

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

**ALINE CHITTO LOPES
THIAGO CAVASOTTO**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DE EFLUENTE
DA INDÚSTRIA DE EXPLOSIVOS NITROAROMÁTICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2011**

**ALINE CHITTO LOPES
THIAGO CAVASOTTO**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE ÁGUA
VERMELHA DA INDÚSTRIA DE 2,4,6-TRINITROTOLUENO.**

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

Orientador: Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues
Co-orientadora: Profa. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE ÁGUA VERMELHA DA INDÚSTRIA DE 2,4,6-TRINITROTOLUENO** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **ATA013B2** de 2010.

Fizeram parte da banca os professores.

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Profa. Dr. Elizabet Koltz

Prof. Dr Ricardo de Freitas Branco

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Márcio Barreto Rodrigues pela orientação e incentivo constante.

A Professora Dra Raquel Dalla Costa da Rocha pela co-orientação e amizade.

A Roberta Roncatti pelo auxílio e pela amizade.

Aos nossos pais pelo apoio e incentivo.

A todos que de alguma forma contribuíram para que esta etapa fosse concluída.

EPÍGRAFE

“Limites para o crescimento não existem, porque não há limites de capacidade humana para inteligência, imaginação e saber” (Reagan, Ronald 1989).

RESUMO

CAVASOTTO, Thiago; LOPES, Aline C. Caracterização química e físico-química do efluente água vermelha da indústria de 2,4,6-trinitrotolueno. 2011. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

O 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT) é um explosivo que tem dominado a produção industrial militar desde 1902, atingindo seu auge nas guerras mundiais. Em função de sua grande aplicação possui uma grande importância na economia e na contaminação do meio ambiente, devido ao seu caráter tóxico. O processo de fabricação do TNT é realizado em três estágios, ao final das etapas é feito o processo de purificação, na qual são realizadas duas lavagens, o efluente da primeira lavagem é chamado de “Água Amarela”, que é constituído de produtos de oxidação e impurezas do processo; a segunda lavagem é realizada com a adição de sulfito de sódio e este efluente é chamado de “Água Vermelha”. A Água Vermelha contém diversas formas assimétricas do TNT. Este trabalho apresenta a caracterização do efluente Água Vermelha proveniente da indústria de explosivos nitroaromáticos empregando cromatografia líquida de alta eficiência e análises físico-químicas. Os resultados das análises químicas revelaram que os compostos esperados 2,4,6-trinitrotolueno, 2-amino-4,6-dinitrotolueno e 4-amino-2,6-dinitrotolueno não estão presentes no efluente. As análises físico-químicas revelaram que parâmetros como sólidos totais, nitrogênio orgânico, DQO, fenóis totais se apresentaram em níveis elevados, sendo o efluente em questão um poluente em potencial.

Palavras-Chave: 2,4,6-Trinitrotolueno, Água Vermelha, Cromatografia.

ABSTRACTS

CAVASOTTO, Thiago; LOPES, Aline C. Chemical and physical-chemical effluent red water industry of 2,4,6-trinitrotoluene. 2011. 46 f. End of Course Work – Bachelor of Industrial Chemistry, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2011.

The 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) is an explosive that has dominated the military-industrial production since 1902, reaching its peak in the world wars. Because of its wide application has a strong importance in the economy and environmental contamination due to its toxic nature. The process of manufacture of TNT is accomplished in three stages, the final stage is the purification process, in which two wastewater are produced, the wastewater from the first wash is called "Yellow Water", which consists of oxidation products and impurities of the process, the second washing is carried out with the addition of sodium sulphite and this wastewater is called "Red Water". The Red Water contains various forms of asymmetric TNT. This work presents the characterization of the wastewater "Red Water" from the nitroaromatic explosives industry using high-performance liquid chromatography and physico-chemical analyses. The results of chemical analysis revealed that the expected compound 2,4,6-trinitrotoluene, 2-amino-4,6-dinitrotoluene and 4-amino-2,6-dinitrotoluene are not present in the effluent. The physico-chemical analyses revealed that parameters such as total solids, organic nitrogen, COD and total phenols were presented at high levels, the wastewater in question being a potential pollutant.

Keywords: 2,4,6-Trinitrotoluene, Red Water, Chromatography.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Reação de TNT assimétrico com sulfito de sódio, para formação de produto sulfonato, mais solúvel em água. | 14 |
| Figura 2 - Explosivos nitroaromáticos polissubstituídos. | 15 |
| Figura 3 - Parâmetros para lançamentos de efluentes - CONAMA 357 | 29 |
| Figura 4 – Determinação de sólidos totais. | 35 |
| Figura 5 – Rota para obtenção de compostos tipo azo. | 36 |
| Figura 6 - Determinação de Nitrogênio Total..... | 37 |
| Figura 7 - Determinação de Nitratos. | 37 |
| Figura 8 - Determinação de Nitritos..... | 37 |
| Figura 9 - Cromatograma da amostra concentrada por SPE | 39 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Resultados das Análises Físico-Químicas | 34 |
| Tabela 2 - Parâmetros de validação para determinação analíticas dos compostos nitroaromáticos através de cromatografia líquida de alta eficiência. | 38 |
| Tabela 3 - Área de integração dos picos dos compostos existentes na amostra | 39 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|------------------|--|
| CLAE | Cromatografia Líquida de Alta eficiência |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| DBO ₅ | Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias |
| DNT | Dinitrotolueno |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| SPE | Extração em Fase sólida |
| TNT | 2,4,6-Trinitrotolueno |
| UV | Ultra Violeta |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO..... | 14 |
| 2.1 PRODUÇÃO DE TNT E EFLUENTES GERADOS | 14 |
| 2.2 IMPORTANTES PARÂMETROS FÍSICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTES | 16 |
| 2.2.1 Cor..... | 16 |
| 2.3 IMPORTANTES PARAMETROS QUÍMICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTES | 16 |
| 2.3.1 Conteúdo iônico | 16 |
| 2.3.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) | 17 |
| 2.3.3 Demanda Química de Oxigênio | 18 |
| 2.3.4 Determinação de Compostos de Nitrogênio..... | 18 |
| 2.3.4.1 Nitrogênio Total | 19 |
| 2.3.4.2 Nitrogênio Orgânico..... | 20 |
| 2.3.4.3 Nitrato..... | 20 |
| 2.3.4.4 Nitrito | 21 |
| 2.4.5 Determinação de fenóis totais | 21 |
| 2.4 CROMATOGRAFIA..... | 21 |
| 2.4.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)..... | 22 |
| 2.5 CONSUMO INDUSTRIAL DA ÁGUA | 24 |
| 2.6 REÚSO DA ÁGUA | 25 |
| 2.7 REÚSO INDUSTRIAL DA ÁGUA | 26 |
| 2.8 LIMITES E DETECTABILIDADE | 26 |
| 2.8.1 Limite de Quantificação (LQ)..... | 26 |
| 2.8.2 Limite de Detecção (LD)..... | 27 |
| 2.9 LINEARIDADE | 27 |
| 2.9.1 Curvas | 27 |
| 2.10 FATOR DE CORRELAÇÃO | 28 |
| 2.11 REGRESSÃO LINEAR..... | 28 |
| 2.12 RESOLUÇÃO CONAMA 257/2005. | 29 |
| 3 METODOLOGIA | 30 |
| 3.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS | 30 |
| 3.1.1 Determinação de sólidos totais | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.2 Determinação de sólidos suspensos | 30 |
| 3.1.3 Determinação de sólidos dissolvidos totais | 30 |
| 3.1.4 Determinação de Sulfatos | 31 |
| 3.1.5 Determinação de Nitratos | 31 |
| 3.1.6 Determinação de Nitritos | 31 |
| 3.1.7 Determinação de Nitrogênio Orgânico | 31 |
| 3.1.8 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) | 32 |
| 3.1.9 Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO)..... | 32 |
| 3.1.10 Determinação de Fenóis Totais..... | 32 |
| 3.2 ANÁLISES QUÍMICAS | 33 |
| 3.2.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência..... | 33 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 34 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA | 34 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA | 38 |
| 4.2.1 Padrões | 38 |
| 4.2.2 Amostra..... | 38 |
| CONSIDERAÇÕES FINAIS | 41 |

1 INTRODUÇÃO

Espécies nitroaromáticas são largamente produzidas em escala industrial, chegando a soma de 108 toneladas/ano (CAVALOTTI, 2008). Esses compostos nitroaromáticos são amplamente utilizados em estudos clínicos e veterinários, medicamentos e na alimentação animal (MORALES, 2006). Além disso, esses nitrocompostos são utilizados nas indústrias de fabricação de tintas, plásticos, pesticidas e explosivos (BELL, 2003).

Na produção de nitroaromáticos destacam-se os compostos aromáticos polinitrados, que são largamente utilizados na produção de munição e outros equipamentos militares. Muitos explosivos e os componentes das misturas explosivas apresentam efeitos tóxicos e são impactantes ao meio ambiente (RIBEIRO, 2008). Pode-se detectar toxicidade aguda, crônica e risco de câncer quando há contato prolongado com esses produtos. No meio ambiente, muitos explosivos e resíduos da sua queima podem persistir por longo tempo, outros se decompõem rapidamente (RIBEIRO, 2008).

A produção de explosivos no Brasil concentra-se nos estados de São Paulo, Paraná e Minas Gerais. A produção dos 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT), é realizada na presença de ácido nítrico e ácido sulfúrico, pela nitração sequencial do tolueno em uma reação que exige três estágios. O composto trinitrado será formado somente após a terceira nitração ocorrida no último estágio, juntamente a ele estarão diversas impurezas, que são retiradas por sucessivas lavagens com água. O efluente gerado pela primeira lavagem é chamado de Água Amarela (AA), que é constituído de diversos produtos de oxidação (Poe exemplo, nitrofenóis, ácido trinitrobenzóico e tetranitrometano) e TNT assimétrico dissolvido. O efluente da segunda lavagem realizada com sulfito de sódio é chamado de Água Vermelha (AV), contendo diversas formas assimétricas do TNT (CAVALOTTI, 2009).

O TNT é um explosivo que tem dominado a produção industrial militar desde 1902, atingindo o seu auge durante as Guerras Mundiais (NYANHONGO, 2009). Ele possui uma vasta gama de aplicações em escudos, bombas, granadas, explosivos, demolição e na composição de propulsores (HONEYCUTT, 1996), e é motivo de preocupação ambiental devido à sua toxicidade e quantidade de sua produção.

Durante a sua produção, carga, montagem e embalagem, grande quantidade de águas residuais é produzida, o que pode contaminar o meio ambiente e fazer mal para a saúde pública se descartada sem tratamento eficaz. (ZHAO, 2010).

De acordo com Rodrigues (2006), no Brasil, a maior quantidade de explosivos é produzida pelo exército na qual, a produção e o beneficiamento destes materiais estão relacionados com os setores de produções de equipamentos militares e munições, o qual contribui com cerca de 1% da produção na indústria da transformação.

Este trabalho teve como interesse caracterizar o efluente “Água Vermelha”, proveniente da indústria de explosivos nitroaromáticos através de análises químicas e físico-químicas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PRODUÇÃO DE TNT E EFLUENTES GERADOS

O TNT pode ser igualmente produzido tanto por processo contínuo como por batelada, usando ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) como matérias primas. A produção do TNT pela nitração do tolueno é um processo de 3 estágios realizados em uma série de reatores conforme mostrado na Figura 1. O TNT bruto formado durante o terceiro estágio de nitração consiste primariamente no TNT. Este produto é lavado a quente para remover o ácido livre gerando assim o efluente chamado de água amarela. Embora em menor escala, uma variedade de subprodutos é formado, como cinzas e resíduos minerais, provenientes dos ácidos sulfúrico e nítrico; 4-5% de isômeros assimétricos 2,3,4 (β); e 2,3,6 (δ); produtos de oxidação lateral como nitrofenóis, ácido trinitrobenzóico e tetranitrometano; produtos de oxidação do benzeno e xileno, os quais normalmente são impurezas encontradas no tolueno (RODRIGUES, 2005).

No processo de produção do TNT, um assimétrico é produzido a partir da nitração do tolueno quando este é sulfonado, adição de sulfito de sódio para reagir seletivamente com o grupo nitro na posição meta, no estágio de purificação, para formar vários dinitrotoluenos (DNTs) sulfonados (Figura 1) (RIBEIRO 2008, apud ZHAO et al, 2010).

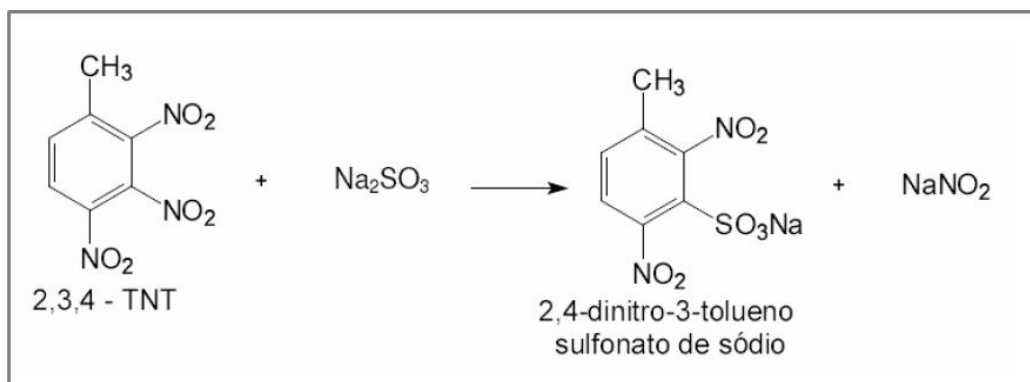


Figura 1 - Reação de TNT assimétrico com sulfito de sódio, para formação de produto sulfonato, mais solúvel em água.

Fonte: CAVALOTTI, 2008.

Há cinco possíveis isômeros do TNT. O α ou 2,4,6-TNT (isômero) é o produto de interesse militar. Os outros cinco são meta isômeros formados como subprodutos durante a manufatura do TNT. O isômero 2,4,5 é o meta isômero mais abundante (quase o mais abundante de todas as impurezas) no TNT bruto seguido pelo 2,3,4-; 2,3,6- e 3,4,5-isômero.

Esses DNTs sulfonados altamente solúveis são então separados do relativamente insolúvel TNT (produto desejável), resultando na geração da água vermelha (AV). Além do DNT sulfonado, a água vermelha contém muitos produtos conhecidos e desconhecidos, provenientes tanto dos estágios de nitração como da purificação, incluindo os poluentes prioritários 2,4-dinitrotolueno (2,4 DNT) e 2,6-dinitrotolueno (2,6 DNT).

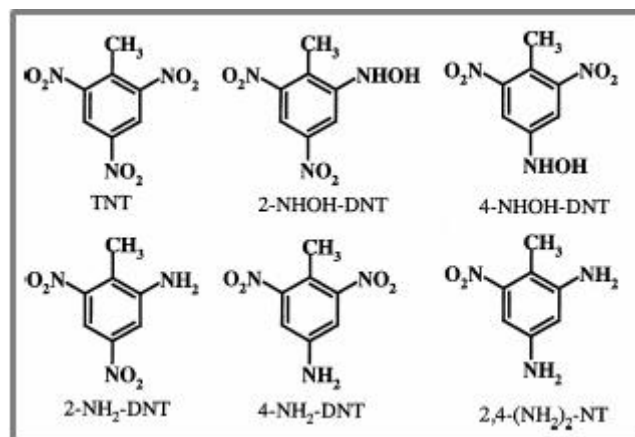


Figura 2 - Explosivos nitroaromáticos polissubstituídos.
Fonte: RODRIGUES, 2007.

A Água Vermelha está listada como um resíduo perigoso pela “United States Resource Conservation and Recovery Act” (USRCRA) baseada na sua reatividade. (RYON 1986 apud RIBEIRO 2008). O seu tratamento e disposição representam um problema para as indústrias produtoras de TNT (RIBEIRO 2008, apud ZHAO et al, 2010). Atualmente esta água vem sendo incinerada devido às escassas opções de tratamento (RODRIGUES, 2005).

2.2 IMPORTANTES PARÂMETROS FÍSICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTES

.2.1 Cor

Cor da água é o resultado principalmente dos processos de decomposição de matéria orgânica. Por este motivo, as águas superficiais estão mais sujeitas a ter cor do que as águas subterrâneas. Além disso, pode-se ter cor devido a presença de alguns íons metálicos como ferro e manganês, plâncton, macrófitas e despejos industriais (MACEDO, 2004).

2.2.2 Sólidos

Todos os contaminantes da água, com exceção dos gases dissolvidos, contribuem para a carga dos sólidos. Os sólidos podem ser classificados de acordo com o seu tamanho e estado (sólidos em suspensão e sólidos dissolvidos), suas características químicas (sólidos voláteis – matéria orgânica e, sólidos fixos – matéria inorgânica ou mineral), sua decantabilidade (sólidos em suspensão sedimentáveis e sólidos em suspensão não sedimentáveis) (VON SPERLING, 1996).

2.3 IMPORTANTES PARAMETROS QUÍMICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTES

2.3.1 Conteúdo iônico

De acordo com Macedo (2006), os principais íons que têm sido caracterizados em águas e efluentes são o cálcio, magnésio, sódio, potássio, silicato, sulfatos, cloretos, carbonatos e bicarbonatos. Outros íons como fluoretos,

iodetos, boratos, nitratos, nitritos, fosfatos e íons orgânicos são menos frequentemente caracterizados.

O pH coordena a caracterização química das águas. Os critérios de proteção da vida aquática fixam o pH entre 6 e 9. Muitos peixes e outros animais aquáticos podem sobreviver em pH menor que 5, mas neste pH os metais se solubilizam facilmente, aumentando a possibilidade de toxidez (MACEDO, 2006).

2.3.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

É definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica biodegradável sob condições aeróbicas, ou seja, avalia a quantidade de oxigênio dissolvido (OD) em $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, que será consumida pelos organismos aeróbios ao degradarem a matéria orgânica.

Define-se como matéria biodegradável, aquela que pode ser consumida e assimilada como alimento e fonte de energia pela população de microrganismos decompositores do ambiente aquático. Sua utilização como alimento energético implica na oxidação ou degradação com a finalidade de reduzir suas moléculas a elementos mais simples, liberando energia.

Portanto, a DBO é uma variável da qualidade de água que quantifica a poluição orgânica e cujo efeito é a depressão do oxigênio, que poderá conferir condição anaeróbica ao ecossistema aquático (MACEDO, 2006).

O método mais utilizado é de Winkler, que se trata de uma reação de iodometria, onde são adicionadas à amostra as soluções de sulfato manganoso, (MnSO_4), e a solução alcali-iodeto-azida, que contém hidróxido de sódio (NaOH), iodeto de sódio (NaI), e a azida sódica (NaN_3) (MACEDO, 2006).

A fixação do oxigênio ocorre através da formação de óxido manganês (MnO_2), na forma de um precipitado marrom.

Na prática, a fase de formação do precipitado marrom, é conhecida como “fixação”, pois o oxigênio dissolvido não mais reagirá com outras matérias presentes na amostra.

Após a fixação do oxigênio ocorre a adição de ácido sulfúrico concentrado, para liberação de iodo elementar. O ácido provoca a ruptura dos flocos e o desenvolvimento de uma coloração amarelada cuja intensidade é proporcional

concentração de oxigênio dissolvido. A fase final é a titulação do iodo liberado com solução de tiosulfato de sódio (MACÊDO, 2005).

O íon iodeto (I^-) é oxidado a iodo molecular (I_2), proporcionalmente a quantidade de óxido de manganês (MnO_2) que, por sua vez, é proporcional a concentração de oxigênio dissolvido na amostra.

O indicador desta reação é uma solução de amido, com viragem de azul para incolor. O iodo em iodeto aquoso tem uma coloração intensa entre amarelo e castanho. O amido reage com iodo na presença de iodeto e forma um complexo de cor azul intensa, que é visível em concentrações baixas de iodo.

Em alguns tipos de esgoto, que possuem uma grande carga de matéria orgânica, o oxigênio dissolvido é consumido rapidamente, assim é necessário efetuar diluições, para uma redução na concentração da matéria orgânica, para que após o tempo de incubação de cinco dias as amostras ainda possuam oxigênio dissolvido (MACÊDO, 2005).

2.3.3 Demanda Química de Oxigênio

A DQO se baseia no fato de que alguns compostos orgânicos são oxidados por agentes químicos oxidantes considerados fortes, como por exemplo, o dicromato de potássio em meio ácido, sendo o resultado final desta oxidação o dióxido de carbono e água. É a quantidade de O_2 necessária para a oxidação da matéria orgânica através de um agente químico.

Para a oxidação de compostos orgânicos de baixo peso molecular e os ácidos graxos utiliza-se o sulfato de prata como catalisador. Já os hidrocarbonetos aromáticos e a piridina não são oxidados por este processo sob nenhuma condição (MACEDO, 2006).

2.3.4 Determinação de Compostos de Nitrogênio

Em algumas águas naturais, o nitrogênio ocorre em formas inorgânicas e orgânicas que são de interesse para a saúde humana. Existem formas importantes de nitrogênio do ponto de vista ambiental que se diferenciam no grau de oxidação do

átomo de nitrogênio. As formas mais reduzidas são a amônia, NH_3 , e seu ácido conjugado o amônio NH_4^+ . A forma mais oxidada é o íon nitrato, NO_3^{-2} , que existe em sais, soluções aquosas e no ácido nítrico. Em soluções, as formas mais importantes entre esses extremos são o íon nitrito, NO_2^- , e o nitrogênio molecular N_2 (BAIRD, 2002).

O nitrogênio é um componente importante em relação a poluição e controle da mesma devido principalmente aos aspectos:

- É um elemento indispensável para o crescimento de algas, podendo por isso, em certas condições conduzir a fenômenos de eutrofização de lagos e represas;
- Nos processos de conversão de amônia em nitrito e nitrato implica no consumo de oxigênio dissolvido no corpo de água receptor;
- O nitrogênio na forma de amônia livre é diretamente tóxico aos peixes;
- O nitrogênio na forma de nitrato esta associado a doenças como a metahemoglobina.

Em um curso de água a determinação da forma predominante de nitrogênio pode fornecer indicações sobre o estágio da poluição eventualmente ocasionada por algum lançamento de esgotos a montante. Se esta poluição é recente, o nitrogênio estará basicamente na forma de nitrogênio orgânico ou amônia, e se antiga, basicamente na forma de nitrato.

O nitrogênio nos processos bioquímicos de conversão da amônia em nitrito e deste a nitrato, implica no consumo de oxigênio dissolvido no meio o que pode afetar a vida aquática (VON SPERLING, 1996).

O nitrogênio na forma de amônia livre é tóxico aos peixes, e dentro dos processos bioquímicos a conversão de amônia a nitrito e deste à nitrato consome oxigênio dissolvido do meio alterando a condição da vida aquática (MACEDO, 2005).

2.3.4.1 Nitrogênio Total

É um procedimento de química analítica, extensamente usado por calcular o conteúdo de nitrogênio de alimentos, fertilizantes, água, efluentes, entre outros, foi criado em 1883 por um químico dinamarquês, Johan G. C. T. Kjeldahl (MACEDO, 2006).

Através da digestão com ácido sulfúrico na presença de um catalisador, o método consiste essencialmente em transformar todo o nitrogênio de uma amostra em sulfato de amônio, com posterior destilação da solução resultante da digestão e finalmente quantificar a amônia por titulação com uma solução padrão (MACEDO, 2006).

Existem duas versões para o método Kjeldahl: i) O semi-micro, que é aplicado a amostras contendo altas concentrações de nitrogênio orgânico, de modo que o volume selecionado para a digestão contenha entre 0,2 e 2 mg de nitrogênio Kjeldahl; ii) o método para macro-Kjeldahl, é aplicável a amostras contendo concentrações de nitrogênio altas ou baixas, mas que requeiram volumes relativamente altos para as concentrações mais baixas (MACEDO, 2006).

2.3.4.2 Nitrogênio Orgânico

O método Kjeldahl determina o nitrogênio no estado trinegativo. A falha do valor do nitrogênio na forma de azida, azina, azo, hidrazona, nitrato, nitrito, nitrilo, nitro, nitroso, oxima e semi-carbazona. Se o nitrogênio amoniacal não for removido na fase inicial, o termo usado é “nitrogênio kjeldahl” apresentado como resultado. Deve ser determinado individualmente o nitrogênio Kjeldahl e o nitrogênio amoniacal, o “nitrogênio orgânico” pode ser obtido pela diferença de ambos (MACEDO, 2006).

2.3.4.3 Nitrato

O nitrato é a principal forma de nitrogênio encontrada na água, pois estimula o crescimento das plantas e organismos aquáticos. Valores superiores a 5 mg.L⁻¹ demonstram condições sanitárias inadequadas, pois a principal fonte de nitrato são os dejetos humanos (OGERA, 1995).

2.3.4.4 Nitrito

O nitrito é encontrado nas águas superficiais em pequena quantidade devido a sua instabilidade na presença de oxigênio. A presença do íon nitrito indica processo biológico ativo influenciado por poluição orgânica. Como todo nutriente, o nitrogênio pode causar superprodução de algas e cianobactérias nos corpos receptores dos efluentes de estações de tratamento de esgotos que não removem ou reduzem a quantidade desses elementos (BAIRD, 2002).

2.4.5 Determinação de fenóis totais

Os fenóis e seus derivados aparecem nas águas naturais através das descargas de efluentes industriais. Indústrias de processamento de borracha, de colas e adesivos, de resinas impregnantes, de componentes elétricos (plásticos) e as siderúrgicas, indústrias de alimentos, cosméticos, entre outras, são responsáveis pela presença de fenóis nas águas naturais (BARBOSA, 2004).

Os fenóis são tóxicos ao homem, aos organismos aquáticos e aos microrganismos que tomam parte dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais. Em sistemas de lodos ativados, concentrações de fenóis na faixa de 50 a 200 mg/L trazem inibição, sendo que 40 mg/L são suficientes para a inibição da nitrificação por apresentar propriedades desinfetantes (BARBOSA, 2004).

O índice de fenóis constitui padrão de emissão de esgotos diretamente no corpo receptor, sendo estipulado o limite de 0,5 mg/L pela Legislação Federal (BRASIL, 2005). O fenol é tóxico, mas muito antes de atingir teores prejudiciais à saúde já constitui inconveniente para águas que serão submetidas ao tratamento pelo cloro, pois combina com o mesmo, provocando o aparecimento de gosto e odor desagradáveis (RICHTER, 2002).

2.4 CROMATOGRAFIA

A cromatografia é um método físico-químico de separação. A denominação se deve ao botânico russo Mikhail Tswett, que no início da década de 1900, pela

primeira vez empregou o princípio da cromatografia, separando diversos pigmentos, fazendo passar soluções desses pigmentos ao longo de colunas de vidro empacotadas com carbonato de cálcio granulado, ele observou que cada pigmento se deslocava ao longo das colunas com velocidades distintas e, finalmente aparecia como uma banda colorida. Daí o nome cromatografia, do grego *Chroma*, que significa “cor”, e *Graphen*, “escrever” (HIGSON, 2009).

A cromatografia se fundamenta na migração dos componentes de uma mistura, que ocorre pelo fato das diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, que são a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias que a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação. Dentre os métodos contemporâneos de análise de substâncias, a cromatografia ocupa um lugar em destaque devido a sua praticidade em efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas (TÔRRES, 2009).

Levando em consideração os vários métodos cromatográficos, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), é um dos mais importantes membros dessas técnicas de separação. Em diversos laboratórios o emprego dessa técnica é considerado indispensável. Por meio da cromatografia líquida de alta eficiência pode-se detectar uma diversidade de compostos e analisar traços de amostras complexas (TÔRRES, 2009).

2.4.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência é uma importante técnica de separação, que consegue separar misturas que contêm vários compostos similares. A partir da década de 1970, observou-se um grande avanço na cromatografia líquida moderna, até então era subdesenvolvida e baseava-se em experimentos de cromatografia em coluna, que hoje chamamos de “cromatografia clássica”, que teve início no começo do século XX. O avanço foi por partes, e chegou ao nível atual de sofisticação que a CLAE apresenta em função ao desenvolvimento tecnológico de sua aplicação (COLLINS et al, 2009).

Na CLAE emprega-se uma coluna fechada, reaproveitável até por centenas de separações individuais que podem ser realizadas com a mesma coluna. A coluna

é muito eficaz, mas em função ao tamanho das partículas que se situam na faixa de 3 – 5 μm , oferece uma grande resistência à vazão da fase móvel, então há necessidade do uso de uma bomba de alta pressão que faz com que a fase móvel migre a uma velocidade razoável através da coluna. A detecção contínua e com grande repetitividade na CLAE oferece as análises quantitativas um alto nível de exatidão e precisão, que podem ser superiores a 0,5% para mais ou para menos (HARRIS, 2008. COLLINS et al, 2009).

Dentro da cromatografia líquida de alta eficiência, a modalidade CLAE é muito empregada em laboratórios de análises. A CLAE se baseia em uma fase estacionária de menor polaridade e uma fase móvel de maior polaridade, enquanto a fase normal tem polaridades invertidas. Estão embutidas nessas fases várias vantagens, tais como o emprego de fases móveis de menor toxicidade e de menor custo (metanol e água); estabilidade de fases estacionárias distintas; equilíbrio rápido após a mudança da fase móvel; fácil emprego da eluição por gradiente; menor tempo de análises e boa reprodutibilidade dos tempos de retenção. E são largamente aplicadas à separação de solutos de diferentes polaridades, massas molares e funcionalidades químicas (TONHI, 2001).

Os componentes essenciais da CLAE são:

Bomba de alta pressão: que está relacionado ao tempo de retenção da amostra, a reprodutibilidade e a sensibilidade do detector, na CLAE existem dois tipos de bombas que são com pressão constante e com volume constante (NETO, 2003).

Sistema de injeção: a amostra pode ser introduzida por meio de uma válvula de amostragem ou por uma seringa de injeção, o efluente desses dispositivos preenche uma serpentina de volume conhecido e o acionamento da válvula transfere, integralmente, este volume para a corrente de fase móvel (NETO, 2003).

Coluna: normalmente as colunas são feitas de aço inoxidável polido, com comprimentos que variam de 10 a 30 cm, com calibre de precisão, os diâmetros internos variam de ≤ 1 mm para colunas capilares; 2, 3, 4, 5 e 6 mm para colunas analíticas recheadas e > 10 mm para colunas preparativas. Os recheios comumente utilizados são constituídos por partículas pequenas, rígidas e com uma distribuição granulométrica estreita, que usualmente são de 3, 5 e 10 μm , podendo chegar a 2 μm . A própria partícula pode ser a fase estacionária ou servir de suporte para ela, nesse caso a fase estacionária é quimicamente ligada ao suporte para evitar sua

remoção pela passagem do solvente de eluição. É comum empregar uma coluna análoga, chamada de coluna de guarda, com 1 a 4 cm de comprimento, com intuito de proteger a coluna de contaminações, que em caso de contaminações irreversíveis o problema pode ser resolvido pela substituição dessa pré-coluna (NETO, 2003).

Fase estacionária: as fases estacionárias mais utilizadas são constituídas por partículas microporosas de sílica, de alta pureza e formato esférico, pois são permeáveis e possuem uma área superficial grande. A maior parte das sílicas não devem ser utilizadas com pH superior a 8, por que elas se dissolvem em meio básico. Alguns tipos de sílica são estáveis até pH 9 a 10 (HARRIS, 2008).

Detector: a função do detector é monitorar a fase móvel depois que ela elui da coluna. Os detectores podem ser divididos em duas principais classes, que são: detectores de propriedades macroscópicas e detectores de propriedades de soluto. O monitoramento é feito pela detecção propriamente dita, associada a uma transdução para um sinal elétrico que pode ser registrado ou arquivado eletronicamente. Assim, os detectores são de fato transdutores, que são capazes de transformar as moléculas que chegam ao seu interior em sinal elétrico (NETO, 2003).

2.5 CONSUMO INDUSTRIAL DA ÁGUA

Do consumo total de água doce, uma grande parcela é direcionada para as indústrias, que em razão de suas diferentes atividades e tecnologias possuem uma diversificada gama de usos, tais como matéria-prima, reagente, solvente, lavagens de gases e sólidos, veículo, transmissão de calor, agente de resfriamento, fonte de energia, entre outros (TELLES, 2010).

A qualidade da água aplicada no setor industrial pode variar conforme estudos de causas e efeitos das impurezas nela contidas e o custo benefício de cada tipo de aplicação. Uma indústria se abastece de água potável e de outras qualidades para o processo industrial, o que determina a quantidade e variedades diferentes de água para cada setor de produção (TELLES, 2010).

De acordo com as impurezas da água decorrem modificações de suas propriedades, e sua qualificação, para ser utilizada em outro setor, se dará sob o

prisma econômico, ou seja, benefícios x manutenção x segurança x custo de manutenção (TELLES, 2010).

As características de impurezas mais consideradas neste setor são: a turbidez, a cor, o odor, a alcalinidade, a salinidade, a dureza, o teor em sílica, os gases dissolvidos e a oxidabilidade na água, que vem influenciar no comportamento e resultado dos produtos, por isso a pureza da água doce deve ser adequada ao processo que participa (TELLES, 2010).

2.6 REÚSO DA ÁGUA

Toda e qualquer técnica aplicada estará sempre condicionada à relação custo-benefício. A tecnologia ambiental ultrapassa este conceito e ratifica a vivência sustentável como o único caminho de continuidade do desenvolvimento humano, ou seja, de uma forma ou de outra o próprio meio ambiente manifestará, e já está se manifestando, uma renovada condição de subsistência de qualquer atividade. A conscientização ocorre em escalas múltiplas e a realização ainda é tímida e limitada a contextos políticos, culturais, sociais, geográficos e econômicos (TELLES, 2010).

A técnica do reuso da água não foge à regra. Embora ela seja, cada vez mais, reconhecida como uma das opções mais inteligentes para a racionalização dos recursos hídricos depende da aceitação popular, aprovação mercadológica e vontade política para se efetivar como tecnologia sistemática (TELLES, 2010).

Pode-se entender o reuso como o aproveitamento de efluente após uma extensão de seu tratamento, com ou sem investimentos adicionais. Bem todo o volume de esgoto gerado precisa ser tratado para ser reutilizado, porém existem casos em que estes efluentes exigem um processo bastante específico de purificação. Essas especificações devem sempre respeitar o princípio de adequação da qualidade da água à sua utilização, devendo-se sempre observar uma série de providências e cuidados (TELLES, 2010).

2.7 REÚSO INDUSTRIAL DA ÁGUA

O setor industrial é, em grande parte, responsável pela emissão de poluentes e de outros impactos ambientais. O rápido crescimento econômico associado à falta de tecnologia sustentável, bem como a exploração de recursos naturais descontrolada, fizeram com que esse assunto adquirisse interesse público e, por consequência desencadeou iniciativas políticas e econômicas (TELLES, 2010).

O controle da poluição em seus vários campos de extração, transformação, produção e beneficiamento das indústrias em geral provoca novos posicionamentos industriais, tanto por razões produtivas quanto aqueles impostos por normas e leis. O reuso para fins industriais propicia o controle da qualidade da água, de acordo com sua finalidade, e mantém o processo produtivo regularmente abastecido ao reaproveitar o efluente produzido pela própria indústria, ou mesmo um efluente terceirizado. Esta prática, além de economicamente vantajosa, acompanha a tendência mundial de preservação das reservas de água, como medida preventiva contra o caos absoluto que a escassez provocaria (TELLES, 2010).

2.8 LIMITES E DETECTABILIDADE

Toda técnica responde com um sinal analítico para uma determinada quantidade de amostra, exposta direta ou indiretamente ao sistema. Há uma quantidade mínima de amostra que o sistema “enxerga” e a essa quantidade mínima define-se como a Detectabilidade. Desta definição, originam-se os limites, como detecção e quantificação, e instrumental (LEITE, 2008).

2.8.1 Limite de Quantificação (LQ)

Considerando a espécie química ou analito, numa solução da amostra ou do extrato contendo essa espécie, e na condição definida para a análise, o limite de quantificação será o valor obtido em confiabilidade de precisão aceitável. Para o limite de quantificação ou determinação, considera-se que não atingiu o limite da técnica/método do equipamento (LEITE, 2008).

2.8.2 Limite de Detecção (LD)

Possui significado semelhante ao do limite de quantificação. Na prática, é calculado como correspondente a concentração que produziria um valor do sinal medido 3 vezes maior que o nível de ruído médio, medido com a solução de controle ou branco, conforme recomendado por norma IUPAC. É o critério mais utilizado, e alguns autores o colocam no nível de confiança de 95%. Pode ser definido, também, como o menor valor detectado em confiabilidade de precisão aceitável, em função do limite do sistema, ou seja, do ruído do sistema (LEITE, 2008).

2.9 LINEARIDADE

Para a quantificação, a presença da Substância Padrão de Referência (SPR) ou ainda, padrão primário, permite obter um resultado mais próximo do exato. Para quantificar, utilizando o SPR, podem-se comparar as intensidades de respostas de sinais analíticos produzidos pelo analito, naquela amostra, com a do analito da SPR, e dessa forma, estimar a quantidade do analito presente na amostra. Dessa forma, cria-se uma seqüência crescente ou decrescente de massas ou concentrações, que, inserida no sistema analítico, permite verificar a relação com o sinal originado. Trata-se da curva de resposta, ou seja, pela introdução de uma massa ou concentração de analito, o sistema analítico emite uma resposta para aquela massa ou concentração (LEITE, 2008).

2.9.1 Curvas

Curva-padrão – sucessão crescente ou decrescente de pontos, obtidos da relação entre a concentração da espécie-padrão e a sua intensidade de sinal, proveniente do sistema de detecção. Não há interesse na linearidade, apenas na sucessão de pontos.

Curva de calibração – é utilizada com a finalidade de se obter o ajuste. Neste caso, o padrão é definido pelo fabricante ou por instituições que zelem pela

qualidade. Não há interesse na linearidade, apenas na sucessão de pontos, com a finalidade de *check* do sistema.

Curva de resposta: na realidade, o que se busca é a resposta do sistema de detecção à grandeza introduzida do analito. A resposta de valores distintos da mesma grandeza é utilizada como finalidade de se obter comparação analítica para a quantificação. Busca-se linearidade dinâmica ou intervalo. Aplica-se, na curva de resposta, a relação sinal/concentração, a fim de se verificar linearidade = relação direta. Caso os pontos fujam de uma simples regra de três, utiliza-se a regra dos mínimos quadrados ou a chamada regressão linear. O objetivo da linearidade é obter os resultados em proporção direta com as concentrações das substâncias em estudo. Para o estudo da linearidade faz-se necessária a confecção de uma curva, sendo o eixo x, o da concentração e o eixo y o da resposta (LEITE, 2008).

2.10 FATOR DE CORRELAÇÃO

A verificação da linearidade, numa curva de resposta, fica mais fácil quando se introduz o Coeficiente de Correlação (r), que expressa a relação de x e y na curva, onde os valores ideais esperados são de 1 e -1, ou seja, quanto mais próximo da unidade, maior a probabilidade de existir uma relação linear definida (LEITE, 2008).

2.11 REGRESSÃO LINEAR

A Regressão Linear é uma forma de estimar qual a melhor reta que passa pelos pontos obtidos experimentalmente. Para se obter a reta de regressão de y sobre x , determinam-se o coeficiente angular a e o coeficiente linear b (LEITE, 2008).

2.12 RESOLUÇÃO CONAMA 257/2005.

A função do CONAMA é de natureza consultiva e deliberativa para assessorar o Executivo e o Legislativo. Pode também traçar normas ou critérios e padrões técnicos para o controle da poluição e degradação ambiental (HARADA, 2008).

A Resolução CONAMA 357/2005 estabelece as condições e padrões para lançamento de efluentes e classifica os corpos hídricos. Os efluentes analisados são avaliados de acordo com a Resolução a qual estabelece as condições e padrões para o lançamento de efluentes industriais e dá providências quanto às condições físico-químicas do corpo de água. Nos padrões da resolução CONAMA 357, os efluentes de qualquer fonte poluidora podem ser lançados em corpos de água, desde que antes sejam tratados adequadamente e obedeçam às exigências da Resolução. Os parâmetros e as quantidades máximas estabelecidas na resolução 357/2005 do CONAMA estão na Figura 3 (BRASIL, 2005).

| LANÇAMENTO DE EFLUENTES | |
|--|---|
| PADRÕES | |
| PARÂMETROS INORGÂNICOS | VALOR MÁXIMO |
| Arsênio total | 0,5 mg/L As |
| Bário total | 5,0 mg/L Ba |
| Boro total | 5,0 mg/L B |
| Cádmio total | 0,2 mg/L Cd |
| Chumbo total | 0,5 mg/L Pb |
| Cianeto total | 0,2 mg/L CN |
| Cobre dissolvido | 1,0 mg/L Cu |
| Cromo total | 0,5 mg/L Cr |
| Estanho total | 4,0 mg/L Sn |
| Ferro dissolvido | 15,0 mg/L Fe |
| Fluoreto total | 10,0 mg/L F |
| Manganês dissolvido | 1,0 mg/L Mn |
| Mercurio total | 0,01 mg/L Hg |
| Níquel total | 2,0 mg/L Ni |
| Nitrogênio amoniacal total | 20,0 mg/L N |
| Prata total | 0,1 mg/L Ag |
| Selênio total | 0,30 mg/L Se |
| Sulfeto | 1,0 mg/L S |
| Zinco total | 5,0 mg/L Zn |
| PARÂMETROS ORGÂNICOS | VALOR MÁXIMO |
| Clorofórmio | 1,0 mg/L |
| Dicloroetano | 1,0 mg/L |
| Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) | 0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH |
| Tetracloroeto de Carbono | 1,0 mg/L |
| Tricloroetano | 1,0 mg/L |

Figura 3 - Parâmetros para lançamentos de efluentes - CONAMA 357
 FONTE: CONAMA 357 (BRASIL, 2005)

3 METODOLOGIA

Para dimensionamento do potencial poluente do efluente em estudo foi realizada sua caracterização, segundo os seguintes parâmetros:

3.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

3.1.1 Determinação de sólidos totais

Para a determinação do teor de sólidos totais, uma amostra de 100 mL do efluente, foi adicionada a um béquer e seca em chapa aquecedora a 105 °C, sendo posteriormente levada a estufa, 103-105 °C, até massa constante (IAL, 1985).

3.1.2 Determinação de sólidos suspensos

Os sólidos suspensos foram passíveis de serem retidos por filtração em filtro à base de fibra de vidro e posteriormente secos a 103-105 °C até peso constante (IAL, 1985).

3.1.3 Determinação de sólidos dissolvidos totais

Para a determinação do teor de sólidos dissolvidos totais foi utilizado 100 mL do filtrado gerado na determinação de sólidos suspensos foram adicionados a um béquer e seco em chapa aquecedora, sendo posteriormente levado a estufa, à 105 °C, até massa constante (IAL, 1985).

3.1.4 Determinação de Sulfatos

A determinação de SO_4^{2-} foi realizada através de metodologia turbidimétrica. O método baseia-se na precipitação seletiva de sulfato na forma de BaSO_4 , seguida de sua quantificação pela medida da opacidade ótica em 420 nm (APHA, 1995).

3.1.5 Determinação de Nitratos

O método utilizado foi o espectrofotométrico através do desenvolvimento de cor com os reagentes ácido fenoldissulfônico (30 g de cristais brancos de fenol com 250 mL de ácido sulfúrico concentrado) e hidróxido de potássio 10 mol.L^{-1} (APHA, 1995).

3.1.6 Determinação de Nitritos

Para a determinação de nitritos utilizou-se o princípio de reação de Griess-Ilosvay, a qual é baseada na diazotação com ácido sulfanílico e copulação com cloridrato de alfa-naftilamina, formando ácido alfa-naftilamino-p-azobenzeno-p-sulfônico de coloração rósea que absorve em comprimento de onda máximo de 520 nm. As determinações foram realizadas a partir de curva padrão de NaNO_2 (APHA, 1995).

3.1.7 Determinação de Nitrogênio Orgânico

Utilizou-se o método de Kjeldahl (micro-Kjeldhal) para determinação do nitrogênio orgânico presente no efluente. Este método baseia-se na determinação do nitrogênio da amostra, através da digestão com ácido sulfúrico concentrado e posterior destilação da amônia, a qual é fixada em solução ácida e titulada (APHA, 1995).

3.1.8 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

A quantidade de matéria orgânica quimicamente degradável da amostra foi determinada pela redução do cromo (Cr^{6+} a Cr^{3+}) e subsequente análise através da modificação da coloração, em um espectrofotômetro. Em tubos com rosca foram adicionados 3 mL de solução digestora de dicromato de potássio (125 mL de água destilada 2,554 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), previamente seco em estufa a 103°C por 2 horas, 41,75 mL de ácido sulfúrico, 8,325 g de HgSO_4), em seguida foi adicionado 5 mL da amostra na concentração de 1% e adicionado reagente de ácido sulfúrico (2,03 g de AgSO_4 para 200 mL de ácido sulfúrico concentrado). Os tubos foram fechados e homogeneizados em agitador de tubos, sendo colocados em bloco digestor em 150°C por 2 horas. Posteriormente foi realizada a leitura da absorvidade das amostras no comprimento de onda de 600 nm em um espectrofotômetro. A concentração da demanda química de oxigênio foi obtida pela interpolação dos dados obtidos de uma curva padrão construída com biftalato de potássio. (APHA, 1995)

3.1.9 Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

A quantidade de matéria orgânica biodegradável na amostra foi determinada pela diferença de concentração de oxigênio dissolvido, antes (OD_{dia}) e após a incubação por 5 dias (OD_{final}) das amostras a 20°C , ao abrigo da luz (APHA, 1995).

3.1.10 Determinação de Fenóis Totais

A concentração de fenóis totais foi determinada colorimetricamente conforme o procedimento de Folin-Ciocalteus. O princípio do método é a reação entre o reagente de Folin-Ciocalteus e fenóis, com a subsequente oxidação dos fenóis e formação de um complexo azul (APHA, 1995).

3.2 ANÁLISES QUÍMICAS

3.2.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Na caracterização química foram feitas análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com aparelho Varian 920-LC Liquid Chromatography, com uma coluna Microsorb-MV 100-5 C18 com dimensões de 250X4.6mmx1/4”, para cromatografia em fase reversa usando fase móvel composta por metanol:água 70:30, com fluxo isocrático de 0,8 mL.min⁻¹, e um detector com arranjo de diodo (PDA) auto Sample 200 posições, em dois canais simultâneos com comprimento de onda em 254 e 273 nm pré selecionados com monitoramento em varredura com Range de 200 a 600 nm, foram injetados 20 µL da amostra com um tempo de corrida de 20 minutos, em temperatura ambiente.

O preparo da amostra para injeção no HPLC foi feito por extração em fase sólida. Foi utilizado 50 mL do efluente 1% e adicionado 15 g de cloreto de sódio, sendo feito a homogeneização da amostra e filtrando em papel filtro qualitativo. Foi feito um pré-condicionamento da coluna C18 de extração em fase sólida passando pela coluna dois volumes de metanol e em seguida dois volumes de água destilada. Em seguida a amostra foi passada pela coluna, os compostos retidos foram eluídos em 2 mL de metanol, e filtrado em uma membrana CHROMAFIL® Xtra PVDF-45/25 PVDF Polare & unpolare Lösunger / polar & non polar media, Porengröße / pore size: 0,45 µm, Filter-Ø: 25 mm. Então foi recolhido em um vial.

Foram realizados curvas padrão de 2,4,6-Trinitrotolueno, 2-amino-4,6-Dinitrotolueno e 4-amino-2,6-Dinitrotolueno. As concentrações das curvas foram de 20 µg.mL⁻¹, 50 µg.mL⁻¹, 100 µg.mL⁻¹, 150 µg.mL⁻¹ e 200 µg.mL⁻¹. Que foram injetadas no HPLC, com uma fase móvel composta de metanol e água na proporção de 43:57, com fluxo de pré-corrída de 0,8 mL e 1,0 mL.min⁻¹ e um tempo de corrida de 40 minutos, segundo a metodologia indicada pelo fabricante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A caracterização do efluente foi realizada de modo a esclarecer o seu perfil físico-químico e seus aspectos gerais.

Estão apresentados na Tabela 1 os resultados das análises físico-químicas realizadas do efluente Água Vermelha.

Tabela 1 - Resultados das Análises Físico-Químicas

| Composição Físico-Química do Efluente Água Vermelha | |
|---|---|
| Parâmetros | Resultados |
| Sólidos totais | 140,5 g.L ⁻¹ ±0,103 |
| Sólidos suspensos totais | 1,6 g.L ⁻¹ ±0,100 |
| Sólidos dissolvidos totais | 135,3 g.L ⁻¹ ±0,050 |
| Sólidos Fixos | 33,7 g.L ⁻¹ ±0,519 |
| Sólidos Voláteis | 101,7 g.L ⁻¹ ±0,050 |
| Sulfato | 33.516,0 mg.L ⁻¹ ±0,003 |
| Nitrato | 7.200,0 mg.L ⁻¹ ±0,006 |
| Nitrito | 332,9 mg.L ⁻¹ ±0,004 |
| Nitrogênio orgânico | 7.000,0 mg.L ⁻¹ ±0,001 |
| Fenóis | 4.800,0 mg.L ⁻¹ 0,001 |
| DQO | 54.536,0 mg.L ⁻¹ O ₂ ±0,003 |
| DBO | 28.988,0 mg.L ⁻¹ ±0,203 |

Observa-se que o efluente Água vermelha apresenta uma quantidade significativa de sólidos totais (140,5 ± 0,103 g.L⁻¹) (Figura 4) , cujo valor deve-se a sais dissolvidos dos ácidos utilizados (SO₄⁻² e NO₂⁻) mas principalmente a adição do sulfito de sódio na etapa de purificação e lavagem do TNT.

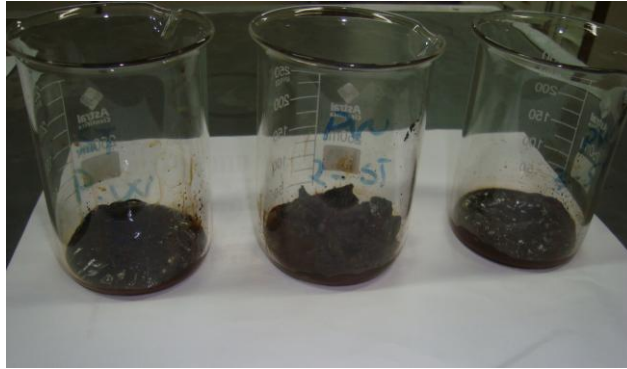


Figura 4 Determinação de sólidos totais.
Fonte: LOPES, A.C.

Levando em consideração a quantidade máxima permitida de fenóis pelo Conama em efluentes líquidos pode-se observar uma presença elevada de fenóis totais ($4.800,0 \text{ mg.L}^{-1}$) sugere que pode ter havido oxidação lateral de anéis aromáticos e formação de compostos derivados de nitroaromáticos. A presença de fenóis no ambiente é tóxica ao homem, aos organismos aquáticos e aos microrganismos que tomam parte dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais, pois podem inibir os processos de nitrificação, afetando ou inviabilizando os processos de tratamentos biológicos. Neste contexto, é importante que mais tarde sejam feitas análises e testes ecotoxicológicos com a Água vermelha para dimensionar o seu real potencial de toxicidade aos organismos vivos.

O efluente apresentou pH em torno de 7,0 e pode ter sido equalizado pela adição de sulfito de sódio durante o processo de lavagem do TNT. A forte coloração do efluente é um indicativo da presença de azo compostos derivados de possíveis acoplamentos entre moléculas com funções amino reduzidas pela reação com sulfito de sódio em etapas mais avançadas no processo de purificação.

De acordo com a rota citada na Figura 5, íons arenodiazônios são eletrólitos fracos e reagem com compostos aromáticos altamente reativos, como fenóis, para produzir compostos tipo azo. Esta substituição eletrofílica aromática é chamada de reação de acoplamento diazo (SOLOMONS, 2009), e possivelmente desses acoplamentos que originados os compostos cromóforos do efluente.

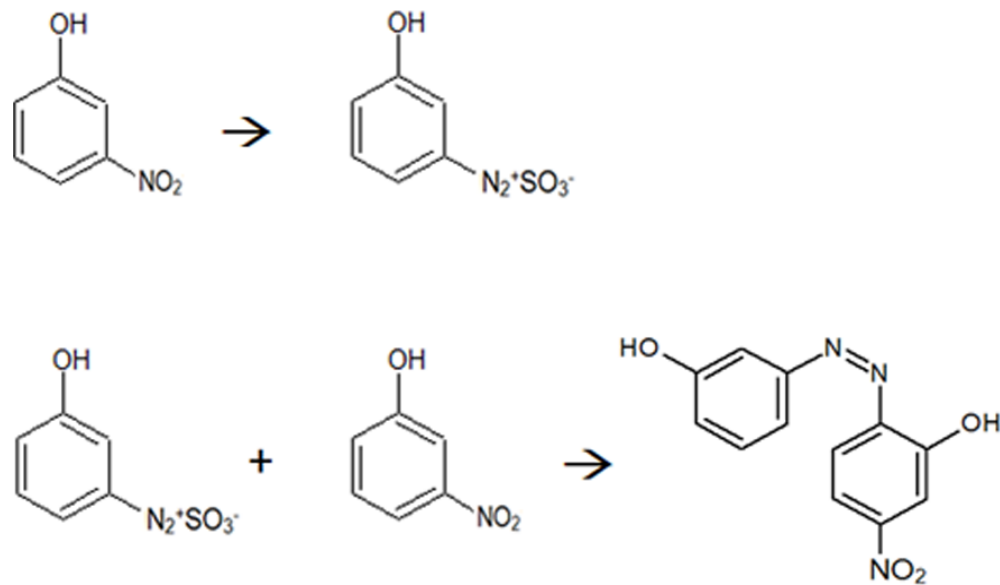


Figura 5 Rota para obtenção de compostos tipo azo.
 Fonte: LOPES, A.C.

Constatou-se ainda, que o efluente apresentou uma carga orgânica quimicamente degradável (DQO) elevada ($54.536,0 \pm 0,003 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$) e uma fração orgânica biodegradável de $28.988,19 \text{ mg.L}^{-1}$. A razão DQO/DBO encontrada foi de 1,88, o que nos mostra que o efluente não é facilmente biodegradável. Entretanto deve-se considerar o método da DBO₅ discutível, pois não é aplicável a todos os tipos de efluentes e despejos (VON SPERLING, 1996).

Para a série nitrogenada foram encontrados valores de nitrogênio Orgânico Total (Figura 6), nitrato (Figura 7) e nitrito (Figura 8) de $7.000,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $7.200,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $332,87 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente. Esses resultados revelam que o efluente é um potencial poluidor, pois os compostos de nitrogênio são nutrientes para processos biológicos e quando descarregados no corpo receptor possibilitam o crescimento mais intenso de seres vivos que utilizam do nitrogênio como nutriente, em especial as algas. Estas grandes concentrações de algas podem prejudicar o abastecimento público e causar poluição em decorrência da morte e decomposição dos organismos ali existentes (CETESB, 2011).



Figura 6 - Determinação de Nitrogênio Total
Fonte: LOPES, A.C.



Figura 7 - Determinação de Nitratos.
Fonte: LOPES, A.C.



Figura 8 - Determinação de Nitritos.
Fonte: LOPES, A.C.

Observa-se que a grande maioria dos resultados obtidos nas análises apresentam valores elevados, porém a resolução do Conama 357/05 (BRASIL, 2005), para o despejo de efluentes, não apresenta os valores máximos permitidos para a grande maioria dos parâmetros analisados. Apesar de conhecidos os danos causados pela presença de altos teores de Demanda química de oxigênio, nitrogênio orgânico total, nitrito e nitrato, esses parâmetros não estão incluídos na resolução 357/05 do Conama.

Estudos de caracterização de efluentes são de fundamental importância para a criação e padronização das quantidades máximas permitidas de cada parâmetro para o lançamento de efluentes industriais.

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

4.2.1 Padrões

Para o início das análises cromatográficas foram construídas curvas padrão dos compostos propostos para a investigação no efluente Água vermelha, sendo eles 2,4,6-trinitrotolueno, 2-amino-4,6-dinitrotolueno e 4-Amino-2,6-dinitrotolueno.

Os valores obtidos para os coeficientes lineares, angulares e correlação, limites de detecção e quantificação, fator de linearidade e faixa linear de trabalho dos respectivos padrões estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de validação para determinação analíticas dos compostos nitroaromáticos através de cromatografia líquida de alta eficiência.

| Parâmetros | 2,4,6-Trinitrotolueno | 2-amino-4,6-Dinitrotolueno | 4-amino-2,6-Dinitrotolueno |
|---------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| Coeficiente Linear | 0,9721 | 1,0417 | 0,7279 |
| Coeficiente Angular | 2,377 | 1,6585 | 1,5512 |
| Coeficiente de Correlação | 0,9969 | 0,9977 | 0,9972 |
| Faixa Linear de Trabalho | 20 – 200 | 20 - 200 | 20 - 200 |
| Fator Linearidade | 0,977 | 1,08 | 0,743 |
| Limite de detecção | 1,35 µg/mL | 2,07 µg/mL | 1,55 µg/mL |
| Limite de Quantificação | 4,09 µg/mL | 6,28 µg/mL | 4,69 µg/mL |

Analisando a Tabela 2 pode-se afirmar que os resultados obtidos para a validação dos métodos foram satisfatórios.

É importante salientar que a obtenção dos valores para os limites de detecção e quantificação são fundamentais para confirmar que os compostos nitroaromáticos analisados (TNT e DNT's) não foram encontrados, pela ausência ou por estarem em concentrações abaixo dos limites de detecção.

4.2.2 Amostra

O cromatograma obtido para a amostra eluída do efluente Água vermelha foi demonstrado na Figura 9.

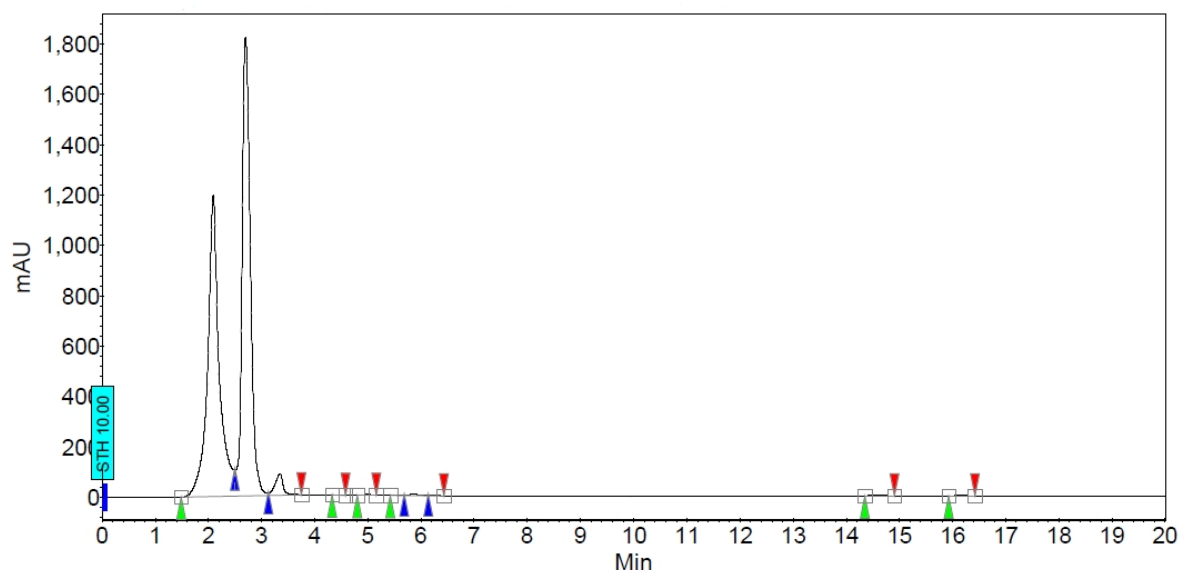


Figura 9 - Cromatograma da amostra concentrada por SPE
 Fonte: LOPES, A.C.

O cromatograma eluído em fase reversa, coluna C18, fase móvel metanol e água na proporção 70:30 (Figura 9) apresentou três picos, sendo dois deles significantes e parcialmente colavados, os quais juntos contribuem majoritariamente para o somatório de áreas na integração dos picos (Tabela 3).

Tabela 3 - Área de integração dos picos dos compostos existentes na amostra

| Tempo | Área (mAU . min) | Área (%) |
|-------|------------------|----------|
| 2,09 | 294,1 | 45,517 |
| 2,69 | 332,2 | 51,417 |
| 3,35 | 15,2 | 2,351 |
| 4,43 | 0,1 | 0,021 |
| 4,99 | 0,7 | 0,114 |
| 5,55 | 0,3 | 0,040 |
| 5,86 | 1,2 | 0,178 |
| 6,25 | 0,3 | 0,047 |
| 14,60 | 1,1 | 0,173 |
| 16,16 | 0,9 | 0,142 |

Dentre os picos, um deles é de maior interesse por apresentar no espectro do UV visível perfil típico de composto aromático, apresentando comprimento de onda entre 200 e 290 nm (Figura 10).

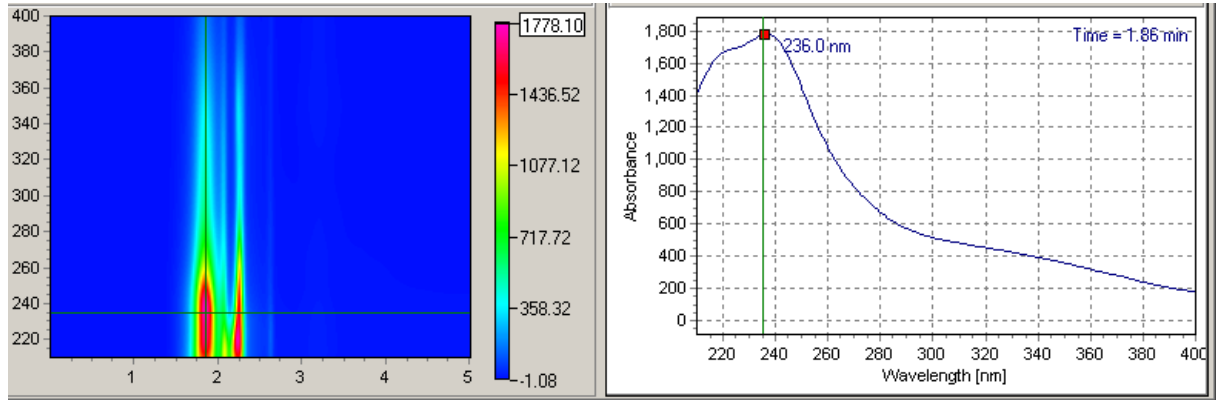


Figura10 - Espectro do UV visível.

Fonte: LOPES, A.C.

Ao analisar os cromatogramas pode-se perceber que os tempos de retenção dos compostos eluídos da amostra de água vermelha e dos padrões são distintos. Os padrões têm um tempo de retenção aproximadamente de quinze minutos, já a amostra apresenta um tempo de retenção entre dois e três minutos. Assim, pode-se afirmar que em função do tipo de cromatografia aplicada (fase reversa), os compostos eluídos do efluente água vermelha são menos apolares do que os padrões e que sua interação com a fase móvel é maior do que a sua interação com a coluna.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De maneira geral, a caracterização do efluente industrial “água vermelha” revelou que a maioria dos parâmetros físico-químicos como sólidos, série nitrogenada e DQO se apresentam em níveis elevados, sendo o efluente em questão um potencial poluente. Também se constatou que não são regulamentado os níveis e os critérios permitidos de lançamento deste tipo de efluente em corpo receptor, o que reafirma a necessidade da realização de estudos para a caracterização de efluentes.

Nas análises cromatográficas não foram encontradas quantidades expressivas dos compostos esperados (TNT e DNT) o que possibilita afirmar que a recuperação desses compostos não se torna viável, o que justifica o estudo e desenvolvimento de processos de tratamento eficiente ou tecnologias que minimizem a concentração de nitroaromáticos bem como o volume de efluentes gerados.

REFERÊNCIAS

APHA (1995). Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington.

BAIRD, C.. **Química Ambiental**. 2ª edição. Porto Alegre: Ed Bookman Companhia Editora, 2002.

BARBOSA. L. C. A., **Introdução a Química Orgânica**. São Paulo: Ed. Pearson Prentice Hall, 2004.

BELL, L.S. – **A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene** – Journal of Contaminant Hydrology, 2003.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama nº 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial de União da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 2005.

CAVALOTTI, L.F.R. - **Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de resíduos da indústria de explosivos por processos avançados envolvendo ferro metálico**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.
<http://www.cetesb.sp.gov.br/> Acesso em maio de 2011.

COLLINS, Carol H. et al – **Fundamentos de cromatografia**. Campinas – SP: Ed Unicamp, 2009.

GOMES, Abilio Soares et al – **Propriedades físico-químicas da Água**. Universidade Federal Fluminense, Departamento de Biologia Marinha. Rio de Janeiro, 2005.

HARADA, K. - **Âmbito de aplicação das Resoluções do CONAMA e do Código Florestal**. Revista JUS VIGILANTIBUS online 2008. Disponível em <http://jusvi.com/artigos/36679>.

HARRIS, Daniel C. – **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: Ed LTC, 2008.

HIGGSON, Séamus P.J. – **Química Analítica**. São Paulo: Ed McGraw Hill, 2009.

HONEYCUTT, Michael E., et al - **Cytotoxicity and Mutagenicity of 2,4,6-Trinitrotoluene and Its Metabolites** – Ecotoxicology and Environmental Safety 35, pg 282–287 ,1996.

IAL- Normas Analíticas do Instituto Adolf Lutz. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos. São Paulo, 1985.

LEITE, Flávio – **Validação em Análise Química**. Campinas, SP. Editora Átomo, 2008. 5ª edição.

MACEDO, Jorge Antonio Barros. **Introdução à Química Ambiental**. 2ª edição. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2006.

MACEDO, Jorge Antônio Barros. **Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológica**. 3º edição. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2005.

MORALES, Aliuska Helguera et al - **Quantitative structure activity relationship for the computational prediction of nitrocompounds carcinogenicity** - Toxicology 220, pg 51–62, 2006.

NETO, Radler de A. et al – **Cromatografia princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Ed Interciência, 2003.

NYANHONGO, G.S. et al - **Incorporation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) transforming bacteria into explosive formulations** - Journal of Hazardous Materials 165 - pg 285–290, 2009.

OGERA, R.C. **Remoção de nitrogênio no esgoto sanitário pelo processo de lodo ativado por batelada**. 1995, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

PEREIRA, José Almir Rodrigues – **Geração de resíduos industriais e controle ambiental** – Departamento de Hidráulica e Saneamento do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará, 2000. Disponível em <<http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/secex/sti/indbrasopodesafios/saber/josealmirfinal.pdf>> acesso em janeiro de 2011.

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

SHOENHALS, Marlise. **Avaliação da Eficiência do Processo de Flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola**. Dissertação de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SOLOMONS, T. W. Graham et al – **Química Orgânica**. Volume 2. 9ª edição. Rio de Janeiro: Ed LTC, 2009.

TELLES, D.A et al – **Reúso da Água: conceitos e teorias práticas**. São Paulo: Bluncher, 2010.

TONHI, Edivan et al – **Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizado**, Campinas – SP, 2001.

TÔRRES, Andréia C. B. **Cromatografia líquida de alta eficiência**. Goiânia – GO, 2009.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. volume I. 2ª edição. Belo Horizonte: Ed. Copyright, 1996.

ZHAO, Quanlin, et al - **Treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by vacuum distillation** - Chemosphere 80, pg 947–950, 2010.