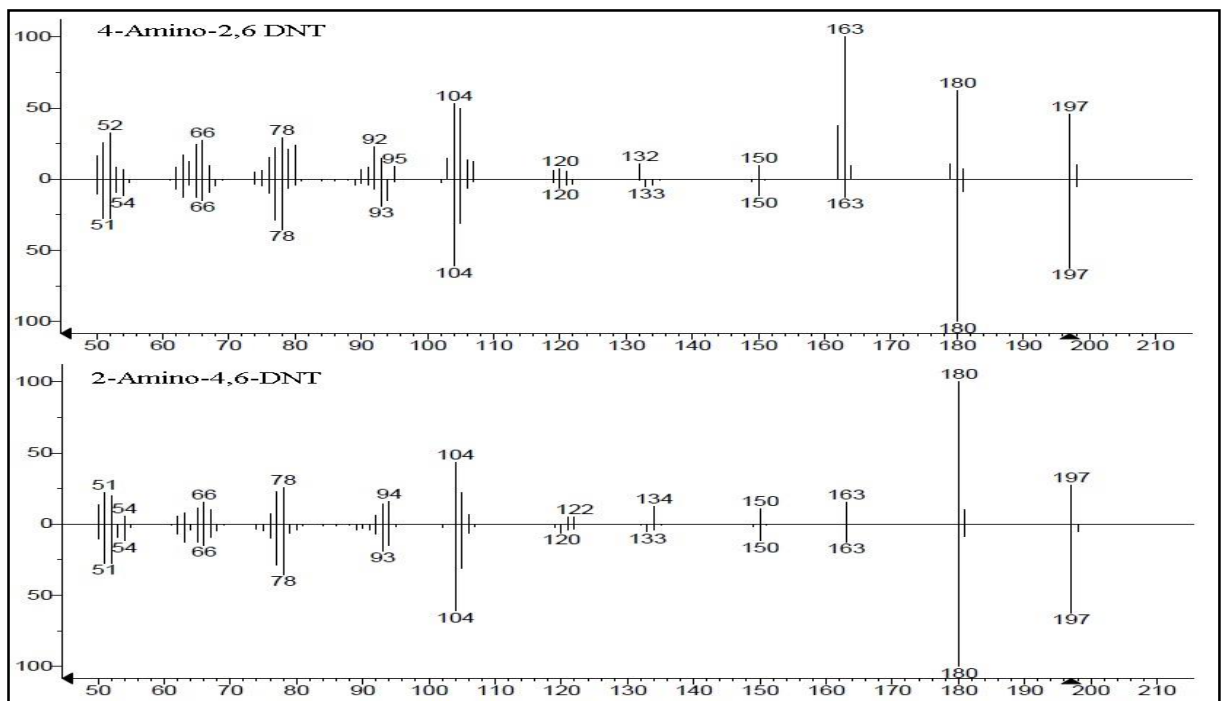


Figura 22 - Fragmentos de massa das aminas aromáticas presentes na amostra.
Fonte: Autoria própria.

Os espectros de massas mostram que os compostos 2-amino-4,6 DNT e 4-amino-2,6-DNT possuem fragmentos específicos comuns, diferenciando apenas nas intensidades dos mesmos, isômero orto nitrotolueno tem pico mais intenso em m/z 180, devido a maior estabilização do rearranjo de fragmentação, que tem origem na eliminação do átomo de oxigênio e abstraindo o hidrogênio do CH_3 ou metileno em orto frente a para, resultando na perda da hidroxila para dar um pico em m/z 180. Esse é rearranjo de MacLafferty, que se observa sempre que os substituintes puderem formar um estado de transição de seis átomos que facilita a eliminação de uma molécula neutra. A Figura 22 ilustra um possível mecanismo de fragmentação:

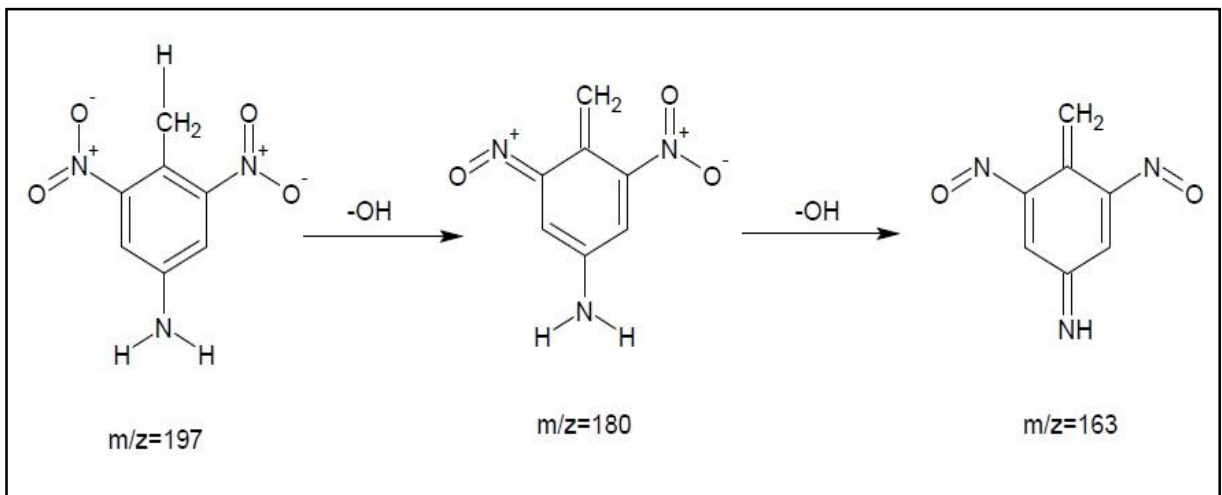


Figura 23 - Possível mecanismo de fragmentação da amina aromática
 Fonte: Autoria própria.

5.5 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICA

Análises espectroscópicas na região do infravermelho foram efetuadas utilizando a técnica de RTA (Reflectância Total Atenuada), onde a análise é feita diretamente na amostra bruta (no presente trabalho a amostra foi desidratada). As duas amostras obtiveram comportamento semelhante, conforme Figura 22:

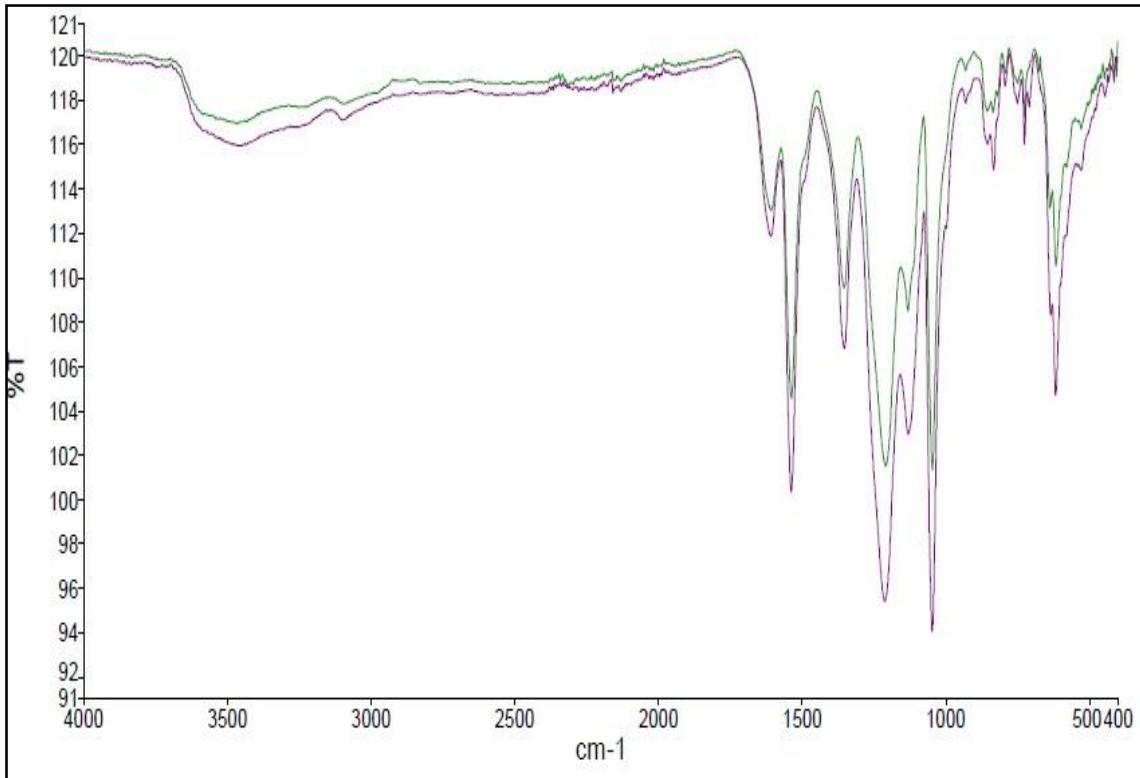


Figura 24 - Espectro das duas amostras disponibilizadas pela IMBEL
Fonte: Autoria própria.

As bandas em cor verde representam a água vermelha que foi retirada do tanque de armazenamento e a cor roxa representa as bandas da água que foi armazenada no frasco logo após a lavagem do explosivo.

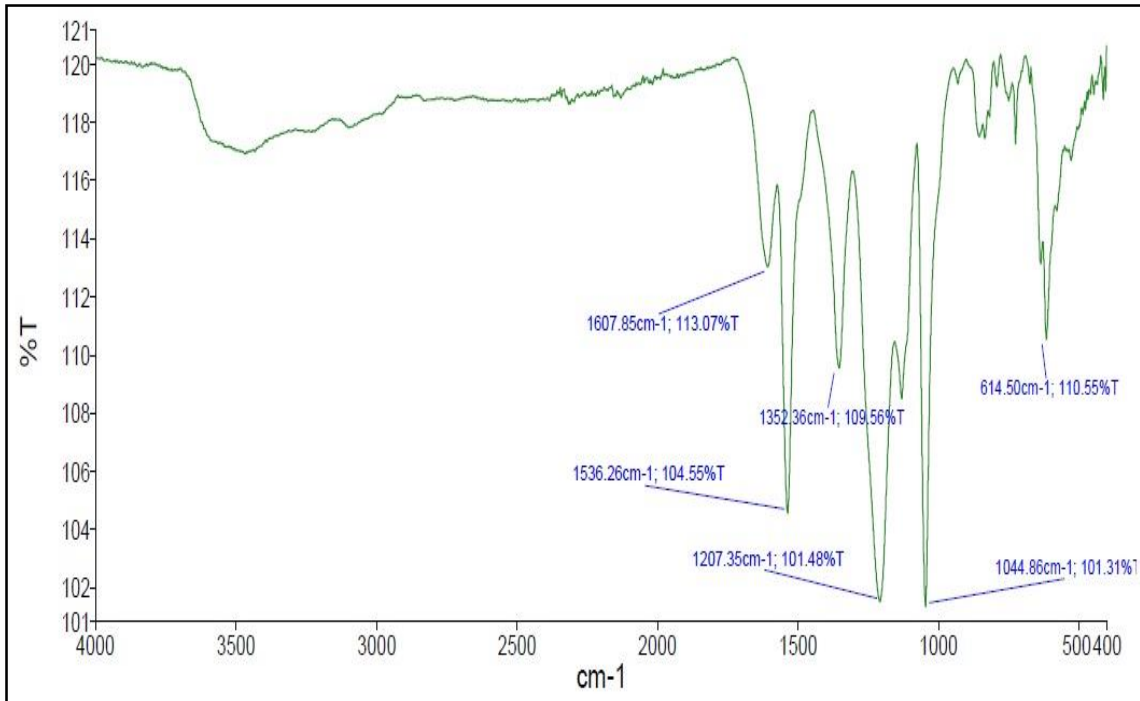


Figura 25 - Espectro de infravermelho da amostra proveniente do tanque de armazenamento.
Fonte: Autoria própria.

Em nitrocompostos aromáticos é esperado estiramento assimétrico de 1550 – 1490 cm^{-1} e estiramento simétrico de 1355 – 1315 cm^{-1} . O grupo nitroso (R-N=O) gera apenas uma banda forte que aparece entre 1600 – 1500 cm^{-1} , o estiramento C-N ocorre na faixa de 1350 – 1000 cm^{-1} , as bandas de estiramento C=C em anéis aromáticos aparecem normalmente entre 1600 – 1450 cm^{-1} . A deformação axial assimétrico de $(\text{N=O})_2$ aparece em 1536 cm^{-1} e a deformação simétrica de $(\text{N=O})_2$ aparece em 1352 cm^{-1} . A banda em 1207 cm^{-1} , pode representar composto amino aromático. A Figura 25 corrobora com a informação:

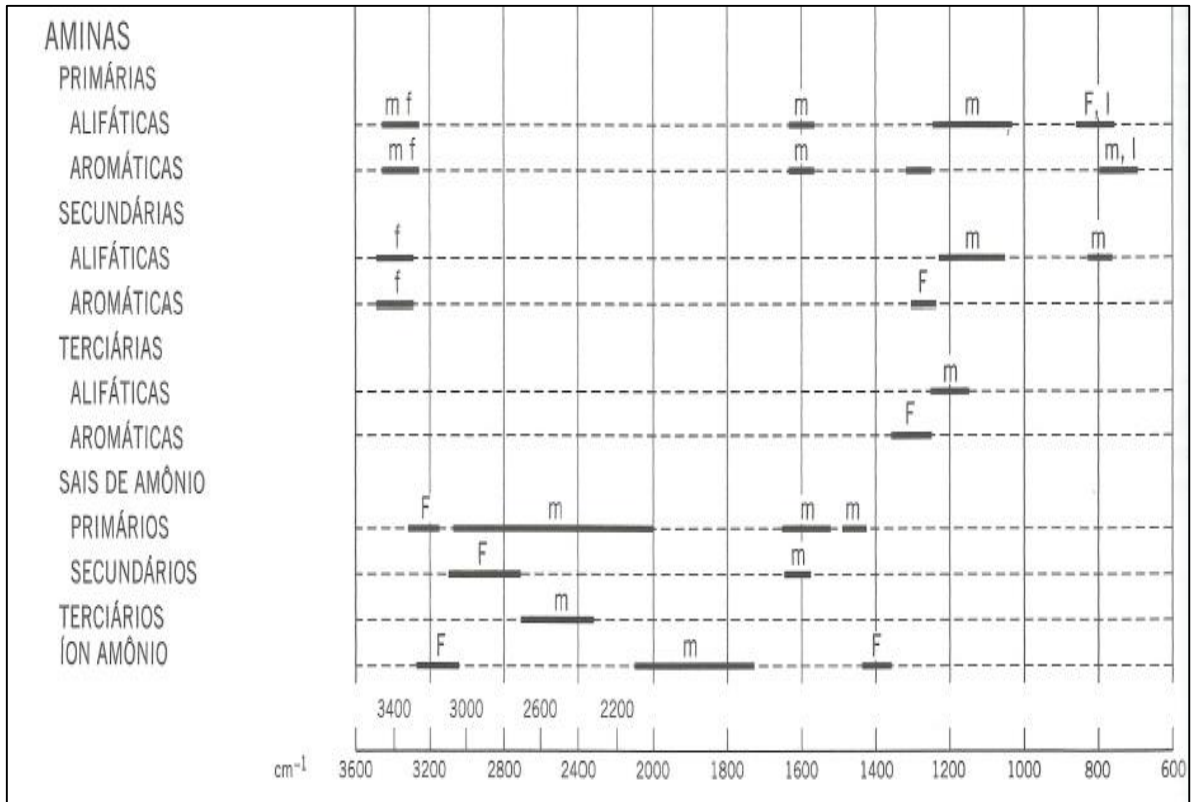


Figura 26 - Absorções características de grupos.

Fonte: SILVERSTAIN, 2007.

Nas absorções características de grupos, pode-se verificar as bandas existentes em um dado número de onda, onde a banda pode ser fraca (f), média (m), forte (F) e larga (l). A ausência da banda característica de aminas na região próxima de 3400 a 3200 cm^{-1} é devido a maior quantidade de dinitro compostos presentes na água vermelha, como visto no cromatograma da Figura 12.

CONCLUSÕES

De maneira geral, a caracterização do efluente industrial “água vermelha” pelos métodos de CG/MS e espectroscopia na região do infra vermelho foi efetiva e revelou que ao deixa-lo estocado em ambiente aberto por tempo prolongado confirma a atividade de biorredução nos compostos nitrados presentes na água vermelha, devido exposição à microorganismos biorredutores, como bactérias de biodegradação aeróbia, anaeróbia e fúngica.

Uma vez identificada as aminas, pode-se dar continuidade ao projeto para a quantificação de sólidos nitrados, observa-se que estes produtos podem ser recuperados e utilizados como matérias primas para indústrias de corantes, tais como os azocompostos aromáticos.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, Jai Prakash; HODGSON, Robert. **Organic chemistry of explosives**. John Wiley & Sons, 2007.

AKHAVAN, Jacqueline. **The chemistry of explosives**. Royal Society of Chemistry, 2011.

ALONSO, M. C. et al. Monitoring and toxicity of sulfonated derivatives of benzene and naphthalene in municipal sewage treatment plants. **Environmental Pollution**, v. 137, n. 2, p. 253-262, 2005.

ANDRADE, M. C.; DUARTE, A. C. P.; FRANÇA, S. C. A.; MONTE, M. B. M.; SAMPAIO, J. A. **Adsorção de aminas em minerais industriais para recuperação de efluentes**. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Recife, v.2, p.331-337, 2002

AYOUB, Kaidar et al. **Application of advanced oxidation processes for TNT removal: a review**. Journal of hazardous materials, v. 178, n. 1, p. 10-28, 2010.

BARRETO-RODRIGUES, Marcio; DA SILVA, Flavio Teixeira; DE PAIVA, Teresa Cristina Brazil. **Caracterização física, química e ecotoxicológica de efluente da indústria de fabricação de explosivos**. Química Nova, v. 30, n. 7, p. 1623, 2007.

BARRETO-RODRIGUES, Marcio; SILVA, Flavio T.; PAIVA, Teresa CB. **Characterization of wastewater from the Brazilian TNT industry**. Journal of hazardous materials, v. 164, n. 1, p. 385-388, 2009.

BENIGNI, Romualdo; PASSERINI, Laura. Carcinogenicity of the aromatic amines: from structure–activity relationships to mechanisms of action and risk assessment. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 511, n. 3, p. 191-206, 2002.

BLASCO, RAFAEL; CASTILLO, FRANCISCO. Characterization of a nitrophenol reductase from the phototrophic bacterium *Rhodobacter capsulatus* E1F1. **Applied and environmental microbiology**, v. 59, n. 6, p. 1774-1778, 1993.

BRYANT, D. W. et al. Type I nitroreductases of *Escherichia coli*. **Canadian journal of microbiology**, v. 27, n. 1, p. 81-86, 1981

CAVALOTTI, LFR. **Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de efluentes da indústria de explosivos por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2008. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná.

CAVALOTTI, Luiz Fernando Rocha et al. **Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de efluentes da indústria de explosivos**,

utilizando-se processos redutivos-oxidativos fundamentados no uso de ferro metálico. *Quim. Nova*, v. 32, n. 6, p. 1504-1508, 2009.

COLLINS, Carol H. **Fundamentos de cromatografia.** Campinas, SP: UNICAMP, c2006. 453 p.

EPA; **Technical Fact Sheet – 2,4,6 – Trinitrotoluene (TNT).** Disponível em: <http://www2.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/ffrofactsheet_contaminant_tnt_january2014_final.pdf> Acesso em 14 de maio de 2014.

ESTEVE-NÚÑEZ, Abraham; CABALLERO, Antonio; RAMOS, Juan L. Biological degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 65, n. 3, p. 335-352, 2001.

FORDHAM, Stanley; FORDHAM, S. **High explosives and propellants.** London: Pergamon Press, 1980.

FOULKES, William D.; COONEY, Kathleen A. **Male Reproductive Cancers: Epidemiology, Pathology and Genetics.** Springer, 2009.

HIGSON, Séamus P. J. **Química analítica.** São Paulo: McGraw-Hill, 2009. ix, 452 p. ISBN 9788577260294.

IMBEL; **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ).** Disponível em: < <http://www.imbel.gov.br/dmdocuments/FIS%2003%20-%20Trinitrotolueno%20-%20TNT.pdf>> Acesso em 15 de maio de 2014.

KITTS, Christopher L. et al. Type I nitroreductases in soil enterobacteria reduce TNT (2, 4, 6-trinitrotoluene) and RDX (hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine). **Canadian journal of microbiology**, v. 46, n. 3, p. 278-282, 2000.

LIU, Yu-ying et al. Monitoring human risk and exposure to trinitrotoluene (TNT) using haemoglobin adducts as biomarkers. **Toxicology letters**, v. 77, n. 1, p. 281-287, 1995.

MARTEL, Richard et al. **Behavior of energetic materials in ground water at an anti-tank range.** *Journal of environmental quality*, v. 38, n. 1, p. 75-92, 2009.

PACHECO, Adriana de O. et al. Biotransformations of nitro-aromatic compounds to amines and acetamides by tuberous roots of *Arracacia xanthorrhiza* and *Beta vulgaris* and associated microorganism (*Candida guilliermondii*). **Enzyme and Microbial Technology**, v. 42, n. 1, p. 65-69, 2007.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121-139, 2004.

PREUSS, A., and P. G. Rieger. 1995. Anaerobic transformation of 2,4,6-TNT and other nitroaromatic compounds, p. 69–85. In J. C. Spain (ed.), **Biodegradation of nitroaromatic compounds.** Plenum Press, New York, N.Y.

RODRIGUES, M. B. **Tratamento de efluente proveniente da fabricação de TNT de uma indústria de explosivos utilizando processos redutivos e oxidativos avançados**. 2005. 132 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial).

RUSSELL, John Blair. **Química geral**. 2. ed. São Paulo, SP: Makron, 1994-2008. 2 v.

SEIXAS, Fábio. Disponível em:

<<http://www1.folha.uol.com.br/fsp/esporte/107040-alem-de-bombas-area-de-futuro-autodromo-tem-risco-toxico.shtml>>. Acesso em: 05 abr. 2014.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2007. xiv, 490 p.

SINGH, Ajay; WARD, Owen P. (Ed.). **Biodegradation and bioremediation**. Springer, 2004.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. 2002.

SPAIN, Jim C.; HUGHES, Joseph B.; KNACKMUSS, Hans-Joachim (Ed.). **Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives**. CRC Press, 2000.

ZHANG, Chunlong; BENNETT, George N. Biodegradation of xenobiotics by anaerobic bacteria. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 67, n. 5, p. 600-618, 2005.

ZHANG, Mohe; ZHAO, Quanlin; YE, Zhengfang. **Organic pollutants removal from 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) red water using low cost activated coke**. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 12, p. 1962-1969, 2011.

APÊNDICES