



**GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO**  
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E TURISMO  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA**  
**DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGIA**

**Tese de Doutorado**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE PROVENIENTE DA  
FABRICAÇÃO DE TNT DE UMA INDÚSTRIA DE EXPLOSIVOS  
UTILIZANDO PROCESSOS REDUTIVOS E OXIDATIVOS  
AVANÇADOS**

**Marcio Barreto Rodrigues**

**Lorena - SP - Brasil  
2005**

### Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Universitária da FAENQUIL

R696t RODRIGUES, Marcio Barreto  
Tratamento de efluente proveniente da fabricação de TNT de uma indústria de explosivos utilizando processos redutivos e oxidativos avançados / Marcio Barreto Rodrigues.--Lorena, 2005.

132f: il.

Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Departamento de Biotecnologia.

Orientadora: Paiva, Teresa C. B.

1. Biotecnologia 2. TNT 3. Biodegradabilidade 4. Ferro metálico 5. Lodos Ativados I. Título II. Paiva, Teresa C. B., orientadora

CDU 574.6

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA  
DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGIA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA INDUSTRIAL**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE PROVENIENTE DA  
FABRICAÇÃO DE TNT DE UMA INDÚSTRIA DE EXPLOSIVOS  
UTILIZANDO PROCESSOS REDUTIVOS E OXIDATIVOS  
AVANÇADOS**

Tese de doutorado apresentada  
como parte das exigências para a  
obtenção do título de Doutor em  
Biotecnologia Industrial

**Banca examinadora:**

Dra. Teresa Cristina Brazil de Paiva (FAENQUIL)  
Dr. Renato Sanches Freire (USP)  
Dr. Marco Aurélio Alcântara (FAENQUIL)  
Dr. André Luiz Ferraz (FAENQUIL)  
Dr. Flávio Teixeira da Silva (FAENQUIL)

**Estudante:**

Marcio Barreto Rodrigues

**Lorena - SP - Brasil  
2005**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA  
DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGIA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA INDUSTRIAL**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE PROVENIENTE DA  
FABRICAÇÃO DE TNT DE UMA INDÚSTRIA DE EXPLOSIVOS  
UTILIZANDO PROCESSOS REDUTIVOS E OXIDATIVOS  
AVANÇADOS**

Este exemplar corresponde à versão  
final da tese de doutorado aprovada  
pela banca examinadora

---

Dra. Teresa Cristina Brazil de Paiva  
Orientadora e Presidente da Banca Examinadora

---

Dr. Flávio Teixeira da Silva  
Co-orientador

**Lorena - SP - Brasil  
2005**

***Dedico este trabalho a todos que de  
alguma forma dispensaram esforços  
para sua realização***

***“Combati o bom combate, terminei a  
carreira, mantive a fé”***

*Timóteo 4:7*

## AGRADECIMENTOS

- ◆ A Professora Dra. Teresa Cristina Brazil de Paiva e ao Professor Dr. Flavio Teixeira da Silva pela orientação deste trabalho.
- ◆ Ao Professor Dr. Patricio Peralta Zamora pela orientação e amizade.
- ◆ Aos meus queridos irmãos e a Marcia pelo apoio e incentivo constante.
- ◆ Aos Professores Renato Sanches, André Luiz Ferraz e Marcos Alcântara.
- ◆ Aos colegas e amigos do DEBIQ pela harmoniosa convivência, amizade, respeito e cooperação.
- ◆ A Sra. Lucia Aparecida “Lucinha” pelo apoio técnico e amizade.
- ◆ Aos amigos João Paulo, Charlene, João Vicente, Érica e Lucrécio Fábio.
- ◆ Agradecimentos especiais a Sra Gilda, ao Sr. Luiz, ao Prof. Dr. George Jackson e a minha prima Vera Lúcia.
- ◆ Ao corpo técnico/administrativo do DEBIQ, pelo suporte técnico.
- ◆ Ao Sr. Natalício (TECPAR) pelas análises de CG/MS.
- ◆ A professora Josmaria do CEFET-PR, Unidade de Curitiba pelo apoio, incentivo e amizade.
- ◆ Aos colegas, professores e técnicos dos demais laboratórios de pesquisa pelo empréstimo de material e agradável convivência.
- ◆ A Coordenação de Química do CEFET-PR, Unidade Sudoeste – Campus de Pato Branco, pelo apoio e esforços dispensados para a realização deste trabalho.
- ◆ Ao Laboratório da Qualidade Agroindustrial do CEFET-PR, Unidade Sudoeste.
- ◆ A Indústria de Materiais Bélicos do Brasil e a Fábrica de Explosivos Presidente Vargas.
- ◆ A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação.
- ◆ A CAPES, pelo auxílio financeiro.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Aspectos de relevância acerca dos resíduos gerados na produção industrial de TNT.....	2
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
2.1. Compostos nitroaromáticos explosivos.....	6
2.2. Degradação biológica de compostos nitroaromáticos.....	7
2.2.1. Bioremediação de compostos nitroaromáticos no solo.....	11
2.2.2. Bioremediação de efluentes contendo compostos nitroaromáticos.....	13
2.2.3. Bioremediação com fungos.....	14
2.3. Degradação física e química de compostos nitroaromáticos.....	15
2.3.1. Processos Oxidativos Avançados.....	16
2.3.2. Processos Redutivos.....	21
2.4. Combinação de processos para a degradação de compostos nitroaromáticos.....	22
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
3.1. Objetivo geral.....	23
3.2. Objetivos específicos.....	23
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>24</b>
4.1 O Efluente água amarela.....	25
4.1.1. Caracterização física e química.....	25
4.1.1.1. Determinação de fenóis totais.....	25
4.1.1.2. Obtenção de espectros ultravioleta-visível.....	26
4.1.1.3. Determinação de peróxido de hidrogênio residual.	26
4.1.1.4. Determinação de Fe <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup> .....	27
4.1.1.5. Determinação de Sólidos Totais (ST), Dissolvidos (SD) e Sedimentáveis (SS).....	28

4.1.1.6. Determinação de cinzas ou compostos minerais...	28
4.1.1.7. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO).....	28
4.1.1.8. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	29
4.1.1.9. Determinação TNT por cromatografia líquida .....	30
4.1.1.10. Determinação da distribuição de massa molar ...	31
4.1.1.11. Determinação de sulfatos.....	32
4.1.1.12. Determinação de nitratos.....	32
4.1.1.13. Determinação de nitritos.....	33
4.1.1.14. Determinação de nitrogênio orgânico.....	34
4.1.1.15. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.....	35
4.1.2. Caracterização ecotoxicológica.....	36
4.1.2.1. Toxicidade aguda com <i>Escherichia Coli</i> .....	36
4.1.2.2. Toxicidade aguda com <i>Selenastrum capricornutum</i> .....	37
4.1.2.3. Determinação da toxicidade aguda do efluente através da Inibição de crescimento radial de halo do fungo <i>Phanerochaete Chrisosporium</i> .....	39
4.2. Tratamentos químicos do efluente AA.....	40
4.2.1. Tratamento com processos oxidativos avançados.....	41
4.2.1.1. Reatores fotoquímicos.....	42
4.2.1.2. Imobilização de fotocatalisadores em esferas de alginato de cálcio.....	44
4.2.1.3. Determinação do rendimento fotônico.....	45
4.2.2. Tratamento quimiorredutivo com ferro metálico.....	47
4.2.2.1. Estudos preliminares.....	47
4.2.2.2. Otimização do tratamento do efluente AA com ferro metálico em processo batelada.....	47
4.2.2.3. Tratamento do efluente AA com ferro metálico em reator contínuo.....	48
4.3. Integração de processos redutivos e oxidativos.....	49

4.4. Estudos de biodegradabilidade dos efluentes.....	51
4.4.1. Biodegradabilidade DBO <sub>5</sub> /DQO.....	51
4.4.2. Biodegradabilidade total e primária <i>Zahn Wellens</i> .....	52
4.4.2.1. Procedimento experimental.....	53
4.4.3. Biodegradação fúngica com <i>Phanerochaete</i> <i>Chrisosporium</i> .....	55
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>56</b>
5.1. Caracterização do efluente AA.....	56
5.1.1. Caracterização física e química.....	56
5.1.2. Biodegradabilidade do efluente AA.....	61
5.1.3. Aspectos ecotoxicológicos do efluente AA.....	63
5.2. Tratamento do efluente AA por processos oxidativos avançados	64
5.2.1. Tratamento com fotocatalise heterogênea: Fotocatalisadores livres.....	65
5.2.2. Tratamento com fotocatalise heterogênea: fotocatalisadores imobilizados em alginato de cálcio.....	66
5.2.3. Avaliação comparativa dos tratamentos fotocatalíticos heterogêneos livres e imobilizados.....	69
5.2.4. Tratamento de efluente Água Amarela com fotocatalisadores imobilizados em alginato de cálcio.....	71
5.2.5. Tratamento com sistemas homogêneos.....	72
5.3. Tratamento do efluente AA com Processos Redutivos utilizando fibra de aço-carbono.....	74
5.3.1. Caracterização da fibra de aço-carbono.....	74
5.3.2. Avaliação preliminar de tratamento do efluente AA com ferro metálico.....	76
5.3.3. Otimização do processo redutivo com fibra de aço- carbono para tratamento em batelada.....	77
5.3.4. Adaptação do processo redutivo com fibra de aço- carbono para tratamento em reator contínuo.....	83
5.3.5. Tratamento do efluente AA em reator contínuo.....	86
5.4. Estudos de Processos Integrados.....	88

5.4.1. Integração de processo redutivo (Fe <sup>0</sup> ) e oxidativo (fenton).....	89
5.4.2. Integração de processo redutivo (FAC) e oxidativo (Foto-fenton).....	93
5.4.3. Ensaios preliminares com fotoreator comercial UMEX® .....	95
5.4.4. Ensaios preliminares com radiação solar.....	96
5.4.5. Comparação entre os sistemas integrados: Aspectos físico-químicos.....	100
5.4.6. Aspectos ecotoxicológicos dos efluentes (bruto e tratados).....	107
5.4.7. Efeitos dos tratamentos sobre a biodegradabilidade do efluente.....	109
5.4.7.1. Biodegradabilidade aeróbica dos efluentes bruto e tratados com lodos ativados.....	110
5.4.7.2. Biodegradabilidade dos efluentes bruto e tratados com <i>Phanerochaete</i> <i>Chrisosporium</i> em meio sólido.....	111
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>113</b>
<b>7. PERSPECTIVAS DE TRABALHO.....</b>	<b>115</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>117</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>128</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Representação das formas simétrica e assimétricas do trinitrotolueno.....	3
<b>Figura 2.</b>	Representação da reação entre o sulfito de sódio e 2,3,4-TNT para formação de 2,4-dinitro-3-tolueno sulfonato de sódio.....	4
<b>Figura 3.</b>	Estruturas representativas de explosivos fundamentados em compostos nitroaromáticos polisubstituídos.....	6
<b>Figura 4.</b>	Produtos formados nos processos de biodegradação de 2,4,6 trinitrotolueno, por diferentes vias metabólicas.....	10
<b>Figura 5.</b>	Representação do processo de formação da bioesfera de alginato e incorporação do fotocatalisador na matriz polimérica.....	18
<b>Figura 6.</b>	Representação esquemática do procedimento experimental para remediação do efluente AA.....	24
<b>Figura 7.</b>	Curva de Calibração obtida por CLAE/fase reversa para determinação de TNT .....	30
<b>Figura 8.</b>	Curva de Calibração CETAE. Condições; coluna Ohpak SB-803 HQ, fase móvel: água bidestilada, fluxo = 1 mL.min <sup>-1</sup> , Temperatura de 30°C, R = 0,9998.....	31
<b>Figura 9.</b>	Representação da reação de Griess-Ilosvay: reação do nitrito com ácido sulfanílico e $\alpha$ -nafitilamina e a formação do azo-composto ácido $\alpha$ -nafitilamina p-azobenzeno sulfônico.....	33
<b>Figura 10.</b>	Tratamentos químicos do efluente AA.....	41
<b>Figura 11.</b>	Reator de irradiação interna.....	43
<b>Figura 12.</b>	Reator fotoquímico de recirculação ativado por microondas.....	44
<b>Figura 13.</b>	Reator para tratamento solar.....	44
<b>Figura 14.</b>	Esquema do reator contínuo de redução para tratamento com ferro metálico na forma de fibra de aço-carbono.....	49
<b>Figura 15.</b>	Esquema das integrações realizadas a partir do efluente gerado no tratamento do efluente água amarela (AA) com ferro metálico na forma de fibra de aço-carbono.....	50
<b>Figura 16.</b>	Espectro de varredura-ultravioleta visível do efluente água amarela (AA) diluído a 10%.....	58
<b>Figura 17.</b>	Cromatograma de distribuição molar do efluente AA.....	59

<b>Figura 18.</b>	a) Cromatograma obtido a partir de análise por cromatografia gasosa do efluente AA; b) espectro de massas relativo ao composto identificado na análise cromatográfica.....	60
<b>Figura 19.</b>	Fragmentos iônicos típicos e algumas eliminações propostas para o TNT identificado no efluente AA pela análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas.....	61
<b>Figura 20.</b>	Taxa de remoção de matéria orgânica biodegradável do efluente AA em relação ao controle de dietilenoglicol.....	62
<b>Figura 21.</b>	Taxa da remoção de TNT ao longo da biodegradação com lodo ativado.....	63
<b>Figura 22.</b>	Identificação da concentração ótima de catalisadores $\text{TiO}_2$ e $\text{ZnO}$ durante o tratamento de uma solução aquosa de TNT $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 6,5. Condições: reator convencional de 100 mL, agitado e refrigerado, tempo reacional de 15 minutos.....	65
<b>Figura 23.</b>	Identificação da concentração ótima de $\text{TiO}_2$ e $\text{ZnO}$ para imobilização em esfera de alginato de cálcio, durante a degradação de TNT $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . Condições: reator convencional de 100 mL, agitado e refrigerado, tempo reacional de 15 minutos.	66
<b>Figura 24.</b>	Espectros ultravioleta-visível obtidos em diferentes tempos de tratamento de uma solução de TNT de concentração de $20 \text{ mg.L}^{-1}$ com $\text{TiO}_2$ imobilizado em esferas de alginato de cálcio, em tempos de até 120 minutos.....	67
<b>Figura 25.</b>	Espectros ultravioleta-visível obtidos em diferentes tempos de tratamento de uma solução de TNT de concentração de $20 \text{ mg.L}^{-1}$ com $\text{ZnO}$ imobilizado em esferas de alginato de cálcio, em tempos de até 120 minutos.....	68
<b>Figura 26.</b>	Espectros ultravioleta-visível obtidos em diferentes tempos de tratamento de uma solução de TNT de concentração de $20 \text{ mg.L}^{-1}$ com $\text{TiO}_2$ amorfo (sem atividade fotocatalítica) imobilizado em esferas de alginato de cálcio, em tempos de até 120 minutos.....	69

<b>Figura 27.</b>	Cinéticas de degradação de solução contendo 20 mg.L <sup>-1</sup> de TNT, utilizando-se sistemas livres, imobilizados e fotólise. Condições: Tempo total de tratamento=60 minutos; 20g de esferas; 0,2 g.L <sup>-1</sup> de fotocatalisadores livres; reator convencional.....	70
<b>Figura 28.</b>	Espectros UV-VIS de amostras do efluente AA 50% tratadas pelo sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV: adições seqüenciais de 100 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , reator de irradiação interna.....	73
<b>Figura 29.</b>	Espectro de fluorescência de raios X obtido durante a análise de fibra de aço carbono comercial.....	75
<b>Figura 30.</b>	Gráfico de Pareto para os efeitos de redução de TNT. As variáveis abaixo da linha pontilhada não foram consideradas significativas.....	78
<b>Figura 31.</b>	(a) Superfície de resposta descrita pela equação 39, que relaciona a conversão de TNT no efluente AA com o pH e tempo de reação ou retenção. (b) Curvas de nível para a superfície do item (a).....	81
<b>Figura 32.</b>	(a) Superfície de resposta descrita pela equação 39, que relaciona a conversão de TNT do efluente AA com a massa de fibra de aço-carbono e o pH. (b) Curva de nível para a superfície do item (a).....	81
<b>Figura 33.</b>	(a) Superfície de resposta descrita pela equação 39, que relaciona a conversão de TNT no efluente AA com o tempo de reação ou tempo de retenção e a massa de fibra de aço-carbono. (b) Curva de nível para a superfície do item (a).....	82
<b>Figura 34.</b>	Comparação das respostas previstas pelo modelo batelada e executadas no reator contínuo para a conversão de TNT.....	84
<b>Figura 35.</b>	Correlação entre as respostas previstas pelo modelo batelada e obtidas no reator contínuo para a conversão de TNT. R <sup>2</sup> =0,98207	85
<b>Figura 36.</b>	Resultados relativos a variação de pH durante o tratamento do efluente AA com fibra de aço-carbono, em reator contínuo.....	86
<b>Figura 37.</b>	Espectros UV-VIS de efluente AA tratado com ferro metálico (reator contínuo) a diversos tempos de tratamento.....	87

- Figura 38.** Interpretação geométrica do planejamento fatorial para otimização do tratamento do efluente AAR *via* sistema fenton. Resposta = redução de DQO (%); Níveis (-) =5min e 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Níveis (+) =120min e 4500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ponto central= 62,5 min e 2500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>..... 90
- Figura 39.** Interpretação geométrica para o delineamento do planejamento fatorial para otimização do tratamento do efluente AAR *via* sistema fenton. Resposta = redução de DQO (%); Níveis (-) =120min e 100 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Níveis (+) =180min e 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ponto central= 150 min e 300 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>..... 91
- Figura 40.** Variação das taxas de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo do tempo de tratamento fenton do efluente AAR: 1 adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ..... 92
- Figura 41.** Variação das taxas de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo tratamento fenton do efluente AAR: 1º adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em t= 0; 2º adição em t=60 minutos..... 93
- Figura 42.** Variação das taxas de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo do tratamento foto-fenton do efluente AAR. Condições: 1 adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ..... 94
- Figura 43.** Variação das taxas de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo do tratamento foto-fenton do efluente AAR. Condições: 1º adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em t= 0 minutos; 2º adição em t=60 minutos . 95
- Figura 44.** Variação de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo do tratamento foto fenton (reator UMEX) de efluente AAR; 1º adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em t= 0; 2º adição em t=60 minutos..... 96
- Figura 45.** Comparação entre os resultados obtidos para o tratamento solar do efluente AA: (a) não tratado e (b) tratado através do processo redutivo + fenton assistido com radiação solar..... 97
- Figura 46.** Variação de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo do tratamento solar do efluente AAR; 1 adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em t= 0 minutos..... 97

<b>Figura 47.</b>	Varição de DQO, $[H_2O_2]$ e Fenóis totais ao longo do tratamento solar do efluente AAR; 1ª adição de $500 \text{ mg.L}^{-1}$ de $H_2O_2$ em $t=0$ ; 2ª adição em $t=60$ minutos.....	98
<b>Figura 48.</b>	Varição de formas férricas e ferrosas durante o processo de degradação do efluente AAR pelo sistema fenton assistido (radiação solar). $C_0 \equiv 100 \text{ mg.L}^{-1}$ de $Fe^{2+}$ .....	99
<b>Figura 49.</b>	Espectros ultravioleta-visível para os efluentes: AA bruto; diversos níveis do tratamento redutivo (AAR); AAR tratado por processos fenton, fenton assistido com radiação artificial e solar...	100
<b>Figura 50.</b>	Proposta de desnitrificação de TNT pela reação com ferro metálico em meio ácido.....	103
<b>Figura 51.</b>	Cromatogramas de distribuição de massa molar do efluente AA bruto e de seus dois níveis de tratamento estudados; AA=água amarela; AAR= efluente AA tratado por processo redutivo com $Fe^0$ ; AARFF= efluente AA tratado por processo redutivo e oxidativo (foto-fenton solar).....	103
<b>Figura 52.</b>	Espectro de massa de composto detectado (por CG) no efluente AARFS (tratamento com ferro metálico integrado com foto-fenton solar).....	105
<b>Figura 53.</b>	Rota de reação proposta para a degradação do TNT como constituinte do efluente AA tratada por estratégias integradas: Pré-tratamento com fibra de aço-carbono em reator contínuo e processo oxidativo foto-fenton solar.....	105
<b>Figura 54.</b>	Inibição de crescimento radial do fungo <i>Phanerochaete chrisosporium</i> em função das várias concentrações do efluente AA, AAR e AARFS.....	108
<b>Figura 55.</b>	Resultados dos testes de inibição de crescimento radial realizado com <i>Phanerochaete chrisosporium</i> nos efluentes AA, AAR e AARFF (50%).....	109
<b>Figura 56.</b>	Variações de DQO para os vários tipos de efluentes estudados; AA (efluente bruto); AAR (efluente tratado por fibra de aço-carbono); AAF (efluente tratado por FAC e por fenton); AARFF (efluente tratado por FAC e por fenton-solar).....	110

- Figura 57.** Representação esquemática de reator de degradação combinada, redutivo-oxidativo (escala não considerada)..... 115
- Figura 58.** Representação esquemática de reator de degradação combinada, redutivo-oxidativo assistido com radiação solar (escala não considerada)..... 116

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Proporções de ácido nítrico e sulfúrico utilizadas durante a produção de TNT pelo processo clássico.....	3
<b>Tabela 2.</b>	Lista de processos representativos de biodegradação bacteriana aeróbia, anaeróbia e fúngica de compostos nitroaromáticos.....	8
<b>Tabela 3.</b>	Condições usadas para o ensaio de toxicidade com a alga <i>Selenastrum capricornutum</i> .....	37
<b>Tabela 4.</b>	Diluições do efluente usadas nos testes de avaliação da inibição ao crescimento radial de <i>Phanerochaete chrisosporium</i> .....	39
<b>Tabela 5.</b>	Condições preliminares de tratamento por processos oxidativos avançados.....	42
<b>Tabela 6.</b>	Concentrações de catalisadores imobilizados em esferas de alginato de cálcio para tratamento fotocatalítico de TNT 20 mg.L <sup>-1</sup> , pH 7,0.....	45
<b>Tabela 7</b>	Níveis das variáveis utilizados no planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> para otimização do processo de quimiorredução de TNT do efluente AA.....	47
<b>Tabela 8.</b>	Níveis das variáveis para o planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> para otimização do tratamento do efluente AAR por processos H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV.....	50
<b>Tabela 9.</b>	Níveis das variáveis usadas na extensão do planejamento experimental para tratamento fenton do efluente AAR por processos H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV.....	51
<b>Tabela 10.</b>	Condições sugeridas e efetivamente adotadas para avaliação do efeito biológico de efluentes submetidos aos processos de remediação estudados.....	52
<b>Tabela 11.</b>	Composição e condições dos tratamentos para avaliação da biodegradabilidade total e primária.....	53
<b>Tabela 12.</b>	Composição físico e química do efluente AA.....	57
<b>Tabela 13.</b>	Resultados dos testes de biodegradabilidade do efluente AA.....	62
<b>Tabela 14.</b>	Resultados dos testes de toxicidade obtidos a partir do efluente AA.....	64

<b>Tabela 15.</b> Avaliação comparativa de Processos Oxidativos Avançados heterogêneos para degradação de TNT.....	71
<b>Tabela 16.</b> Resultados obtidos nos tratamentos de AA com fotocatalisadores imobilizados em alginato de cálcio.....	71
<b>Tabela 17.</b> Resultados obtidos para o tratamento do efluente AA por Processos Oxidativos Avançados homogêneos para degradação de TNT.....	72
<b>Tabela 18.</b> Composição da fibras de aço-carbono (FAC) comercial utilizada nos estudos de quimiorredução do efluente AA.....	75
<b>Tabela 19</b> Matriz do planejamento fatorial e respostas obtidas nos estudos do tratamento do efluente AA com ferro metálico de fibra de aço-carbono.....	78
<b>Tabela 20.</b> Estimativa dos efeitos e erro padrão para conversão de TNT para o efluente AA, após tratamento redutivo.....	79
<b>Tabela 21.</b> ANOVA para modelo quadrático da estimativa de conversão de TNT em função das variáveis significativas.....	80
<b>Tabela 22.</b> Condições de tratamento testadas, respostas previstas e encontradas na validação do processo contínuo.....	83
<b>Tabela 23.</b> Caracterização físico-química do efluente AA tratado em reator contínuo com fibra de aço-carbono (AAR).....	88
<b>Tabela 24.</b> Efeitos principais e combinados obtidos pelo planejamento fatorial de experimentos $2^2$ realizado para otimização do tratamento fenton do efluente AAR.....	89
<b>Tabela 25.</b> Avaliação comparativa dos processos e combinações propostos para a degradação do efluente AA.....	101
<b>Tabela 26.</b> Balanço de Nitrogênio para as diversas etapas do processo integrado redutivo e fenton assistido com radiação solar.....	102
<b>Tabela 27.</b> Composição química e características do efluente água AA pelo processo integrado redutivo e fenton assistido com radiação solar.....	106
<b>Tabela 28.</b> Resultados obtidos nos ensaios de toxicidade aguda realizada sobre os vários tipos de tratamentos estudados.....	108

<b>Tabela 29.</b> Avaliação da biodegradação fúngica do efluente AA e dos efluentes tratados AAR e AARFF.....	112
---	-----

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\phi$	Rendimento quântico
2-ADNT	2-amino-dinitrotolueno
4-ADNT	4-amino-dinitrotolueno
AA	Água amarela
AAR	Efluente água amarela tratado com ferro metálico na forma de fibra de aço-carbono
AARF	Efluente água amarela (AA) tratado pela pelos processos integrados: redutivo com fibra de aço-carbono e oxidativo com sistema fenton
AARFF	Efluente água amarela (AA) tratado pela pelos processos integrados: redutivo com fibra de aço-carbono e oxidativo com sistema Foto-fenton
ALG	Alginato
AV	Água vermelha
BT	Biodegradabilidade total
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DNT	Dinitrotolueno
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
FAC	Fibra de aço-carbono
CE <sub>50</sub>	Concentração efetiva para 50% de inibição de resposta
POA	Processos Oxidativos Avançados
RDX	Trimetilenotrinitroamina
TAT	Triaminotolueno
TNT	Trinitrotolueno
UV-VIS	Ultravioleta-visível
CL <sub>50</sub>	Concentração letal para 50% de inibição de resposta
$\mu$	Taxa de crescimento diário da alga <i>S. Capricornutum</i>
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda de máxima absorção

CG/MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CETAE	Cromatografia de exclusão total de alta eficiência
$I_{\mu}$	% de inibição da taxa de crescimento
$I_n$	nº de mol de fótons absorvidos (rendimento fotônico)
u.a	Unidade de absorbância

## RESUMO

**TRATAMENTO DE EFLUENTE PROVENIENTE DA FABRICAÇÃO DE TNT DE UMA INDÚSTRIA DE EXPLOSIVOS UTILIZANDO PROCESSOS REDUTIVOS E OXIDATIVOS AVANÇADOS.** Marcio Barreto Rodrigues. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Orientador: Dra. Teresa Cristina Brazil de Paiva (Departamento de Biotecnologia, FAENQUIL, CP 116, 12600-000, Lorena, SP, Brasil). Banca examinadora: Dr. Renato Sanches Freire, Dr. Marco Aurélio Alcântara, Dr. André Luiz Ferraz e Dr. Flávio Teixeira da Silva. Junho de 2005.

O impacto ambiental causado pela produção, teste e uso de explosivos fundamentados em compostos do tipo nitroaromáticos como 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), dinitrotolueno (DNT) e trimetilenotrinitroamina (RDX) é alvo de grande preocupação, principalmente pela natureza tóxica, altamente prejudicial destes compostos. A estabilidade e resistência destas substâncias frente aos processos naturais de degradação microbiológica e química garantem a sua persistência e dificultam as rotinas tradicionais de remediação de águas e solos contaminados com estes compostos. Buscou-se neste trabalho a avaliação de alguns processos emergentes de remediação, inclusive integração deles, no sentido de viabilizar rotinas definitivas de tratamento de um efluente oriundo do processo de produção do explosivo comercial e militar 2,4,6-trinitrotolueno (TNT). A caracterização deste efluente revelou muitos parâmetros críticos, que poderiam promover prejuízos incalculáveis para qualquer corpo receptor, dentre eles, acidez elevada ( $\text{pH} > 1$ ), DQO de  $638 \text{ mgO.L}^{-1}$ , concentração de TNT de  $156 \text{ mg.L}^{-1}$ , baixa biodegradabilidade ( $\text{ZW} = 6,8\%$  e  $\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,025$ ) e elevada toxicidade ( $\text{EC}_{50} = 8,5 \pm 0,6 \%$  para *Selenastrum Capricornutum*). Inicialmente, os processos foram estudados isoladamente, para avaliação, comparação e seleção das melhores metodologias, as quais, em etapas mais avançadas deste trabalho, foram otimizadas utilizando-se estratégia multivariada, fundamentada em planejamento fatorial de experimentos. A avaliação de processos oxidativos avançados (heterogêneos e homogêneos) e processo redutivo com fibra de aço-carbono, de forma isolada e integrada, confirmou a hipótese de que a melhor estratégia para a remediação do efluente é aquela que combina o processo redutivo de forma preliminar a processos oxidativos como processos fenton e foto-fenton ou processos biológicos, como a degradação biológica por sistemas de Lodos Ativados ou fúngica com o microorganismo *Phanerochaete chrisosporium*. Os resultados que consolidaram a proposta definitiva de remediação revelaram que após processo redutivo utilizando fibra de aço carbono, a fração biodegradável do efluente aumentou significativamente, em relação ao efluente bruto (56%), o que possibilitou alcançar 94% de eficiência de remoção de TNT, após tratamento oxidativo complementar (fenton, fenton UV-VIS e fenton solar). Este comportamento foi justificado pela redução de espécies inorgânicas nitradas e pela conversão próprio TNT em espécies com características xenobióticas reduzidas. O efluente tratado por esta estratégia apresentou toxicidade aguda reduzida, e parâmetros físico-químicos adequados à legislação vigente para lançamento em corpo receptor (CONAMA 357/2005).

**Palavras-chave: ferro metálico, 2,4,6-trinitrotolueno, biodegradabilidade**

## ABSTRACT

### TREATMENT OF EFFLUENT FROM TNT PRODUCTION OF AN EXPLOSIVE INDUSTRY USING REDUCTIVE AND ADVANCED OXIDATIVE PROCESS.

Marcio Barreto Rodrigues. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Orientador: Dra. Teresa Cristina Brazil de Paiva (Departamento de Biotecnologia, FAENQUIL, CP 116, 12600-000, Lorena, SP, Brasil). Banca examinadora: Dr. Renato Sanches Freire, Dr. Marco Aurélio Alcântara, Dr. André Luiz Ferraz e Dr. Flávio Teixeira da Silva. Junho de 2005.

The environmental impact caused by the production, test and use of explosives based in nitroaromatic compounds as 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), dinitrotoluene (DNT), e trimetilenotrinroamine (RDX), is an issue of great concern, mainly for the highly harmful toxicant nature of these compounds. The stability and resistance of these substances front to microbiological and chemical degradation process guarantee their persistence in the environment and turn it difficult the traditional remediation routines of water and soil contaminated with these compounds. The aim of this work was to evaluate some remediation emergent process, including their integration, in orden to find out a definitive routine for the treatment of an effluent from the production of the commercial and military explosive 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). The characterization of this effluent revealed many critical parameters, that they could promote incalculable damages for any receiving body, among them, high acidity ( $\text{pH} > 1$ ), DQO of 638 mgO.L<sup>-1</sup>, TNT concentration of 156 ppm and it lowers biodegradabilidade ( $\text{ZW} = 6,8\%$  e  $\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,025$ ). The evaluation of the advanced oxidative process (heterogeneous and homogeneous) and the reductive one employing steel-carbon fiber, isolated and integrated, have confirmed that the best strategy for the effluent remediation is the integration of the reductive process, employed as a preliminary treatment, with oxidative process like fenton and photo-fenton or with biological process ones like biological process like activated sludge systems and fungi treatment employing the microorganism *Phanerochate chrisosporium*. At the beginning, the process were studied in and screen the best methodology. Further screened methodologies were optimized employing factorial design. The results showed that after the reductive process, the effluent biodegradable fraction have increased significantly in comparison with the effluent without treatment (56%), which allowed to reach 94% of efficiency of TNT remotion and more than 90% acute toxicity reduction, after complementary oxidative treatment. This behavior was justified by the reduction of nitrate inorganic species and for the conversion TNT in species with reduced xenobiotic characteristics. The treated effluent by this strategy it presented reduced acute toxicity, and appropriate physical-chemical parameters to the effective legislation for release in aquatic body (CONAMA 357/2005).

**Keywords:** metallic iron, 2,4,6-trinitrotoluene, biodegradability

## 1. INTRODUÇÃO

A vida no planeta é baseada num contínuo ciclo de elementos. Durante a evolução a formação de vários compostos foi lenta e gradual, permitindo um desenvolvimento paralelo de vias catabólicas microbianas apropriadas para cada novo substrato disponível. Com o desenvolvimento dos processos industriais, surgiram os compostos químicos sintéticos, os quais passaram a ser lançados ao meio ambiente, que ficou encarregado de incorporá-los. Muitos destes compostos são descritos como xenobióticos, apresentando estruturas moleculares e seqüências químicas, muitas vezes, não reconhecidas pelas enzimas degradativas existentes (PELLIZARI et al., 2001; CHAUDHRY, 1994; RIEGER et al., 2002). Estas substâncias resistem à biodegradação ou não são metabolizados completamente, acumulando-se no ambiente, sendo consideradas recalcitrantes ou persistentes, podendo interferir no funcionamento normal da biosfera (RIEGER et al., 2002). Os exemplos mais populares destes compostos pertencem a classe dos organoclorados. Embora menos conhecida, a classe dos compostos nitroaromáticos, constitui, de maneira mais pontual, equivalente relevância ambiental.

Além dos aspectos ligados à ecotoxicidade, os compostos nitroaromáticos apresentam elevada resistência ao ataque químico, oxidação biológica e hidrólise, devido principalmente ao caráter desativador (retirador de elétrons) do grupo nitro, em relação ao anel aromático (ALNAIZY e AKGERMAN, 1999), sendo a remediação de efluentes e solos contaminados com estes compostos muito difícil (MALONEY et al., 2002; CRAWFORD, 1995; RODGERS e BUNCE, 2001).

A resistência destes compostos, frente às rotinas tradicionais de remediação, sugere o aprimoramento destas ou o estudo e desenvolvimento de novas alternativas, como aquelas emergentes representadas pelos processos oxidativos avançados, tecnologia de fungos, enzimas, membranas, fitorremediação, entre outras.

De qualquer forma, em função da complexidade dos resíduos de origem industrial, como no caso dos efluentes da indústria de explosivos, a utilização de apenas um processo de tratamento isolado é incapaz de remediar, com

eficiência, todos os parâmetros físico-químicos e ecotoxicológicos relevantes do ponto de vista ambiental (KUNZ, 1999; METCALF e EDDY, 1991).

### **1.1. Aspectos de relevância acerca dos resíduos gerados na produção industrial de TNT<sup>1</sup>**

A produção de 2,4,6-trinitrotolueno ocorre através da nitração seqüencial do tolueno que normalmente ocorre em três estágios, através de uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico. A tabela 1 ilustra as proporções utilizadas destes ácidos pelo processo clássico, desenvolvido na França (BENNET, 1994).

Após o 3º estágio, que corresponde à produção do composto trinitrado, há a formação, embora em menor escala, de uma variedade de subprodutos, como; cinzas ou resíduos minerais, proveniente dos ácidos sulfúrico e nítrico; 4-5% de isômeros assimétricos 2,3,4 ( $\beta$ ); 2,4,5 ( $\gamma$ ) e 2,3,6 ( $\delta$ ); 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. A figura 1 mostra a estrutura do TNT (produto principal) e seus isômeros assimétricos (impurezas) formados durante a produção industrial do explosivo.

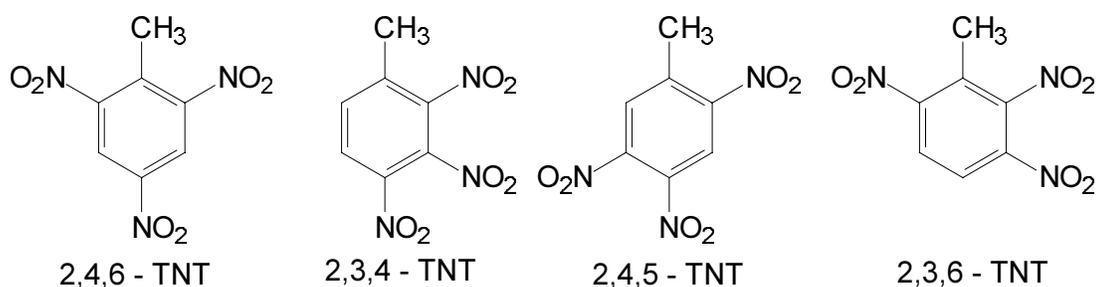
---

<sup>1</sup> Alguns aspectos do processo descrito neste trabalho foram baseados em literatura técnica e/ou observações realizadas em uma indústria localizada no Vale do Paraíba, região norte de São Paulo, a qual concentra a maior parte das indústrias de explosivos do Brasil e a principal produtora de TNT da América Latina.

**Tabela 1. Proporções de ácido nítrico e sulfúrico utilizadas durante a produção de TNT pelo processo clássico**

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

A maior parte das impurezas são removidas por processos de lavagem, com exceção de dinitrotolueno (DNT), nitrobenzenos e xilenos. Além dos ácidos nítrico e sulfúrico residuais, outras impurezas solúveis em água, como o ácido trinitrobenzóico, podem também ser removidos. A água residual da primeira etapa de lavagem é chamada de água amarela (AA).



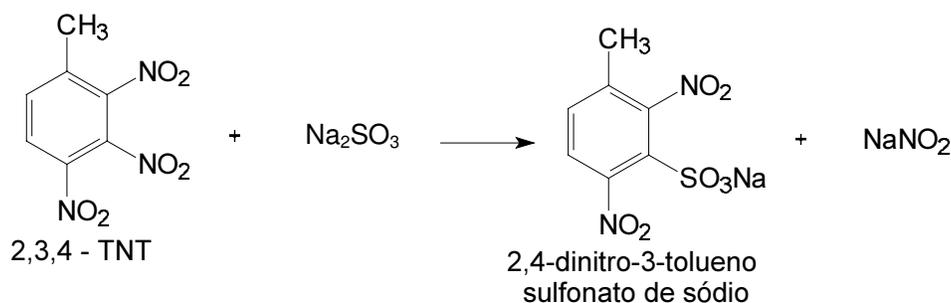
**Figura 1. Representação das formas simétrica e assimétricas do trinitrotolueno**

A água amarela (AA) origina-se no processo de purificação do TNT, que é realizado através de lavagem a quente, e conterà, além dos constituintes minerais (dos ácidos) e orgânicos (produtos de oxidação) citados anteriormente, TNT dissolvido. Como na saída do lavador a temperatura é alta (em torno de 90°C) poderá ocorrer a precipitação de TNT sólido em forma de agulha, com a redução da temperatura. Para evitar este processo de precipitação, que poderá gerar um problema de entupimento de tubulação, estas são normalmente aquecidas por vapor.

Concluído o processo de purificação, com o resfriamento da AA de 90°C para 30°C (ou ambiente) poderá haver a precipitação do TNT dissolvido<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>A massa de TNT precipitado na água amarela durante a purificação de TNT na indústria é de aproximadamente 1g.L<sup>-1</sup> ou 0,2 kg.h<sup>-1</sup>.

Além da purificação com água, que conterà fundamentalmente TNT simétrico, produtos de oxidação e ácidos minerais, é necessário também extrair outras impurezas, como as formas assimétricas de TNT, as quais são removidas por lavagem com uma solução de sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), que reage principalmente com as formas assimétricas, formando sulfonatos solúveis em água. Este efluente é denominado água vermelha (AV). O TNT simétrico também reage, mas a uma taxa muito mais lenta. A figura 2 ilustra a reação entre o sulfito de sódio e a forma assimétrica do TNT.



**Figura 2. Representação da reação entre o sulfito de sódio e 2,3,4-TNT para formação de 2,4-dinitro-3-tolueno sulfonato de sódio**

A vantagem da purificação com o sulfito, é que os resíduos dos ácidos nítrico e sulfúrico bem como os nitrofenóis e tetranitrometano, também são removidos. A AV tem uma cor vermelha intensa e, até o presente momento, não há indícios de outra tecnologia eficiente para o seu tratamento, além da incineração.

Para a remediação destes efluentes, um procedimento normalmente adotado é a combinação da AA e AV com as águas de limpeza e lavagem, seguido de neutralização, e finalmente, incineração. Neste processo os gases produzidos são constituídos fundamentalmente de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  (BENNET, 1995). O material inorgânico é composto basicamente de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Esta metodologia de remediação de natureza destrutiva possui algumas vantagens como a eficiência de tratamento e rapidez (HINSHAW e TRENHOLM, 2001). Entretanto, desvantagens como alto custo de manutenção e operação, riscos constantes de acidente de trabalho e o não atendimento aos

parâmetros legais para emissão de gasosos<sup>3</sup>, justificam o estudo de novas propostas.

O presente trabalho buscou o estudo, a otimização e a combinação de estratégias emergentes para a remediação de um efluente industrial denominado água amarela oriundo do processo de produção de 2,4,6-trinitrotolueno.

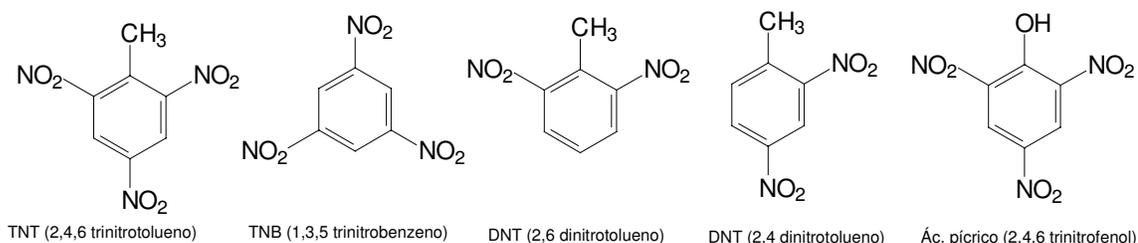
---

<sup>3</sup> A resolução CONAMA 003/90, em seu artigo 5º, estabelece níveis de dióxido de nitrogênio, média de 1 hora, de 1130 microgramas por metro cúbico.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Compostos nitroaromáticos explosivos

A produção, o teste e o uso de explosivos, fundamentados quimicamente em compostos nitroaromáticos, vêm desde o século XIX contaminando solos e águas (HESS et al., 1998; RAJAGOPAL e KAPOOR, 2001; RODGERS e BUNCE, 2001). No começo do século XX, pesquisadores já tinham desenvolvido mais de 60 novos compostos explosivos (ALNAIZY e AKGERMAN, 1999), a maioria compostos nitroaromáticos (figura 3), muitas vezes nitroaromáticos polisubstituídos, como o 2,4,6 trinitrotolueno (TNT), que há muito tempo vem dominando o mercado mundial de explosivos. A maioria destes compostos é tóxica e mutagênica, sendo seus produtos de degradação (arilaminas, arilhidroxilaminas, produtos condensados como azoxil e azo-compostos) ainda mais tóxicos que seus congêneres nitroaromáticos (PENNINGTON e BRANNON, 2002). HAIDOUR e RAMOS (1996) relataram patogenicidades como pancipotenia (falha na atividade da medula óssea) e anemia aplástica. DENEER e SINNIGE (1988) confirmaram a toxicidade (em ratos) de vários explosivos nitroaromáticos como 2,4-DNT e 2,6-DNT, exibindo índices de  $CL_{50}$  de  $12,5 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $18 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Dermatose e degeneração renal também foram reportadas em trabalhadores expostos a compostos desta natureza (RODGERS e BUNCE, 2001; BENNET, 1994).



**Figura 3. Estruturas representativas de explosivos fundamentados em compostos nitroaromáticos polisubstituídos**

Do ponto de vista ecotoxicológico, representantes importantes da classe dos nitroaromáticos, como o TNT, ou trimetilenotrinitroamina (RDX), podem

promover algum desequilíbrio em todos os níveis tróficos (RODGERS, 2001; BRUNS-NAGEL, 1999, 2000).

A Agência de Proteção Ambiental (EPA), considera estes compostos como poluentes de elevado potencial impactante e atribui limites máximos permissíveis de  $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$  de TNT em águas para fins potáveis (US EPA, 1995).

## 2.2. Degradação Biológica de compostos nitroaromáticos

A biodegradação de compostos nitroaromáticos, principalmente do seu principal representante (TNT), é limitada e se processa sofrendo influência de uma série de variáveis como, por exemplo, presença ou ausência de oxigênio, pH, temperatura e concentração do composto a ser biodegradado, bem como do tipo de microorganismo (CHAUDHRY, 1994). Grande fração do conhecimento atual sobre a biodegradação de compostos desta natureza foi adquirida durante a década passada (CRAWFORD, 1995; JAIN et al., 1994; HAIGLER et al., 1994; BAYMAN e RADKAR, 1996; HUGHES et al., 1998). A tabela 2 ilustra alguns exemplos de biodegradação bacteriana aeróbia, anaeróbia e fúngica de compostos nitroaromáticos.

Dentre as enzimas capazes de promover nitroredução, incluem-se: *nitroreductases* que reduzem nucleotídeos piridínicos (KITTS et al., 2000; KOBORI et al., 2001; HENRIKAS et al., 2001); *aldeído oxigenase* (ESTEVE-NÚÑEZ et al., 2001); *amida dihidrofílica dihidroxigenase* (HUANG et al., 2000); *citrocromo  $b_5$  reductase*; *hidrogenases*; *CO dehidrogenase* (HANS-JOQUIM, 1996).

Tabela 2. Lista de processos representativos da biodegradação bacteriana aeróbia, anaeróbia e fúngica de compostos nitroaromáticos

Biodegradação de compostos nitroaromáticos			
Transformação	Microorganismo	Transformação	Referência:
Bacteriana Aeróbia	<i>Pseudomonas sp.</i>	Desloca nitrito do trinitrotolueno, produzindo 2-amino-4-nitrotolueno e produtos de condensação	AN, 1994
	<i>Burkholderia cepacia</i>	Reduz 4-nitrobenzoato a 4-aminobenzoato	PERES, 2001
	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	Redução de 2,4,6 trinitrofenol via complexo de Meisenheimer, com evolução de nitrito	RIEGER, 1999
	<i>Pseudomonas hybrid</i>	Redução de trinitrotolueno e evolução de nitrito produzindo 2,4-dihidroamilamino-6-nitrotolueno	DUQUE, 1993
	<i>Staphylococcus sp.</i>	Desloca nitrito e reduz TNT produzindo 2-amino-4-nitrotolueno e azoxinitrotolueno	HAIDOUR, 1996
Bacteriana anaeróbia	<i>Clostridium acetobutylicum</i>	Redução de trinitrotolueno a triaminotolueno	KHAN, 1997
	<i>Clostridium sordelii</i>	Redução de trinitrotolueno a triaminotolueno	EDERER, 1997
	<i>Escherichia coli</i>	Redução de trinitrotolueno a triaminotolueno	EDERER, 1997
	<i>Desulfovibrio sp.</i>	Redução de trinitrotolueno a triaminotolueno	PREUSS, 1993
	<i>Methanococcus sp. Strain B.</i>	Redução de TNT a TAT	BOOPATHY, 1994
	<i>Clostridium bifermentans LJP-1</i>	Conversão de trinitrotolueno em triaminotolueno e compostos fenólicos	LEWIS, 1996
Fúngica	<i>Phanerochaete chysosporium</i>	Reduz trinitrotolueno a 4-ADNT, 2-ADNT, 4-hidroamilamino-2,6-dinitrotolueno e azoxiltetranitrotoluenos	HAWARI, 1999
	<i>Phanerochaete chysosporium</i>	Mineraliza TNT	DUTTA, 1998
	<i>Clitocybula desunii TMB12</i>	Mineraliza TNT (42%)	SCHEIBNER, 1997
	<i>Phanerochaete chysosporium</i>	Reduz TNT	VAN AKEN, 2000
	<i>Nematoloma frowardii</i>	Mineraliza produtos de redução de TNT	SCHEIBNER, 1997

O principal aspecto a ressaltar é que durante a degradação do TNT, ocorre um tipo de degradação primária, ou ativação metabólica, que pode seguir vias produtivas ou improdutivas (PAUL-GERHARD et al., 2002). As vias produtivas caracterizam-se por uma degradação mais efetiva do composto, onde há, inicialmente, a eliminação ou conversão redutiva do grupo xenóforo<sup>4</sup>, produzindo produtos com caráter xenobiótico reduzido, que teoricamente, podem ser mais facilmente degradados ou até mineralizados (*etapas a e b da figura 4*).

A eliminação do xenóforo pode ocorrer devido a elevada deficiência eletrônica do núcleo aromático do TNT, que possibilita um ataque nucleofílico ao anel aromático, produzindo um complexo não aromático, denominado complexo de Meisenheimer (KAPLAN, 1989; RIEGER et al., 1999). Este complexo negativamente carregado recupera sua aromaticidade após perda de função nitro, como grupo abandonador, para produção de dinitrotolueno (*etapa a da figura 4*).

A conversão do xenóforo ocorre através da transferência de elétrons pelo intermédio de algumas enzimas *nitroreductases* para formação de intermediários mais reativos, que dependendo das condições de aerobiose ou anaerobiose podem seguir vias de biodegradação distintas (VORBECK et al., 1998; RIEBLE et al., 1994; BLASCO e CASTILLO, 1993).

Enquanto que em condições anóxicas, o xenobiótico pode ter seus grupos nitro parcialmente ou totalmente reduzidos a grupos amino produzindo diferentes isômeros amino ou aminonitroaromáticos (*etapa a da figura 4*), na presença de oxigênio, estas formas reduzidas reagem produzindo azoxilnitrotoluenos (*etapas c e d da figura 4*), que apresentam mutagenicidade maior que a do próprio TNT (HANS-JOQUIM, 1996; KAPLAN, 1989; PENNINGTON e BRANNON, 2002).

Devido a sua natureza altamente recalcitrante, os azoxilnitrotoluenos acabam persistindo e bioacumulando-se nos meios onde são produzidos (AN et al., 1994; HAIGLER et al., 1994; NISHINO et al., 2000). Por outro lado, quando os compostos nitroaromáticos são parcialmente ou totalmente

---

<sup>4</sup> Xenóforo refere-se ao grupo funcional que transfere o carácter xenobiótico ao composto. Por exemplo, grupos NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, C-Halogênio.

reduzidos a aminoaromáticos, a diminuição do potencial redox pode permitir degradações mais significativas, ou até mineralizações.

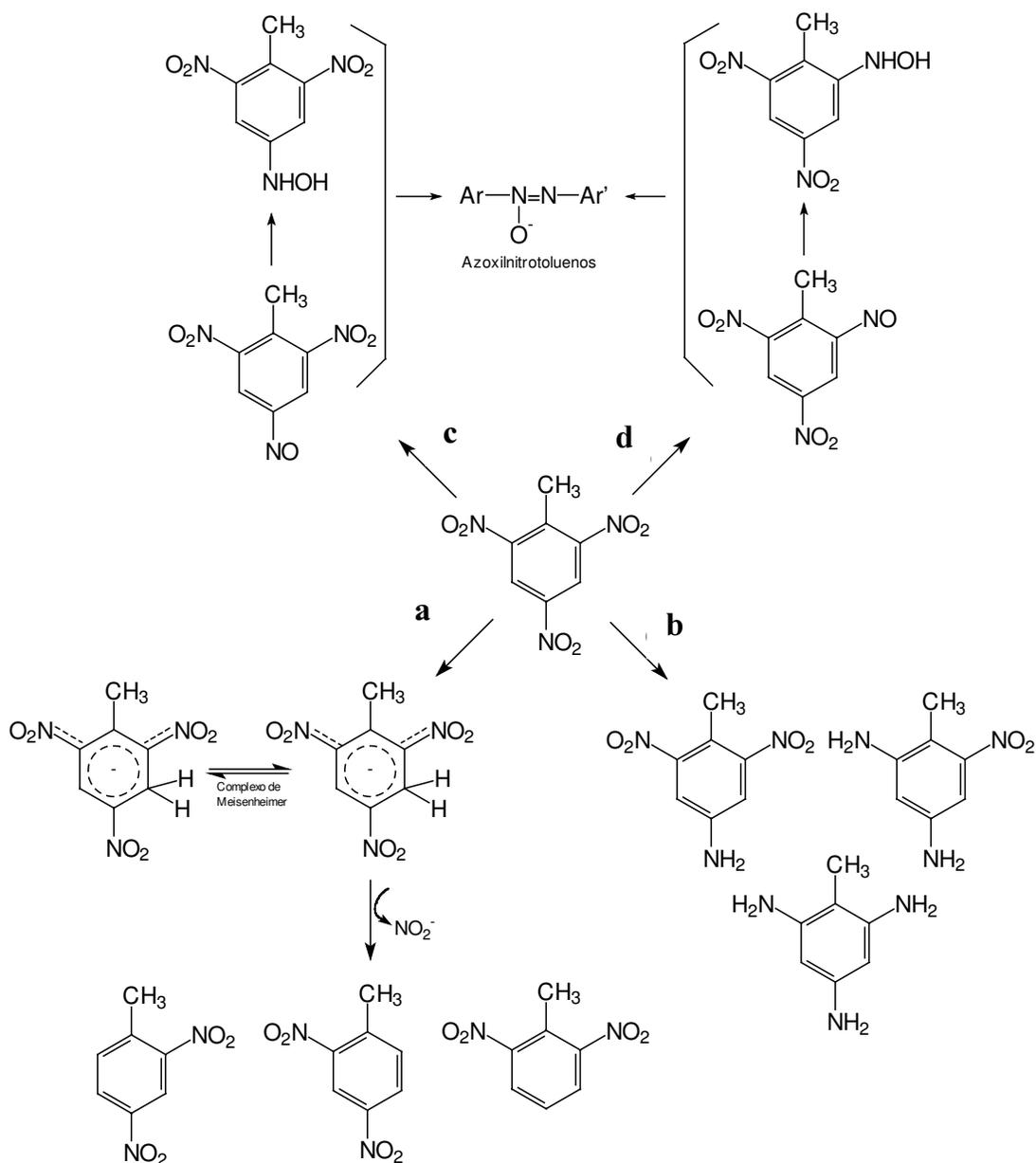


Figura 4. Produtos formados nos processos de biodegradação de 2,4,6 trinitrotolueno, por diferentes vias metabólicas

### 2.2.1. Bioremediação de compostos nitroaromáticos no solo

Devido ao fato da contaminação ambiental envolvendo compostos nitroaromáticos ser mais freqüente no solo, a maioria das pesquisas de remediação tem sido conduzidas neste tipo de ecossistema (EDWARD e DENNIS, 2003; BRUNS-NAGEL et al., 2000; HEISS e KNACHMUSS, 2002; LENKE et al., 1998).

Diversas tecnologias baseadas em processos biológicos têm sido desenvolvidas para a remediação de solos contaminados com TNT, como *slurry reactors* (reatores que trabalham em fase semi-sólida, lodosa), *land farming* (disposição no solo) e compostagens (BOOPATHY et al., 1994; CHAUDRY, 1994).

Tecnologias baseadas em *slurry reactors* são fundamentadas em uma mistura de solo contaminado e água, na qual co-substratos e nutrientes são adicionados, se necessário. O processo é conduzido em uma fase líquida, densa e lodosa, com sólidos em suspensão em alta concentração, dependendo de processos físicos/biológicos para separar e dar destino final as partículas e lodo que contém os contaminantes. Todos os trabalhos envolvendo esta técnica têm empregado uma incubação anóxica, para evitar reações de polimerização que ocorrem na presença de oxigênio. Entretanto, um processo aeróbico complementar é requerido para elevar as taxas de mineralização.

O metabolismo de TNT em processos anóxicos requer co-substratos adicionais (por exemplo, glicose e/ou sacarose). Em geral os *slurry reactors* promovem a remediação empregando duas estratégias; promovendo a mineralização do composto nitroaromático (BOOPATHY et al., 1994) ou complexando os metabólitos de TNT de forma irreversível à matriz do solo (LENKE et al., 1998). O método de FUNK (1995), desenvolvido e patenteado pela Universidade de Idaho, é aplicável à remediação de solos contaminados com compostos de natureza nitroaromática. O processo, denominado SABRE (*Sequential Anaerobical Biological Remediation Ex situ*), consiste de um consórcio de organismos anaeróbios facultativos, que transformam compostos nitroaromáticos, como TNT, a produtos com toxicidade reduzida, os quais, são

posteriormente aerobiamente mineralizados. O consórcio é constituído por linhagens do gênero *Clostridium* (SEMBRIES e CRAWFORD, 1997).

BOOPATHY (1994) avaliou o tratamento de nitroaromáticos em um reator baseado num sistema integrado aeróbio-anaeróbio. Neste, triaminotolueno (TAT) foi removido, através do processo batelada, durante duas semanas de biodegradação. Entretanto, no modo contínuo, os metabólitos de redução persistiram, sendo necessário 3 meses para remoção total de TAT.

O *slurry reactor* tem sido utilizado para promover uma fixação anaeróbia de compostos xenobióticos na matriz orgânica do solo (ESTEVE-NÚÑEZ e RAMOS, 2001; ZHANG et al., 2001). Uma imobilização induzida de TNT foi testada em um reator denominado Terranox, com capacidade de 18 m<sup>3</sup> de solo contaminado com TNT (314 mg de TNT/g de solo). O solo contaminado foi misturado com 10 m<sup>3</sup> de água, onde ainda foram adicionados suplementos como sacarose e cloreto de amônio. O processo promoveu uma remoção de 98% de TNT, DNT e RDX em 30 semanas de tratamento. A redução da concentração dos explosivos foi considerada lenta, devido à baixa temperatura e a baixa transferência de massa como resultado de uma agitação e homogeneização deficientes.

A compostagem é considerada uma das tecnologias mais simples para a remediação de solos. Trabalhos recentes mostraram a remoção de compostos nitroaromáticos (PENNINGTON e BRANNON, 2002). Na compostagem, o solo é misturado e homogeneizado, gerando uma massa, onde podem ser adicionados complementos como alfafa, cavaco, beterraba e folhas. Compostagens que empregam o sistema anaeróbio-aeróbio tem mostrado elevada eficiência para o tratamento de solo contaminado com TNT (BRUNS-NAGEL et al., 2000). Nestes processos, o explosivo foi reduzido a amino e dinitrotoluenos durante as fases anóxicas e uma subsequente fase aerada eliminou a maioria dos produtos de redução, através de complexação com o solo (BRUNS-NAGEL et al., 1999).

A maior deficiência da técnica de compostagem esta relacionada principalmente com o elevado tempo de residência requerido pelo processo (PELLIZARI et al., 2001).

*Land Farming* é outra modalidade de tratamento que é realizada no estado sólido, sem adição de água, onde há um espalhamento do material contaminado em grandes áreas, podendo ou não haver a incorporação no solo, onde ocorrerá a oxidação do material. Trata-se, portanto, de uma mistura do solo com nutrientes, seguida de homogeneização, aeração e agitação periódica. WIDRIG et al.(1997) investigaram a bioremediação via *Land Farming* de um solo contaminado com TNT utilizando melão como co-substrato. Os autores demonstraram algumas evidências de mineralização do TNT. Entretanto, assim como a técnica de compostagem, a *Land Farming* possui deficiências relacionadas o elevado tempo de tratamento requerido para o alcance de eficiência mais significativas (WIDRIG et al., 1997).

### **2.2.2. Bioremediação de efluentes contendo compostos nitroaromáticos**

A elevada biorecalcitrância dos compostos nitroaromáticos presentes em efluentes tem sido considerada como um dos principais fatores que limitam os processos de bioremediação de uma forma geral.

Efluentes contendo compostos nitroaromáticos requerem um controle mais apurado das condições necessárias à ocorrência dos mecanismos de degradação microbológica (THOMPSON, 2001; MALONEY et al. 2002). Estas condições, muitas vezes, não são alcançadas devido à resistência destes compostos aos processos microbológicos promovendo, em alguns casos, uma redução de eficiência ou até colapso do sistema (TOZE e ZAPPIA, 1999). A recalcitrância dos nitroaromáticos, mesmo quando estes estão presentes em baixas concentrações, inviabiliza a maior parte das tecnologias biológicas de tratamento. Neste sentido, observa-se que, além da concentração, a variedade destes compostos presente nos efluentes aumenta as dificuldades de tratamento. Por exemplo, ZHANG et al, (2001) demonstrou que determinadas concentrações de 2,4-DNT possuem efeito inibitório aos processos aeróbios de biodegradação de 2,6-DNT. Algumas tentativas de elevar as taxas de biodegradação de TNT, utilizando-se co-substratos como glicose e ácido cítrico tem sido realizadas (KAPLAN, 1989).

Finalmente, observa-se que, atualmente a maioria das estratégias biológicas para remediação de efluentes contendo compostos nitroaromáticos esta associada a outros processos, normalmente de transferência de fases, como por exemplo, adsorção preliminar em carvão ativado granulado (RAJAGOPAL et al., 2001; MALONEY et al., 2002); módulos de ultrafiltração e filtros de cerâmica tubular (ZOH e STENSTROM, 2002).

### 2.2.3. Bioremediação com fungos

A utilização de fungos para o tratamento de efluentes vem se mostrando como metodologia alternativa para a solução das muitas dificuldades encontradas nos processos convencionais. Muitos fungos mostram capacidade de despolimerizar compostos de alta massa molar, de metabolizar compostos de baixa massa molar e degradar grupos cromóforos (DURAN e ESPOSITO, 1998), além de promover fenômenos de nitroredução de maneira relativamente eficiente (STAHL e AUST, 1992). A tabela 2 ilustra alguns mecanismos recentemente reportados. Um dos fungos mais estudados é o *Phanerochaete chysosporium*, denominado fungo de degradação branca pertencente a classe dos Basidiomicetos. Este fungo possui um sistema enzimático que faz com que seja possível utilizar fontes complexas de carbono, o que o torna responsável pela degradação da celulose, hemicelulose e da lignina, quebrando-as em moléculas menores até CO<sub>2</sub> e água (VAN AKEN et al., 2000; DURAN e ESPOSITO, 1998). O fungo *Phanerochaete chysosporium* mostra também eficiência para mineralizar diversos compostos aromáticos recalcitrantes e oxidar uma série de compostos fenólicos e aromáticos policíclicos (REDDY, 1995; RIEBLE et al., 1994; SPIKER e CRAWFORD, 2001; STAHL e AUST, 1992). Além de *Phanerochaete chysosporium*, muitos outros fungos, também têm sido considerados aptos para este fim. Entre eles; *Trictoporia sp.*, *Coriolus vesicolor*, *Lentinus edodes* (ESPOSITO et al., 1991) e *Phlebia radiata* (WEZENBER et al., 2003). Esta capacidade está associada, pelo menos em parte, ao fato dos fungos secretarem peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e uma família de enzimas peroxidases, como *lignina peroxidase* (LiP) e *manganês peroxidase* (MnP). No processo de degradação da lignina, o sistema LiP/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

oxida núcleos aromáticos (fenólicos e não fenólicos) da molécula de lignina, gerando radicais catiônicos. Estes reagem espontaneamente com nucleófilos (primeiramente H<sub>2</sub>O) e com oxigênio molecular, resultando numa “combustão enzimática” onde ligações C-C e C-O são quebradas, despolimerizando a molécula da lignina e abrindo os anéis aromáticos (BARR e AUST, 1994).

Ainda no âmbito dos resíduos contendo explosivos, estudos recentes têm reportado a capacidade de alguns fungos para a degradação de compostos nitroaromáticos. Por exemplo, foi reportada a degradação de TNT e 2-amino-4,6-dinitrotolueno pelo fungo *Phlebia radiata*, através da enzima *Manganês peroxidase*. Na presença deste fungo, frações de 10 mg.L<sup>-1</sup> de TNT foram degradadas totalmente em 3 dias de tratamento (HAWTHORE e MILLER, 2000).

É interessante observar que alguns fungos lignolíticos proporcionam algumas taxas de mineralização do nitroaromático xenobiótico, utilizando vias redutivas nas etapas iniciais de biodegradação. As etapas finais podem ocorrer através de enzimas tipicamente lignolíticas, como *Manganês peroxidase* e *Lignina peroxidase* (RIEBLE et al., 1994).

### **2.3. Degradação física e química de compostos nitroaromáticos**

Uma série de processos físicos e químicos tem sido propostos para a remediação de compostos nitroaromáticos (RODGERS e BUNCE, 2001). Como já foi citado anteriormente, atualmente, a incineração é o processo mais empregado, apesar dos custos de operação, manutenção e risco de emissão de poluentes gasosos, tipicamente NO<sub>x</sub>. De qualquer modo, esta alternativa torna-se ainda mais custosa quando aplicada ao tratamento de solo, devido aos processos de escavação, transporte e a energia necessária.

Para o tratamento de TNT na fase aquosa, tecnologias diferenciadas têm sido propostas. Dentre elas, a redução química (TRATNYEK et al., 2001; BELL et al., 2003;), a decomposição térmica (HAWTHORE et al., 2000), a adsorção (EDWARD e DENNIS, 1999), a degradação fotocatalítica

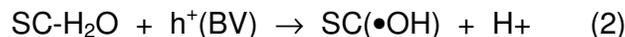
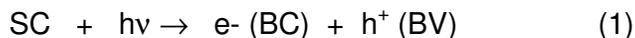
(SPANNGORD et al., 2000a), o tratamento com ferro granular (DEVLIN et al., 1998) e ozonólise (SPANNGORD et al., 2000b).

### 2.3.1. Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são reconhecidos como uma das mais eficazes alternativas para a degradação de substratos de relevância ambiental (HERMANN, 1999; LEGRINI et al., 1993; MILLS e HUNTE, 1997). Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que pode promover a degradação de vários compostos poluentes, em tempos relativamente pequenos (PERALTA-ZAMORA et al., 1999). O alto potencial de redução do radical hidroxila ( $E^{\circ} = +2,8 \text{ V}$ ) permite o ataque à substâncias orgânicas, subtraindo delas átomos de hidrogênio, promovendo a transferência de elétrons e adicionando-se às duplas ligações (HERRMANN, 1999; ANDREOZZI et al., 1999).

Dentre outros processos oxidativos avançados, cabe a fotocatalise heterogênea um lugar de destaque, principalmente em função dos bons resultados conseguidos com a utilização de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  para a degradação de espécies químicas de relevância ambiental (RODRIGUES-BARRETO, 2001). Em função das reações de degradação serem promovidas por espécies fortemente oxidantes geradas "in situ" (radical hidroxila), a fotocatalise heterogênea pode ser considerada um processo limpo, perfeitamente compatível com o meio ambiente. A degradação de compostos orgânicos através de fotocatalise heterogênea, assim como os princípios que fundamentam o processo, têm sido bastante documentados (HERRMANN et al., 1999; LEGRINI et al., 1993; MILLS e HUNTE, 1997; MACHADO et al., 2000). Quando um semicondutor é exposto a luz ultravioleta, este é promovido a um estado eletronicamente excitado (equação 1), que se caracteriza pela geração de um par elétron-lacuna ( $e^-$ ,  $h^+$ ). As características oxidantes do radical hidroxila gerado pela oxidação de água adsorvida na superfície do semicondutor (equação 2) e o caráter fortemente oxidante da própria lacuna, fazem com que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula

do catalisador possam ser oxidadas, dependendo da natureza da matriz, até completa mineralização, através de um processo bastante viável.



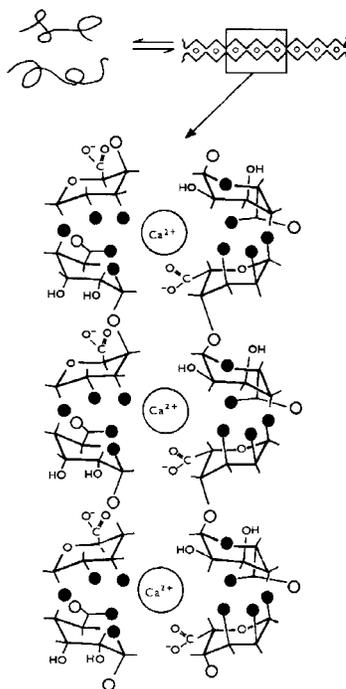
Onde: SC = semicondutor (TiO<sub>2</sub> OU ZnO); BC = banda de condução;

BV = banda de valência

Ainda dentro do contexto da remediação de compostos de relevância ambiental, a fotocatalise heterogênea tem sido utilizada com sucesso na degradação de TNT (RODGERS e BUNCE, 2001), celulose (PERALTA-ZAMORA et al., 1998), lignina (MACHADO et al., 2000), di, tri e tetracloro derivados de metano e etano (BHATTACHARJEE, 1998), fenol (WU et al., 2000; ALNAIZY e AKGERMAN, 2000) e pentaclorofenol (MILLS e HUNTE, 1997). Entretanto, na sua forma de aplicação mais simples (utilização de suspensões de partículas de semicondutor), observam-se inconvenientes que inviabilizam a sua aplicação em escala industrial. Estas dificuldades, principalmente relacionadas à remoção dos semicondutores no final do processo, fazem com que estudos de ancoragem e imobilização dos mesmos em suportes diversos (vidro, sílica e metais) despertem o interesse de muitos pesquisadores (PERALTA-ZAMORA et al., 1998; DING et al., 2000; YEBER et al., 1998).

Dentre estes suportes, o alginato (biopolímero extraído de alguns tipos de algas) possui algumas propriedades que o habilitam a ser utilizado como matriz de semicondutores fotocatalíticos. Estas propriedades incluem: i) um ambiente aquoso relativamente inerte dentro da matriz; ii) possibilidade de imobilização a temperatura ambiente sem necessidade de solventes orgânicos; iii) porosidade que permite altas taxas de difusão para macromoléculas; iv) densidade adequada para reator fotocatalítico (COUTO e SANROMAN, 2002; PALLERLA et al., 1997). O mecanismo de formação das esferas de alginato de cálcio ocorre pela união das cadeias laterais do polímero pela troca dos íons

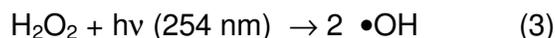
bivalentes  $\text{Na}^{2+}$  por  $\text{Ca}^{2+}$  e, conseqüente, empilhamento dos grupamentos malurônicos e gulurônicos do alginato (figura 5).



**Figura 5. Representação do processo de formação da bioesfera de alginato e incorporação do fotocatalisador na matriz polimérica (PALLERLA et al., 1997)**

Finalmente, é importante salientar que processos fotoquímicos heterogêneos têm sido utilizados com sucesso como sistema de pré-tratamento, em processos de descontaminação biológica de efluentes (ANDREOZZI et al., 1999; PERALTA-ZAMORA et al., 1997; PÉRES e AGATHOS, 2001; YEGER et al., 1999; DURAN e ESPOSITO, 1998).

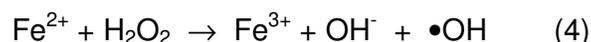
O radical hidroxila, principal agente oxidante nos processos denominados “oxidativos avançados”, pode também ser gerado com elevada eficiência a partir de sistemas que envolvem radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (equação 3).



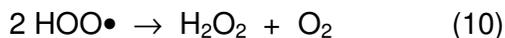
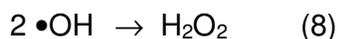
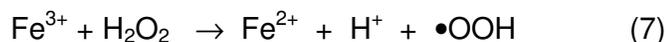
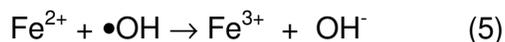
A elevada eficiência de degradação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  assistido com radiação ultravioleta também tem sido bastante documentada. Dentre outros importantes

resultados destacam-se a completa e rápida degradação de RDX (ALNAIZY e AKGERMAN, 1999), lignina (MACHADO et al., 2000), pentaclorofenol e 2,4-D (EPA,1998), ácidos húmicos e fenol (ALNAIZY et al., 2000; RODRIGUES-BARRETO et al., 2001).

O radical hidroxila também poder ser gerado através da reação de Fenton (equação 4), processo que tem permitido a eficiente degradação de muitos poluentes (FALLMANN et al.,1999; SHENG e LO, 1997). Este processo só é efetivo em valores de pHs ácidos, na faixa de 2 a 4. Tais limitações de pH dificultam a aplicação da técnica, além de requerer um processo adicional para separar precipitados coloidais de hidróxido férrico (ex. coagulação, sedimentação e filtração).



A seqüência de reações possíveis de ocorrerem, a partir da etapa inicial (equação 4), a qual corresponde à produção do radical hidroxila, estão representadas pelas seguintes equações;



Tratam-se de reações paralelas de natureza improdutiva, visto que, principalmente quando em excesso, competem com a matéria orgânica passível de oxidação pelo radical hidroxila (equações 5,6,8,9 e 10) ou pelo consumo de peróxido de hidrogênio (equação 7), gerando espécies radiculares com potencial de oxidação menor que o do radical hidroxila<sup>5</sup>. Por outro lado, a

<sup>5</sup> O radical superóxido  $\bullet\text{OOH}$  ( $E^\circ = +1,2$  V), possui potencial de oxidação menor que o do radical hidroxila ( $E^\circ = +2,8$  V), sendo portanto menos eficiente para a degradação de matéria orgânica.

equação 11, ilustra uma *via* produtiva, pela regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  pela reação do radical hidroperoxila com  $\text{Fe}^{3+}$ .

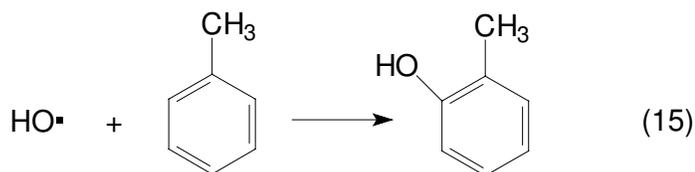


Outra alternativa para regenerar o  $\text{Fe}^{2+}$  gasto na reação com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é através da assistência com radiação UV-VIS (processo foto-fenton), que adicionalmente gera quantidades adicionais de radical hidroxila (equação 12).



Certamente, uma das principais vantagens do sistema Fenton foto-fenton está representada pela necessidade de fontes de irradiação menos energéticas. Enquanto a geração de radical hidroxila a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (equação 3) requer energia correspondente a comprimentos de onda menores que 300 nm, o sistema foto-fenton (equação 12) pode se processar com radiação da faixa de 410 a 550nm (LEGRINI et al., 1993; SHENG et al., 1997). Por exemplo, eficiências de degradação da ordem de 70%, foram reportadas durante o tratamento foto-fenton de soluções aquosas de TNT com concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  (LIOU et al., 2004).

Independente do processo gerador, os radicais hidroxila podem oxidar compostos orgânicos (RH) segundo três mecanismos básicos: abstração de hidrogênio (equação 13); transferência de elétrons (equação 14) e adição radicalar (equação 15).



Este último mecanismo, quando ocorre em compostos aromáticos, produz produtos de degradação primária de natureza fenólica. Por exemplo, RODRIGUES-BARRETO (2001), identificou intermediários como hidroquinona, pirocatecol e pirogalol durante a degradação de soluções aquosas de fenol  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , utilizando processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos.

### 2.3.2. Processos Redutivos

O pré-tratamento de efluentes com ferro metálico pode modificar redutivamente, os grupos funcionais eletroretiradores e transformar compostos recalcitrantes em compostos mais suscetíveis a um subsequente processo oxidativo (LAVINE et al., 2001; AGRAWAL e TRATNYER, 1996). Por exemplo, BELL et al. (2003) reportaram elevação na biodegradabilidade aeróbia de nitrobenzeno após tratamento com ferro granular. Estes autores identificaram a anilina como principal produto de degradação.

KEUM e LI (2004) estudaram a redução de onze pesticidas nitroaromáticos utilizando ferro metálico em pó, onde observaram modificações estruturais como reduções de grupos nitro a grupos amino, descloração e desalquilação. YOUNG-SOO e LI (2004) também estudaram processos de redução de pesticidas utilizando ferro metálico e observaram, em alguns casos, conversão total do pesticida nitroaromático.

Processos eletroquímicos e reduções químicas utilizando catalisadores metálicos (Pd, Fe,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc) têm sido estudados como alternativa para remediação de compostos nitroaromáticos recalcitrantes (RODGERS e BUNCE, 2001; CHOE et al, 2001). Estes promovem, em geral, redução da função nitro a amina.

RODGERS e BUNCE (2001) demonstraram que DNT e TNT foram mais facilmente oxidados após redução eletroquímica e sugeriram um processo seqüencial redução-oxidação para o tratamento de DNT e TNT.

## **2.4. Combinação de processos para a biodegradação de compostos nitroaromáticos**

A elucidação dos mecanismos utilizados pelos microorganismos pode auxiliar na proposta de novos métodos para a remediação de xenobióticos nitroaromáticos. Neste contexto, o fato da natureza combinar *vias* redutivas e oxidativas, nesta ordem, sugere que uma combinação de meios estritamente químicos ou combinados químico-biológicos, também poderia representar uma alternativa interessante. A principal vantagem desta combinação poderia ser considerada a elevada taxa de conversão efetuada na primeira etapa, a qual poderia promover a transformação de nitroaromáticos, como o TNT, em compostos aminados para, posteriormente, serem convertidos a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O por processos oxidativos.

Outra combinação possível seria a aplicação de uma metodologia oxidativa para degradação primária do composto xenobiótico nitroaromático, para elevação da eficiência de um pós-tratamento biológico. É importante observar, que a remediação de outras matrizes tem sido estudada por esta estratégia (KUNZ et al., 1999; PAIVA et al., 1999).

De maneira geral, a combinação de processos químicos e biológicos pode servir para eliminar ou modificar compostos orgânicos tóxicos e, conseqüentemente, favorecer aumentos significativos de tratabilidade.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Geral

Estudar seqüências lógicas de degradação biológica e físico-químicas emergentes fundamentadas em processos redutivos e oxidativos, para a remediação do efluente água amarela (AA), oriundo do processo de produção de TNT.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Caracterização físico-química do efluente AA
- Caracterização ecotoxicológica do efluente AA
- Estudo, seleção e otimização de processos oxidativos avançados<sup>6</sup>  
Estudo e otimização de processo redutivo com ferro metálico
- Estudo de integração de metodologias redutivas e oxidativas
- Avaliação da biodegradabilidade fúngica e bacteriana<sup>7</sup> do efluente submetido aos vários níveis de tratamentos e combinações propostas.
- Proposta de estratégia para a remediação do efluente água amarela (AA)

---

<sup>6</sup>Processos Oxidativos Avançados: Fotocatálise Heterogênea (Sistemas TiO<sub>2</sub>/UV, ZnO/UV e imobilizados com alginato), Fotooxidação Homogênea (Processos Fenton).

<sup>7</sup> Biodegradação fúngica com *Phanerochaete chrysosporium* e Biodegradação microbiana com cultura mista de microorganismos oriundos de lodos ativados

#### 4. MATERIAL E MÉTODOS

O procedimento experimental adotado para os estudos de remediação do efluente AA foi dividido em 4 tópicos principais. São os seguintes;

4.1. O efluente AA: Caracterização físico, química e ecotoxicológica

4.2. Tratamentos químicos do efluente AA: Tratamentos com processos oxidativos avançados e tratamento quimiorredutivo utilizando ferro metálico na forma de fibra de aço-carbono.

4.3. Integração de processos: Estudo e otimização da melhor combinação de processos para a remediação do efluente AA.

4.4. Estudos de biodegradabilidade dos efluentes, utilizando culturas mistas de microorganismos oriundos de sistemas de Lodos Ativados e o fungo lignolítico *Phanerochaete Chrysosporium*.

Uma representação esquemática do procedimento experimental é mostrada através do diagrama de blocos na figura 6.

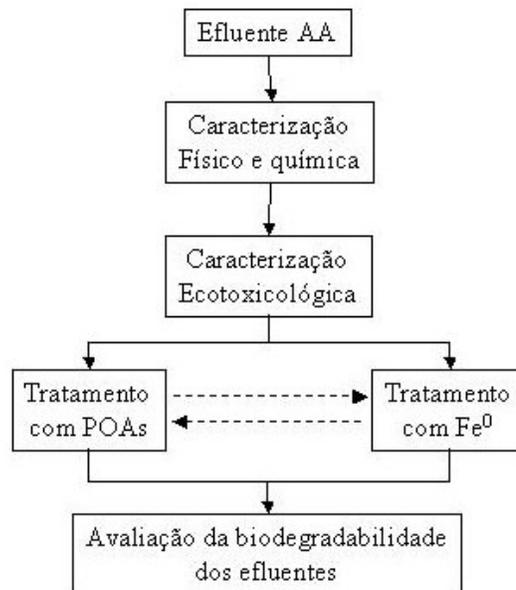


Figura 6. Representação esquemática do procedimento experimental para remediação do efluente AA

#### **4.1. O efluente água amarela**

Neste trabalho foi estudado o efluente denominado água amarela (AA), gerado no processo de purificação de trinitrotolueno (TNT). Os efluentes foram cedidos por uma indústria de explosivos situada no Vale do Paraíba, Estado de São Paulo. Após coletado, o efluente foi convenientemente armazenado em recipientes plásticos e estocados a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

##### **4.1.1. Caracterização física e química**

Para dimensionamento do potencial poluente do efluente e, para avaliação comparativa do efeito dos tratamentos em estudo, o efluente AA foi caracterizado quanto aos parâmetros físico, químicos e ecotoxicológicos, mais relevantes.

Nos estudos de caracterização, antes e após os tratamentos, o pH do efluente foi ajustado para 7. Os ajustes de pH foram feitos com uma solução de NaOH  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ .

##### **4.1.1.1. Determinação de Fenóis Totais**

A concentração de fenóis totais foi determinada colorimetricamente conforme o procedimento padrão de Folin-Ciocalteus (APHA, 1995). O princípio do método é a reação entre o reagente de Folin-Ciocalteus e fenóis, com subsequente oxidação dos fenóis e formação de um complexo azul. A mistura reacional contendo  $1000 \mu\text{L}$  de efluente neutralizado,  $250 \mu\text{L}$  de uma solução de carbonato-tartarato de sódio ( $12 \text{ g.L}^{-1}$ ) e  $25 \mu\text{L}$  do reagente Folin  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  foi mantida a  $20^{\circ}\text{C}$  durante 30 min. A quantidade de fenóis foi determinada após leitura da absorbância da solução a  $700 \text{ nm}$ . Para o branco utilizou-se água ao invés de efluente. Os resultados foram expressos em  $\text{mg.L}^{-1}$  de fenol usando-se uma curva de calibração, na faixa de 0 a  $14 \text{ mg.L}^{-1}$  de fenol, obtida pelo mesmo procedimento acima e usando fenol como padrão.

#### 4.1.1.2. Obtenção de espectros ultravioleta-visível

Os espectros ultravioleta-visível do efluente, em seus diferentes níveis de tratamentos, foram obtidos pela varredura em faixa espectral de  $\lambda=190-600\text{nm}$ , utilizando água destilada como referência. Em todas as determinações, o pH dos efluentes em análise foram previamente ajustados para 7,0 com  $\text{NaOH } 6 \text{ mol.L}^{-1}$  e/ou  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  e centrifugados por 15 min a 3.500 rpm, e medidos em espectrofotômetro U-2000 Hitachi. As interpretações espectrais foram qualitativas e relativas a comparação entre o perfil espectral do efluente bruto e estados mais avançados de degradação, promovidos pelos diversos níveis de tratamentos estudados.

#### 4.1.1.3. Determinação de Peróxido de Hidrogênio residual

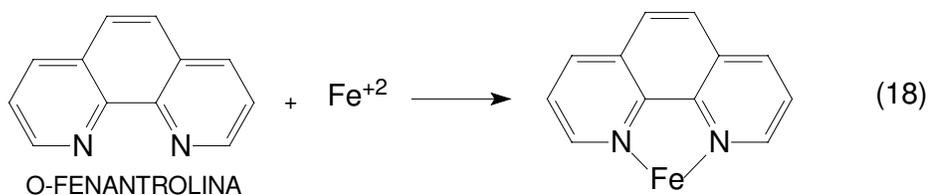
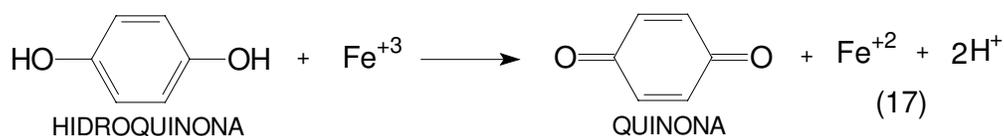
Durante os estudos dos tratamentos fenton e fenton assistidos com radiação, fez-se necessário o monitoramento do consumo do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os níveis deste reagente foi avaliado *via* volumetria permanganométrica (RODRIGUES-BARRETO, 2001). Uma alíquota de 1 mL de amostra foi adicionada em um erlenmeyer com 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) e 100 mg de  $\text{MnSO}_4$ . Sob agitação constante e após 5 min de repouso, a mistura foi titulada com permanganato de potássio  $\text{KMnO}_4$  ( $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ ). A concentração de peróxido de hidrogênio foi calculada pela equação 16.

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = A \times M \times 2,5/B \quad (16)$$

onde:  $\left\{ \begin{array}{l} A = \text{volume (mL) de } \text{KMnO}_4 \text{ utilizada na titulação da amostra} \\ B = \text{volume (mL) de amostra} \\ M = \text{concentração da solução de } \text{KMnO}_4 \text{ (mol.L}^{-1}\text{) padronizada} \end{array} \right.$

#### 4.1.1.4. Determinação de $\text{Fe}^{+2}$ e $\text{Fe}^{+3}$

Durante os tratamentos do efluente AA com fibra de aço-carbono (ferro metálico) e ao longo dos tratamentos fenton e fenton assistidos com radiação, fez-se necessário a avaliação da quantidade de espécies férricas e ferrosas em solução. As determinações de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  foram realizadas *via* espectrofotometria UV-VIS, utilizando-se metodologia fundamentada na reação de complexação entre  $\text{Fe}^{+2}$  e o-fenantrolina (APHA, 1995). Este procedimento consistiu na redução do ferro com hidroquinona (equação 17) e complexação do mesmo com o-fenantrolina (equação 18), formando um composto intensamente colorido, o qual foi medido em espectrofotômetro U-2000 Hitachi na região de 510 nm ( $\epsilon=1.2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ).



Para as determinações de  $\text{Fe}^{+2}$  isoladamente, não foi adicionado hidroquinona à amostra. Adicionalmente, para as determinações de  $\text{Fe}^{+3}$ , foram subtraídas das concentrações relativas ao ferro total ( $\text{Fe}^{+n}$ ), a concentração obtida para  $\text{Fe}^{+2}$ . A concentração desta espécie foi obtida pela interpolação de uma curva de calibração preparada a partir de padrões de sulfato ferroso amoniacal.

#### **4.1.1.5. Determinação de Sólidos Totais (ST), Dissolvidos (SD) e Sedimentáveis (SS)**

Para a determinação do teor de Sólidos Totais, uma amostra de 100 mL do efluente, previamente neutralizada com NaOH 6M, foi adicionada em um balão de fundo redondo, concentrada a vácuo em rotavapor e seca em estufa até massa constante, à 103-105 °C. Para a determinação do teor de sólidos sedimentáveis foi filtrado 250 mL de efluente previamente homogeneizado em papel filtro tarado. O conjunto precipitado + papel foi então seco em estufa a 105°C por 1 hora e posteriormente pesado em balança analítica. A determinação dos teores de sólidos dissolvidos foi realizada pela diferença entre os sólidos totais e os sólidos sedimentáveis.

#### **4.1.1.6. Determinação de cinzas ou compostos minerais**

O teor de cinzas na massa de sólidos totais do efluente foi determinado conforme metodologia descrita por SILVA (1995). A amostra obtida (conforme procedimento descrito no item 4.1.1.5) foi acondicionada em um cadinho de porcelana, previamente calcinado e tarado. Em seguida, o material foi calcinado inicialmente a 300°C por 1 h e depois por mais 2 h a 800°C. Após a calcinação, o cadinho foi resfriado em dessecador e a massa de cinzas determinada.

#### **4.1.1.7. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

A análise da DQO baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio, à temperaturas elevadas e em meio ácido contendo catalisador. As determinações foram feitas de acordo com o procedimento padrão APHA (1995) . Em ampolas de vidro (volume de 20 mL; diâmetro 2,3 cm) foram adicionados 2,5 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora (preparada com 10,12 g de dicromato de potássio; 33,3 g de sulfato de mercúrio II; 167 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, completados para 1000 mL com água destilada)

e 3,5 mL de solução catalítica (preparada na proporção de 5,5 g de  $\text{AgSO}_4 \cdot \text{Kg}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado). Em seguida, as ampolas foram seladas com maçarico e acondicionadas em estufa a  $150^\circ\text{C}$  por 2 h. Após esfriar, com a amostra ainda na ampola selada, foi realizada leitura de absorvidade, no comprimento de onda de 600 nm, em um espectrofotômetro U-2000 HITACHI adaptado. A concentração da demanda de  $\text{O}_2$  da amostra, em  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  foi obtida pela interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração que utilizou biftalato de potássio como padrão.

#### 4.1.1.8. Determinação de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A DBO corresponde a quantidade de oxigênio necessária para que microrganismos aeróbios mineralizem a matéria orgânica de uma amostra, nas condições do ensaio. A quantidade de matéria orgânica biodegradável na amostra foi determinada pela diferença de concentração de oxigênio dissolvido, antes ( $\text{OD}_i$ ) e após a incubação por 5 dias ( $\text{OD}_f$ ) das amostras a  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , ao abrigo da luz. As determinações foram feitas de acordo com o procedimento descrito na NBR 12614/1992. A análise foi realizada obedecendo as seguintes etapas: i) Determinou-se a DQO da semente (esgoto doméstico) e da amostra a ser analisada, corrigindo o pH para 7,1 – 7,3 com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaOH}$  0,1 N; ii) Em função dos resultados obtidos, considerou-se a necessidade de diluições da amostra e/ou semente. Este procedimento foi realizado com solução nutriente<sup>8</sup> recentemente preparada. iii) Incubaram-se as amostras (adequadamente acondicionadas em frascos para DBO) e iv) Determinou-se o  $\text{OD}^9$  das amostras. Calculou-se a DBO de acordo com a expressão apresentada abaixo:

$$DBO(\text{mgO}_2 / \text{L}) = \frac{(\text{OD}_i - \text{OD}_f)}{\%(\text{diluição})} \times 100 \quad (19)$$

<sup>8</sup> Solução nutriente: Para cada 1000 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada adicionar 1 mL de solução tampão de fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto férrico.

<sup>9</sup> O Oxigênio dissolvido foi analisado por um medidor portátil de OD marca da QUIMIS, modelo Q-408P.

#### 4.1.1.9. Determinação de TNT por cromatografia líquida

Para as determinações de TNT, foi empregada uma coluna *lichrospher* 100 RP-18 com dimensões de 4 mm x 30 cm e diâmetro de partícula de 10 $\mu$ m, para cromatografia em fase reversa. A fase móvel foi composta por metanol e água na proporção 70:30 com fluxo de 0,5 mL.min<sup>-1</sup>, e a detecção foi realizada em detector UV em 254 e 290 nm, a 30°C (DUTTA et al., 1998). O cromatógrafo utilizado foi da marca SHIMADZU LC-10AD. As concentrações de TNT foram obtidas pela interpolação de curva construída com soluções padrão com concentrações de TNT variando de 10 a 100 mg.L<sup>-1</sup> (figura 7). O coeficiente de correlação obtido ( $R^2$ ) para a calibração foi de 0,9998.

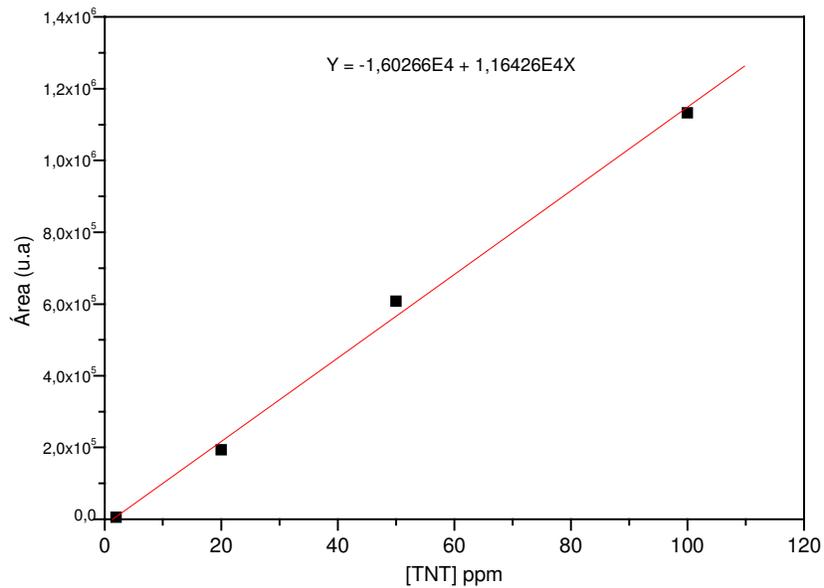
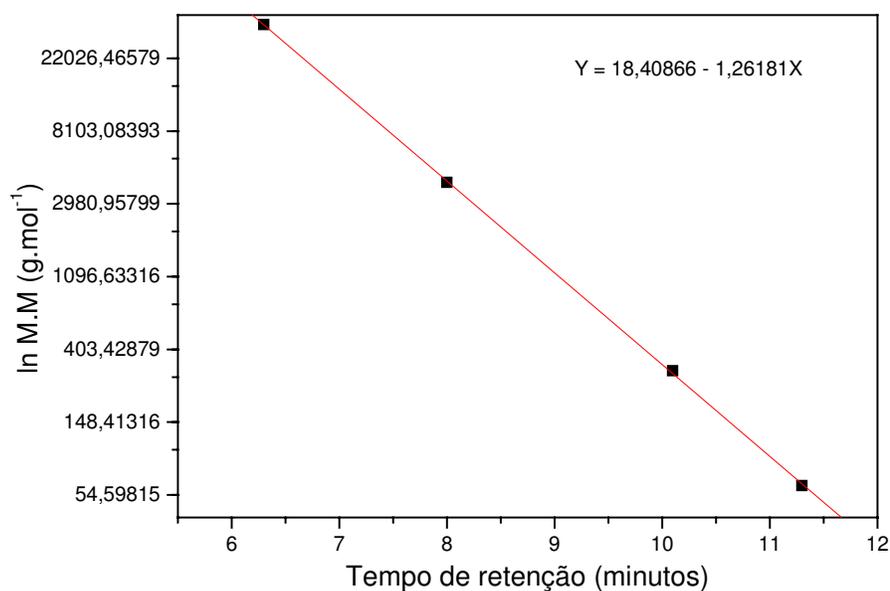


Figura 7. Curva de Calibração obtida por CLAE/fase reversa para determinação de TNT

#### 4.1.1.10. Determinação da distribuição de massa molar

A distribuição da massa molar dos compostos presentes no efluente foi determinada por cromatografia de exclusão por tamanho de alta eficiência (CETAE), usando-se uma coluna Ohpak SB-803 HQ. O volume da amostra (20 $\mu$ L) foi eluído com água a uma vazão de 1,0 mL.min<sup>-1</sup> por 20 min. Os padrões para calibração da coluna foram etilenoglicol (62g.mol<sup>-1</sup>) e polímeros de polietilenoglicol de massas molares conhecidas (300, 4000 e 35000 g.mol<sup>-1</sup>). Os padrões foram aplicados na coluna nas mesmas condições da amostra. Os compostos foram detectados no detector UV SHIMADZU RID-6A ( $\lambda$  = 254 e 290 nm). A determinação das massas molares dos componentes do efluente em estudo foi realizada através de interpolação dos tempos de retenção dos picos obtidos na curva de calibração ilustrada abaixo (figura 8).



**Figura 8. Curva de Calibração CETAE. Condições; coluna Ohpak SB-803 HQ, fase móvel: água bidestilada, fluxo = 1 mL.min<sup>-1</sup>, Temperatura de 30°C, R = 0,9998**

#### 4.1.1.11. Determinação de Sulfatos

A determinação de  $\text{SO}_4^{-2}$  foi realizada através de metodologia turbidimétrica (APHA, 1995). O método baseia-se na precipitação seletiva de sulfato na forma de  $\text{BaSO}_4$ , seguida de sua quantificação pela medida da opacidade ótica em 420 nm. O procedimento experimental baseou-se, inicialmente na preparação de uma curva de calibração, na qual foi utilizada um padrão de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0200 N (1,00 mL = 100  $\mu\text{g}$  de  $\text{SO}_4^{-2}$ ) de concentrações 0, 5, 10, 15, 20, 30, e 40  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{-2}$ . A precipitação do sulfato foi efetuada pela adição a um béquer contendo 100 mL do efluente AA sob agitação magnética constante, 20 mL de solução tampão<sup>10</sup> e, uma espátula de cristais de  $\text{BaCl}_2$ . Após 60 segundos, a agitação foi interrompida e imediatamente, foi retirada uma alíquota homogênea desta solução para leitura em 420 nm. Em paralelo foi realizado um ensaio em branco (sem adição de  $\text{BaCl}_2$ ), para correção de interferência do efluente (cor). A concentração de  $\text{SO}_4^{-2}$  foi obtida pela interpolação de curva de calibração.

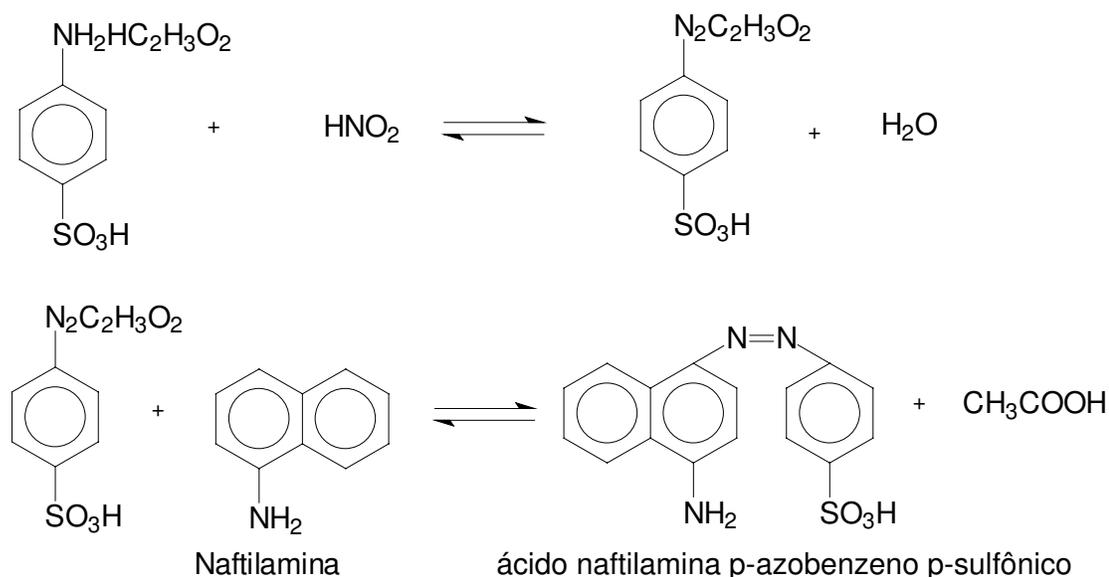
#### 4.1.1.12. Determinação de Nitratos

A determinação foi realizada de acordo com método padrão APHA, 1995. Foi utilizado um eletrodo de íon seletivo para nitrato, marca *QUIMIS*, modelo QA838, com sensibilidade de 0,5 a 1500  $\text{mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ . Foi preparada uma curva de calibração a partir da diluição de solução padrão de nitrato, com água bidestilada livre de nitratos. A solução padrão foi preparada pela dissolução de  $\text{KNO}_3$  (seco a 105°C por 24 horas) em 1000 mL de água livre de nitratos. Para análise das amostras foi adicionado 10 mL de amostra (incluindo diluições) a 10 mL de tampão contendo ácido sulfanílico, para eliminar interferências devido a  $\text{NO}_2^-$ .

<sup>10</sup> A solução tampão foi preparada pela dissolução de 30g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 5g de  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 1g de  $\text{KNO}_3$  e 20mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99%) em 1000 mL de água destilada.

#### 4.1.1.13. Determinação de Nitritos

Para a determinação de nitritos, utilizou-se o princípio da reação de Griess-Ilosvay, a qual é baseada na diazotação com ácido sulfanílico e copulação com cloridrato de alfa-naftilamina em pH entre 2,5 e 5,0, formando o ácido alfa-naftilamino-p-azobenzeno-p-sulfônico de coloração rósea que absorve em  $\lambda_{\text{máx}}=520$  nm (ver figura 9). As determinações foram realizadas a partir de curva padrão construída com padrões de  $\text{NaNO}_2$  (APHA, 1995).



**Figura 9. Representação da reação de Griess-Ilosvay: reação do nitrito com ácido sulfanílico e  $\alpha$ -naftilamina e a formação do azo-composto ácido  $\alpha$ -naftilamina p-azobenzeno sulfônico**

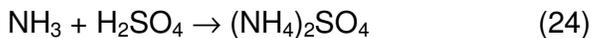
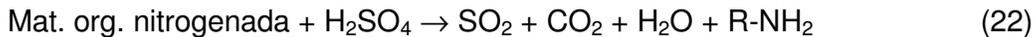
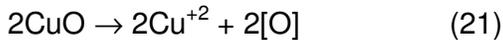
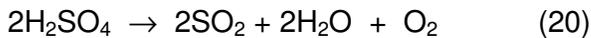
A mistura reacional foi mantida em banho-maria por 1 hora, agitando-se freqüentemente. Com auxílio de funil, passou-se o conteúdo do béquer para balão volumétrico de 250 mL, lavando-se o béquer e o funil com 70 mL água quente. Completou-se o volume para 250 mL com água destilada e filtrou-se em papel Whatmann nº 5. Transferiu-se, com pipeta volumétrica 10 mL do filtrado obtido, para balão volumétrico de 50 mL adicionando-se 1 mL de ácido sulfanílico e 1 mL de alfa-naftilamina, sob agitação após cada adição. Completou-se com água destilada até 50 mL e agitou-se. Deixou-se em repouso por 20 minutos, para desenvolvimento da coloração. Fez-se em

seguida a leitura da absorbância em 520 nm. Calculou-se as concentrações das amostras por interpolação da curva de calibração.

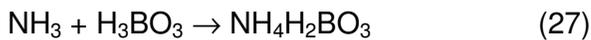
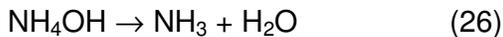
#### 4.1.1.14. Determinação de Nitrogênio orgânico

Utilizou-se o método de Kjeldahl (micro-Kjeldhal) para determinação da nitrogênio orgânico presente no efluente AA (APHA, 1995). Este método baseia-se na determinação do nitrogênio total da amostra, através da digestão com ácido sulfúrico concentrado e posterior destilação da amônia, a qual é fixada em solução ácida e titulada. As principais etapas do método estão ilustrados pelas equações 20 a 28.

1º Etapa: Digestão



2º Etapa: Destilação



3º Etapa: Titulação



Este método inclui a determinação quantitativa de todo o nitrogênio constituído, seja sob a forma de aminas, amida ou nitrila. É importante observar que o método não inclui nitratos e nitritos.

Procedimento Experimental: Transferiu-se para o tubo de Kjeldahl, cerca de 10 g de amostra do efluente (medido em balança de precisão analítica). Adicionou-se 2,5 g de mistura catalítica<sup>11</sup> e 7 mL de ácido sulfúrico

<sup>11</sup> A mistura catalítica foi composta por uma mistura de sulfato de sódio e sulfato de cobre pentahidratado na proporção 10:1, recentemente triturada em gral de porcelana.

concentrado. Aqueceu-se em bloco digestor, a princípio lentamente (em temperatura de 50°C por 1 hora) e depois gradativamente até atingir 400°C. Quando a mistura reacional tornou-se límpida e transparente de tonalidade azul-esverdeada, foi desligado o aquecimento, deixando-se esfriar a amostra por 15 minutos e foi adicionado 10 mL de água destilada. Em separado, acoplou-se a um destilador micro-Kjeldahl, um erlenmeyer contendo 20 mL de ácido bórico a 4% com 4 a 5 gotas de indicador misto<sup>12</sup>. Adaptou-se o tubo de Kjeldhal ao destilador, adicionando-se uma solução de hidróxido de sódio a 40% até escurecimento total da solução. Procedeu-se em seguida a destilação, testando-se com papel indicador, até que o pH não mais estivesse alcalino. Recebeu-se o destilado em 25 mL de ácido bórico a 4% com 4 a 5 gotas do indicador misto. A solução receptora foi mantida refrigerada durante a destilação. Titulou-se esta solução com ácido sulfúrico 0,1N até virada do indicador. Procedeu-se o cálculo no nitrogênio orgânico através da seguinte expressão (equação 29):

$$\% N = \frac{V.N.f.14.100}{p}$$

Onde: V = volume gasto na titulação (mL)

N e f = concentração e fator de correção do ácido utilizado

p = peso da amostra (mg)

#### 4.1.1.15. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

O procedimento experimental foi efetuado de acordo com modificação da metodologia descrita por KEUM e LI (2004). Os compostos foram extraídos de uma alíquota de 100 mL de efluente com 3x25 mL de acetado de etila, em 3 extrações sucessivas. Os compostos foram analisados em cromatógrafo gasoso Varian CP-3800 acoplado a um detector de massa Saturno 2000 ion trap MS, faixa de aquisição: 50-250 u; energia de ionização: 70 eV; modo de

---

<sup>12</sup> O indicador misto foi preparado pela dissolução de 0,2 g de vermelho de metila e 0,1 g de verde de bromocresol em 200 mL de álcool etílico a 70%.

aquisição normal (impacto de elétrons; transferline coluna/MS a 200°C; íon trap à 170°C. A programação de temperatura foi a seguinte: 50°C, 1 min, 10°C/min até 120°C; 3°C/min até 200°C, temperatura do injetor de 250°C, split 1:25. A coluna utilizada foi a capilar Chrompack WCOT CP-Sil 8 LB/MS, dimensões: 30m x 0,25 mm; espessura de filme: 0,25µm. A análise foi realizada no INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ (TECPAR).

#### **4.1.2. Caracterização Ecotoxicológica**

##### **4.1.2.1. Toxicidade aguda com *Escherichia coli***

O método estabelece a toxicidade aguda do efluente para *Escherichia coli* através da inibição do crescimento celular da bactéria, medido pela opacidade ótica em 600 nm. O procedimento experimental foi efetuado de acordo com modificação da metodologia descrita por JARDIM *et al.* (1990). O meio de cultura para a bactéria foi preparado pela adição de 7,0 g de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 3,0 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,5 g de citrato de sódio, 1,0 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,2 g de MgSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O e 20 g de glicose para cada litro de água destilada. O pH final foi ajustado em 7,0 usando uma solução de NaOH 4 mol.L<sup>-1</sup>. O meio de cultura foi colocado num forno de microondas e levado a fervura. Após resfriamento, o meio de cultura foi inoculado com a bactéria e deixado à temperatura ambiente até o início da turvação do meio. Em seguida, o frasco com o meio inoculado foi colocado em um banho termostatizado a 37°C. A absorbância em 600 nm no meio líquido foi monitorada até atingir 0,2 u.a. Alíquotas de 45 mL foram transferidas desta suspensão estoque de bactéria para Erlenmeyers de 125 mL, também mantidos no banho a 37°C. A cultura foi então contaminada com 5 mL do efluente. Um erlenmeyer que recebeu 5 mL de água deionizada atuou como controle. Um meio de cultura sem bactéria atuou como branco. O pH das alíquotas foi ajustado para 7,0. As medidas de absorbância foram realizadas a cada 20 minutos, finalizando o experimento em 2 h. A medida de inibição (%) das amostras foi obtida em comparação com o controle, durante o período considerado.

#### 4.1.2.2. Toxicidade aguda com *Selenastrum capricornutum*

O método estabelece a toxicidade crônica do efluente para *Selenastrum capricornutum* através da inibição do crescimento das algas, medida via absorvância a 680 nm. O procedimento experimental foi efetuado de acordo com a metodologia descrita por REGINATTO (1998). A cultura da alga, recebida em meio líquido, foi inoculada no meio líquido de crescimento, sob condições estéreis. O crescimento da pré-cultura foi feito no meio sob agitação constante (100 rpm) e temperatura de 23°C por 3 dias sob intensidade luminosa (6000 a 8000 Lux). Após este período, retirou-se 1 mL da pré-cultura em condições estéreis para inocular uma nova cultura, servindo esta de inóculo para o ensaio de toxicidade, após 3 dias de crescimento sob as mesmas condições da pré-cultura. A concentração inicial da alga para o ensaio foi obtida pela leitura da absorvância ou fluorescência da suspensão de alga (absorvância de 0,160 a 680 nm). Os ensaios foram realizados em Erlenmeyer de 125 mL, aos quais foi adicionada a amostra em diferentes diluições (1:1,5; 1:2; 1:3; 1:4; 1:6; 1:8; 1:12), meio de cultura e uma quantidade definida de alga (inóculo) conforme mostrado na tabela 3.

**Tabela 3. Condições usadas para o ensaio de toxicidade com a alga *Selenastrum capricornutum*.**

Diluição da amostra	Amostra (mL)	Água destilada para diluição (mL)	Meio de cultura (mL)	Inóculo 10 <sup>6</sup> células/mL (mL)	Volume final do teste (mL)
1:1,5	26,0	0	3,0	1,0	30,0
1:2	15,0	11,0	3,0	1,0	30,0
1:3	10,0	16,0	3,0	1,0	30,0
1:4	7,5	18,5	3,0	1,0	30,0
1:6	5,0	21,0	3,0	1,0	30,0
1:8	3,75	22,25	3,0	1,0	30,0
1:12	2,5	23,5	3,0	1,0	30,0
Controle	--	26,0	3,0	1,0	30,0

O meio de cultura foi composto por uma solução estoque de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $1,50 \text{ g.L}^{-1}$ );  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $1,20 \text{ g.L}^{-1}$ );  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,16 \text{ g.L}^{-1}$ );  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $1,80 \text{ g.L}^{-1}$ ) e  $\text{MgSO}_4$  ( $1,50 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Foi utilizado um controle para a comparação do crescimento da alga, sendo este constituído de água destilada, meio de cultura e inóculo da alga. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada diluição da amostra, sendo que o volume final do teste foi de 30 mL. A concentração inicial de alga em cada Erlenmeyer foi determinada logo após a realização do inóculo. Os Erlenmeyers foram então incubados à temperatura de  $23^\circ\text{C}$  sob agitação constante (100 rpm). Luz branca universal foi colocada a aproximadamente 40 cm acima dos Erlenmeyers. Após 72 h foi realizada uma nova medida da concentração da alga no controle e nas amostras. A taxa de crescimento diário das algas ( $\mu$ ) foi determinada conforme descrito a seguir:

$$\mu = \frac{[(\ln E_{72}) - (\ln E_0)]}{t_n \times 24} \quad (30)$$

Onde:

$\mu$  = taxa de crescimento diário da alga

$E_0$  = medida da concentração da alga no tempo zero (u.a)

$E_{72}$  = medida da concentração da alga após 72 h

$t_n$  = 72 h

No caso de amostras tóxicas, a taxa de crescimento diário ( $\mu$ ) da amostra foi menor que o  $\mu$  do controle. A toxicidade das amostras foi representada em termos de porcentagem de inibição do crescimento das algas em relação ao controle e calculada conforme descrito a seguir:

$$I\mu = \mu_c - \mu_i / \mu_c \times 100 \quad (31)$$

Onde:

$I\mu$  = % inibição da taxa de crescimento;

$\mu_i$  = média da taxa de crescimento da alga em cada diluição da amostra;

$\mu_c$  = média da taxa de crescimento da alga no controle.

O resultado do ensaio de toxicidade com a alga foi obtido por interpolação das curvas de concentração/resposta e expressos como concentração efetiva 50 ( $\text{CE}_{50}$ ), ou seja, como a concentração efetiva da

amostra (%V/V) que apresentou 50% de inibição da taxa de crescimento da alga.

#### 4.1.2.3. Determinação da toxicidade aguda do efluente através da Inibição de crescimento radial do halo do fungo *Phanerochaete chrisosporium*

Este método relaciona a toxicidade aguda do efluente para o fungo lignolítico *Phanerochaete chrisosporium*, em relação a sua capacidade de desenvolver halo de crescimento radial em função do tempo (BAYMAN e RADKAR, 1996). O método foi adaptado neste trabalho, para avaliar ainda, a biomassa desenvolvida ao final dos testes, conforme metodologia descrita por BARBOSA (1996). Os ensaios foram realizados com diversas diluições de efluente para a composição de meio sólido a base de extrato de batata e Agar (BDA), conforme descrito na tabela 4. O fungo foi cultivado em placas de *Petri*, contendo meio agar extrato de batata durante cinco dias a 28°C, conforme previamente descrito por KUNZ (1999). Após esse período, o fungo foi repicado do meio sólido (pré-inóculo) para o meio de crescimento em teste. O repique foi realizado utilizando cilindros de 0,5 cm de diâmetro retiradas da zona de crescimento do fungo da placa de *Petri*.

**Tabela 4. Diluições do efluente usadas nos testes de avaliação da inibição ao crescimento radial de *Phanerochaete chrisosporium***

<b>Concentração (%)</b>	<b>Volume de H<sub>2</sub>O (mL)</b>	<b>Volume de amostra (mL)</b>
<b>100</b>	0	100
<b>70</b>	30	70
<b>50</b>	50	50
<b>30</b>	70	30
<b>10</b>	90	10
<b>0</b>	100	0

O fungo foi inoculado na parte central de placa de petri contendo o efluente em diferentes diluições (tabela 4) e o conjunto foi incubado a 37°C por 7 dias. O monitoramento diário do raio do halo fúngico e a medida da biomassa final permitiram a avaliação da medida de inibição ao crescimento radial e a biodegradação fúngica dos efluentes em estudo. O halo fúngico foi medido com paquímetro, em triplicatas. Para mensurar a bioassa desenvolvida, o material da placa (BDA + biomassa) foi transferido para bequer juntamente com 100 mL de água sob aquecimento (90°C) até dissolução do BDA. Esta mistura, foi então filtrada em funil de buchner, adaptado com trompa de vácuo e papel filtro, previamente tarado. A seguir o material foi lavado com aproximadamente 300 mL de água aquecida (90°C). A biomassa retida pelo papel filtro foi então seca a 105°C durante 2 horas em estufa, transferida para dessecador por 30 minutos e determinada em balança analítica com precisão de 0,0001g. As repostas foram expressas de forma gráfica e, em termos de CE<sub>50</sub> (concentração efetiva de efluente, necessária para promover 50% de inibição fúngica).

#### **4.2 Tratamentos químicos do efluente AA**

Para promover degradações primárias no efluente AA, dois tipos de processos químicos, de naturezas diferenciadas foram estudados. Em primeiro lugar, foi avaliada e selecionada uma metodologia oxidativa, representada pelos processos oxidativos avançados (POAs).

Em segundo lugar, foi estudada e otimizada, uma metodologia redutiva, através do tratamento do efluente AA, com ferro metálico, na forma de fibra de aço-carbono comercial. Os processos estudados estão ilustrados na figura 10. As siglas indicadas foram adotadas para a identificação da natureza do tratamento realizado.

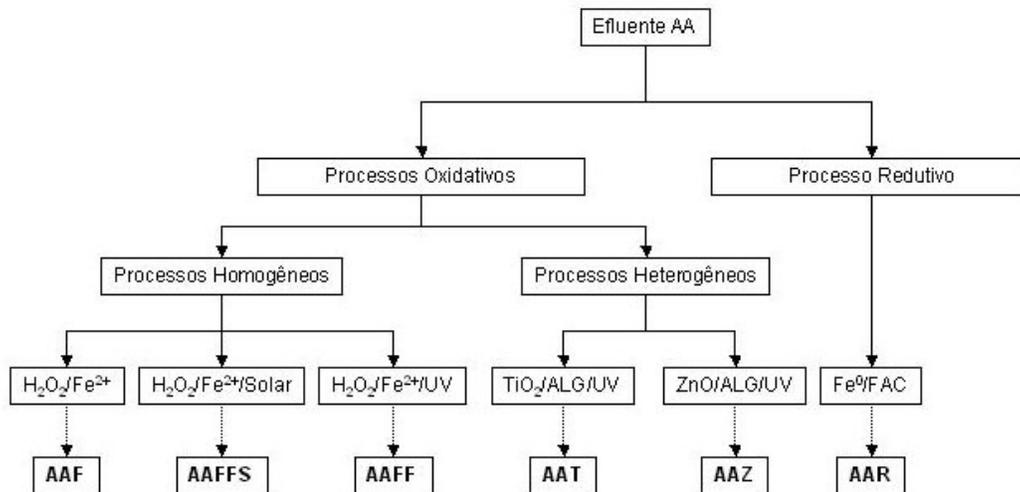


Figura 10. Tratamentos químicos do efluente AA

#### 4.2.1. Tratamentos com Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos empregados neste trabalho foram do tipo homogêneo e heterogêneo, nas formas livre e imobilizada. Os processos e as condições utilizadas nas avaliações iniciais estão demonstrados na tabela 5. Os volumes de efluente empregados foram condicionados às capacidades dos reatores, que foram de 100 a 300 cm<sup>3</sup> de capacidade.

Os sistemas que utilizaram fotocatalisadores imobilizados em alginato de cálcio foram comparados com os sistemas livres (TiO<sub>2</sub> e ZnO) para degradação de TNT. Todos os sistemas reatores foram convenientemente agitados magneticamente e refrigerados com camisa de água, sendo que a temperatura reacional média foi de 30°C.

A partir das condições preliminares de tratamento, foram realizados estudos comparativos de eficiência para os sistemas heterogêneos livres e imobilizados. Em uma segunda etapa, foram conduzidos estudos cinéticos, mantendo as melhores condições do estudo preliminar.

Tabela 5. Condições preliminares de tratamento por processos oxidativos avançados

	Processo	Substância teste	Condição preliminar de tratamento	Referência
PROCESSOS HETEROGÊNEOS	TiO <sub>2</sub> /UV	TNT 20 mg.L <sup>-1</sup>	200 mg de TiO <sub>2</sub> ; fluxo de O <sub>2</sub> de 80 mL.min <sup>-1</sup> ; 15 minutos de tratamento fotoquímico UV-VIS, reator convencional de 100 cm <sup>3</sup> de capacidade, irradiação interna	HESS, 1997 WANG, 1995 ALNAIZY, 1999 DILLERT, 1996
	ZnO/UV	TNT 20 mg.L <sup>-1</sup>	200 mg de ZnO; fluxo de O <sub>2</sub> de 80 mL.min <sup>-1</sup> ; 15 minutos de tratamento fotoquímico UV-VIS, reator convencional de 100 cm <sup>3</sup> de capacidade, de irradiação interna	HESS, 1997 WANG, 1995 DILLERT, 1996
	TiO <sub>2</sub> /Alg/UV-VIS	TNT 20 mg.L <sup>-1</sup> AA pH 6,0	Reator de irradiação interna com 100 cm <sup>3</sup> de capacidade, 20g de esfera dopada com diversas concentrações de TiO <sub>2</sub> , fluxo de O <sub>2</sub> de 80 mL.min <sup>-1</sup> e 15 minutos de tratamento fotoquímico	COUTO, 2002 PALLERLA, 1997
	ZnO/Alg/UV-VIS	TNT 20 mg.L <sup>-1</sup> AA pH 8,0	Reator de irradiação interna com 100 cm <sup>3</sup> de capacidade, 20g de esfera dopada com diversas concentrações de ZnO, fluxo de O <sub>2</sub> de 80 mL.min <sup>-1</sup> e 15 minutos de tratamento fotoquímico	COUTO e SANROMAN, 2002 PALLERLA,, 1997
PROCESSOS HOMOGÊNEOS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	AA pH 7,0	Reator convencional de irradiação interna com 0,1 e 0,3 litros de capacidade, fluxo de O <sub>2</sub> de 80 mL.min <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 500 mg.L <sup>-1</sup>	HANDBOOK EPA, 1998 RODGERS, 2001
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	AA pH 3,0	Reator convencional de irradiação interna com 0,1 e 0,3 litros de capacidade, fluxo de O <sub>2</sub> de 80 mL.min <sup>-1</sup> , [Fe <sup>2+</sup> ]=100 mg.L <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 100 e 500 mg.L <sup>-1</sup> (1:1 e 1:5)	LIU, 2004 OH, 2003 HANDBOOK EPA ,1998
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UVvis	AA pH 3,0	Reator convencional de irradiação interna com 0,1 e 0,3 litros de capacidade, fluxo de O <sub>2</sub> de 80 mL.min <sup>-1</sup> , [Fe <sup>2+</sup> ]=100 mg.L <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 100 e 500 mg.L <sup>-1</sup> (1:1 e 1:5)	LIU, 2004 OH, 2003 HANDBOOK, EPA 1998
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> solar	AAR pH 3,0	Reator de alumínio com 0,5 litros de capacidade, [Fe <sup>2+</sup> ]=100 mg.L <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 500 mg.L <sup>-1</sup> (1:5); UVA de 4,5 wats.cm <sup>2</sup> , latitude 26º, 11', 44" sul; longitude 52º, 41', 24" oeste; temp. reacional média de 46ºC	FALLMANN, 1995 LIU, 2004 SHENG, 1997 OH, 2003

#### 4.2.1.1. Reatores Fotoquímicos

Os reatores utilizados nos estudos de eficiência dos Processos Oxidativos Avançados para a degradação do efluente AA foram os representados pelas figuras 11, 12 e 13. Tratam-se de um reator convencional, de irradiação interna (figura 11), um reator comercial de recirculação, marca

UMEX<sup>®</sup> (figura 12) e um reator de alumínio na forma côncava para máxima reflexão de radiação solar (figura 13).

O reator de irradiação interna (ilustrado na figura 11) possui capacidade de 300 cm<sup>3</sup> e foi irradiado internamente por lâmpada a vapor de mercúrio *Philips* de 125 watts de potência, com substituição do bulbo original de vidro por bulbo de quartzo para proteção do filamento e produção de radiação UV-VIS. Neste reator, o sistema reacional foi homogeneizado por agitação magnética e refrigerado por camisa d'água. Por questões de segurança, o sistema fotoquímico foi inserido em caixa preta equipada com exaustor de gases.



**Figura 11. Reator de irradiação interna**

O reator comercial Marca UMEX, modelo *UV LAB EL* foi gentilmente cedido pelo grupo TECNOTRATER/UFPR. Este reator, que é ativado por energia microondas, é capaz de produzir radiação ultravioleta centrada em 254 nm (figura 12). Trata-se de um sistema reacional dotado de duplo cilindro de quartzo, que encera mercúrio líquido susceptível a ativação energética por microondas. A Potência máxima de trabalho é de 850 watts com volume útil irradiado de 1000 cm<sup>3</sup>. O sistema reacional também possui conexões com adaptação para tratamento contínuo (VAZ, 2004).



**Figura 12. Reator fotoquímico de recirculação ativado por microondas**

Para o tratamento com irradiação solar foi utilizado um reator de alumínio, capacidade de 500 cm<sup>3</sup> e diâmetro de filme líquido de 2 cm (figura 13). Neste tipo de reator não foi realizada refrigeração, o sistema reacional apresentou temperatura média de 46°C e intensidade de radiação incidente de 4-5 wats.cm<sup>-2</sup>.



**Figura 13. Reator para tratamento solar**

#### **4.2.1.2. Imobilização de fotocatalisadores em esferas de alginato de cálcio**

A incorporação do catalisador aos interstícios da esfera de alginato de cálcio foi realizada através de uma suspensão mista de TiO<sub>2</sub>/alginato e ZnO/alginato. Foram estudadas várias misturas de fotocatalisadores (TiO<sub>2</sub> e ZnO) e alginato, conforme descrito na tabela 6.

**Tabela 6. Concentrações de catalisadores imobilizados em esferas de alginato de cálcio para tratamento fotocatalítico de TNT 20 mg.L<sup>-1</sup>, pH 7,0**

TiO <sub>2</sub> (g)	ZnO (g)	Massa de esferas (g)	Catalisador (g.g <sup>-1</sup> )
0	0	23,0	0
0,05	0,05	23,0	0,0021
0,10	0,10	23,1	0,0043
0,30	0,30	23,3	0,0130
0,50	0,50	23,5	0,0210
0,70	0,70	23,7	0,0300
1,00	1,00	24,0	0,0410

Os componentes foram inicialmente misturados em béquer, com auxílio de bastão de vidro e adição periódica de 20 mL de água destilada, até a adição total de 100 mL. A mistura foi mantida sob aquecimento (60°C) para facilitar a homogeneização. A mistura homogênea foi recebida (gota a gota) por intermédio de bombeamento peristáltico, em uma solução de cloreto de cálcio 20% (m/v), refrigerada por banho de gelo e sob agitação.

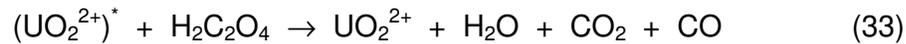
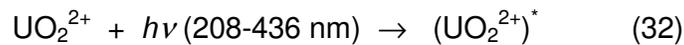
As esferas formadas foram mantidas na própria solução de CaCl<sub>2</sub> durante 24 horas para maturação, antes de serem utilizadas. Para verificação da atividade fotocatalítica das esferas de alginato/TiO<sub>2</sub> foram preparadas esferas com TiO<sub>2</sub> amorfo, ou seja, sem atividade catalítica. Neste caso, estas esferas foram testadas nas mesmas condições das esferas preparadas com TiO<sub>2</sub> degussa P-25.

#### 4.2.1.3. Determinação do rendimento fotônico

A caracterização das condições nas quais se promovem os processos fotoquímicos é necessária e recomendável para a reprodução e estudo de condições otimizadas e comparação de resultados entre sistemas fotoquímicos. Neste contexto, existem dois métodos fundamentais para determinação da energia fotônica envolvida nos processos fotoquímicos que foram estudados. Dentre eles estão a actinometria física que emprega detectores fotoelétricos ou radiômetros e a actinometria química, que utiliza

padrões fotoquímicos, cujo rendimento quântico é conhecido e válido na faixa espectral de interesse (SERPONE et al., 1996; KRISTINE e HITES, 2000).

Para mensurar o rendimento fotônico, ou seja a fração de fótons incidente que é efetivamente absorvida pelos sistemas fotoreatores, foi utilizado o par actinométrico ácido oxálico/uranil (BARRETO-RODRIGUES, 2001). O reagente foi preparado a partir do sal  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sendo que para cada mol deste foram adicionados aproximadamente 6 equivalentes molares de ácido oxálico, previamente seco durante 2 horas a  $100^\circ\text{C}$ . O método baseia-se no princípio de que o cátion bivalente uranil, quando absorve radiação com energia correspondente a faixa espectral de 208-436 nm (equação 32), é excitado eletronicamente, podendo transferir esta energia para a degradação de ácido oxálico (equação 33).



Como a taxa de degradação deste em função do tempo é proporcional à intensidade de radiação efetivamente absorvida, podemos utilizar a definição de rendimento quântico de sistemas fotoquímicos (equação 34), para calculá-la:

$$\phi = \frac{k_n}{I_a} \quad K_n = - \frac{d[\text{Act}]}{dt} \quad (34)$$

onde:  $\phi$  = rendimento quântico;  $K_n$  = cinética de conversão molecular;  $I_a$   
= nº de mol de fótons absorvidos

Calculamos o rendimento fotônico ( $I_a$ ) a partir do rendimento quântico relativo à faixa espectral do actinômetro utilizado (200-436 nm). O valor numérico de  $\phi = 0,5$  foi utilizado para a realização dos cálculos.

## 4.2.2. Tratamento quimiorredutivo com ferro metálico

### 4.2.2.1. Estudos preliminares

Os processos redutivos foram realizados utilizando ferro metálico na forma de fibra de aço-carbono comercial. O tratamento redutivo foi estudado preliminarmente na forma batelada, através de movimento orbital a 100 rpm, com 500 mL de efluente AA, pH 1,0 e  $1\text{g.L}^{-1}$  de fibra de aço-carbono durante 30 minutos. Após a realização de cada experimento, o pH final das amostras foi alterado para 7,0 e o meio reacional foi centrifugado a 5000 rpm, para caracterizações analíticas.

### 4.2.2.2. Otimização do tratamento do efluente AA com ferro metálico em processo batelada

Em etapas mais avançadas de trabalho, a influência das variáveis: concentração de ferro metálico (massa), pH e tempo de tratamento, na redução da concentração de TNT do efluente, foram avaliadas a partir de um planejamento experimental  $2^3$  com arranjo tipo estrela (4 ensaios distribuídos rotacionalmente em pontos axiais), com triplicata no ponto central, como descrito por BARROS NETO *et al.* (1995). A Tabela 7 mostra os níveis e fatores utilizados neste planejamento experimental.

**Tabela 7 - Níveis das variáveis utilizados no planejamento fatorial  $2^3$  para otimização do processo de quimiorredução de TNT do efluente AA**

Níveis	pH	Concentração de Fibra de Aço-Carbono (g)	Tempo reacional (min)
-1.682	1,6	0,0	0,0
-1	3,0	0,2	6,0
0	5,0	0,6	15,0
1	7,0	1,0	24,0
1.682	8,3	1,3	30,1

Foram realizados 16 experimentos com duplicata no ponto central. Um modelo estatístico (Equação 35) foi determinado e as respostas deste foram estudadas pela metodologia de superfície de resposta (BARROS NETO *et al.*, 1995).

$$\hat{Y}_i = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} X_i X_j \quad (35)$$

Onde:

Y= resposta das variáveis (redução da concentração de TNT);

$b_0, b_i \dots$  = coeficientes de regressão;

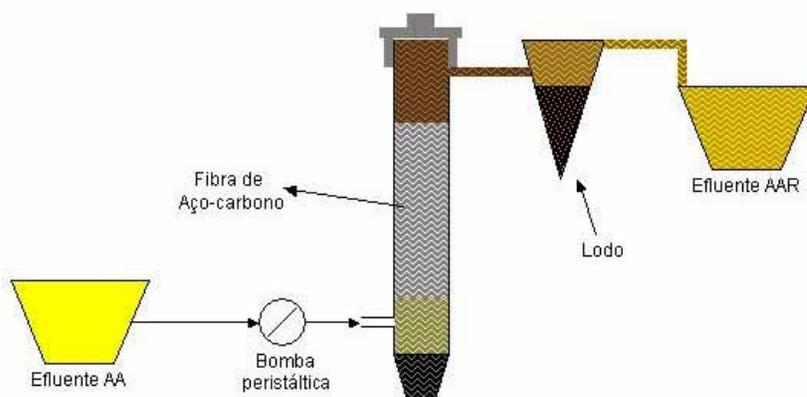
$X_i, X_j \dots$  = variáveis em estudo (pH, Concentração de FAC e tempo reacional).

As análises estatísticas foram realizadas no programa *STATGRAPHICS PLUS/WINDOWS 4.1* e também no *STATISTICA versão 5.0*.

#### 4.2.2.3. Tratamento do efluente AA com ferro metálico em reator contínuo

Além dos estudos em modo batelada, considerou-se conveniente avaliar o tratamento quimiorredutivo com ferro metálico em reator em coluna de fluxo ascendente (reator contínuo). O reator foi construído de vidro borossilicato possuindo um volume total de 98 cm<sup>3</sup>.

O modelo estatístico obtido no processo batelada foi extrapolado para a forma contínua utilizando reator contínuo (figura 14). O reator foi selado hermeticamente, para evitar a entrada de oxigênio e os tempos reacionais utilizados nos tratamentos em batelada foram transformados em tempo de retenção hidráulica pelo ajuste do fluxo na bomba peristáltica. O material ferroso (ferro metálico na forma de fibra de aço-carbono), foi introduzido pela parte superior do reator e convenientemente distribuído ao longo do corpo do reator.



**Figura 14. Esquema do reator contínuo de redução para tratamento com ferro metálico na forma de fibra de aço-carbono**

A alimentação do efluente AA se deu pela parte inferior, percorrendo todo o volume do reator, até atingir a parte superior, saindo pelo sedimentador, no qual foi realizado um controle de pH, para integrações com possíveis tratamentos oxidativos complementares, ou com NaOH 6 mol.L<sup>-1</sup>, para neutralização e conseqüente precipitação de ferro residual.

#### **4.3. Integração de processos redutivos e oxidativos**

Os tratamentos mais eficientes para a degradação físico-química foram integrados para uma efetiva remediação do efluente AA. Neste sentido, o efluente AA tratado com ferro metálico (AAR), foi estudado quanto a sua tratabilidade pelos processos oxidativos avançados homogêneos fenton (AARF) e foto-fenton (AARFF). A figura 15 ilustra estas integrações.

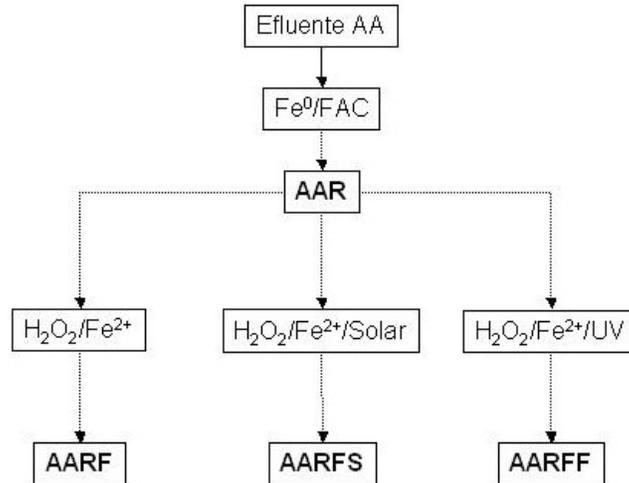


Figura 15. Esquema das integrações realizadas a partir do efluente gerado no tratamento do efluente água amarela (AA) com ferro metálico na forma de fibra de aço-carbono

Os processos foram estudados segundo estratégias multivariadas, fundamentados em planejamento fatorial de experimentos, mostrados nas tabelas 8 e 9.

Tabela 8. Níveis das variáveis para o planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para otimização do tratamento do efluente AAR por processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV

Variáveis	Níveis		
	(-)	(0)	(+)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L-1)	500	2500	4500
Tempo (minutos)	5	62,5	120
Nº do ensaio	Variáveis		
#	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	Tempo	
1	-	-	
2	-	+	
3	+	-	
4	+	+	
5	0	0	
6	0	0	

**Tabela 9. Níveis das variáveis usadas na extensão do planejamento experimental para tratamento fenton do efluente AAR por processos  $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$**

Variáveis	Níveis		
	(-)	(0)	(+)
$H_2O_2$ (mg.L <sup>-1</sup> )	100	300	500
Tempo (minutos)	120	150	180

Nº do ensaio	Variáveis	
#	[ $H_2O_2$ ]	Tempo
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
5	0	0
6	0	0

#### 4.4. Estudos de biodegradabilidade dos efluentes

##### 4.4.1. Biodegradabilidade $DBO_5/DQO$

A razão  $DBO_5/DQO$  tem sido extensivamente utilizada para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental (JAING et al., 1994; PULGARIN et al., 2002; MALATO et al., 2002). Esta razão é normalmente utilizada na escolha do tipo de tratamento de efluentes. Para esgotos domésticos brutos esta relação varia de 0,4 a 1,4 (METCALF e EDDY, 1991). A tendência desta relação é diminuir após o tratamento ou com o passar do tempo, indicando que a fração biodegradável diminui e a inerte (não biodegradável) permanece constante. Recentemente, PULGARIN et al, (2002) observou a baixa biodegradabilidade de um efluente Têxtil, contendo azo-corantes, que exibiu baixa  $DBO_5$  e elevada  $DQO$ , apresentado uma razão  $DBO_5/DQO$  de 0,045. O parâmetro  $DBO_5/DQO$  foi utilizado, neste trabalho, de maneira comparativa, fazendo sempre referência ao efluente bruto. Para a obtenção deste parâmetro foram realizados os ensaios padrões para determinação de  $DQO$  e  $DBO_5$ , como descrito nos tópicos 4.1.1.7. e 4.1.1.8,

respectivamente. A biodegradabilidade do efluente foi então calculada pela divisão da DBO<sub>5</sub> pela DQO.

#### 4.4.2. Biodegradabilidade Total e primária Zahn Wellens

A tratabilidade biológica bacteriana ou ainda biodegradabilidade total e primária foi fundamentada na metodologia de Zahn Wellens (OECD 302B), adaptada para a avaliação do efeito dos tratamentos redutivos, oxidativos e combinados, de maneira comparativa e, fazendo sempre referência ao efluente bruto. Esta metodologia foi escolhida por possibilitar uma avaliação mais versátil a respeito do efeito biótico dos tratamentos estudados, e por simular um tratamento biológico convencional. Trata-se de uma avaliação comparativa relativa a remoção de carga orgânica biodegradável por um intervalo de tempo de no máximo 28 dias, ou suficiente para o alcance de resultados significativos. Para a avaliação da tratabilidade bacteriana foi selecionada uma flora oriunda de uma estação de tratamento fundamentada em sistemas de Lodos Ativados. A tabela 10 mostra as condições sugeridas pelo método e as efetivamente adotadas neste trabalho.

**Tabela 10. Condições sugeridas e efetivamente adotadas para avaliação do efeito biológico de efluentes submetidos aos processos de remediação estudados**

<b>Condições sugeridas pelo método</b>	<b>Condições adotadas no teste com Lodos Ativados</b>
DQO de 100 a 1000 mg .L <sup>-1</sup>	≅ 225 mg.L <sup>-1</sup>
Incubação de 20-25°C	25 ± 5°C
28 dias de tratamento	27 dias
Homogeneização por agitação magnética ou mecânica	Homogeneização proporcionada pela própria aeração
Mínimo de 2 mg.L <sup>-1</sup> de O <sub>2</sub> para a aeração	> 8 mg.L <sup>-1</sup>
Inóculo de 0,2 a 1 g.L <sup>-1</sup> de peso seco	0,53 g.L <sup>-1</sup>
Frasco teste com volume útil de 1 a 4 Litros	Frasco de 1L
Volume e frequência de amostragem de 10mL/dia	6 mL.dia <sup>-1</sup>

#### 4.4.2.1. Procedimento Experimental

Foram adicionados a frascos de polietileno esterilizados 400 mL de amostra, 2,5 mL de solução de nutrientes e quantidade de lodo ativado<sup>13</sup> que gerou uma concentração de DQO final de 225 mg.L<sup>-1</sup>. O volume foi completado para 1000 mL com água de diluição e incubado em banho termostaticado a 25 ± 5°C. Aos frascos de polietileno foram adaptados aeradores, que foram localizados na parte central e a 1cm acima da base do frasco. A aeração promoveu homogeneização do lodo ativado e uma aeração média de 8 mg.L<sup>-1</sup>, ao longo do período de tratamento considerado (28 dias). Foram preparados 07 frascos para avaliação paralela. Ao primeiro e segundo frasco foi adicionado o controle (solução de dietilenoglicol 200 mg.L<sup>-1</sup>). Do terceiro ao sexto, foram adicionadas as amostras de efluente bruto e tratadas, e ao sétimo frasco foi adicionado, água de diluição no lugar da amostra (branco). A tabela 11 ilustra estes detalhes experimentais.

**Tabela 11. Composição e condições dos tratamentos para avaliação da biodegradabilidade total e primária**

Parâmetros	Teste com Lodo ativado
Água de diluição <sup>1</sup>	≅ 140 mL
Solução nutriente <sup>2</sup>	10 mL
Carga de biomassa	450 mL de lodo com peso seco de 0,53 g.L <sup>-1</sup>
Amostra	400 mL
TOTAL	1000 mL

<sup>1</sup>Água de diluição refere-se a água potável com teor de matéria orgânica inferior a 5 mg.L<sup>-1</sup> e concentrações de cálcio e magnésio menores que 2,7 mmol.L<sup>-1</sup>

<sup>2</sup>Solução composta pela dissolução dos seguintes sais a 1L de água deionizada: 38,5 g de NH<sub>4</sub>Cl; 33,4 g de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O; 8,5 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e 21,75 g de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

Após adição de todos os elementos do teste, foi promovida uma aeração/homogeneização por 15 minutos. Após decorrido este período foi interrompida a aeração e aguardou-se por mais 15 minutos para decantação do lodo e do material em suspensão. Em seguida foi retirado uma alíquota de 5

<sup>13</sup> O lodo ativado foi coletado em uma estação de tratamento de esgoto localizada na Cidade de Pato Branco, Sudoeste do Paraná. Foi mantido sob aeração, a 25°C, durante 24 horas antes de ser utilizado.

mL para análise de DQO e de TNT. A aeração foi restabelecida e o procedimento foi repetido em 3 horas de teste (para verificação dos efeitos de adsorção sobre o lodo), e diariamente até o término dos 28 dias previsto pelo teste ou até a verificação de respostas significativas em termos de remoção de DQO ou TNT.

Os resultados foram expressos pelo cálculo da fração biodegradável do efluente, como descrito pelas equações 36 e 37, em termos de remoção de conteúdo orgânico biodegradável (biodegradação total) ou de TNT (biodegradação primária). Os resultados também foram interpretados por método gráfico, pelo qual obtém-se uma curva que registra as remoções de carga orgânica pelo tempo.

Ao final dos 28 dias de teste, ou quando se considera finalizado os eventos de biodegradação, faz-se um teste de atividade microbiana, pela adição de 93,75 mg de glicose, que deverá resultar numa elevação da DQO, a qual deverá ser rapidamente removida através de conversão microbiana,

$$BT = \left( 1 - \frac{(DQO_A - DQO_B)}{(DQO_{A3h} - DQO_{B3h})} \right) \times 100$$

atestando desta forma, a atividade do lodo biológico.

Onde:

BT = biodegradabilidade (%) a um tempo T (36)

$DQO_A$  = DQO da amostra medidos 3 horas após seu início.

$DQO_{3h}$  = DQO da amostra no tempo de amostragem (mg/L),

$DQO_B$  = DQO do branco no tempo de amostragem (mg/L),

$DQO_{B3h}$  = DQO do branco, medidos 3 horas após o início do teste (mg/L)

$$BP = \left( 1 - \frac{(TNT_A - TNT_B)}{(TNT_{A3h} - TNT_{B3h})} \right) \times 100 \quad (37)$$

Onde:

BT = biodegradabilidade primária (%) a um tempo T

$TNT_{A3h}$  = Concentração de TNT na amostra medidos 3 horas após seu início.

$TNT_A$  = Concentração de TNT na amostra no tempo de amostragem (mg/L),

$TNT_B$  = Concentração de TNT no branco no tempo de amostragem (mg/L),

$TNT_{B3h}$  = Concentração de TNT no branco, medidos 3 horas após o início do teste (mg/L)

#### **4.4.3. Biodegradação fúngica com *Phanerochaete chrisosporium***

Para avaliação da biodegradação fúngica foi utilizado o mesmo procedimento experimental da determinação da inibição de crescimento radial do fungo *Phanerochaete chrisosporium* (item 4.1.2.3.), com exceção do meio sólido, no qual o caldo de batata e agar (BDA) foi substituído por agar, para avaliação da capacidade do microorganismo desenvolver halo utilizado exclusivamente os componentes do efluente como fonte de carbono. Os resultados foram analisados através da verificação do crescimento de halo radial e pela medida da biomassa total ao final de 07 dias de incubação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor discussão dos resultados obtidos, este trabalho foi dividido em cinco etapas. São elas:

- 1º) Caracterização do efluente AA
- 2º) Seleção de POAs para o tratamento de AA
- 3º) Estudo e otimização de processo redutivo utilizando ferro metálico, na forma de fibra de aço-carbono, para a degradação de TNT.
- 4º) Integração dos processos mais relevantes para a remediação do efluente.
- 5º) Avaliação da biodegradabilidade do efluente frente a uma cultura mista de microorganismos oriundos de lodos ativados e fungo lignolítico *Phanerochaete chrisosporium*.

### 5.1. Caracterização do efluente AA

Com o objetivo de dimensionar o potencial poluidor do efluente, as caracterizações realizadas fundamentaram-se em ensaios físico,químicos, ecotoxicológicos e na avaliação da biodegradabilidade total e primária do efluente bruto AA.

#### 5.1.1. Caracterização física e química

Em uma primeira análise (tabela 12), observou-se que o efluente AA foi constituído de uma quantidade significativa de sólidos totais ( $14314 \pm 60 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em cuja composição, os componentes caracterizados que mais contribuíram foram; os sais dissolvidos dos ácidos utilizados ( $\text{SO}_4^{-2}$  e  $\text{NO}_3^{-}$ ) durante o processo de produção de TNT (91%); o material sedimentável<sup>14</sup> (8%) e o material orgânico nitrogenado (1%), o qual foi atribuído ao próprio TNT e possíveis isômeros presentes no efluente. A presença destes isômeros é atribuída ao fato da concentração de TNT (solúvel) encontrada no efluente (156

---

<sup>14</sup> Os sólidos sedimentáveis a 25°C foram compostos por cristais de TNT.

$\pm 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) contribuir com apenas 34,6% de N para a matéria orgânica nitrogenada total observada ( $83,9 \text{ mgN.L}^{-1}$ ).

**Tabela 12. Composição física e química do efluente AA**

Sólidos totais	$14314 \pm 60 \text{ mg.L}^{-1}$
Sólidos sedimentáveis	$1156 \pm 40 \text{ mg.L}^{-1}$
$\text{SO}_4^{-2}$	$5,9 \pm 0,5 \text{ g.L}^{-1}$
$\text{NO}_3^-$	$7,17 \pm 0,5 \text{ g.L}^{-1}$
TNT (solúvel)	$156 \pm 10 \text{ mg.L}^{-1}$
Nitrogênio orgânico Kjeldal	$83,9 \pm 0,9 \text{ mgN.L}^{-1}$
Fenóis Totais	$9,8 \pm 0,44 \text{ mg.L}^{-1}$
pH	$1,0 \pm 0,03$
DQO (solúvel)	$638 \pm 12 \text{ mg O.L}^{-1}$
DBO (solúvel)	$11 \text{ mg O.L}^{-1}$

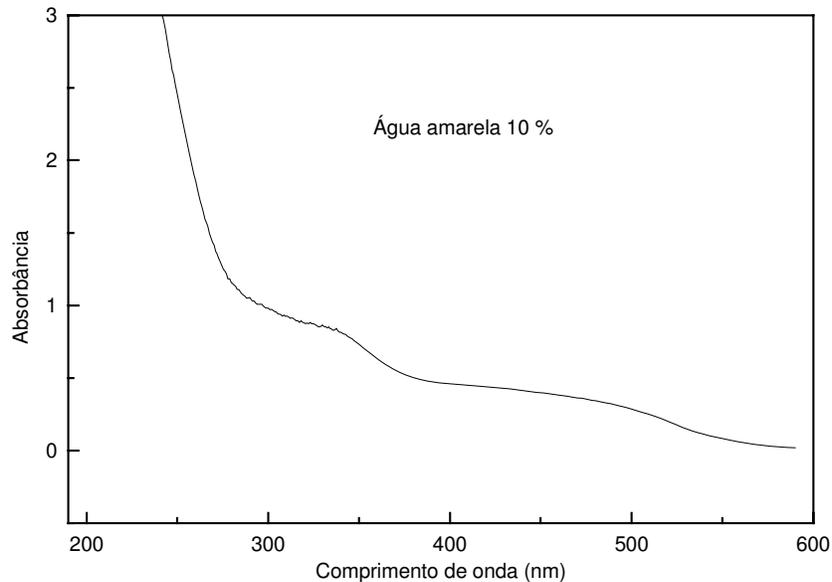
Nota: O efluente AA foi filtrado em papel filtro qualitativo para retenção dos sólidos sedimentáveis antes dos estudos de caracterização e tratabilidade

Considerando a solubilidade do TNT a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) de  $130 \text{ mg.L}^{-1}$  (HAWTHORE e MILLER, 2000), e a constante precipitação do composto com a redução de temperatura, podemos concluir que se trata de uma solução saturada do composto, uma vez que foi quantificado  $156 \pm 10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Atribuímos a este TNT dissolvido a coloração amarelada apresentada pelo efluente. O espectro de varredura ultravioleta-visível ilustrado na figura 16 ilustra as absorções visível e ultravioleta do efluente AA.

A presença de fenóis totais não pode ser explicada, e foi atribuída à baixa seletividade do método analítico utilizado. Uma avaliação mais significativa deste parâmetro foi realizada durante os tratamentos oxidativos (item 5.2).

O pH fortemente ácido do efluente é um fator preocupante, uma vez que poderia causar inúmeros prejuízos a qualquer tipo de corpo receptor, além de necessitar de grandes quantidades de álcali para a neutralidade necessária para muitos tipos de processos de remediação, o que elevaria significativamente os custos destes processos. Nos ensaios de caracterização, a correção do pH foi realizada utilizando-se  $\text{NaOH } 6 \text{ mol.L}^{-1}$ , cujos volumes

adicionados foram considerados para correções em termos de diluição do efluente.



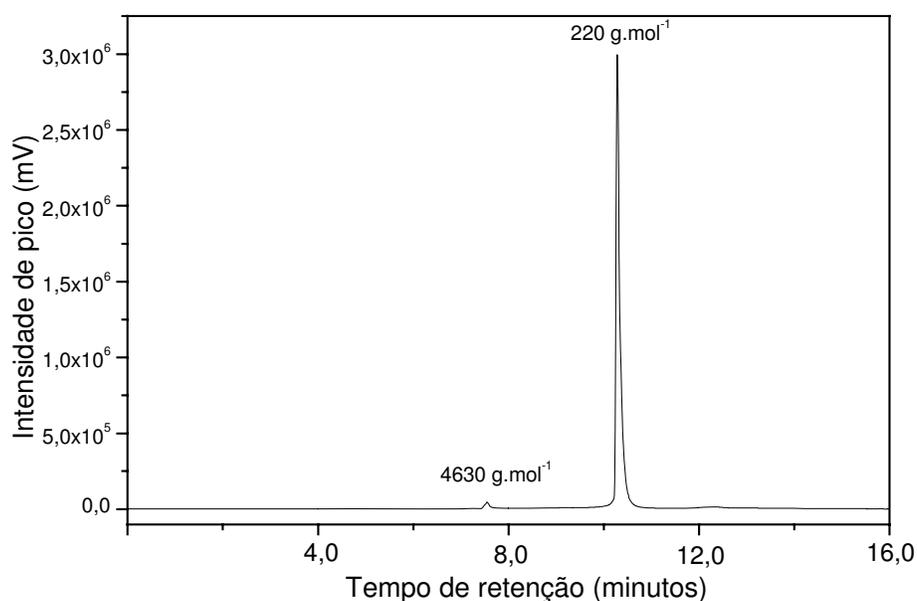
**Figura 16. Espectro de varredura-ultravioleta visível do efluente água amarela (AA) diluído a 10%**

Observou-se ainda, que o efluente apresentou uma carga orgânica degradável quimicamente considerável ( $638 \pm 12 \text{ mg O.L}^{-1}$ ) e uma fração orgânica biodegradável reduzida ( $11 \text{ mg O.L}^{-1}$ ). Neste contexto, apesar da DBO apresentada, estar dentro dos limites permitidos pela legislação vigente<sup>15</sup> (que estabelece  $60 \text{ mg.O.L}^{-1}$ ), consideramos um fator preocupante, por poder estar relacionado com a toxicidade e/ou biorecalcitrância do efluente em questão. Por outro lado, para este tipo específico de efluente, a metodologia de determinação de  $\text{DBO}_5$ , tem a sua utilização discutida, por não ser um método adequado, ou seja, aplicável a qualquer tipo de efluente. No caso do efluente AA, por exemplo, a concentração de inóculo (bactérias) e o tempo para estabilização da matéria orgânica, prevista pelo método, podem ser absolutamente insuficientes para a verificação de todos os processos degradativos possíveis de ocorrer (aclimatação, adaptação e biodegradação).

<sup>15</sup> Artigo 19 -A - Decreto 8468 - Lei 997 - Lançamento em sist. de esg. prov. tratamento (Est.)

Por esta razão, foi selecionado um método mais adequado, de maior aplicabilidade em relação à natureza biorecalcitrante do efluente AA. O estudo do efluente utilizando este método será discutido no item 5.1.2.

A distribuição de massa molar dos componentes do efluente AA foi determinada através de cromatografia de exclusão, com detecção UV em 254 nm. Podemos observar, a partir da figura 17, um pico, com tempo de retenção de 10,3 minutos que corresponde, interpolação com curva padrão, a uma massa molar  $220 \text{ g.mol}^{-1}$ , a qual, atribuímos ao próprio TNT, uma vez que sua massa molar é  $227 \text{ g.mol}^{-1}$ .

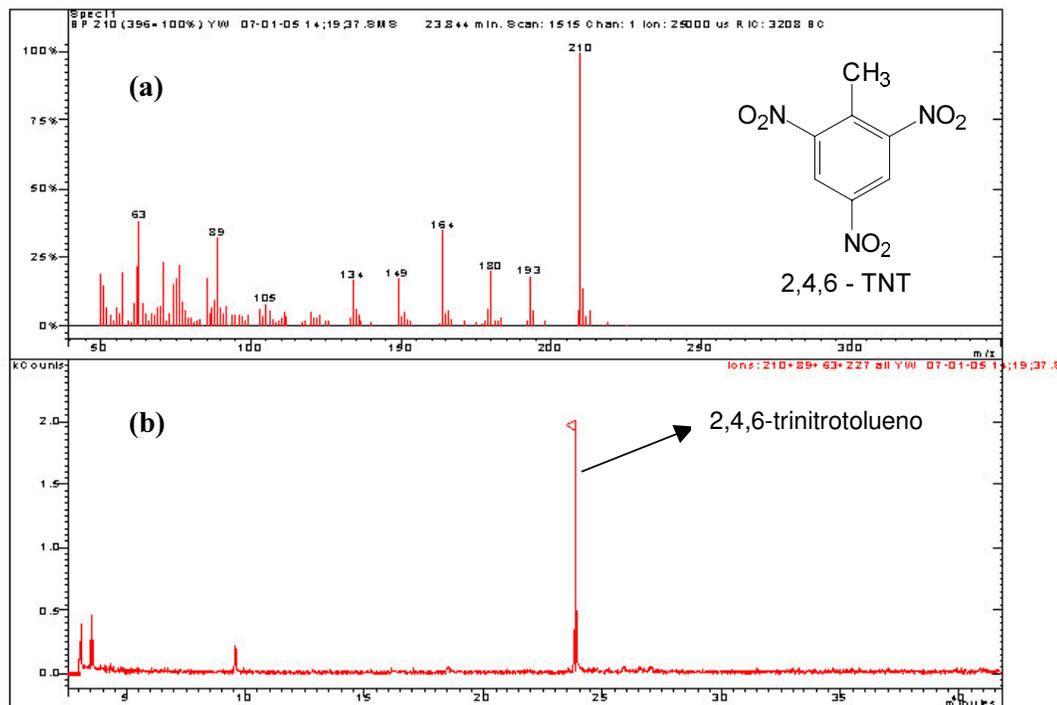


**Figura 17. Cromatograma de distribuição molar do efluente AA**

Esta fração molar corresponde a 98% da área total do cromatograma. Observou-se ainda, uma contribuição relativamente menor (<2%), para um composto de alta massa molar ( $4630 \text{ g. Mol}^{-1}$ ) em tempo de retenção de 7,9 minutos. É importante observar ainda, que existe a possibilidade da presença de isômeros assimétricos do TNT, uma vez que possuem a mesma massa molar.

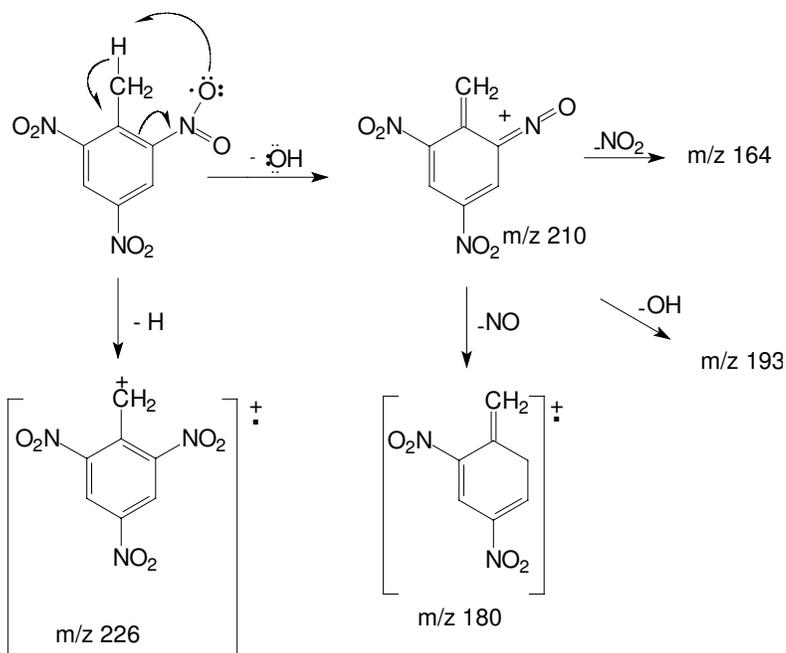
Com o intuito de caracterizar a fração molar monodispersa observada no cromatograma de distribuição de massa molar dos componentes presentes no efluente AA, e confirmar a presença de TNT e/ou isômeros assimétricos, realizou-se ensaios de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de

massas, a qual mostrou que o componente majoritário foi o próprio TNT, como pode ser observado na figura 18.



**Figura 18. a) Cromatograma obtido a partir de análise por cromatografia gasosa do efluente AA; b) espectro de massas relativo ao composto identificado na análise cromatográfica**

Observa-se claramente, em um tempo de retenção de 24 minutos, a presença de um agrupamento de três picos característicos. Dentre estes, o pico central foi atribuído ao TNT, pela observação do pico do íon molecular (relação massa/carga = 210), e pela observação de fragmentos iônicos comuns e alguns fragmentos eliminados (figura 19). Os picos adjacentes foram associados a hidrocarbonetos alifáticos (ftalatos), sendo suas presenças atribuídas ao fato do efluente ter sido armazenado em frascos de polietileno.



**Figura 19. Fragmentos iônicos típicos e algumas eliminações propostas para o TNT identificado no efluente AA pela análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas**

De maneira geral, alguns parâmetros físico-químicos como; sólidos totais, DQO e sulfatos apresentaram-se em níveis acima daqueles permitidos pelos critérios de lançamento em corpo receptor (CONAMA, artigo 357). Adicionalmente, apesar da legislação brasileira não prever lançamentos de compostos nitroaromáticos, como o TNT, os seus níveis de concentração indicaram que o efluente em estudo está absolutamente inadequado para lançamento em qualquer classe de corpo receptor. É importante lembrar, que a agência de proteção ambiental americana (EPA) admite níveis máximos de  $0,06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de TNT em águas de abastecimento.

### 5.1.2. Biodegradabilidade da AA

Tanto o teste Zahn Wellens para avaliação de biodegradabilidade total, quanto a estimativa realizada através da relação  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  revelou que o efluente AA bruto é pouco biodegradável, tendo sido obtido uma razão de 0,025 unidades e biodegradabilidade total de 6,8 % respectivamente (tabela 13).

Tabela 13. Resultados dos testes de biodegradabilidade do efluente AA

Biodegradabilidade	Efluente AA	Controle
Relação DBO <sub>5</sub> /DQO	0,025	--
Teste Zahn-Wellens adaptado	6,8 ± 0,6 %	79,4 ± 0,6 %

Nota: O controle trata-se de uma solução padrão de dietilenoglicol

Enquanto a remoção da fração orgânica do controle (dietilenoglicol) ocorre em extensão mais significativa (80%) durante os primeiros 06 dias, o efluente AA alcançou uma redução de apenas 6,8% em 27 dias de teste. A figura 20 ilustra o monitoramento das remoções de frações biodegradáveis ao longo do período do teste.

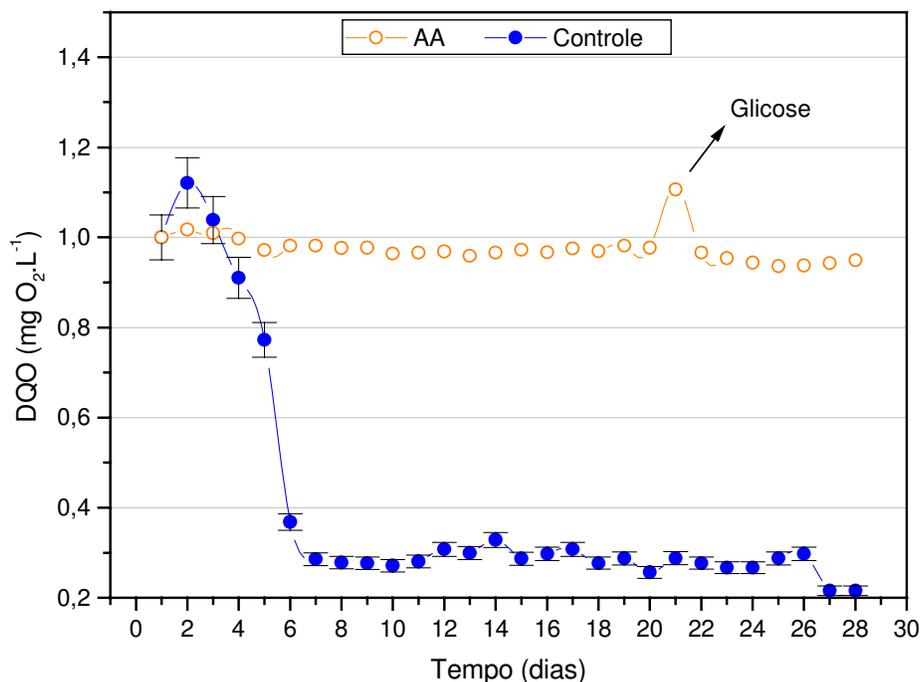


Figura 20. Taxa de remoção de matéria orgânica biodegradável do efluente AA em relação ao controle de dietilenoglicol

Foi observado também, através da adição de 94 gramas de glicose durante o vigésimo dia, que apesar de não remover significativamente a matéria orgânica, o inóculo permaneceu ativo, metabolizando a glicose adicionada em 24 horas (figura 20).

A baixa biodegradabilidade do efluente AA foi também confirmada através da avaliação de sua biodegradabilidade primária, a qual foi realizada

através do monitoramento do decaimento da concentração de 2,4,6-trinitrotolueno. Pode-se observar através da figura 21, que o 2,4,6-trinitrotolueno é removido em uma velocidade relativamente lenta, exibindo uma biodegradação primária de  $12 \pm 0,6 \%$  em 27 dias de teste.

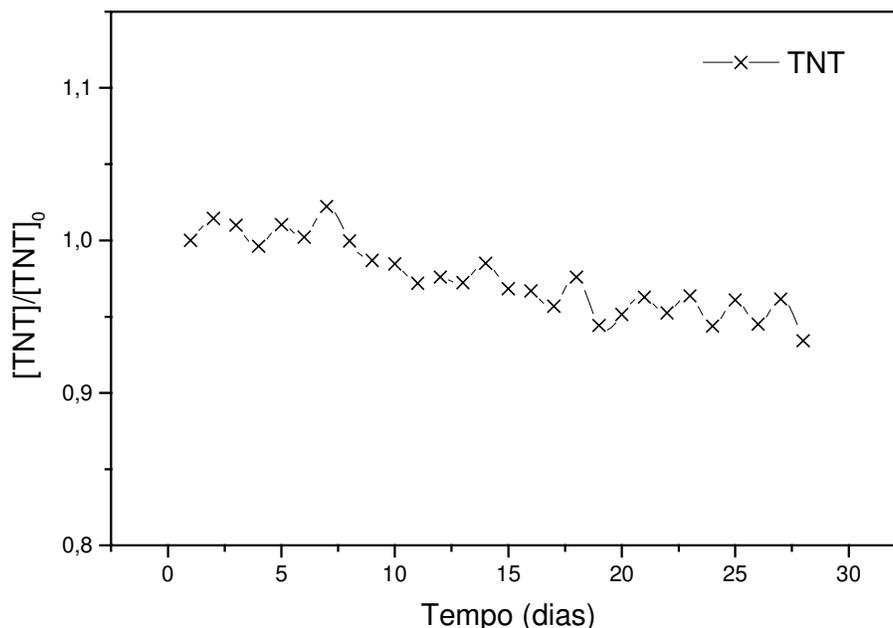


Figura 21. Taxa da remoção de TNT ao longo da biodegradação com lodo ativado

### 5.1.3. Aspectos ecotoxicológicos do efluente AA

Do ponto de vista ecotoxicológico, observou-se que o efluente bruto apresentou significativa toxicidade (tabela 14), comparável a outros efluentes industriais de elevado potencial poluidor. A medida da toxicidade aguda com *E.coli*, por exemplo, resultou em inibições de crescimento celular de 89,2%, enquanto que a  $CE_{50}$  com *Selenastrum capricornutum* foi de  $8,5 \pm 0,6\%$ . Utilizando este mesmo bioindicador, SOUZA et al., (2005) observou uma  $CE_{50}$  de 1,59 % em efluente de polpação da indústria de nitrocelulose. Enquanto KUNZ (1999), ao estudar um efluente industrial têxtil observou 38,5% de inibição de *E.coli*.

A  $CE_{50}$  obtida com *Phanerochaete chrisosporium* de  $20,5 \pm 0,5\%$  corroborou com os resultados obtidos por BAYMAN e RADKAR (1996) que obteve  $CE_{50}$  de 15% em soluções aquosas de TNT.

Tabela 14. Resultados dos testes de toxicidade obtidos a partir do efluente AA

Parâmetro	Mecanismo Indicador	Resposta
Toxicidade aguda com <i>Escherichia Coli</i>	Inibição de crescimento celular	89 ± 2 %
CE <sub>50</sub> com <i>Selenastrum Capricornutum</i>	Concentração efetiva para Inibição de 50% de taxa de crescimento celular	8,5 ± 0,6 %
Inibição de Crescimento radial com <i>P. chrisosporium</i>	Concentração efetiva para Inibição de 50% de crescimento de halo radial	20,5 ± 0,5 %

Estas características ecotoxicológicas indicaram que o efluente AA possui elevado potencial impactante e pode causar inúmeros prejuízos à biota de qualquer corpo receptor.

Após os estudos de tratabilidade, os quais foram discutidos a seguir, estes mesmos parâmetros ecotoxicológicos foram reavaliados, no sentido de verificar os efeitos dos procedimentos degradativos propostos sobre a toxicidade do efluente.

## 5.2. Tratamento do efluente AA por Processos Oxidativos Avançados

Foram estudados vários tipos de processos oxidativos avançados para a degradação dos componentes do efluente AA. Em primeiro lugar foram estudados os sistemas heterogêneos que utilizaram os fotocatalisadores TiO<sub>2</sub> (degussa P-25) e ZnO (Nuclear) na forma livre e imobilizados com alginato de cálcio. Em segundo lugar foram estudados os sistemas homogêneos representados pelos sistemas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV-VIS.

Durante as etapas iniciais dos estudos com fotocatalisadores livres e imobilizados, foi adotado um substrato modelo (padrão de TNT 20 mg.L<sup>-1</sup>), devido a conveniência analítica e pela representatividade desta espécie química em relação ao efluente em estudo.

### 5.2.1. Tratamento com Fotocatálise Heterogênea: Fotocatalisadores livres

Os sistemas livres foram avaliados segundo um estudo univariado de acordo com as condições indicadas na tabela 5 do item 4.2.1. O comportamento observado nas curvas da figura 22 mostra que para ambos os fotocatalisadores, a menor concentração de semicondutor que favorece um máximo de eficiência é  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ . Observa-se também, que para o sistema que utiliza  $\text{TiO}_2$ , a elevação da concentração de semicondutor, a partir de  $0,50 \text{ g.L}^{-1}$  induz opacidade ótica que reduziu a eficiência de degradação de TNT. Ambos os sistemas atingiram, nas condições estudadas ( $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ ), 65% de eficiência de degradação de TNT. DILLERT et al., (1996) alcançaram eficiência relativamente superior, o que pode ser explicado pelos maiores tempos reacionais praticados (30 minutos).

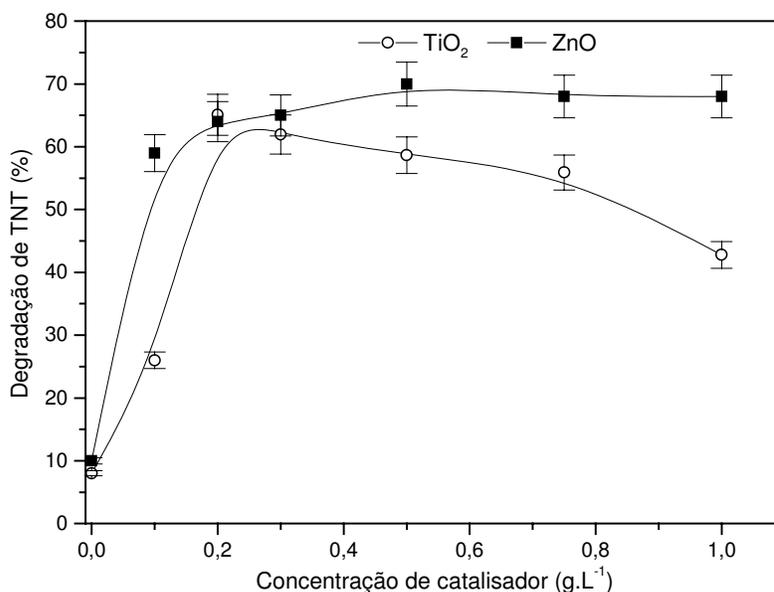
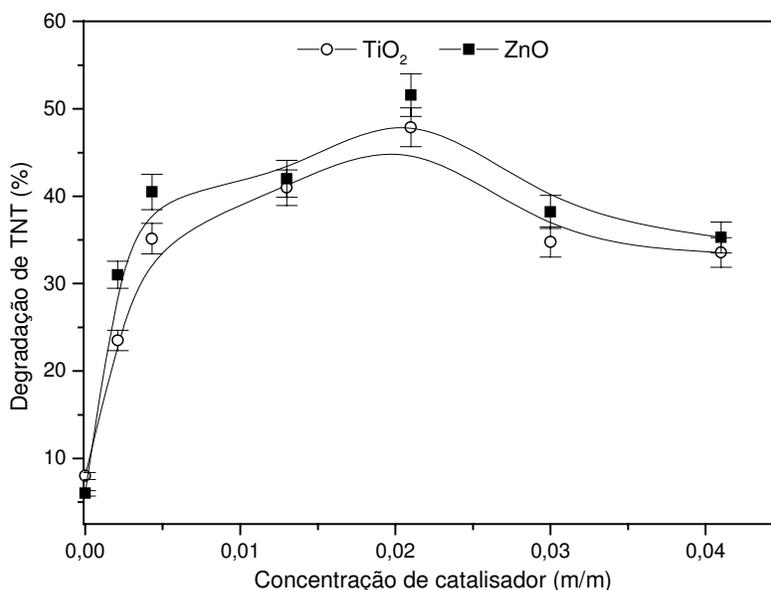


Figura 22. Identificação da concentração ótima de catalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  durante o tratamento de uma solução aquosa de TNT  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 6,5. Condições: reator convencional de 100 mL, agitado e refrigerado, tempo reacional de 15 minutos

### 5.2.2. Tratamento com Fotocatálise Heterogênea: Fotocatalisadores imobilizados em alginato de cálcio

Com o intuito de caracterizar a eficiência dos fotocatalisadores imobilizados em alginato de cálcio, foram feitos estudos de degradação, assim como nos sistemas livres, utilizando uma 100 mL de solução aquosa de TNT, de concentração correspondente a  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . Para determinação de uma concentração adequada de fotocatalisador para imobilização com alginato de cálcio, foram preparadas esferas com diversas concentrações de fotocatalisadores (condições da tabela 6) e submetidas a tratamento fotocatalítico, por 30 minutos em fotoreator convencional irradiado e aerado com fluxo de  $80 \text{ mLmin}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ .

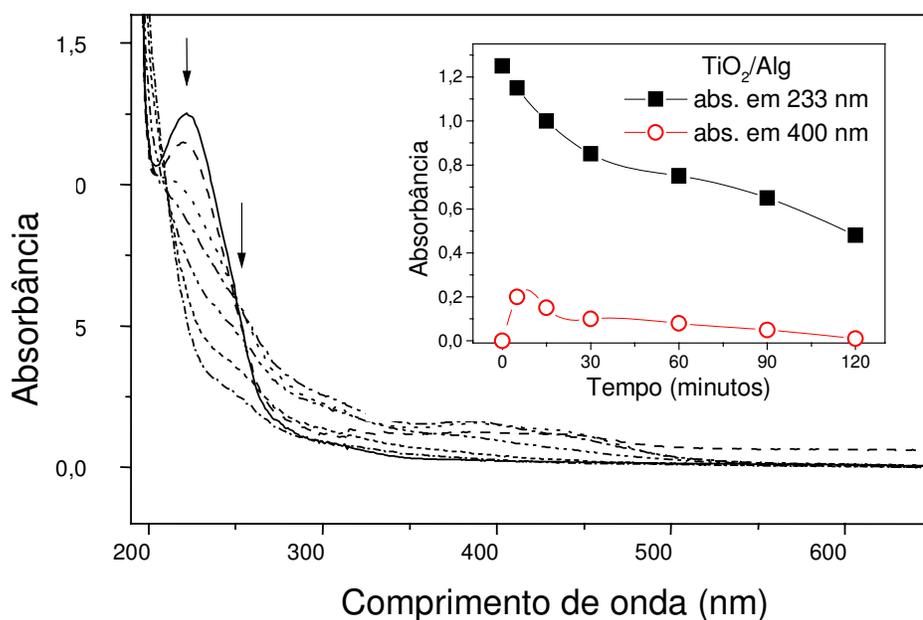
Os resultados expressos nas curvas da figura 23 mostraram que, com o aumento da concentração de ambos os catalisadores estudados, a eficiência de degradação de TNT aumenta, até atingir um máximo de  $51 \pm 3\%$  de degradação para as esferas dopadas com ZnO e  $47,9 \pm 3\%$ , para as esferas dopadas com  $\text{TiO}_2$ .



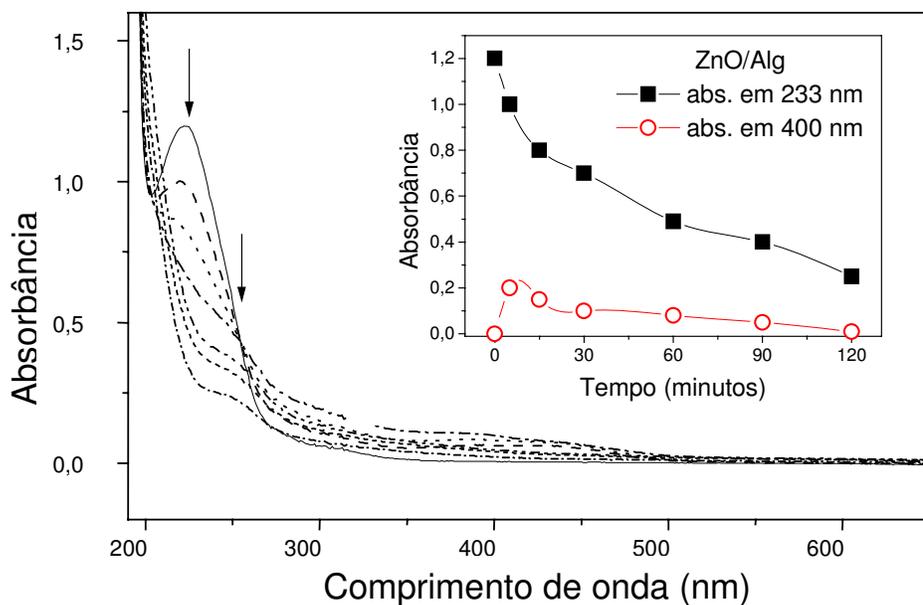
**Figura 23. Identificação da concentração ótima de  $\text{TiO}_2$  e ZnO para imobilização em esfera de alginato de cálcio, durante a degradação de TNT  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . Condições: reator convencional de 100 mL, agitado e refrigerado, tempo reacional de 15 minutos**

Nestas condições, as concentrações de fotocatalisadores imobilizados corresponderam a 0,021 g/g. As curvas mostram também que a partir desta concentração (0,021 g/g), há uma redução de eficiência, que foi atribuída à uma possível redução de permeabilidade nas esferas de alginato.

Na seqüência destes estudos, foram realizadas cinéticas de degradação de TNT  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  utilizando-se as condições mencionadas anteriormente (20 g de esferas imobilizadas com  $\text{TiO}_2$  e ZnO em concentrações de 0,02 (g/g). Os resultados obtidos revelaram uma alta eficiência de degradação (máximo de 50%), a qual ficou caracterizada durante o monitoramento por espectrofotometria ultravioleta-visível (figuras 24 e 25).

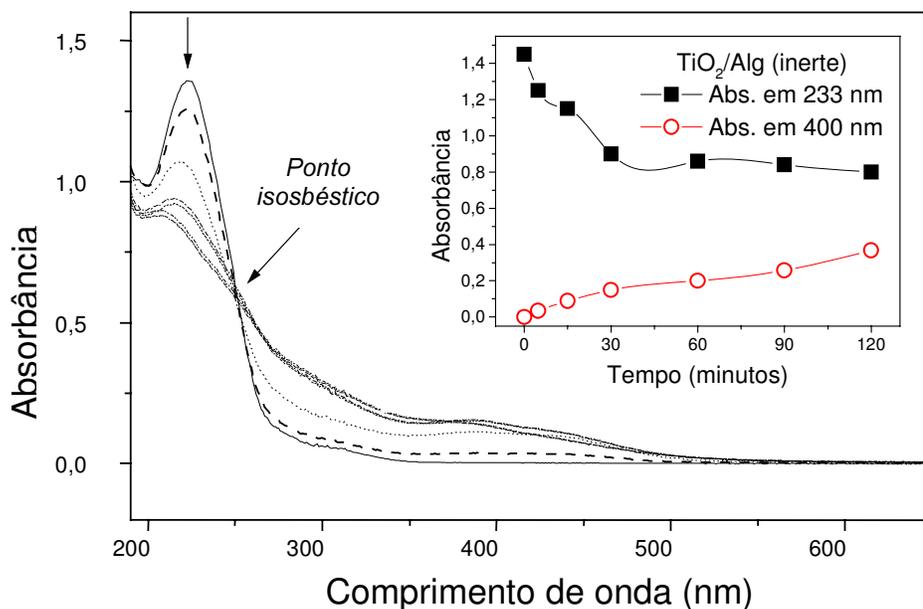


**Figura 24. Espectros ultravioleta-visível obtidos em diferentes tempos de tratamento de uma solução de TNT de concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  com  $\text{TiO}_2$  imobilizado em esferas de alginato de cálcio, em tempos de até 120 minutos**



**Figura 25. Espectros ultravioleta-visível obtidos em diferentes tempos de tratamento de uma solução de TNT de concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  com ZnO immobilizado em esferas de alginato de cálcio, em tempos de até 120 minutos**

Ao longo dos 120 minutos dos tratamentos realizados, observou-se claramente, para os tratamentos com ambos fotocatalisadores, que a absorção característica do TNT ( $\lambda=233\text{nm}$  com  $\epsilon=15,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ ) foi reduzida continuamente, concomitante com a elevação de absorções na região visível do espectro, produzindo um efluente com coloração rósea. Estas absorções, entretanto, são rapidamente removidas após 30 minutos de tratamento. Estes processos foram atribuídos à atividade fotocatalítica e/ou a processos físicos de adsorção. Para distinção entre os processos de degradação fotocatalítica de outros processos paralelos, de natureza física, como os de adsorção, foi realizado um estudo cinético, em condições idênticas ao realizado para as esferas dopadas, empregando esferas dopadas com  $\text{TiO}_2$  amorfo (sem atividade fotocatalítica). A figura 26 mostra os espectros ultravioleta-visível obtidos. Em uma primeira análise, observa-se que há uma certa degradação, caracterizada pela redução da banda de absorção característica do TNT ( $\lambda=234 \text{ nm}$ ).



**Figura 26. Espectros ultravioleta-visível obtidos em diferentes tempos de tratamento de uma solução de TNT de concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  com  $\text{TiO}_2$  amorfo (sem atividade fotocatalítica) imobilizado em esferas de alginato de cálcio, em tempos de até 120 minutos**

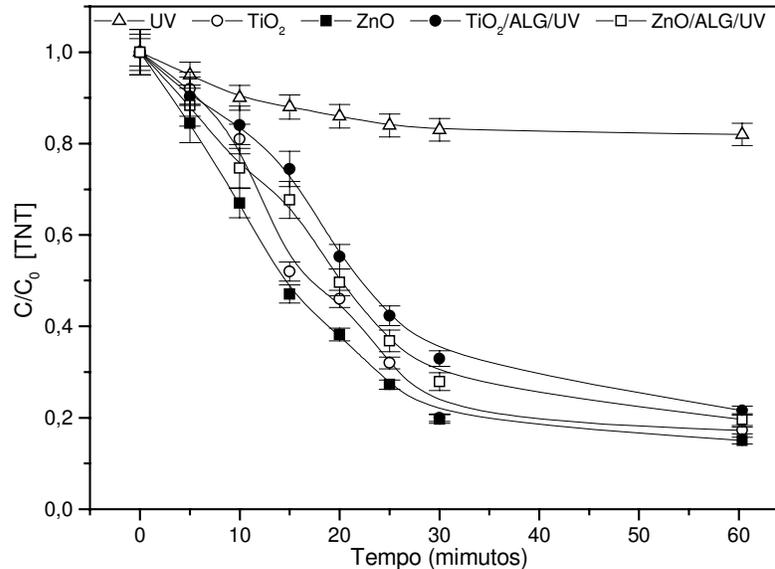
Por outro lado, é possível observar que, concomitante a esta redução de absorção ultravioleta, há a elevação de uma série de absorções visíveis ( $\lambda=300\text{-}500\text{nm}$ ), gerando um ponto isobéptico, característico de uma transformação química, mas sem mineralização efetiva, o que pode ser observado integrando-se a área dos espectros. Neste sentido, enquanto as áreas espectrais, para os testes com esferas dopadas com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  reduziram-se (em 60 minutos)  $58 \pm 2\%$  e  $76 \pm 2\%$ , respectivamente, a área para o teste com a esfera dopada com material inerte reduziu apenas  $9,1 \pm 2\%$ , sugerindo que os mecanismos fotocatalíticos possuem um papel mais significativo no processo de degradação de TNT.

### 5.2.3 Avaliação comparativa dos tratamentos fotocatalíticos heterogêneos livres e imobilizados

A comparação dos sistemas mostrou que, considerando o tempo reacional de 60 minutos, os sistemas imobilizados apresentam eficiência de

degradação de TNT, equivalentes aos sistemas livres (figura 27), sugerindo um interessante potencial para aplicação na remediação do efluente AA.

Experimentos realizados na ausência de qualquer tipo de catalisador (livre ou imobilizado), mostraram que cerca de 20% do TNT inicial foi degradado pelos processos de fotólise. Mas, uma maior degradação foi obtida pelos materiais fotocatalíticos.



**Figura 27. Cinéticas de degradação de solução contendo 20 mg.L<sup>-1</sup> de TNT, utilizando-se sistemas livres, imobilizados e fotólise. Condições: Tempo total de tratamento=60 minutos; 20g de esferas; 0,2 g.L<sup>-1</sup> de fotocatalisadores livres; reator convencional**

A tabela 15 mostra os resultados obtidos para a degradação de TNT 20 mg.L<sup>-1</sup>, utilizando sistemas heterogêneos livres e imobilizados. Estes resultados também mostraram que apesar da concentração de catalisador imobilizado presente em solução ter sido o dobro, ou seja, 4,2 g.L<sup>-1</sup> contra 2 g.L<sup>-1</sup> para os sistemas livres, estes apresentaram maior eficiência de degradação de TNT 20 mg.L<sup>-1</sup> que os sistemas imobilizados, o que deve estar relacionado com os fenômenos de interação de área superficial e acesso de radiação. É importante salientar ainda, que as eficiências obtidas, tanto para os sistemas livres e imobilizadas foram superiores ao obtidos por DILLERT et al., (1996), o qual alcançou 85% de remoção quando utilizou 1g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> degussa P25, irradiação UV em 254 nm para a degradação de 50 mg.L<sup>-1</sup> de TNT.

**Tabela 15. Resultados obtidos nos tratamentos usando Processos Oxidativos Avançados heterogêneos para degradação de TNT**

Tratamento	Redução de [TNT] (%)
TiO <sub>2</sub> /UV	92 ± 3%
ZnO/UV	94 ± 3%
TiO <sub>2</sub> /Alg/UV	86 ± 2%
ZnO/Alg/UV	88 ± 2%
Alg/TiO <sub>2</sub> amorfo	21 ± 2%

Condições: 0,2 g.L<sup>-1</sup> de fotocatalisadores livres, 20 g de esferas dopadas com 0,021 g/g de catalisadores, tempo total de tratamento = 60 minutos em reator convencional

#### 5.2.4 Tratamento de efluente Água amarela com fotocatalisadores imobilizados em alginato de cálcio

Em contraste ao observado para a solução aquosa de TNT 20 mg.L<sup>-1</sup>, as tentativas de tratamento do efluente AA com sistemas heterogêneos, resultaram eficiências de degradação relativamente menores (tabela 16). Em todos os tratamentos foram utilizadas, condições similares aos realizados durante os testes com a solução aquosa de TNT padrão.

**Tabela 16. Resultados obtidos nos tratamentos de AA com fotocatalisadores imobilizados em alginato de cálcio**

Tratamento	Redução de DQO (%)	Redução de Abs (%) - Área integrada em $\lambda=200-600$ nm	Redução de [TNT] (%)
TiO <sub>2</sub> /Alg/UV	9 ± 4 %	19 ± 2 %	23 ± 2 %
ZnO/Alg/UV	9 ± 4 %	23 ± 2 %	25 ± 2 %

Condições: AA pH 7,0; reator convencional; 20g de esferas dopadas; 60 minutos de tratamento

É importante salientar que, após o tratamento fotocatalítico, observou-se que as esferas perderam 15% de massa, com liberação de fotocatalisador para o meio reacional, indicando, uma possível decomposição da matriz de alginato. Podemos atribuir esta degradação a elevada concentração de sais dissociados dos ácidos minerais utilizados no processo, uma vez que os tratamentos das soluções diluídas de TNT, promoverem uma menor perda de massa (4-5%).

Uma possível explicação para este fenômeno poderia ser a elevada concentração iônica (sais dissolvidos) provocando o deslocamento do cálcio coordenado presente na cadeia polissacarídica de alginato de cálcio, desestabilizando a estrutura do material.

### 5.2.5. Tratamento com Sistemas Homogêneos

Os sistemas homogêneos estudados foram os processos fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) e foto-fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UVVIS}$ ), nas condições preliminares mostradas na tabela 5. Neste caso, foram realizados estudos de tratabilidade com o próprio efluente AA.

De maneira geral, todos os tratamentos preliminares do efluente AA resultaram em baixas eficiências de degradação.

As reduções de DQO, de absorbância integrada e da concentração de TNT, foram pouco significativas (tabela 17). Neste sentido, atribuímos este comportamento às características do efluente, devido as elevadas concentrações de TNT e também dos sais dissociados antes mencionados.

**Tabela 17. Resultados obtidos para o tratamento do efluente AA por Processos Oxidativos Avançados homogêneos para degradação de TNT<sup>16</sup>**

Tratamento	Redução de DQO (%)	Redução de absorbância (%)	Redução de [TNT] (%)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$10 \pm 3 \%$	0	$9 \pm 2 \%$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV-VIS}$	$12 \pm 3 \%$	0	$10 \pm 2 \%$

Apesar de alguns pesquisadores reportarem eficiências significativas de degradação de TNT (>80%), quase sempre estudaram matrizes mais simples, com concentrações menores de TNT e sem a presença de qualquer

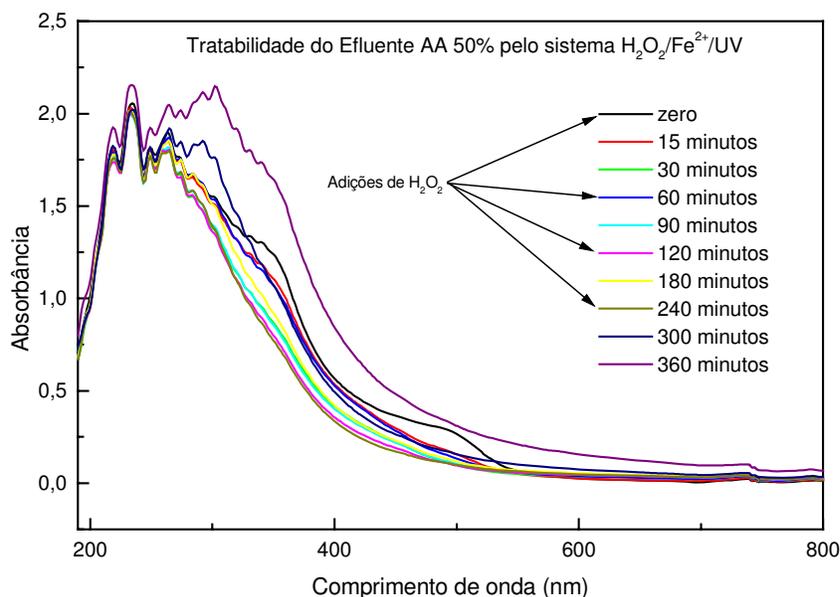
<sup>16</sup> Condições: Reator convencional de irradiação interna; 2 horas de tratamento; 500 mg.L<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH 5,0 para o sistema foto-peróxido; 500 mg.L<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 100 mg.L<sup>-1</sup> de  $\text{Fe}^{2+}$  para o sistema fotofenton assistido com radiação UV-VIS (mesmo sistema reacional).

interferente, portanto, em condições diferentes das apresentadas pelo efluente AA (ZHANG et al., 2001; HESS et al., 1997; KEUM e LI, 2004).

A figura 28 ilustra um teste de tratabilidade de AA diluída (50%) utilizando-se o sistema  $\text{Fe}^{2+}\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  em condições previamente estabelecidas reportadas por LIOU et al., (2004).

Neste estudo que empregou concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  (na forma de sulfato ferroso) da ordem de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  foram realizadas quatro adições periódicas, de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo observado pouca degradação, mesmo considerando um elevado tempo de tratamento (seis horas).

É possível observar também nos espectros da figura 28 que, ao longo do tratamento oxidativo, há uma elevação de todas as absorções do espectro UV-VIS. Uma possível explicação para este fato seria a ocorrência de reações de acoplamento paralelas formando compostos de condensação com grupos cromóforos.



**Figura 28. Espectros UV-VIS de amostras do efluente AA 50% tratadas pelo sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ : adições sequenciais de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , reator de irradiação interna**

Outro aspecto interessante foi que a taxa de consumo de peróxido de hidrogênio foi muita elevada ( $\approx 200 \text{ mg.h}^{-1}$ ), se comparada com experimentos de outros pesquisadores (LIOU et al., 2004; FALLMANN et al., 1999). Este

comportamento pode estar relacionado a presença de sais de ácidos minerais, os quais poderiam estar agindo como trapeadores de radical livre.

Devido às dificuldades observadas para o tratamento do efluente AA através dos processos oxidativos propostos, optou-se, por iniciar os estudos do tratamento com ferro metálico, com o intuito de avaliar se este tipo de alternativa seria mais eficiente para a degradação do efluente.

### **5.3. Tratamentos do efluente AA com Processos Redutivos utilizando fibra de aço-carbono**

Para o tratamento do efluente com ferro metálico foi selecionado um tipo de fibra comercial, normalmente utilizada para fins de limpeza e polimento superficial (palha de aço marca *Bombri*). Os custos, disponibilidade, área superficial e facilidade de manuseio foram os critérios que mais influenciaram nesta escolha.

#### **5.3.1. Caracterização da fibra de aço-carbono**

Para efeitos de caracterização foi realizada uma análise de fluorescência de raios X, para determinação quantitativa da composição de metais presentes no material selecionado. A figura 29 ilustra o espectro de fluorescência realizado, onde se observou que o material é composto fundamentalmente de ferro metálico (98,53%), apresentando, entretanto, outros componentes em menor proporção, como Mn, S, Ca, Cr, Cu e carbono (tabela 18).

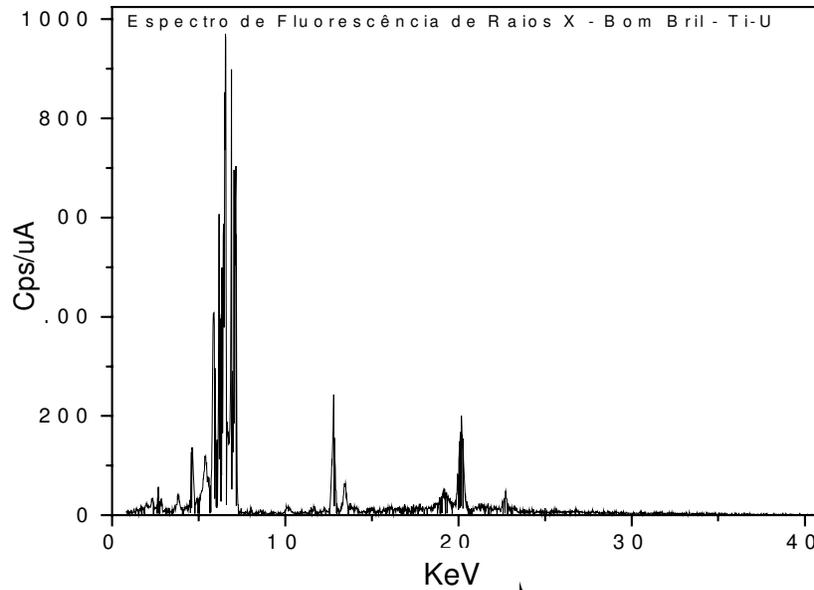


Figura 29. Espectro de fluorescência de raios X obtido durante a análise de fibra de aço carbono comercial

Tabela 18. Composição da fibras de aço-carbono (FAC) comercial utilizada nos estudos de quimiorredução do efluente AA

	Fe	Mn	S	Ca	Cr	Cu	C
%	98,53 ±	0,8 ±	0,13 ±	0,12 ±	0,11 ±	0,04 ±	0,1 ±
	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
$E_0$ (V)	-0,44	-1,18	--	-2,87	-0,74	+0,34	--

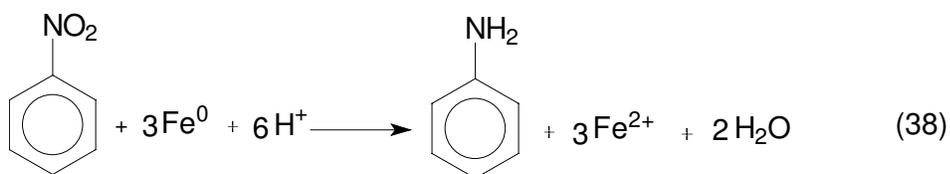
Apesar de alguns metais presentes na fibra de aço-carbono possuírem potenciais padrão de redução maiores que o do  $Fe^0$  (tabela 18), o fato de suas proporções relativas serem menores, sugere que suas possíveis reações redox tenham menor influência sobre os processos de degradação redutiva dos componentes do efluente.

### 5.3.2. Avaliação preliminar do tratamento do efluente AA com ferro metálico

O processo redutivo utilizando fibra de aço carbono foi inicialmente testado em modo batelada, e a avaliação das taxas de conversão de TNT foi realizada através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Resultados preliminares utilizando 1% de ferro metálico, durante 60 minutos de tratamento realizado sob agitação orbital a 100 rpm, indicaram uma remoção de  $91,6 \pm 0,6\%$  de TNT.

Neste contexto, KEUM e LI (2004) recentemente reportaram que a eficiência de redução de compostos nitroaromáticos esta relacionada principalmente com os fenômenos de oxidação do ferro metálico e acidez do meio. A equação 38 ilustra estes fenômenos.



Ao longo do tratamento redutivo foi gerado um resíduo sólido de coloração marrom-amarelada, o qual não foi caracterizado, mas que, segundo KLAUSEN et al.(2001) trata-se de óxidos, na forma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e outros produtos da oxidação do ferro metálico, como *goetita*, *magnetita* e *siderita*. Observou-se que este resíduo foi formado numa concentração aproximada de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , quando utilizou-se 5 g de ferro metálico,  $500 \text{ cm}^3$  de efluente AA, pH 3,0 e tempo reacional de 60 minutos. Além da precipitação destes óxidos, foi também produzido  $\text{Fe}^{2+}$ , o qual foi detectado após elevação do pH, quando foi formado um precipitado de natureza floculenta e esverdeada, o qual sugerimos ser o  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

É interessante observar que o consumo de TNT durante o tratamento com ferro metálico foi acompanhado pela redução da DQO do efluente que variou de  $638 \text{ mg.O.L}^{-1}$  para  $418 \text{ mg.O.L}^{-1}$ . Também a  $\text{DBO}_5$ , a qual não pode ser determinada satisfatoriamente no efluente bruto, elevou-se para 160

mg.O.L<sup>-1</sup>, mostrando que este tratamento aumentou a biodegradabilidade do efluente, elevando a razão DBO<sub>5</sub>/DQO, de 0,025 (efluente AA bruto) para 0,38.

Finalmente, as modificações ocorridas no efluente AA durante o tratamento com fibra de aço-carbono, principalmente a remoção de TNT e o aumento da biodegradabilidade, justificaram um estudo completo de otimização deste tipo de tratamento.

### 5.3.3. Otimização do processo redutivo com fibra de aço-carbono em batelada

Buscando estabelecer as melhores condições de tratamento, para a degradação de compostos nitroaromáticos, principalmente de TNT, foi realizado um estudo seguindo um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, com giro em estrela e duplicata no ponto central, considerando as variáveis: pH do efluente, massa de fibra de aço carbono e tempo reacional. Os níveis estudados para estas variáveis são mostrados na tabela 7. Os estudos foram conduzidos em processo batelada, *via* movimento orbital a 100 rpm.

O planejamento fatorial consistiu em 16 diferentes tratamentos (tabela 19), onde a resposta avaliada foi a redução da concentração ou conversão de TNT, a qual foi analisada por CLAE. A avaliação estatística do efeito do pH, do tempo de retenção, da concentração de fibra de aço-carbono (FAC) e das interações entre estes fatores sobre a resposta selecionada foi realizada com o auxílio do programa *STATGRAPHICS PLUSWINDOWS 4.1*.

Dessa forma, um modelo quadrático foi ajustado, pela adequação dos resultados estudados experimentais à equação 39, considerando somente as variáveis que apresentaram efeitos significativos.

$$Y = b_0 + b_1 A + b_2 B + b_3 C + b_{11} A^2 + b_{22} B^2 + b_{33} C^2 + b_{12} A B + b_{13} A C + b_{23} B C \quad (39)$$

Onde: A = pH; B = tempo de reação (TR) e C = % ferro metálico (FAC)

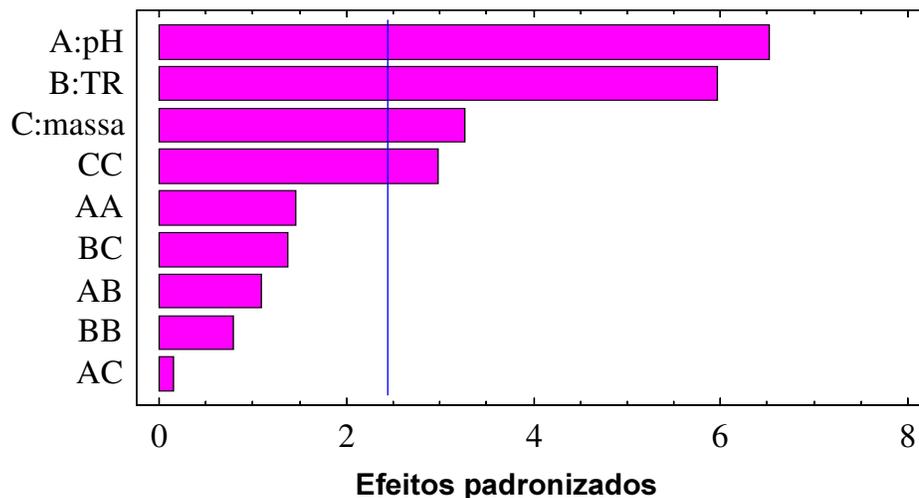
Os termos que não foram significativos a um nível de 95% de confiança foram excluídos da equação. Para esta avaliação, foram usados o teste *t*, de significância e o Pareto.

**Tabela 19. Matriz do planejamento fatorial e respostas obtidas nos estudos do tratamento do efluente AA com ferro metálico de fibra de aço-carbono**

Tratamentos	PH	TR (min)	FAC (%)	Conversão de TNT (%)
1	5	15	0,6	46,5
2	3	24	0,2	61,0
3	7	24	0,2	21,0
4	5	15	1,3	31,1
5	3	6	0,2	42,7
6	5	15	0,0	0,0
7	5	30	0,6	69,6
8	3	6	1,0	47,3
9	3	24	1,0	89,0
10	7	6	0,2	12,0
11	7	24	1,0	42,0
12	1,6	15	0,6	79,0
13	5	0	0,6	0,0
14	8,4	15	0,6	29,8
15	7	6	1,0	20,0
16	5	15	0,6	45,0

TR=tempo de reação; FAC = % ferro metálico

O gráfico representativo para o estudo Pareto está ilustrado na figura 30. O coeficiente de regressão (R) e o teste de significância *f* foram usados para indicar a adequação dos modelos.



**Figura 30. Gráfico de Pareto para os efeitos de redução de TNT. As variáveis abaixo da linha pontilhada não foram consideradas significativas.**

Na análise das estimativas dos efeitos (tabela 20), foram considerados significantes os termos cujos valores para os erros das constantes multiplicados pelo valor tabelado de *t* (distribuição de *Student*, no caso em questão,  $t = 12,7062$ ) quando foram menores do que o valor da constante.

**Tabela 20. Estimativa dos efeitos e erro padrão para conversão de TNT para o efluente AA, após tratamento redutivo**

Efeitos estimados	Conversão de TNT ( %)	
Constante	45,0381	$\pm 0,3^*$
A: pH	-16,2541	$\pm 0,3^*$
B: Tempo de reação	2,8375	$\pm 0,2^*$
C: FAC	73,8986	$\pm 0,3^*$
AA	1,1274	$\pm 0,2$
AB	-0,2014	$\pm 0,2$
AC	-0,5625	$\pm 0,2$
BB	-0,0259	$\pm 0,2$
BC	-1,2639	$\pm 0,2$
CC	-57,6661	$\pm 0,3^*$

\*efeitos significativos a 95% de confiança; [A] = pH; [B] = tempo de reação; [C]<sup>2</sup> = % fibra de aço carbono (m/v); [C]<sup>2</sup>=efeito quadrático de %FAC

Este teste mostrou que, para a conversão de 2,4,6 trinitrotolueno, todas as variáveis [A], [B] e [C] e o efeito quadrático [C]<sup>2</sup> tiveram efeito significativo.

Os efeitos de interação [AB], [AC] e [BC] e os efeitos quadráticos [A]<sup>2</sup> e [B]<sup>2</sup> não foram significativos. Estes efeitos estão ilustrados no gráfico de Pareto (figura 28), onde os efeitos significativos a 95% de confiança, são aqueles que ultrapassam a linha pontilhada.

De modo geral, os efeitos observados eram esperados. Como anteriormente comentado, a quimiorredução de TNT é dependente de H<sup>+</sup>, o que justifica o efeito negativo, em relação a esta variável. Por outro lado os efeitos de massa de fibra de aço carbono e tempo de reação influenciaram positivamente a conversão de TNT (tabela 20).

Usando os dados da tabela 20 foi possível ajustar um modelo quadrático para prever a conversão de TNT, conforme mostrado na equação 40.

$$\% \text{ RED [TNT]} = 45,0381 - 16,2541(\text{pH}) + 2,8376(\text{TR}) + 73,8986(\text{FAC}) - 57,6611(\text{FAC})^2 \quad (40)$$

Onde: pH = pH do efluente; Tr = tempo reacional (minutos); M = Massa de fibra de aço-carbono (% m/v)

Dessa forma, o modelo foi ajustado considerando as variáveis que apresentaram efeitos significativos. Neste caso, foi construída uma tabela de ANOVA para modelo considerado, a qual foi utilizada para análise estatística dos resultados (tabela 21).

**Tabela 21. ANOVA para modelo quadrático da estimativa de conversão de TNT em função das variáveis significativas.**

Fonte de variação	Soma Quadrática	N° de g.l.	Média Quadrática	Teste f	Tabelado
Regressão	12223,43	9	1358,158889	25,388	7,98
Resíduo	320,975	6	53,49583333		
Falta de ajuste	317,85	5	63,57	20,342	5764
Erro puro	3,125	1	3,125		
Total	12544,405	15	836,2936667		
% de variação explicada:	97,44128956				
% máxima de variação explicada:	99,9750885				

O modelo foi considerado satisfatório por apresentar altos valores de regressão sem falta de ajuste ao nível de confiança de 95%, sugerindo que a equação 39 foi adequada para descrever as conversões de TNT.

Para mostrar a estimativa da conversão de TNT no efluente AA em função das variáveis significativas, foram construídas superfícies de resposta.

Na superfície de resposta da figura 31, que relaciona a conversão (ou redução) de TNT no efluente AA com o tempo reacional (ou tempo de retenção) e pH, a variável massa de fibra de aço carbono foi fixada no nível zero.

Podemos observar que o aumento do tempo reacional e a diminuição do pH favoreceram a conversão de TNT. Entretanto, tanto para tempos menores (próximos a 6 minutos) quanto para tempos mais elevados (acima de 21 minutos) o pH baixo mostrou ser mais eficiente que o pH mais elevado na conversão de TNT, caracterizando a área representativa de maior eficiência na figura. Neste contexto, as condições de maior eficiência (89% de conversão) podem ser representadas por um pH 3, e tempos da ordem de 24 minutos (figura 31 a e b).

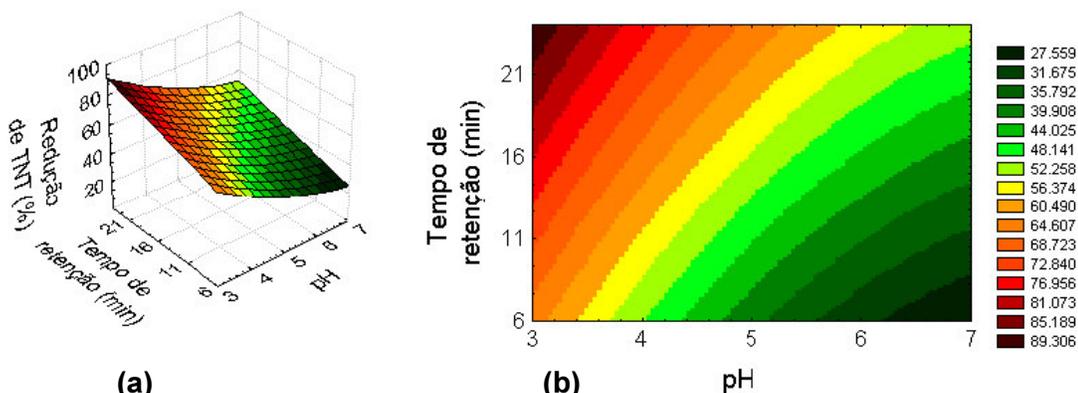


Figura 31 - (a) Superfície de resposta descrita pela equação 39, que relaciona a conversão de TNT no efluente AA com o pH e tempo de reação ou retenção. (b) Curvas de nível para a superfície do item (a)

A superfície de resposta da figura 32 (a) relaciona a conversão de TNT no efluente AA com o pH e massa de fibra aço-carbono, a variável tempo de reação foi fixada no nível zero. Podemos observar que o aumento do pH do efluente tem uma influência negativa, na conversão de TNT, em qualquer massa de fibra de aço-carbono, e positiva para pH baixo (faixa de pH torno de 3) caracterizando, nestas condições, um máximo de eficiência localizado nas proximidades de 0,8 a 1g de fibra de aço-carbono.

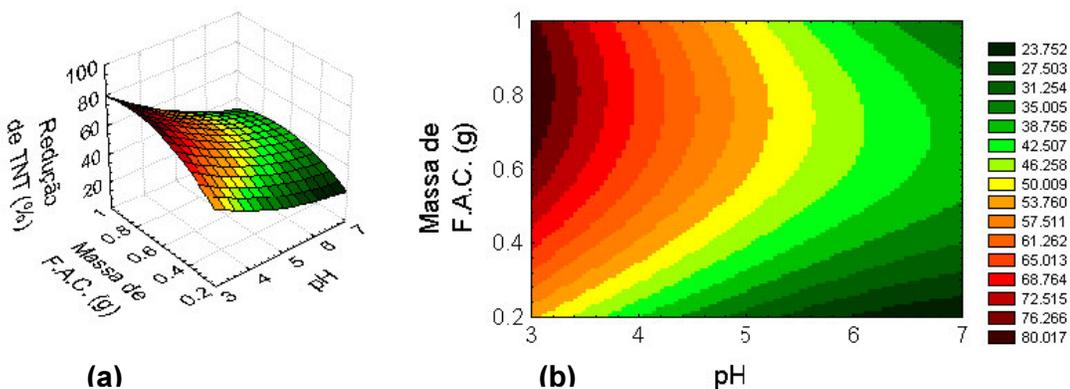
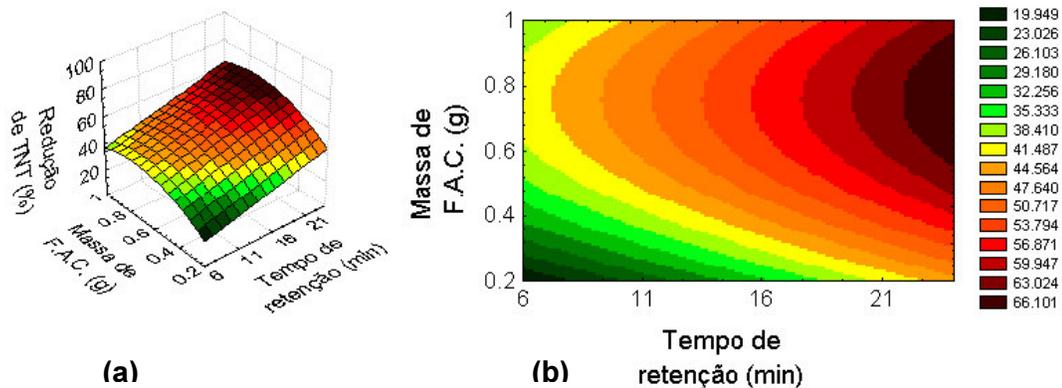


Figura 32. (a) Superfície de resposta descrita pela equação 39, que relaciona a conversão de TNT do efluente AA com a massa de fibra de aço-carbono e o pH. (b) Curva de nível para a superfície do item (a).

O ponto em que se obteve maior conversão de TNT (80%), foi em pH 3 e concentrações de fibra de aço-carbono próximas a 0,8g/100mL ou 8g.L<sup>-1</sup>.

Isso pode ser melhor observado através da curva de nível da superfície (figura 32 b).

A superfície de resposta da figura 33 (a) relaciona a conversão de TNT do efluente AA com o tempo de reação ou retenção e a massa de fibra de aço-carbono, com a variável pH fixada no nível zero.



**Figura 33. (a) Superfície de resposta descrita pela equação 39, que relaciona a conversão de TNT no efluente AA com o tempo de reação ou tempo de retenção e a massa de fibra de aço-carbono. (b) Curva de nível para a superfície do item (a).**

Podemos, claramente observar que o aumento de tempo (acima de 24 minutos) concomitante ao aumento de massas (da ordem de 0,6-1,0 g) correspondem a uma condição relativamente mais favorável. Neste contexto, o ponto em que se obteve maior conversão de TNT (66%), foi a massa de 0,8 g/100 mL de fibra de aço-carbono ( $8 \text{ g.L}^{-1}$ ). Este comportamento pode ser melhor observado através da curva de nível da superfície (figura 33 b).

Com base no estudo estatístico realizado através das superfícies de respostas foram determinadas, dentro dos níveis estudados, as condições de tratamento, por processo reductivo, que proporcionam maior conversão de TNT no efluente AA.

De maneira geral, foi possível concluir que as condições que mais contribuíram para as mais efetivas degradações primárias do efluente AA foram aquelas que utilizaram um pH ácido (1 a 3), concentrações de fibra de aço carbono entre 0,6 e 1% e tempos reacionais maiores que 25 minutos. De maneira mais pontual, o experimento 9 da matriz do planejamento fatorial (tabela 19), também ilustra esta condição.

Finalmente, é importante observar que a natureza do tratamento redutivo em estudo indicou a possibilidade de um tratamento em modo contínuo, por motivos relacionados ao consumo de ferro metálico, produção de lodo, tempo de tratamento e aproveitamento de espaço físico. Desta forma, optou-se em adequar os estudos realizados em processo batelada.

#### 5.3.4. Adaptação do processo redutivo com fibra de aço-carbono para tratamento em reator contínuo

O modelo obtido anteriormente (equação 39), através de experimentos realizados em processo batelada, foi testado para o processo contínuo, nas condições descritas na tabela 22.

**Tabela 22. Condições de tratamento testadas, respostas previstas e encontradas na validação do processo contínuo<sup>17</sup>**

Condições estudadas	pH	Massa F.A.C. (g)	Fluxo (mL.min <sup>-1</sup> )	TRH (min)	Resposta prevista (%)	Resposta encontrada (%)	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>1</sub></b>	3,0	1,0	3,3	30	97,6 ± 4%	<b>95 ± 5%</b>	<b>495 ± 8</b>
<b>C<sub>2</sub></b>	3,0	0,5	4,0	25	89,7 ± 4%	<b>94 ± 4%</b>	<b>102 ± 6</b>
<b>C<sub>3</sub></b>	5,0	0,5	3,3	30	71,4 ± 4%	<b>79 ± 4%</b>	<b>97 ± 6</b>
<b>C<sub>4</sub></b>	7,0	1,0	3,0	33,3	41,9 ± 4%	<b>41 ± 5%</b>	<b>20 ± 5</b>
<b>C<sub>5</sub></b>	1,6	0,2	4,0	25	88,5 ± 4%	<b>89 ± 4%</b>	<b>950 ± 8</b>
<b>C<sub>6</sub></b>	3,0	0,2	4,0	25	79,7 ± 4%	<b>83 ± 4%</b>	<b>66,9 ± 6</b>

Nota: FAC= fibra de aço-carbono; TRH= tempo de retenção hidráulica;  
Volume útil do reator = 100 ± 0,5 mL

Foram selecionadas supostas condições de alta e baixa eficiência de conversão de [TNT], as quais foram adaptadas para o tratamento no reator contínuo, o qual está ilustrado na figura 13 do item 4.2.2.3. Neste sentido, as respostas previstas, as quais foram obtidas pela substituição das condições na equação 39, foram comparadas com as respostas efetivamente encontradas no

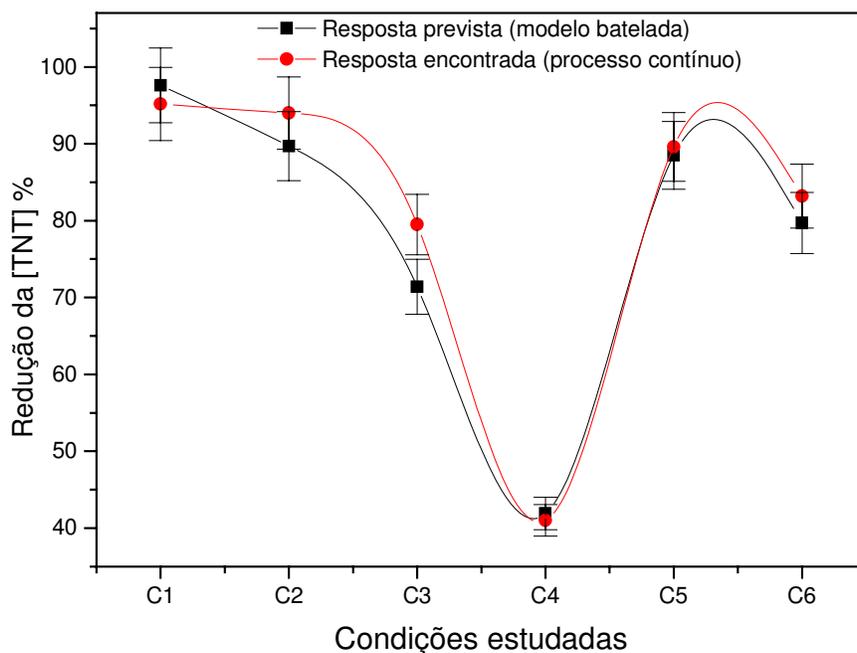
<sup>17</sup> As condições estudadas foram conduzidas em reator com volume útil de 100 cm<sup>3</sup>, onde os TRH foram obtidos através de ajuste do fluxo em bomba peristáltica,

tratamento em processo contínuo. Adicionalmente foram avaliadas comparativamente, as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  produzida em cada condição de tratamento estudada.

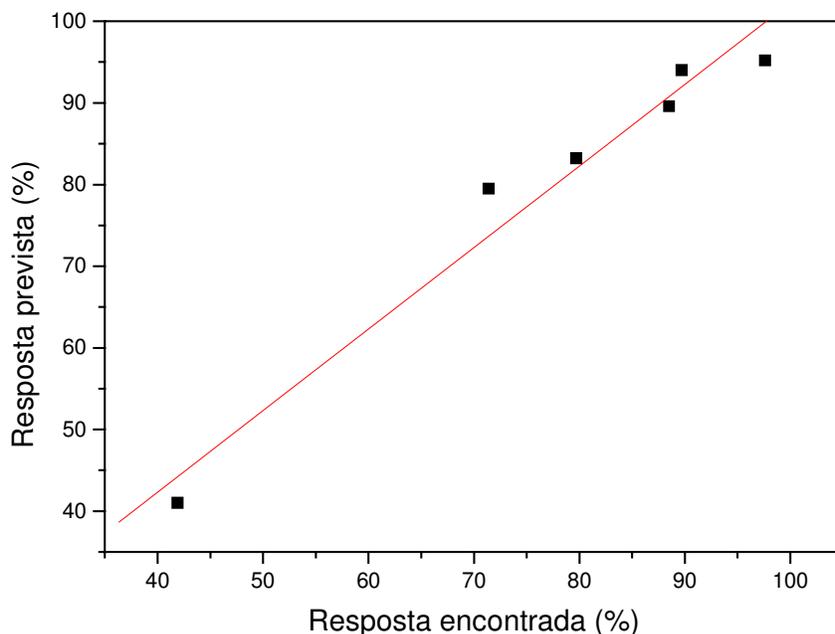
Considerando o desvio padrão das determinações, as respostas encontradas para as condições de tratamento C1, C2, C4, C5 e C6 apresentaram relativa concordância, com as repostas previstas pelo modelo batelada (Tabela 22).

Neste contexto, somente a condição C3 apresentou certa discordância. Este comportamento pode ser melhor visualizado através das interações das barras de erro em cada condição estudada (figura 34). Apesar disto, este trabalho considera satisfatória esta correlação, pela tendência da aproximação e principalmente, pelo coeficiente de correlação, que foi de 0,98207 (figura 35).

Como os valores previstos pelo modelo se apresentaram muito próximos dos resultados experimentais obtidos, concluímos que o processo batelada também descreve o comportamento do processo contínuo.



**Figura 34. Comparação das respostas previstas pelo modelo batelada e executadas no reator contínuo para a conversão de TNT**



**Figura 35. Correlação entre as respostas previstas pelo modelo batelada e obtidas no reator contínuo para a conversão de TNT.  $R^2=0,98207$**

Para a seleção das condições ótimas de tratamento primário do efluente AA, realizamos duas considerações principais; 1<sup>o</sup>) conversão de TNT e 2<sup>o</sup>) concentração de  $Fe^{2+}$  no efluente produzido. Enquanto a conversão de TNT foi relacionada com a eficiência do tratamento redutivo, a verificação de uma concentração adequada de  $Fe^{2+}$  foi relacionada com um provável tratamento oxidativo posterior, o qual seria fundamentado em sistemas Fenton. Neste sentido, a concentração de  $Fe^{2+}$  deveria ser suficiente para a condução das reações de Fenton, mas, não muito alta, no sentido de evitar problemas de formação excessiva de lodo, pela precipitação de hidróxidos de ferro, após correção de pH, necessária para verificações analítica e/ou lançamentos em corpo receptor.

Em função dos resultados obtidos, selecionamos as condições C1 e C2, por apresentarem as maiores eficiências de conversão de TNT. Observamos, entretanto, que em relação a esta resposta, estas condições não diferiram significativamente entre si. Desta forma, pela avaliação das concentrações de  $Fe^{2+}$  apresentadas pelos tratamentos, consideramos a condição C2 mais adequada, a qual apresentou  $102 \pm 6 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $Fe^{2+}$ . Neste sentido, estes níveis corroboram com as concentrações otimizadas utilizadas em trabalhos

recentes, as quais foram de 98 e 112 mg.L<sup>-1</sup> para a degradação de soluções aquosa de TNT e efluente têxtil, respectivamente (OH et al., 2003).

### 5.3.5. Tratamento do efluente AA em reator contínuo

Considerando a condição selecionada (C2), foi realizado um tratamento contínuo, para produção de quantidades mais expressivas de efluente tratado, para caracterização e possíveis tratamentos oxidativos complementares.

Durante este tratamento, foi realizada amostragem periódica, para verificação cinética da reação de conversão de TNT e das alterações nas propriedades gerais do efluente ao longo do tratamento. Em uma primeira análise, observou-se uma elevação do pH, a partir do tempo zero. Este comportamento pode ser atribuído a um consumo de íons H<sup>+</sup> pela reação com o ferro metálico (figura 36).

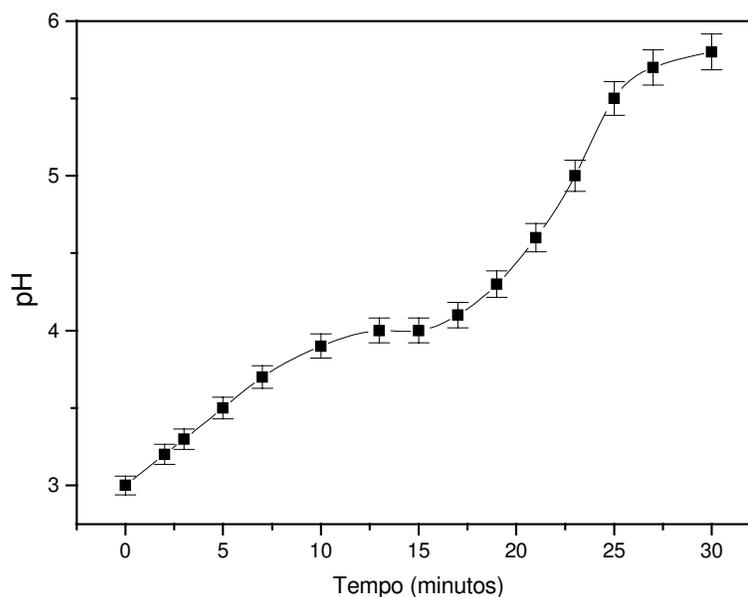
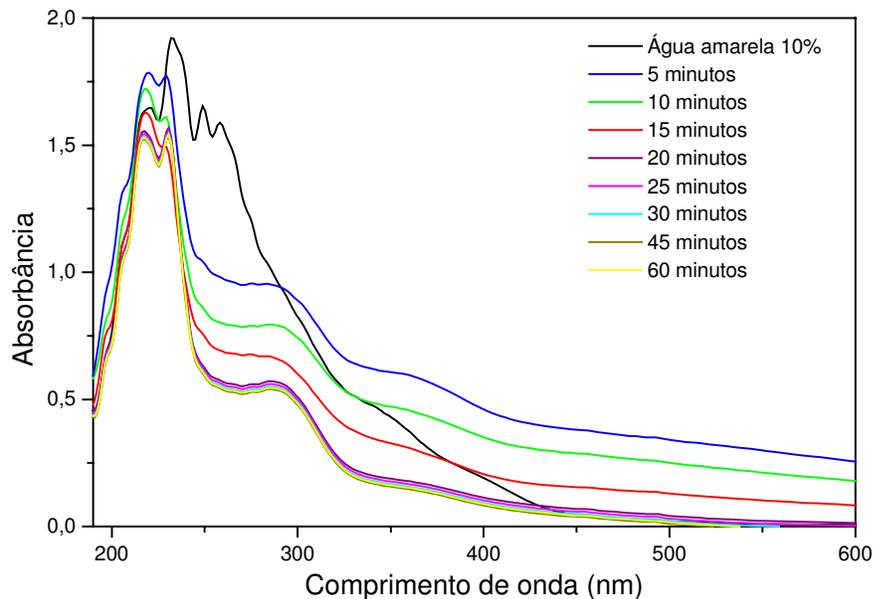


Figura 36. Resultados relativos a variação de pH durante o tratamento do efluente AA com fibra de aço-carbono, em reator contínuo.

A análise cinética do tratamento, por espectrofotometria ultravioleta-visível, gerou os espectros apresentados na figura 35. Nesta análise, as amostras foram diluídas (10%) para observação das modificações das absorções espectrais mais características. As absorções visíveis elevaram-se

significativamente a partir dos 5 minutos iniciais de tratamento, o que experimentalmente, se traduziu numa mudança de coloração de amarelo para marrom escuro. Observou-se, entretanto, que a intensidade desta coloração foi reduzindo gradativamente, concomitante à elevação do pH e precipitação de óxidos de ferro.

Por outro lado, as absorções pertencentes a faixa espectral de 250 a 300 nm, foram reduzidas de forma significativa. Estas modificações espectrais foram significativas até 25 minutos de tratamento. Decorrido este período, todas as absorções se estabilizaram, gerando os espectros relativos aos tempos de 25 a 60 minutos (figura 37).



**Figura 37. Espectros UV-VIS de efluente AA tratado com ferro metálico (reator contínuo) a diversos tempos de tratamento**

A tabela 23 ilustra outros parâmetros caracterizados para o efluente submetido ao tratamento com ferro metálico. Como anteriormente observado, durante os ensaios preliminares, a DQO foi reduzida e a DBO elevou-se de maneira significativa, caracterizando a mesma biodegradabilidade apresentada anteriormente ( $DB_5/DQO = 0,36$ ). Dentre os possíveis motivos para este comportamento, está a possível conversão de compostos recalcitrantes do

efluente em espécies mais biodegradáveis, e a concentração dos ânions  $\text{SO}_4^{-2}$  e  $\text{NO}_3^-$ , que reduziram significativamente (59,6 e 83,5% respectivamente).

**Tabela 23. Caracterização física e química do efluente AA tratado em reator contínuo com fibra de aço-carbono (AAR)**

Sólidos totais	$3963 \pm 60 \text{ mg.L}^{-1}$
Sólidos sedimentáveis	$232 \pm 60 \text{ mg.L}^{-1}$
$\text{SO}_4^{-2}$	$2,38 \pm 0,05 \text{ g.L}^{-1}$
$\text{NO}_3^-$	$1,18 \pm 0,01 \text{ g.L}^{-1}$
TNT (solúvel)	n.d
Nitrogênio orgânico Kjeldal	$56 \pm 9 \text{ mg N.L}^{-1}$
$\text{NO}_2^-$	$20,6 \pm 2 \text{ mg.L}^{-1}$
Fenóis Totais	n.d
$\text{Fe}^{+n}$	$100 \pm 8 \text{ mg.L}^{-1}$
pH	$5,6 \pm 0,03$
DQO (solúvel)	$429 \pm 15 \text{ mg O.L}^{-1}$
DBO (solúvel)	$158 \pm 12 \text{ mg O.L}^{-1}$

n.d = não detectado

De maneira geral, apesar de não terem ocorrido modificações suficientes para permitir um possível lançamento em corpo receptor, fica evidenciado, em quase todos os parâmetros, alterações importantes, que poderão contribuir para um efetivo aumento de eficiência de possíveis tratamentos posteriores. Estes fenômenos deverão ser discutidos com maiores detalhes em etapas mais avançadas deste trabalho.

#### 5.4. Estudos de Processos integrados

Uma vez observado que o tratamento com ferro metálico promoveu ganhos significativos de biodegradabilidade e, baseado nas características do processo, que produziu efluente com concentrações  $\text{Fe}^{2+}$ , optou-se em realizar os tratamentos fenton e fenton assistidos com radiação ultravioleta, visível e solar.

### 5.4.1. Integração de processos redutivo ( $\text{Fe}^0$ ) e oxidativo (fenton)

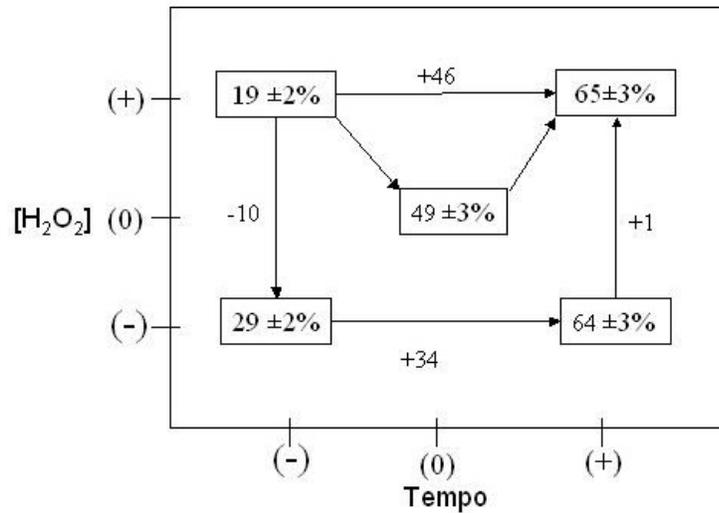
O efluente tratado pelo processo redutivo via coluna de fibra aço-carbono (AAR), foi estudado quanto a sua tratabilidade por processo fenton. A metodologia utilizada nesta etapa foi multivariada. Uma vez estabelecido pelo processo redutivo, que a concentração de ferro no efluente oriundo do mais eficiente tratamento redutivo foi de aproximadamente  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  (condição dois), e que a literatura pertinente reporta a faixa de pH de 2 a 4 como ideal para o tratamento via processo fenton, estas variáveis foram fixadas, segundo mostrado na tabela 8 do item 4.3. As variáveis consideradas para o planejamento foram tempo de reação e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os níveis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram estudados no ponto central do planejamento, utilizando a relação  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$  de 5:1. Segundo OH et al., (2003), esta proporção representa uma condição ótima para a degradação de soluções aquosas de TNT e outros nitroaromáticos.

O cálculo dos efeitos principais, ilustrado na tabela 24, demonstrou que a variável  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , nos níveis estudados, influencia negativamente a degradação, enquanto que a variável “tempo” influencia positivamente e de maneira mais significativa.

**Tabela 24. Efeitos principais e combinados obtidos pelo planejamento fatorial de experimentos  $2^2$  realizado para otimização do tratamento fenton do efluente AAR**

Efeitos	
$\text{H}_2\text{O}_2$	$-4,3 \pm 1,6\%$
Tempo	$+40,3 \pm 1,6\%$
$\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{Tempo}$	$+5,7 \pm 1,6\%$

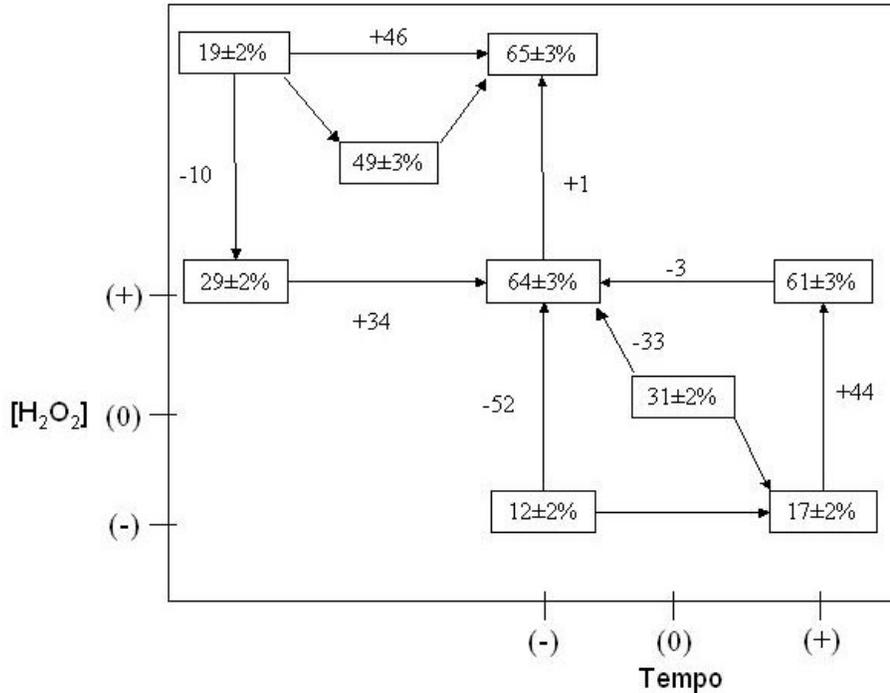
Os resultados obtidos no planejamento fatorial estão mostrados na interpretação geométrica da figura 38. Podemos observar, que quando elevamos o nível de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de (-) para (+), a eficiência do processo é reduzida em 10 pontos percentuais (5 minutos de tratamento) e elevada em 1,4 pontos percentuais (120 minutos de tratamento).



**Figura 38. Interpretação geométrica do planejamento fatorial para otimização do tratamento do efluente AAR via sistema fenton. Resposta = redução de DQO (%); Níveis (-) = 5min e 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Níveis (+) = 120min e 4500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ponto central= 62,5 min e 2500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

A variação dos efeitos é mais significativa quando aumentamos o tempo reacional. Neste caso, observamos um ganho de 46 pontos percentuais elevando o tempo de (-) para (+), mantendo constante uma concentração de 4500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e ganho de 34,6 pontos percentuais ao elevarmos o tempo de (-) para (+) mantendo constante uma concentração de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Como os efeitos mais relevantes ocorreram naqueles experimentos que utilizaram o maior nível de tempo de reação (120 minutos) e, uma vez observado nestas condições, concentrações acima de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não traduzem efeitos significativos em termos de eficiência de redução de DQO, interessou explorar os limites superiores da variável tempo, e os limites inferiores da variável [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]. Por isso, realizou-se uma extensão do estudo de otimização, através do delineamento do primeiro planejamento. Os detalhes experimentais estão ilustrados na tabela 9 do item 4.3.

O delineamento do primeiro planejamento experimental, representado pela interpretação geométrica da figura 39, indicou que os níveis inferiores para [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e superiores para "tempo", resultam em menores eficiências de redução de DQO indicando o nível (-)(+), relativo ao primeiro planejamento, como condição ótima para tratamento fenton (64 % de degradação), a qual corresponde a uma relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe<sup>2+</sup> de 5:1 ou 500:100 (mg.L<sup>-1</sup>) e 120 minutos de tratamento.

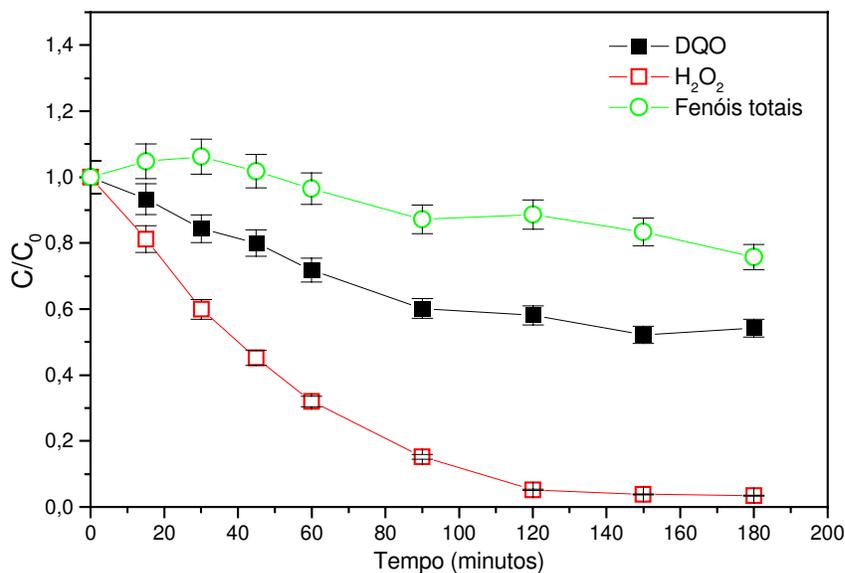


**Figura 39. Interpretação geométrica para o delineamento do planejamento fatorial para otimização do tratamento do efluente AAR via sistema fenton. Resposta = redução de DQO (%); Níveis (-) = 120min e 100 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Níveis (+) = 180min e 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ponto central= 150 min e 300 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Neste contexto, considerando-se o erro experimental das determinações, observa-se que a elevação do tempo reacional não se traduz em ganhos em termos de eficiência. Estes resultados podem ser considerados condizentes com os experimentos de otimização realizado por OH et al. (2003), que reportou, nestas condições (5:1) remoções de carbono orgânico total (COT) de 70% durante o estudo de degradação oxidativa de soluções aquosas de TNT.

É importante observar ainda que este mesmo autor estudou condições as 2,5:1 e 10:1 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe<sup>2+</sup>) tendo obtido remoções de carbono orgânico total de 62 e 65%, respectivamente.

Após o estabelecimento da condição ótima de tratamento como sendo 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pelo menos 120 minutos de tempo reacional, procedeu-se um estudo cinético para o sistema fenton (figura 40).



**Figura 40. Variação das taxas de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo do tempo de tratamento fenton do efluente AAR: 1 adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Estudamos, portanto, os parâmetros DQO, Fenóis totais e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que, nesta etapa de trabalho, foram suficientes para caracterizar a eficiência do sistema fenton. Estes mesmos parâmetros foram estudados em uma segunda etapa, para avaliação comparativa dos sistemas fenton e foto fenton. A cinética realizada confirmou as observações realizadas durante a otimização do sistema fenton. A taxa máxima de redução de DQO foi de aproximadamente 40% com consumo integral de peróxido de hidrogênio e pouca evolução de fenóis totais, indicando baixa degradação (figura 40).

Uma vez observado o rápido consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mais de 50% em 60 minutos de tratamento), optou-se por uma segunda adição do mesmo. Foi então realizado um tratamento com duas adições (figura 41). A primeira adição foi realizada no início do tratamento e, a segunda após consumo de mais de 50% do peróxido de hidrogênio inicial (60 minutos de tratamento). Com isso, foi verificada, uma significativa eficiência de remoção de DQO, a qual ficou caracterizada pela redução do  $t_{1/2}$ <sup>18</sup>, que foi superior a 3 horas para o sistema de uma adição e de 2 horas para o sistema onde foi realizado uma segunda adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<sup>18</sup>  $t_{1/2}$  é o tempo necessário para ocorrer a conversão de 50% da resposta inicial. Neste caso, a resposta avaliada a remoção de DQO (%)

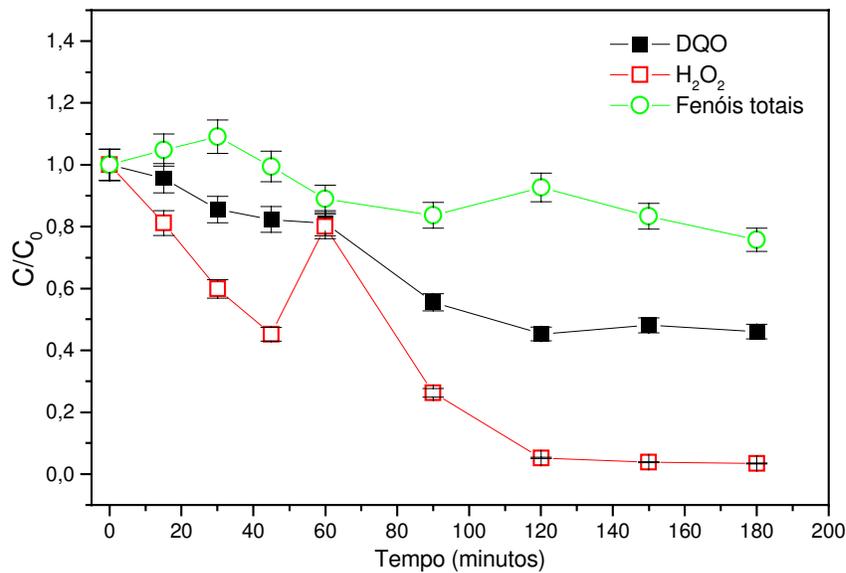
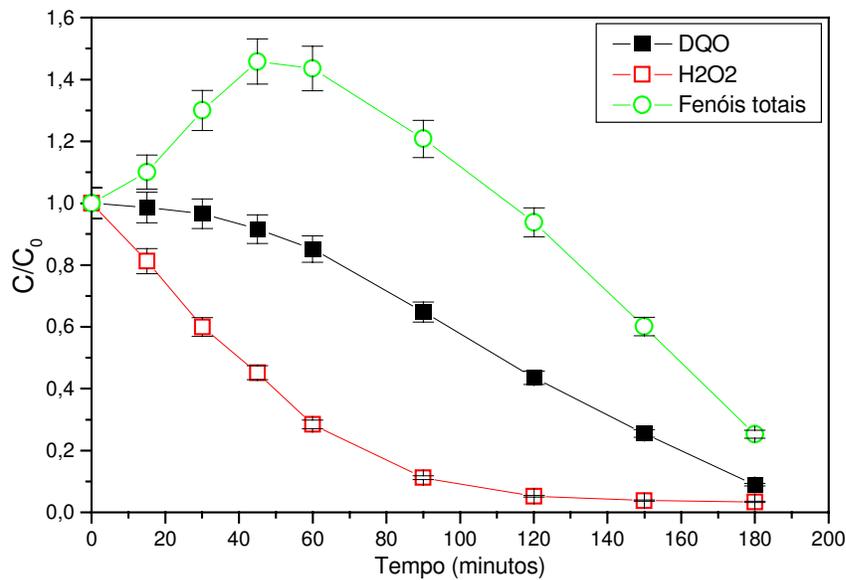


Figura 41. Variação das taxas de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo tratamento fenton do efluente AAR: 1<sup>o</sup> adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em t= 0; 2<sup>o</sup> adição em t=60 minutos

#### 5.4.2. Integração de processo redutivo (FAC) e oxidativo (Foto-fenton)

A condição otimizada obtida durante os ensaios para o processo fenton foi utilizada para a degradação do efluente AAR com assistência de radiação ultravioleta e visível. O reator utilizado neste estudo foi o convencional de irradiação interna (figura 11), utilizando um bulbo de quartzo. Observa-se nos primeiros minutos de tratamento, um consumo considerável de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com concomitante remoção de DQO, a qual chega a reduzir-se em mais 50% em 120 minutos de tratamento, chegando ao máximo de 90% de redução em 180 minutos (figura 42).

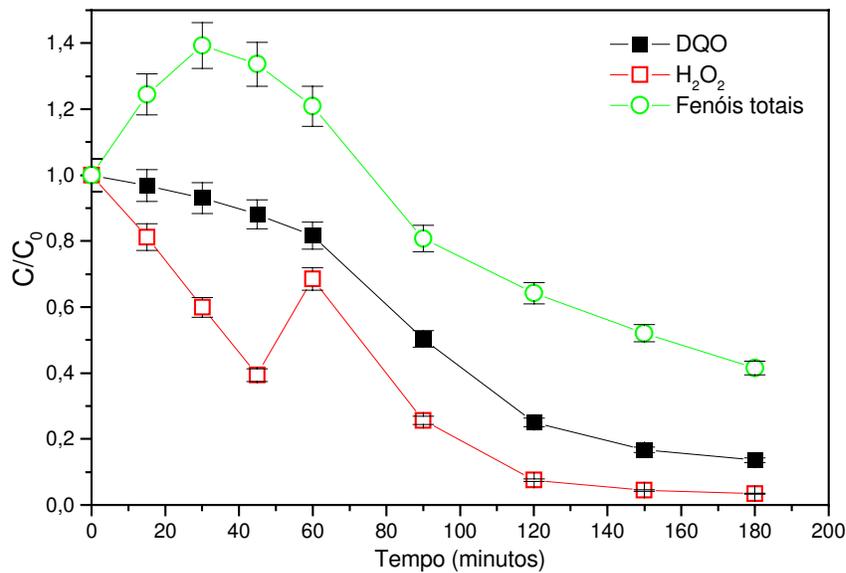
Outro aspecto relevante é a evidente evolução de fenóis totais a partir do início do tratamento. Este comportamento é esperado, uma vez que uma das primeiras etapas para a degradação por processos oxidativos avançados é a adição radicalar de OH•, produzindo compostos de natureza fenólica (LEGUINI et al., 1993).



**Figura 42. Variação das taxas de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo do tratamento foto-fenton do efluente AAR. Condições: 1 adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Evidenciado o rápido consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, optou-se em realizar uma segunda adição durante o tratamento, no momento em que a concentração do oxidante atingisse a metade ( $C/C_0 \approx 0,5$ ). A figura 43 mostra o perfil de uma cinética com duas adições de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou seja, a primeira adição no início (tempo zero), e a segunda em 60 minutos de tratamento.

Aparentemente, o comportamento é semelhante ao observado para o sistema fenton. O sistema com uma adição alcançou um  $t_{1/2}$  de 120 minutos, enquanto que o de duas adições alcançou um  $t_{1/2}$  de 90 minutos. Este comportamento sugere que adições periódicas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao longo do tratamento poderia produzir maiores eficiências de tratamento. Neste caso, a evolução de fenóis totais foi ainda mais evidenciada nos primeiros 30 minutos de tratamento. Observa-se ainda, que em ambos os sistemas, com uma ou duas adições, mais de 95% do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado é decomposto em 120 minutos de tratamento.

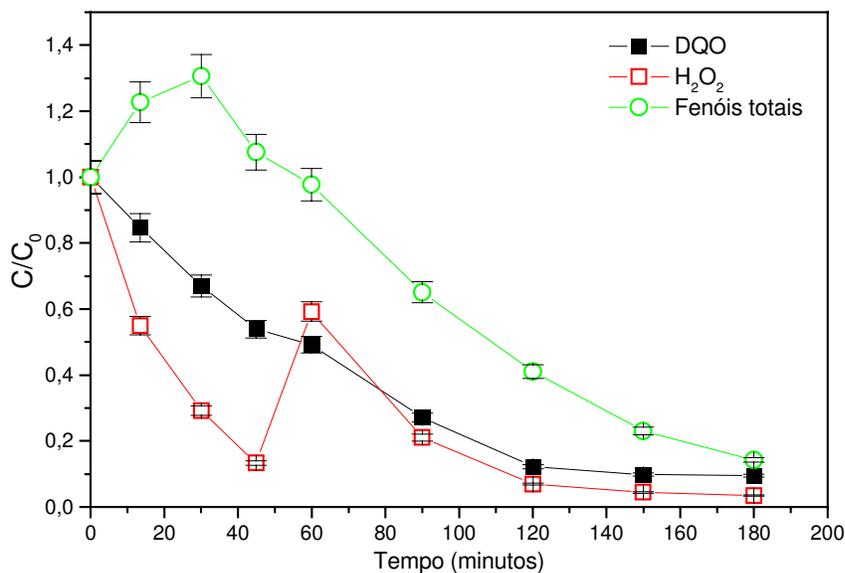


**Figura 43.** Variação das taxas de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo do tratamento foto-fenton do efluente AAR. Condições: 1<sup>o</sup> adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em t= 0 minutos; 2<sup>o</sup> adição em t=60 minutos

#### 5.4.3. Ensaio preliminares com fotoreator comercial UMEX<sup>®</sup>

Realizou-se um estudo preliminar em um reator comercial de recirculação em fluxo, ativado por microondas e capaz de gerar radiação UV de 254 nm (figura 10). O tratamento foi conduzido nas mesmas condições que o tratamento foto-fenton com 2 adições sucessivas de peróxido de hidrogênio, em concentração de 500 mg.L<sup>-1</sup>, em 0 e 60 minutos de tratamento. O volume reacional de efluente utilizado foi de 2 litros, em reciclo com fluxo de 500 mL.min<sup>-1</sup>. Nestas condições observou-se, relativamente aos outros sistemas, significativa eficiência, a qual ficou caracterizado pelo t<sub>1/2</sub> de 57 minutos (figura 44).

Observou-se também, que o peróxido de hidrogênio foi consumido rapidamente, quase concomitantemente à redução de DQO e evolução de fenóis totais. Ao final de 180 minutos de tratamento, foi possível uma remoção de mais de 95 % de DQO, sendo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido completamente, em 120 minutos de tratamento.



**Figura 44. Variação de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo do tratamento foto fenton (reator UMEEX) de efluente AAR; 1<sup>o</sup> adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em t= 0; 2<sup>o</sup> adição em t=60 minutos**

#### 5.4.4. Ensaio preliminares com radiação solar

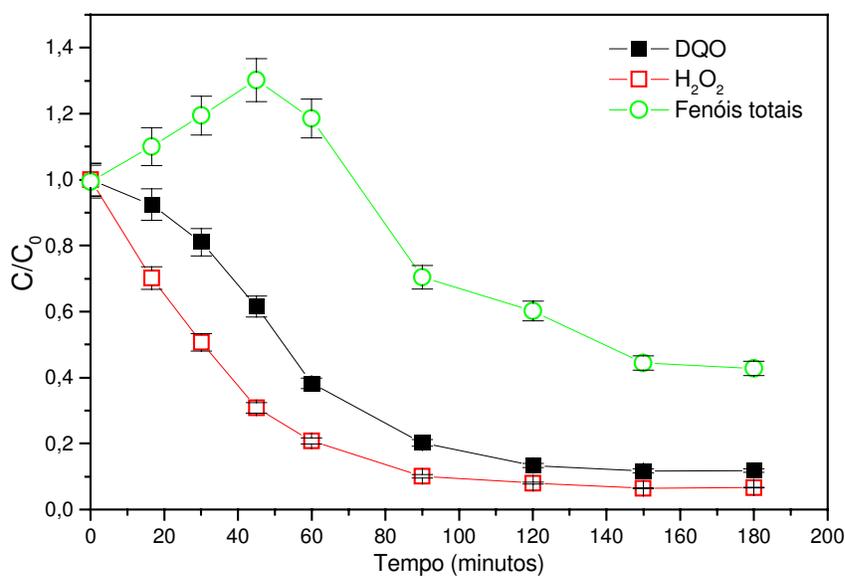
Para o tratamento assistido por radiação solar foi utilizado um reator circular com 500 cm<sup>3</sup> de capacidade e diâmetro de filme líquido de 2 cm (figura 11). O tratamento solar foi realizado no dia 21 de novembro de 2004 nas dependências do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Unidade Sudoeste, Campus de Pato Branco, entre às 11:00 e às 14 horas, a uma altitude de 796 ± 10m, latitude 26<sup>o</sup>, 11' e 44" sul; longitude de 52<sup>o</sup>, 41' e 24" oeste. A temperatura média do sistema reacional foi de 46°C e intensidade média de radiação incidente mensurada em radiômetro UVA (300-400nm) foi de 4-5 wats/cm<sup>2</sup>, que está muito próximo da intensidade medida nos experimentos solares de MALATO et al., (2000). A eficiência quântica do fotoreator também foi medida com actinômetro químico uranil/oxalato, tendo sido obtido uma absorção de 1,18x10<sup>-6</sup> mol de fótons L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Um teste para validação do par actionométrico, realizado em sombra gerou uma menor fração de fótons, cerca de 1,056x10<sup>-8</sup> mol de fótons L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. O tempo total de tratamento foi de 180 minutos, com amostragens periódicas para

monitoramento de concentração residual de DQO, TNT e fenóis totais. A figura 45 ilustra o aspecto do efluente AAR e tratado (AARFS) após 180 minutos de exposição solar.



**Figura 45. Comparação entre os resultados obtidos para o tratamento solar do efluente AA: (a) não tratado e (b) tratado através do processo redutivo + fenton assistido com radiação solar**

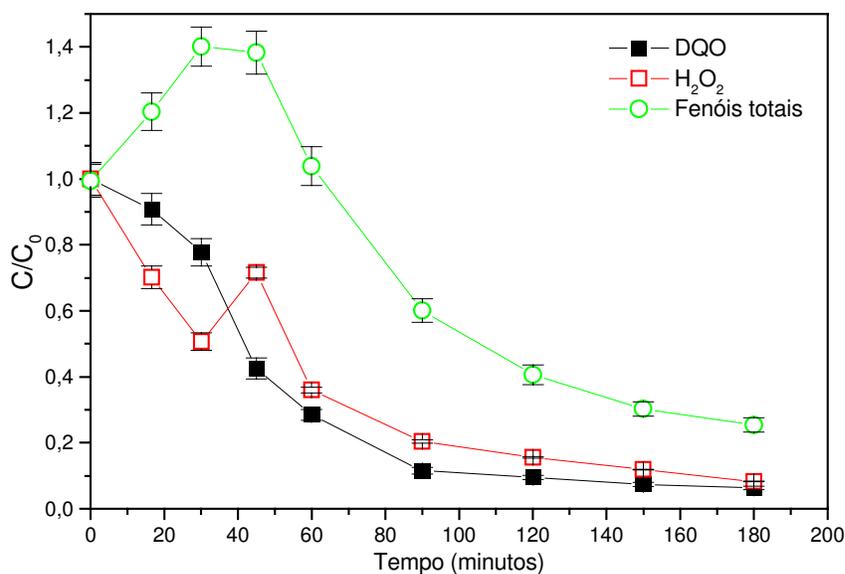
Foi observado (figura 46) que o sistema fenton assistido com radiação solar possui elevada eficiência para redução de DQO, bem como produziu significativa quantidade de compostos fenólicos, os quais, entretanto, são também reduzidos ao longo do tratamento.



**Figura 46. Variação de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo do tratamento solar do efluente AAR; 1 adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em t= 0 minutos**

É importante observar também, que cerca de 50% do peróxido de hidrogênio adicionado inicialmente, foi consumido rapidamente em 30 minutos. Este comportamento nos levou a realizar um tratamento com duas adições (figura 47).

O sistema com duas adições de peróxido de hidrogênio produziu mais espécies fenólicas, mas, assim como nos outros estudos, produziu uma cinética de degradação mais favorável, a qual ficou caracterizada pela comparação dos  $t_{1/2}$  para ambos os sistemas. Enquanto que o sistema com 1 adição gerou um  $t_{1/2}$  de 51 minutos, o de 2 adições gerou 44 minutos.

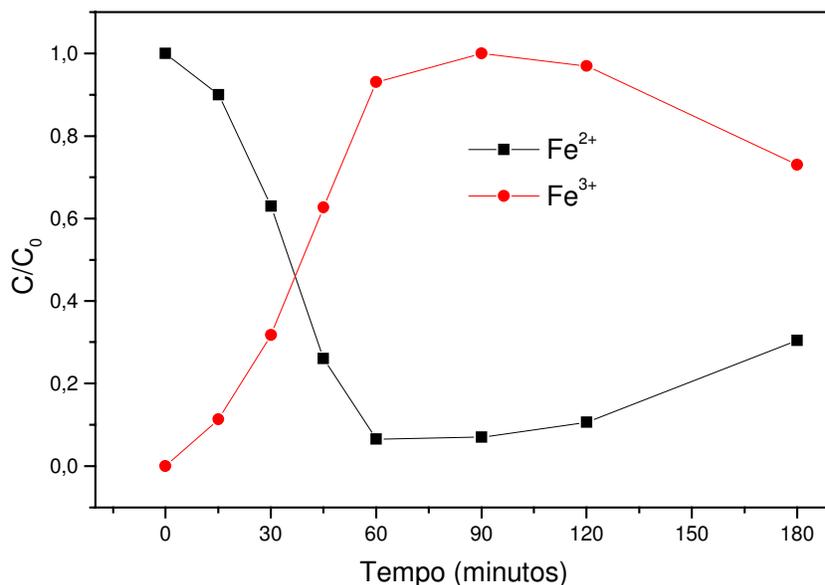


**Figura 47. Variação de DQO, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Fenóis totais ao longo do tratamento solar do efluente AAR; 1º adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em t= 0; 2º adição em t=60 minutos**

Uma observação efetuada durante a correção do pH do efluente AAR tratado pelo processo solar, nos levou a avaliar as taxas de conversão de Fe<sup>2+</sup> para Fe<sup>3+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup>.

A análise das concentrações de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> de todos os tempos reacionais do tratamento foto-fenton com adição única de 500 mg.L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio resultou num comportamento esperado, que pode ser observado na figura 48, onde se verifica o consumo inicial do Fe<sup>2+</sup> com produção concomitante de Fe<sup>3+</sup> (reação de fenton, equação 4). Com o passar

do tempo reacional, e com a absorção de irradiação, as concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  diminuem em paralelo à elevação da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (reação de fenton assistida, equação 12).



**Figura 48. Variação de formas férricas e ferrosas durante o processo de degradação do efluente AAR pelo sistema fenton assistido (radiação solar).  $C_0 \equiv 100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$**

É interessante observar, que as amostras submetidas ao processo fenton assistido com radiação solar, após correção de pH, no tempo zero (sem irradiação e sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) produziram um precipitado verde, característico de espécies da natureza do  $\text{Fe}^{2+}$ , como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Por outro lado, após períodos intermediários do tratamento assistido, o aspecto do precipitado modificou-se para uma coloração amarela, típica de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , o que, poderia estar relacionado com consumo de  $\text{Fe}^{2+}$  e produção de  $\text{Fe}^{3+}$  (reação de fenton). Após os 180 minutos de tratamento, o aspecto do precipitado recuperou a coloração esverdeada, sugerindo a ocorrência da reação de fenton assistida.

#### 5.4.5. Comparação entre os sistemas integrados: Aspectos físico-químicos

Uma melhor comparação entre os sistemas estudados pode ser realizada através da observação dos espectros de absorção UV-VIS dos efluentes tratados (figura 47). Os espectros de varredura demonstraram uma contínua degradação dos grupos cromóforos do efluente a partir do efluente bruto (linha preta), passando pelo tratamento redutivo, em seus diversos tempos reacionais, deixando evidente a banda de absorção em aproximadamente 290 nm, característica de substâncias benzenóides (linha vermelha).

O tratamento fenton convencional (sem assistência de radiação) promoveu uma menor degradação que os processos assistidos. Dentre estes, o tratamento foto fenton assistido com radiação solar foi o mais eficiente, pois promoveu, aparentemente a remoção de todas as espécies absorvedoras em 290 nm e na região visível do espectro (figura 49).

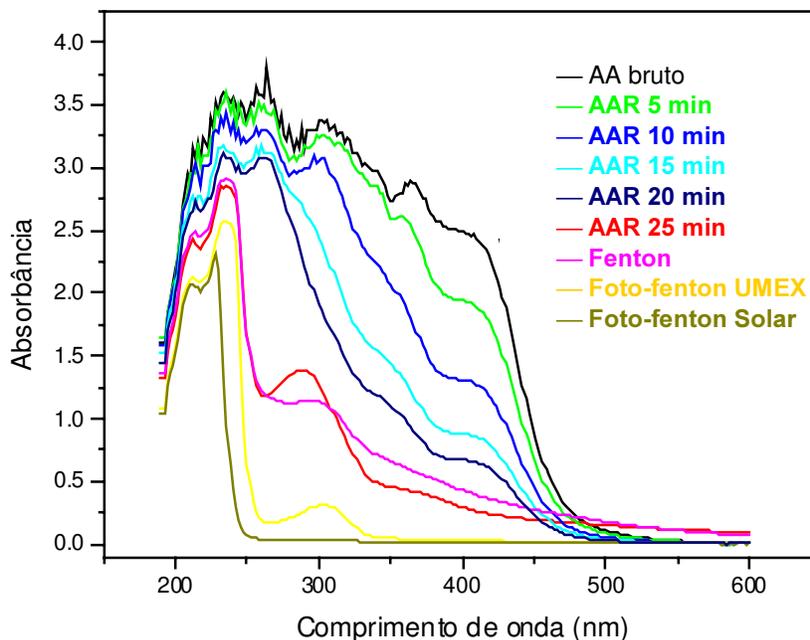


Figura 49. Espectros ultravioleta-visível para os efluentes: AA bruto; diversos níveis do tratamento redutivo (AAR); AAR tratado por processos fenton, fenton assistido com radiação artificial e solar

Dentre os processos físico-químicos, aqueles que utilizaram algum tipo de radiação (artificial ou solar) foram os que obtiveram melhores resultados. Isto pode ser observado, através de análise da remoção de DQO e do  $t_{1/2}$  (tabela 25). Enquanto o tratamento fenton obteve uma eficiência de  $55 \pm 5\%$ , os tratamentos assistidos com radiação artificial e solar obtiveram reduções de DQO de  $87 \pm 5\%$  e  $95 \pm 5\%$ , respectivamente. Observamos, ainda, que o sistema assistido com radiação solar, produziu uma cinética de degradação mais favorável, removendo 50% de DQO em 53,5 minutos. Uma das explicações para este comportamento pode estar relacionado com a área irradiada do tratamento solar, que é maior em relação a dos reatores convencional e UMEX. Outro aspecto importante é a temperatura reacional do sistema assistido com irradiação solar, cuja temperatura média foi de  $46^\circ\text{C}$ . Alguns autores têm reportado que a eficiência do sistema fenton pode elevar-se com a temperatura (BHATTACHRJEE, 1998).

**Tabela 25. Avaliação comparativa dos processos e combinações propostos para a degradação do efluente AA**

Parâmetro	Tratamento combinado			
	Efluente AA bruto	Redutivo + fenton	Redutivo + fenton UV-VIS	Redutivo + Fenton Solar
TNT residual (ppm)	156	n.d	n.d	n.d
Remoção de DQO (%)	--	$55 \pm 5\%$	$87 \pm 5\%$	$95 \pm 5\%$
$t_{1/2}$ (minutos)	--	>180 min	$57 \pm 5$ min	$53,5 \pm 5$ min
Custo energético	--	0	2,55 kwatts.h	0

nd = não detectado

Enquanto os sistemas fenton e fenton assistido com radiação solar não apresentam nenhum custo energético, o sistema fenton assistido com radiação artificial consome cerca de 2,5 Kwatts.hora de energia elétrica comercial.

Dentre os fenômenos químicos que ocorreram durante o tratamento do efluente AA com a fibra de aço-carbono, um dos mais evidentes foi a remoção de nitrato, que estava presente, em concentrações relativamente elevadas, antes da redução, conforme pode ser observado na tabela 26.

**Tabela 26. Balanço de Nitrogênio para as diversas etapas do processo integrado redutivo e fenton assistido com radiação solar**

Parâmetro	Antes da redução (AA)	Após a redução (AAR)	Após a oxidação (AARFS)
N. orgânico Kjheldal	83,9 ± 0,9 mgN.L <sup>-1</sup>	75 ± 0,9 mgN.L <sup>-1</sup>	n.d
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	n.d	20,6 mg.L <sup>-1</sup>	0,5 mg.L <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,17 ± 0,5 g.L <sup>-1</sup>	1,18 g.L <sup>-1</sup>	0,77 g.L <sup>-1</sup>

n.d = não detectado

Após o processo redutivo, o efluente AA sofreu uma desnitrificação de 80%. Consideramos neste contexto, a possibilidade da redução dos nitratos pela reação em meio ácido na presença de ferro metálico (equação 41).



A ocorrência deste fenômeno poderia, eventualmente, explicar também a elevação de pH observada durante o tratamento com a fibra de aço-carbono (figura 34), conforme foi evidenciado pela equação 40, através do consumo de H<sup>+</sup> pela quimiorredução.

Considerando que a concentração de matéria orgânica nitrogenada no efluente AA foi de 83,9 ± 0,9 mg.N.L<sup>-1</sup> observamos uma possível conversão desta fração em NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, que teve sua concentração elevada em 20 mg.L<sup>-1</sup> após tratamento redutivo, o que poderia caracterizar a quimiorredução, como ilustrado pela figura 50.

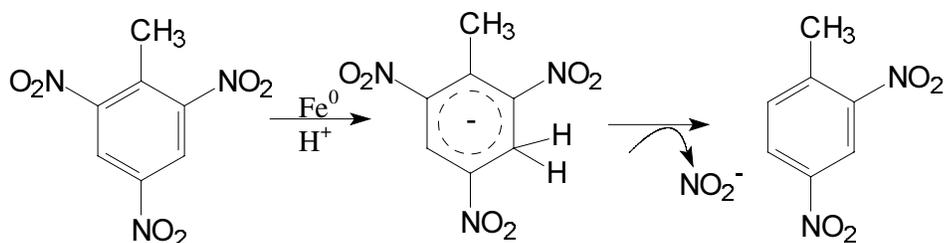


Figura 50. Proposta de desnitrificação de TNT pela reação com ferro metálico em meio ácido

Outra possibilidade seria a própria reação do nitrato com ferro metálico, que também poderia produzir  $\text{NO}_2^-$ .

A análise dos efluentes bruto (AA), tratado por tratamento redutivo (AAR) e oxidativo com sistema foto-fenton solar (AARFF), por cromatografia de exclusão molecular (figura 51), nos permitiram as seguintes observações:

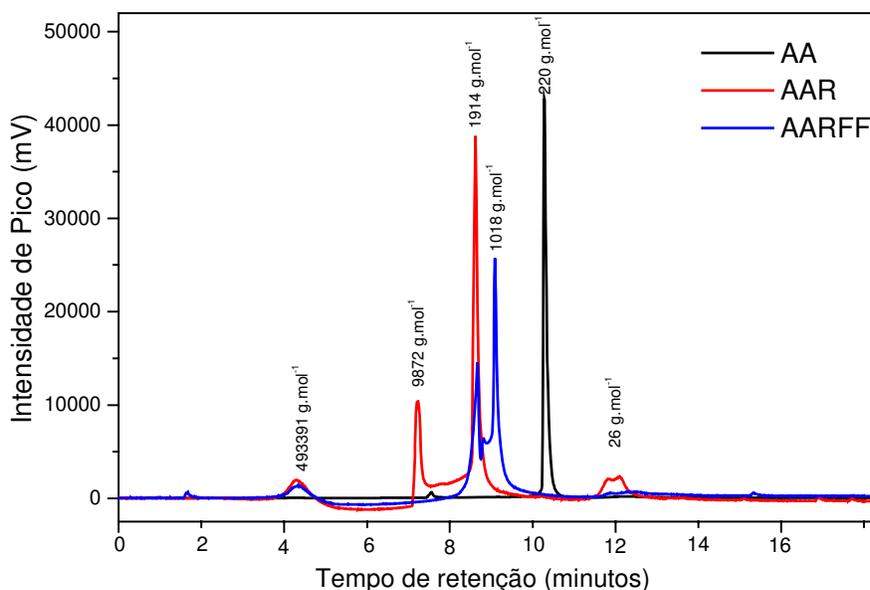


Figura 51. Cromatogramas de distribuição de massa molar do efluente AA bruto e de seus dois níveis de tratamento estudados; AA<sup>19</sup>=água amarela; AAR= efluente AA tratado por processo redutivo com  $\text{Fe}^0$ ; AARFF= efluente AA tratado por processo redutivo e oxidativo (foto-fenton solar)

A distribuição de massa molar dos constituintes dos dois níveis de tratamentos estudados mudou significativamente, em relação ao efluente AA bruto, evidenciando uma degradação das espécies constituintes desse

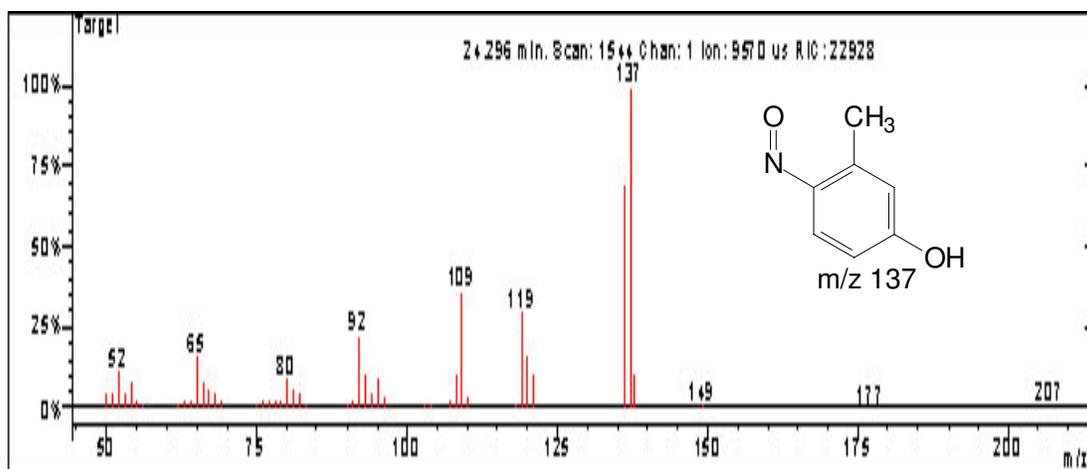
<sup>19</sup> Para efeitos de comparação com os cromatogramas dos efluentes AAR e AARFF, a área do cromatograma AA foi dividida por 70.

efluente. A diminuição das áreas e intensidades dos picos evidenciados pelo cromatograma da figura 51 reforçam esta hipótese. Em relação ao tratamento com ferro metálico (Cromatograma AAR na figura 51), observa-se o desaparecimento do pico atribuído ao TNT ( $220 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e surgimento de quatro novos tipos de frações molares, sendo uma de baixa massa em  $t_r \approx 12$  minutos ( $26 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e três de alta massa molar em  $t_r \approx 4,2, 7,3$  e  $8,6$  minutos, que correspondem a massas molares de  $493391 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $9872 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $1914 \text{ g.mol}^{-1}$  respectivamente. Isto sugere a possibilidade de reações de acoplamento durante o tratamento redutivo gerando compostos de condensação de maior massa molar. Neste sentido, se fizermos uma analogia da degradação de TNT por sistemas biológicos (KHAN et al., 1997; KITTS et al., 2000), com o tratamento com ferro metálico, poderíamos especular a formação dos derivados de azoxilnitrotoluenos, os quais poderiam justificar a formação de alguns compostos de alta massa. Entretanto fica difícil atribuir a estes processos a produção de massas molares muito elevadas (acima de  $4000 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Em relação ao tratamento oxidativo realizado, observou-se que, enquanto os picos de  $t_r \approx 12$  minutos ( $26 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e  $7,3$  minutos ( $9872 \text{ g.mol}^{-1}$ ) desapareceram, houve a redução de intensidade de área dos picos em  $4,2$  e  $8,3$  minutos e o aparecimento de um novo pico em  $9,1$  minutos ( $1018 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

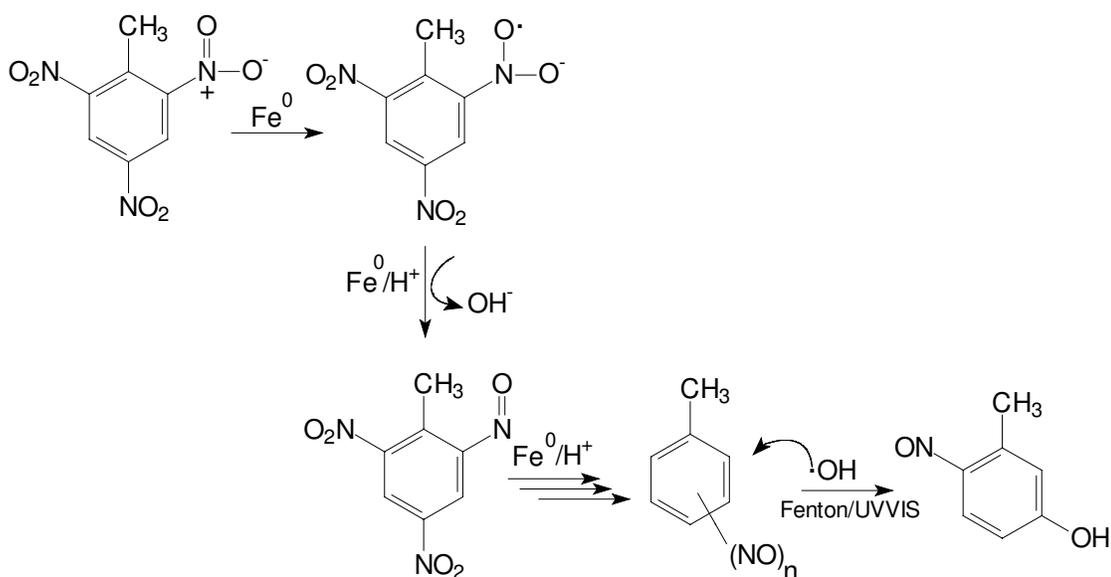
Novamente, atribuímos este comportamento, a possíveis reações de acoplamento entre os intermediários de degradação do TNT. É importante lembrar, que estas reações são típicas de sistemas oxidativos, onde há a ocorrência de reações de acoplamento radiculares (MILLS e HUNTE, 1997).

A análise do efluente AARFS (tratado com  $\text{Fe}^0$  e sistema foto-fenton) por cromatografia gasosa mostrou que o pico anteriormente caracterizado no efluente AA bruto, como sendo pertencente ao TNT ( $t_r = 24$  minutos), foi totalmente removido, sugerindo uma conversão total do TNT (cromatograma, anexo 1). Neste contexto, foi detectado, através da avaliação do cromatograma obtido, apenas um subproduto de reação em  $t_r = 23,8$  minutos. A análise deste composto por espectrometria de massas gerou o espectro mostrado na figura 52, na qual identificamos o pico do íon molecular em  $m/z = 137$ .



**Figura 52. Espectro de massa de composto detectado (por CG) no efluente AARFS (tratamento com ferro metálico integrado com foto-fenton solar)**

Além do pico do íon molecular, observamos fragmentação características de nitroaromáticos, com eliminações típicas de moléculas neutras de  $H_2O$  e  $NO$ , produzindo dentre outros, fragmentos iônicos característicos em  $m/z$  109, 107 92 e 65 (anexo 3). Dentre as possíveis combinações existentes para esta massa molar, está a fórmula molecular  $C_7H_7NO_2$ , que especulamos pertencer ao composto 1-nitroso,2-hidroxi-tolueno, apresentado na figura 53.



**Figura 53. Rota de reação proposta para a degradação do TNT como constituinte do efluente AA tratada por estratégias integradas: Pré-tratamento com fibra de aço-carbono em reator contínuo e processo oxidativo foto-fenton solar**

Enquanto que o grupo OH, pode ter sido formado a partir da adição radicalar de OH• ao anel aromático. Este mecanismo é típico de processos oxidativos avançados, como o sistema foto-fenton empregado. É importante lembrar ainda que, ao longo dos tratamentos oxidativos foram detectadas espécies fenólicas. A figura 53 ilustra uma proposta de uma possível *via* de degradação. Na etapa oxidativa, especulamos que a adição radicalar de OH• promoveria a saída de NO, como grupo abandonador, gerando o composto 2-nitroso, 3-hidroxi-tolueno. Como a integração com o tratamento solar apresentou eficiências significativas, tornou-se relevante, realizar a sua caracterização no sentido de uma avaliação comparativa aos parâmetros de lançamento descrito pela legislação pertinente (CONAMA, artigo 357/2005, anexo 4). De maneira geral, observamos que todos os parâmetros do efluente analisado, apresentaram-se dentro dos limites permissíveis para lançamento em corpo receptor (tabela 27).

**Tabela 27. Composição química e características do efluente água AA pelo processo integrado redutivo e fenton assistido com radiação solar**

Parâmetros	AA	Redutivo	Redox
Sólidos totais	14314±60 mg.L <sup>-1</sup>	3963±60 mg.L <sup>-1</sup>	912 ±60 mg.L <sup>-1</sup>
Sólidos sedimentáveis	1156±40 mg.L <sup>-1</sup>	232±60 mg.L <sup>-1</sup>	--
Sólidos dissolvidos	13158±40 mg.L <sup>-1</sup>	3731±60 mg.L <sup>-1</sup>	900 ±60 mg.L <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,17±0,5 g.L <sup>-1</sup>	1,18±0,01 g.L <sup>-1</sup>	0,78 ± 0,01 g.L <sup>-1</sup>
TNT (solúvel)	156±10 mg.L <sup>-1</sup>	n.d	n.d
Nitrogênio orgânico	83,9±0,9 mg.L <sup>-1</sup>	56±9 mg.L <sup>-1</sup>	n.d
Fenóis Totais	9,8±0,44 mg.L <sup>-1</sup>	n.d	n.d
pH	1,0±0,03	5,6 ±0,03	7,2 ± 0,05
Fe <sup>+n</sup>	0	100±8 mg.L <sup>-1</sup>	11 ± 8 mg.L <sup>-1</sup>
DQO (solúvel)	638±12 mgO.L <sup>-1</sup>	429±15 mg.L <sup>-1</sup>	29 ± 15 mg O.L <sup>-1</sup>
DBO (solúvel)	11 mgO.L <sup>-1</sup>	158±12 mg.L <sup>-1</sup>	9 mg O.L <sup>-1</sup>

n.d = não detectado

É importante lembrar que o pH foi corrigido para a neutralidade após o tratamento oxidativo. Com isso, houve a precipitação do ferro solúvel, na forma de hidróxido e óxidos hidratados. Observa-se ainda, que permanece

remanescente, uma quantidade relativamente elevada de sólidos totais. Isto pode ser explicado pela elevada concentração de sais, principalmente nitratos e sulfatos presentes no efluente.

De modo geral, observou-se que o tratamento quimiorredutivo promoveu extensiva alteração em muitos parâmetros do efluente AA. Apesar disto, o efluente assim tratado ainda não se apresentou em condições para lançamento em corpo receptor segundo legislação vigente (CONAMA 357/2005). Neste contexto os parâmetros ferro total ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e DBO ( $158 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foram mais críticos, pois ultrapassaram os limites previstos, os quais são de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  para ferro e  $60 \text{ mg.L}^{-1}$  para DBO respectivamente. Por outro lado, após o tratamento combinado redutivo + oxidativo (REDOX), estes parâmetros foram significativamente reduzidos para  $11 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $9 \text{ mg.L}^{-1}$  de ferro total e DBO respectivamente. Outros parâmetros, como sólidos totais, sedimentáveis, nitrato, nitrogênio orgânico e DQO, apesar de não terem se apresentado em níveis críticos (segundo legislação), também foram significativamente reduzidos.

Com a remoção da carga orgânica não biodegradável, representada principalmente pelos compostos nitroaromáticos e outros constituintes minerais, podemos afirmar que a qualidade do efluente aumentou significativamente. A quantidade de sólidos totais ainda presente deve ser relativa ao residual de espécies inorgânicas como nitrato. Observa-se, entretanto, que estas espécies não afetam a qualidade do efluente. Neste sentido, considera-se este efluente adequado para ser reutilizado como insumo, depois de adequada averiguação do seu objetivo.

#### **5.4.6. Aspectos ecotoxicológicos dos efluentes bruto e tratados**

Do ponto de vista ecotoxicológico, todos os processos combinados foram capazes de reduzir a toxicidade do efluente AA, após os tratamentos integrados (tabela 28).

Comparativamente o tratamento fenton promoveu as menores reduções de toxicidade. Isto pode estar relacionado com a produção e mineralização

incompleta de intermediários de degradação, que podem ter inibido os bioindicadores de toxicidade aguda.

**Tabela 28. Resultados obtidos nos ensaios de toxicidade aguda realizada sobre os vários tipos de tratamentos estudados**

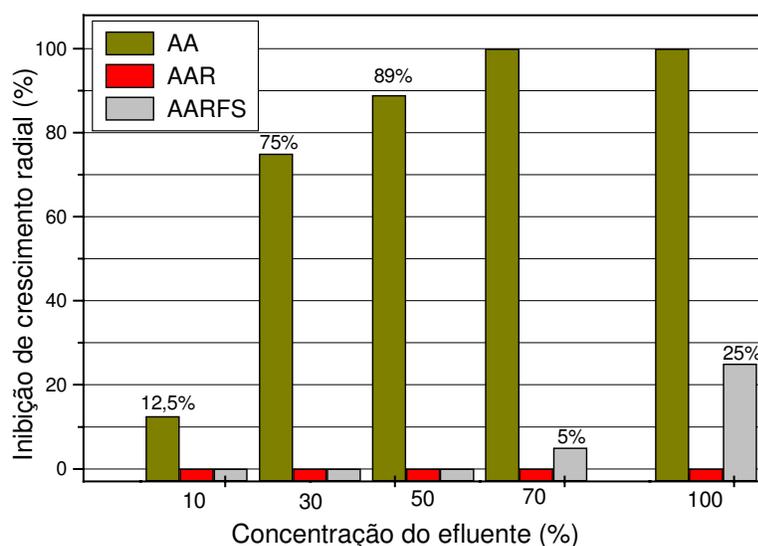
Parâmetro	Tratamento combinado			
	AA	AAR	AARFF	AARFS
Toxicidade <sup>1</sup> (%)	89 ± 3%	29 ± 3%	3,8 ± 3%	9,2 ± 3%
EC50 <sup>2</sup> (%)	8,5 ± 6%	89,5 ± 8%	100 ± 8%	95,4 ± 8%

AA= Água amarela; AAR=Água amarela tratada com Fe<sup>0</sup>; AARFF= Água amarela tratada com Fe<sup>0</sup> e processo fenton; AARFS= Água amarela tratada com Fe<sup>0</sup> e processo foto-fenton (solar)

<sup>1</sup>Teste de toxicidade aguda realizada com *Escherichia Coli*

<sup>2</sup>Teste de toxicidade aguda (CE<sub>50</sub>) realizada com *Selenastrum capricornutum*

A figura 54 mostra como o efluente AA bruto, mesmo em pequena concentração (10%) promoveu uma inibição de 12,5%, e que a uma concentração maior (50%) inibe quase 90% de crescimento radial de *Phanerochaete chrisosporium*. Fica claro também, que o efluente AA previamente tratado com ferro metálico (AAR), a qualquer concentração, não promove qualquer inibição, e que, o efluente tratado com ferro metálico e pelo sistema foto-fenton solar (AARFS), somente promoveu alguma inibição a partir de 70% de concentração do efluente.



**Figura 54. Inibição de crescimento radial do fungo *Phanerochaete chrisosporium* em função das várias concentrações do efluente AA, AAR e AARFFS**

Para efeito ilustrativo, a figura 55 mostra o crescimento de halo do fungo durante teste com três tipos de efluentes (50% de diluição).

É possível observar claramente que os halos formados nos testes com efluentes tratados crescem muito mais que o do efluente AA, indicando que este é mais biorecalcitrante. As respostas de inibição radial para o efluente AA, na diluição que encerra uma concentração de aproximadamente  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  (70%) corrobora com os resultados de BAYMAN e RADKAR (1996), os quais realizaram experimentos com soluções de diversas concentrações de TNT.

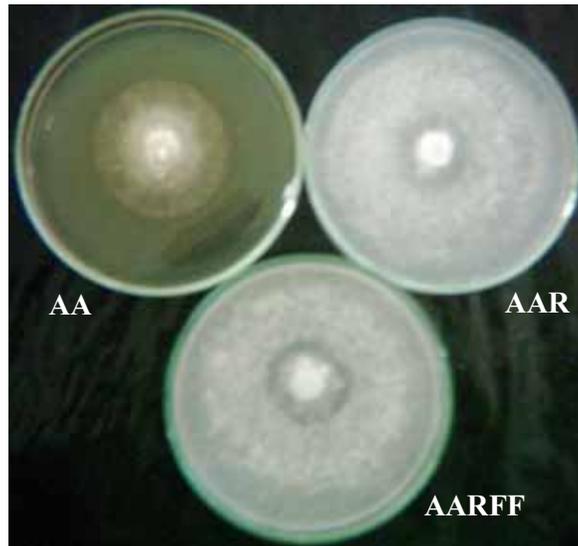


Figura 55. Resultados dos testes de inibição de crescimento radial realizado com *Phanerochaete chrisosporium* nos efluentes AA, AAR e AARFF (50%)

#### 5.4.7. Efeitos dos tratamentos sobre a biodegradabilidade do efluente

Considerou-se importante uma fazer uma avaliação dos efeitos os diversos tipos de tratamento propostos tiveram sobre a biodegradabilidade do efluente AA.

Havia uma expectativa quanto ao comportamento de alguns efluentes. O efluente bruto (AA) já havia se mostrado pouco biodegradável. Entretanto, o efluente tratado por ferro metálico (AAR), havia apresentado uma biodegradabilidade considerável ( $\text{DBO}_5$  de  $160 \text{ mg.O.L}^{-1}$ , tabela 23).

Os efluentes que foram posteriormente submetidos às degradações oxidativas (AARF e AARFS), deveriam, em teoria, serem menos suscetíveis à degradação biológica, portanto, menos biodegradáveis. Desta forma, os efluentes foram estudados comparativamente, quanto as suas respectivas taxas de biodegradação aeróbia.

#### 5.4.7.1. Biodegradabilidade aeróbica dos efluentes bruto e tratados com lodos ativados

Como anteriormente caracterizado, o efluente AA apresentou uma biodegradabilidade relativamente baixa ( $DBO_5/DQO$  de 0,025 e Zahn Wellens de 6,8 %), que elevou-se significativamente após tratamento reductivo ( $DBO_5/DQO$  de 0,38 e Zahn Wellens de 56,5 %). A análise gráfica na figura 56, que mostra a remoção de DQO por lodos ativados revelou claramente a maior biodegradabilidade do efluente tratado por ferro metálico (AAR).

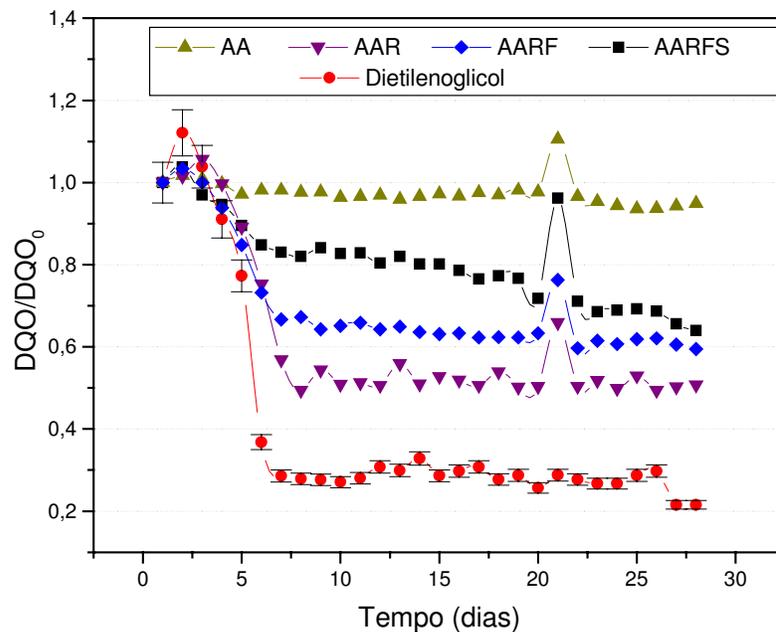


Figura 56. Variações de DQO para os vários tipos de efluentes estudados; AA (efluente bruto); AAR (efluente tratado por fibra de aço-carbono); AAF (efluente tratado por FAC e por fenton); AAFF (efluente tratado por FAC e por fenton-solar)

Comparativamente, os efluentes que sofreram oxidações posteriores, por fenton ou por fenton assistido por radiação solar, revelaram serem menos biodegradáveis, com biodegradabilidades de 30,2 e 38,8% respectivamente (28 dias de teste).

Este comportamento era esperado, uma vez que se tratam de efluentes contendo mais produtos ou subprodutos de oxidação, que os gerados pela coluna contendo ferro metálico (AAR).

De maneira geral, estes resultados indicaram que o efluente submetido à quimiorredução apresentou as melhores condições para ser remediado por sistemas de Lodos Ativados.

#### **5.4.7.2. Biodegradabilidade dos efluentes bruto e tratados com *Phanerochaete chrisosporium* em meio sólido**

A baixa inibição de crescimento radial do fungo *Phanerochaete chrisosporium*, principalmente observada para o efluente tratado com fibra de aço-carbono (AAR) motivou uma avaliação preliminar da biodegradabilidade deste efluente em meio sólido. Este meio foi composto basicamente do efluente e de agar, uma vez que o teste anteriormente realizado foi composto além dos efluentes em estudo, de extrato de batata e agar (BDA), o qual é um meio apropriado para o crescimento fúngico. Desta forma, foi avaliada a capacidade do fungo, em termos de desenvolvimento radial e de biomassa, utilizar exclusivamente os compostos constituintes dos efluentes estudados como fonte de carbono e nitrogênio.

O teste foi realizado a partir da inoculação de *Phanerochaete chrisosporium* (previamente cultivado em BDA, a 37°C por três dias) em meios compostos de agar e dos efluentes (AA, AAR e AARFF)<sup>20</sup>.

Os resultados expressos em termos de velocidade de crescimento radial e biomassa total, após 07 dias de ensaio. Observou-se que o fungo obteve muito pouco ou nenhum crescimento em todas as condições e para todos os

---

<sup>20</sup> O meio foi preparado a partir da dissolução de 1,5 g de agar nos respectivos efluentes, cujo pH foi previamente corrigido para 5,0. O meio foi então esterilizado em autoclave vertical a 120°C por 30 minutos e transferidos para placas de petry recentemente esterilizadas.

efluentes em teste (tratados e não-tratado). O mesmo comportamento foi observado para a biomassa total produzida (tabela 29).

**Tabela 29. Avaliação da biodegradação fúngica do efluente AA e dos efluentes tratados AAR e AARFF**

Efluente/tratamento	Velocidade de crescimento radial (cm.dia <sup>-1</sup> )	Biomassa total (após 168 horas de tratamento)
AA	0	0,0169 ± 0,01g
AAR	0,1 ± 0,01	0,0189 ± 0,01g
AARFF	0,1 ± 0,01	0,0167 ± 0,01g
Padrão (0 % de efluente)	0	0,0165 ± 0,01g

Os resultados obtidos indicaram que, em meio sólido, o fungo *Phanerochaete Chisosporium* apresentou dificuldades em utilizar os componentes do efluente como fonte de carbono e nitrogênio para crescimento. Entretanto, isto não significa que o microorganismo em questão não possui esta capacidade. Um estudo completo poderia avaliar, de maneira mais representativa, todos os fenômenos envolvidos na biodegradação fúngica dos compostos do efluente, como por exemplo, atividade enzimática, remoção de matéria orgânica nitrogenada, consumo de co-substrato, além da identificação e análise de possíveis produtos de biodegradação.

## 6. CONCLUSÕES

O efluente AA apresentou resistência aos tratamentos por processos oxidativos avançados. Somente foi possível obter alguma eficiência mais significativa durante a degradação de soluções aquosas com baixas concentrações de TNT. Mesmo os sistemas reconhecidamente eficientes para a degradação de espécies recalcitrantes como os processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ , apresentaram dificuldades para a remediação do efluente AA. Este comportamento foi atribuído à própria natureza recalcitrante do TNT e, devido às características gerais do efluente, que apresentou elevada concentração de inorgânicos (principalmente nitratos e sulfatos) oriundos do processo de produção do TNT.

O processo redutivo com ferro metálico de fibra de aço-carbono promoveu modificações suficientes no efluente AA permitindo a sua tratabilidade, seja por vias físico-químicas ou biológicas. Este aspecto foi observado durante os pós-tratamentos oxidativos realizados no efluente submetido ao tratamento com fibra de aço-carbono, e também, durante os ensaios de biodegradabilidade com lodos ativados e de inibição ao crescimento radial do fungo *Phanerochaete chrisosporium*. Atribuiu-se este comportamento à possível transformação do TNT a compostos com características recalcitrantes reduzidas, os quais puderam, posteriormente ser mais efetivamente degradados pelos processos oxidativos avançados estudados. Este argumento corrobora com a natureza química do composto identificado no efluente tratado pelos processos integrados.

Adicionalmente, a conversão dos íons nitrato, também pode ter contribuído para a elevação da tratabilidade, após tratamento com ferro metálico.

Dentre os processos oxidativos, considerou-se os processos fenton mais conveniente, principalmente pelo efluente já apresentar concentração adequada de  $\text{Fe}^{2+}$ , e devido à conveniência do pH. Neste contexto, o processo fenton assistido com radiação solar foi considerado de maior potencialidade pelas eficiências de degradação apresentadas e por melhor adaptar-se as condições de tratamento em escala real.

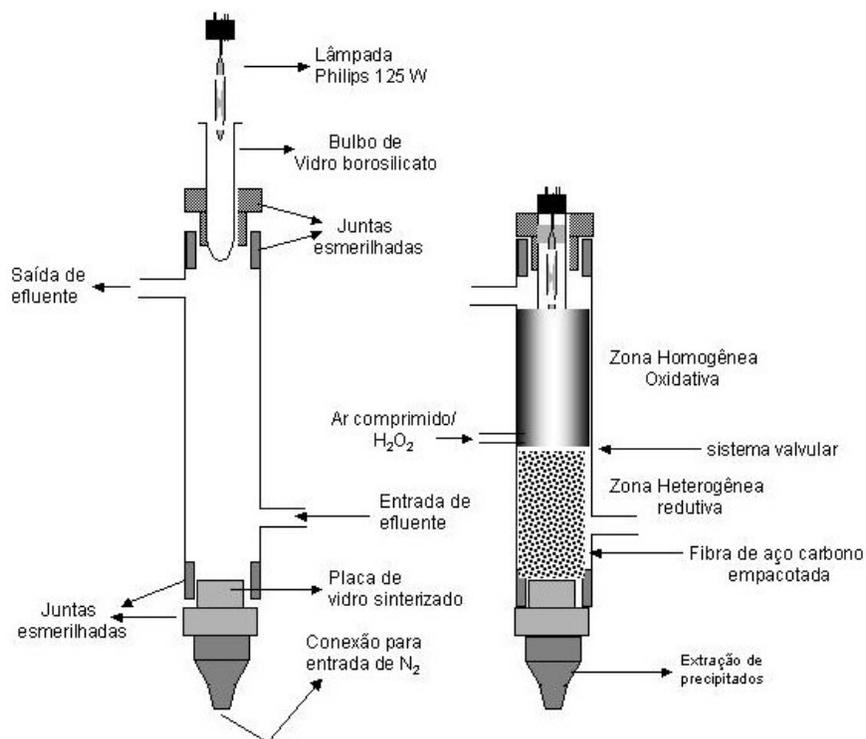
A toxicidade aguda da água amarela que era preocupante foi significativamente reduzida após as integrações de tratamentos estudadas. Neste contexto, os parâmetros físico-químicos de relevância ambiental foram adequados à legislação ambiental vigente (CONAMA 357/2005).

Finalmente, a importância da estratégia proposta neste trabalho, não residiu apenas no desenvolvimento de uma rotina para o tratamento de um tipo particular de resíduo (TNT), mas também na contribuição para a consolidação de uma metodologia definitiva para remediação de outros efluentes que possuam características semelhantes. Neste contexto, a estratégia obtida neste trabalho para remediação do efluente AA corresponde a um tratamento preliminar com ferro metálico (FAC) seguido por tratamento oxidativo físico-químico (fenton ou foto-fenton) ou biológico (sistemas de lodos ativados).

## 7. PERSPECTIVAS DE TRABALHO

Consideramos de fundamental importância a continuidade deste trabalho, no sentido de consolidar uma rotina de tratamento desenvolvida para a escala industrial da indústria de explosivos.

Dentre possíveis trabalhos tendentes a dar continuidade ou abrangência, a proposta deste trabalho, estão a concepção de novos reatores, que incorporem processos redutivos e oxidativos seqüenciais. A figura 57 representa uma proposta para um reator compacto que congrega em um mesmo corpo de reator, uma zona redutiva com fibra de aço-carbono e outra oxidativa por processos foto fenton assistido. Detalhes necessários, ao tratamento, neste tipo de reator estão descritos na figura abaixo:

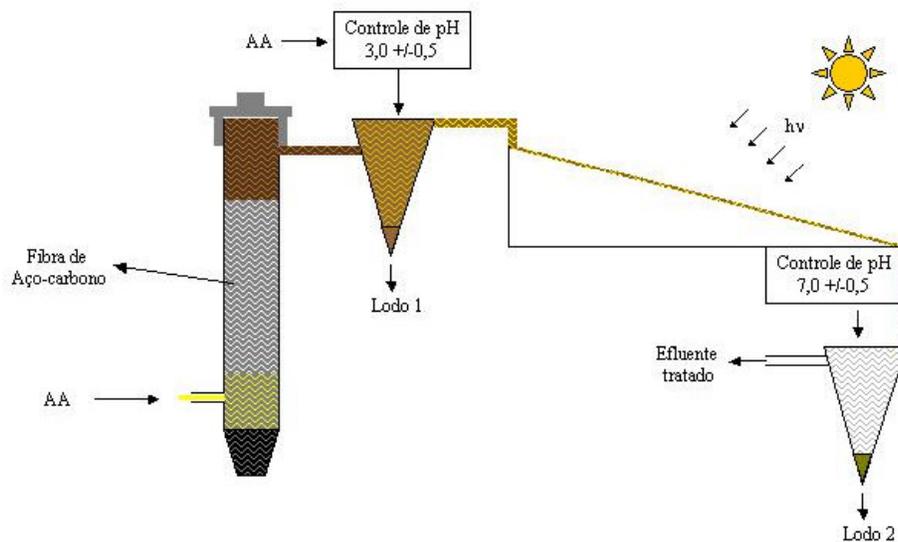


**Figura 57. Representação esquemática de reator de degradação combinada, redutivo-oxidativo (escala não considerada)**

Dentre as possíveis alternativas biológicas, o pós-tratamento com sistemas de lodos ativados é o mais conveniente, pela eficiência comprovada, pelos baixos custos e por ser uma tecnologia efetivamente consolidada.

Além do estudo de novos tipos de reatores e tratamentos em escala piloto, existe um outro estudo relevante para novos trabalhos, que seria testar a

estratégia proposta neste trabalho para remediar o efluente água vermelha (AAR), que possui características semelhantes as do efluente AA, entretanto de maior recalcitrância, por possuir maiores cargas de DQO e compostos nitroaromáticos. A figura 58 ilustra uma representação esquemática de uma possível integração destes processos.



**Figura 58. Representação esquemática de reator de degradação combinada, redutivo-oxidativo assistido com radiação solar (escala não considerada)**

Apesar dos sistemas heterogêneos imobilizados em alginato de cálcio terem apresentado pouca eficiência para a remediação do efluente AA, pode representar uma alternativa interessante para o efluente AA previamente tratado com FAC (AAR), uma vez que incorpora em um mesmo tratamento, mecanismos físicos de adsorção e foto-oxidação do substrato, com eficiências comparáveis às de sistemas livres.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGRAWAL A.; TRATNYEK P. G. Reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 30, pp 153-160, 1996.
2. ALNAIZY R.; AKGERMAN A. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research.*, v. 4, p. 233-244, 2000.
3. ALNAIZY R.; AKGERMAN A. Oxidative treatment of high explosives contaminated wastewater. *Wat. Res.*, V.33., p.2021-2030, 1999.
4. AN D.; GIBSON D.T.; SPAIN J. C. Oxidative release of nitrite from 2-nitrotoluene by a three component enzyme system from *Pseudomonas* sp. Strain JS42. *J. Bacteriol.* V.176, pp. 7462-7467, 1994.
5. ANDREOZZI R.; CAPRIO V.; INSOLA A.; MAROTTA R. Advanced oxidation processes (AOP) for purification and recovery. *Catalysis Today.*, v. 53, p. 51-59, 1999.
6. APHA. Standard Methods For Examination Of Water And Wastewater, 19th Edition. Ed. Amer. Publ. Helth. Ass., 1995, 5220, 5.
7. ASTM METHODS – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Methods. D.1106-56: Standard Test Method for Lignin in Wood, 1966.
8. BARBOSA M. C. S. Aproveitamento de resíduos lignocelulósicos agrícolas e agroindustriais do estado do Paraná para a produção de fungos comestíveis do gênero *Pleurotus*. Curitiba: UFPR: Curso de Pós-graduação em Tecnologia Química, 1996. p.104.
9. BARR, D.P.; AUST, S. D., Mechanisms white rot fungi use to degrade pollutants. *Environmental Science & Technology*, 28 (2): 79 A-87<sup>a</sup>, 1994.
10. BARRETO RODRIGUES M.; OLIVEIRA M.; SOTORRIVA P.; SILVA F. T.; PAIVA T. C.B. Evaluation of the efficiency of the Ca-alginate-immobilized TiO<sub>2</sub> and ZnO for the photocatalytic degradation of 2,4,6-trinitrotoluene, ICTR, 2004.
11. BARROS N.; BRUNS R. E.; SCARMINIO I. S. Otimização e planejamento de experimentos. 1995.
12. BAYMAN P.; RADKAR G. V. Transformation and tolerance of TNT by fungi. *Biodegradation and Deterioration*, v. 38, p. 45-53, 1996.

13. BELL L. S.; DEVLIN J. F.; GILLHAM R. W.; BINNING P.G. A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene. *Journal of Contaminant Hydrology*. 66, pp, 201-217, 2003.
14. BENNET J. W. Prospects for fungal bioremediation of TNT munition waste. *International biodeterioration and biodegradation*. Pp. 21-34, 1994.
15. BHATTACHARJEE S. Mechanisms for advanced photooxidation of aqueous organic waste compounds. *Reviews in chemical engineering.*, v. 14, p. 1-45, 1998.
16. BLASCO R.; CASTILLO F. Characterization of a nitrophenol reductase from the phototrophic bacterium *Rhodobacter capsulatus* E1F1. *Appl. Environm. Microb.* 59: 1774-1778, 1993.
17. BOOPATHY R.; WILSON M.; MONTEMAGNO C.D.; MANNING J.F.; KULPA C.F. Biological transformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by soil bacteria isolated from TNT-contaminated soil. *Bioresource Technology*, 47, pp. 19-24, 1994.
18. BRUNS-NAGEL D.; KNICKER H.; DRYZGA O.; STEINBACH K. Characterization of <sup>15</sup>N-TNT residues after an anaerobic/aerobic treatment of soil/molasses mixtures by solid state <sup>15</sup>N-NMR spectroscopy. *Environm. Sci. Technol.* 34, pp. 1549-1556, 2000.
19. BRUNS-NAGEL D.; SHEFFER B.; CASPER H.; GEMSA D. Effect of 2,4,6-trinitrotoluene and its metabolites on human monocytes. *Environm. Sci. Technol.* 33, pp. 2566-2570, 1999.
20. CHAUDHRY G. R. *Biological Degradation and Bioremediation of Toxic Chemicals*. Chapman and Hall Published, 515p, 1994.
21. CHOE S.; LEE S.; CHANG Y.; KHIM J. Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe<sup>0</sup>. *Chemosphere*, v.42, pp 367-372, 2001.
22. CONAMA 020/86 Portaria nº 36/90, artigo 4 e 21.
23. CONAMA 357/2005
24. CONAMA 003/1990, artigo 5º
25. COUTO S.; R.; SANROMAN A. D. Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidised bed reactor. *Chemosphere*, v. 46, p. 83-86, 2002.

26. CPPA., Technical Section Standart Method H5P, 1975.
27. CRAWFORD R. L. The microbiology and treatment of nitroaromatic compounds. *Current Opinion in Biotechnology*, 1995, 6:329-336
28. DENEER J. W.; SINNIGE T. L. The joint acute toxicity to *Daphnia magna* of industrial organic chemicals at low concentrations. *Aquatic Toxicol.*, v.12, p. 33-38, 1988.
29. DEVLIN J. F.; KLAUSEN J.; SCHWARZENBACH. Kinetics of nitroaromatic reduction on granular iron in recirculation batch experiments. *Environ. Sci. Technol.* 32: 1941-1947, 1998
30. DILLERT R.; NAHEN M.; FELS.; BAHNEMANN. Photocatalytic treatment of TNT-polluted Water. Institut für Solarenergieforschung GmbH Hameln/Emmerthal. Aussentelle Hannover. 5, 30165
31. DUQUE E.; HAIDOUR A.; GODOY F.; RAMOS J. L. Construction of a *Pseudomonas* hybrid strain that mineralizes 2,4,6-trinitrotoluene. *J. C. Bacteriol.*, 175, pp.2278-2283, 1993.
32. DURAN, N; ESPOSITO., E. Biodegradação de lignina e Tratamento de Efluentes por Fungos Lignolíticos. *Microbiologia Ambiental*. Ed. Melo, I.S; Azevedo, J.L., Embrapa, n12. 1998. p.269-292.
33. DUTTA S.; JACKSON M.; HOU L.; POWELL D.; TATEM H. Non-lignolitic TNT mineralization in contaminated soil y *Phanerochaete chrisosporium*. Molecular genetic laboratory, Department of Biology, and Cancer Center, Howard University, Washington, D. C.
34. EDERER M.; LEWIS T. A.; CRAWFORD R. L. 2,4,6-trinitrotoluene transformation by *Clostridia* isolated from a munition-fed bioreactor: comparison with non-adapted bacteria. *J. Ind. Microb. Biothechnol.* V18, pp 82-88, 1997.
35. EDWARD E.; DENNIS T. Federal Remediation Technologies Roundtable: Common Treatment Technology for Explosives in Soil Sediment and Sludge. [Http://www.plaii.com/matrix/section2/2\\_10\\_3.html](http://www.plaii.com/matrix/section2/2_10_3.html).
36. EPA. HANDBOOK. Advanced photochemical oxidation processes., 1998.
37. ESPOSITO, E.; VANDERLEI, P.; CANHOS, P.; DURÁN, N., Photochemical Pre-treatment of Kraft Effluent: Biobleaching with *Lentinus edodes*. In: Proceedings of the second Brazilian symposium on

- the chemistry of lignins and other wood components, Campinas,1992. Proceedings. 3: 356-361.
38. ESTEVE-NÚÑES A.; RAMOS J. L. Metabolism of 2,4,6 trinitrotoluene by pseudomonas sp. JLR11. Environm Sci. Technol. V32, pp 3802-3808, 1998.
39. FALLMANN H.; KRUTZLER T.; BAUER R.; MALATO S.; BLANCO J. Applicability of the photo-fenton method for treating water containing pesticides. Catalysis Today. V.54., p.309-319, 1999.
40. FUNK S. B.; CRAWFORD D.L.; CRAWFORD R.L.; MEAD G.; DAVIS-HOOKER W. Full-scale anaerobic bioremediation of trinitrotoluene contaminated soil. Appl. Biochem. Biotechnol. 51, pp 625-633, 1995.
41. HAIDOUR A.; RAMOS J. L. Identification of products resulting from the biological reduction of 2,4,6-trinitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene and 2,6-dinitrotoluene by Pseudomonas sp. Environ. Sci. Technol. V. 30, pp.2365-2370, 1996.
42. HAIGLER B.; NISHINO S.; SPAIN J. Biodegradation of 4-methyl-5-nitrocatecol by Pseudomonas Sp. Strain DNT. J. Bacteriol., 1994, 176: 3433-3437
43. HAIGLER B.; WALACE W.; SPAIN J. Biodegradation of 2-nitrotoluene by Pseudomonas sp. Strain JS42. Appl Environ Microbiol., 1994, 60:3466-3469
44. HANS-JOQUIM K. Basic knowlodge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds. Journal of Biotechnology, 51, pp. 287-295, 1996.
45. HAWARI J. A.; HALASZ, A.; AMPLEMAN G. Biotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene with Phanerochaete C. in agitated at pH 4,5. Appl. Environ. Microbiol., 1999.
46. HAWTHORE S. B.; MILLER D. J. Pilot-scale destruction of TNT, RDX and HMX on contaminated soils using subcritical water. Environ. Sci. Technol. 34, pp.3224-3228, 2000.
47. HEISS G.; KNACHMUSS H. Bioelimination of trinitroaromatic compounds: immobilization versus mineralization Institute of Microbiology, University of Stuttgart, Allmandring 31, Stuttgart, Germany, 2002.

48. HENRIKAS N.; KODER R. L.; ANUSEVIUS I.; ARLASKAS J. Quantitative Structure Activity Relationships in two electron reduction of nitroaromatic compounds by enterobacter cloacae NAD(P)H: nitroreductase. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 385, pp. 170-178, 2001.
49. HERMANN J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*. V. 53., p. 115-120, 1999.
50. HESS T. F.; LEWIS T. A.; CRAWFORD R. L. Coupled Photocatalytic and Biological degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). In *Situ On-Site Bioremediation Fourth International Symposium*, 1997.
51. HESS T. S.; LEWIS R. A. CRAWFORD S. K.; WELLS J.H.; WATTS J. R. Combined photocatalytic and fungal treatment for the destruction of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). *Wat. Res.*, v. 32, p. 1481-1491, 1998.
52. HINSHAW F. D.; TRENHOLM A. R. Hazardous waste incineration emissions in perspective. *Waste management.*, v. 21, p. 471-475, 2001.
53. HUANG S.; LINDAHL C.; WANG C.; BENNETI G. N.; RUDOLPH R.B.; HUGUES J. B. 2,4,6-trinitrotoluene reduction by carbon monoxide dehydrogenase from *Clostridium thermoaceticum*. *Apl. Environ. Microb.* V. 66, pp.1474-1478, 2000.
54. HUGHES J. B.; WANG K.; BHADRA R.; RUDOLPH F. Reduction of 2,4,6-trinitrotoluene by *Clostridium acetobutylicum* through hydroxylamino intermediates. *Environ. Toxicol. Chem.* V.17, pp 343-348, 1998
55. JAIN R.; DREISBACH J.; SPAIN J. Biodegradation of p-nitrofenol via benzenetriol by *Arthrobacter* sp. *Apl Environ Microbiol.*, 1994, 60:3030-3032
56. JARDIM W. F.; PASQUINI C.; GUIMARÃES J. R.; FARIA L. C. Short-term toxicity test using *Escherichia coli*: monitoring CO<sub>2</sub> production by flow injection analysis. *Wat. Res.* V. 24., p. 351-354, 1990.
57. KAPLAN D.L. Biotransformation pathways of hazardous energetic organo nitro compounds. *Adv. Appl. Biotechnol.*, v.4, pp. 157-181, 1989.
58. KEUM Y.; LI QING X. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron. *Chemosphere*, v.54, p. 255-263, 2004.

59. KHAN, T. A.; BHADRA R.; HUGUES J. Anaerobic transformation of 2,4,6-trinitrotoluene and related nitroaromatic compounds by *Clostridium acetobutylicum*. J. Microbiol. Biotech.. v18, p. 198-203, 1997.
60. KITTS C. L.; GREEN C. E.; OTLEY R.; ALVAREZ M. A.; UNKEFER M. E. P. Type I nitroreductases in soil enterobacteria reduce TNT and RDX. Can J. Microbiol., 46, pp 278-282, 2000
61. KLAUSEN J.; RANKE J.; SCHWARZENBACH R. Influence of solution composition and column aging on the reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron. Chemosphere, v. 44, p. 511-517, 2001.
62. KOBORI T.S.; HIROSHI S.; LEE W. C.; ZENNO S.; SAIGO K.; MURPHY E. P.; TANOKURA M. Structure and site-directed mutagenesis of a flavoprotein from *Escherichia coli* that reduces nitro compounds. J. Biol. Chem. V.276, pp. 2816-2823, 2001.
63. KRISTINE L. W.; HITES R. A. Chemical actinometry: Using o-Nitrobenzaldehyde to Measure light intensity in photochemical experiments. Journal of chemical education. v. 77., p. 900-902, 2000.
64. KUNZ, A. Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico (ozônio) e biológico (*P. Chrysosporium*). Campinas, 1999. p. 1, Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas.
65. LAVINE B.; AUSLANDER G.; RITTER J. Polarographic studies of zero valent iron as a reductant for remediation of nitroaromatics in the environment. V. 70, p.69-83, 2001.
66. LEGRINI O.; OLIVEROS E.; BRAUM A. M. Photochemical processes for water treatment. Chem. Ver., v. 93, p. 671-698, 1993.
67. LENKE H.; WARRELMANN G. D.; HUND K.; SIEGLEN U.; KNACKMUSS J. Biological treatment of TNT-contaminated soil. Biologically induced immobilization of the contaminants and full-scale applications. Environ. Sci. Technol. 32: 1964-1971, 1998.
68. LEWIS T. A.; GOSZCZNSKI R. L.; CRAWFORD R. L.; ADAMSSU W. Productus of anaerobic 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) transformation by *clostridium bifermentans*. Appl. Environ. Microbiol. 62, pp. 4669-4674, 1996.
69. LIOU M.; LU M.; CHEN J. Oxidation of TNT by photo-Fenton process. Chemosphere, v.57, p. 1107-1114, 2004.

70. MALATO S.; BLANCO J.; FERNANDEZ-ALBA A. R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. *Chemosphere.*, v. 40, p. 403-409, 2000.
71. MALONEY S. W.; ADRIAN N. R.; HICKEY R. F.; HEINE R. L. Anaerobic treatment of pinkwater in a fluidized bed reactor containing GAC. *Journal of Hazardous Materials.*, v.2792., p.1-12, 2002.
72. METCALF, L.; EDDY, H. P. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. 3.ed., McGraw-Hill., 1334p, 1991.
73. MILLS A.; HUNTE S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*. v. 108., p. 1-35, 1997.
74. NISHINO S. F.; PAOLI C.; SPAIN C. Aerobic degradation of dinitrotoluenes an pathway for bacterial degradation of 2,6 dinitrotoluene. *Appl. Environm. Microbil.* V.66, p.2139-2147, 2000.
75. OECD 302B. GUIDELINES FOR TESTING OF CHEMICALS
76. OH S.; CHIU P.; KIM B.; CHA D. K. Enhancing fenton oxidation of TNT and RDX through pretreatment with zero-valent iron. *Water research*, v. 37, p. 4275-4283, 2003.
77. PAIVA, T. C. B., Caracterização e tratamento de efluente de branqueamento TCF de indústria de papel e celulose, Campinas: UNICAMP, 1999. (Dissertação de Doutorado).
78. PALLERLA S.; CHAMBERS P. R. Characterization of A Ca-alginate-immobilized *Trametes Versicolor* bioreactor for decolorization and AOX reduction of paper mill effluents. *Bioresource Technology*, v.60, p.1-8, 1997.
79. PELLIZARI V.H.; LUZ A. P.; RODRIGUES D. F. Biodegradação de compostos xenobióticos. Instituto de Ciências Biomédicas (USP). Lab de Microbiologia ambiental, 2001.
80. PENNINGTON J. C.; BRANNON J. M. Environmental fate of explosives. *Thermochemica Acta.*, v.384, p.163-172, 2002.
81. PERALTA-ZAMORA.; KUNZ A.; MORAES S. G.; PELEGRINI.; MOLEIRO P. C.; REYES J.; DURÁN N. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. *Chemosphere.*, v. 38, p. 835-852, 1999.

82. PERES C. M.; AGATHOS S. N. Biodegradation of 4-nitrobenzate and their mixtures: new strains, unusual metabolites an insights into pathway regulation. *FEMS Microbiology Ecology*, v.37, pp.151-159, 2001.
83. PREUSS, A.; FIMPEL J.; DICKERT G. Anaerobic transformation of 2,4,6 trinitrotoluene. *Arch. Microbiol.*, v.159, p.345-353, 1993.
84. RAJAGOPAL C.; KAPOOR J. C. Development of adsorpite removal process for treatment of explosives contaminated wastewater using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. v.87., p.73-98, 2001.
85. REDDY C. A. The potential for white-rot fungi in the treatment of pollutants. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 6, pp.320-328, 1995.
86. REGINATTO, V. Avaliação do ensaio de toxicidade com a alga *Scenedesmus subspicatus* para o estudo de efluentes industriais. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas – SP, 1998.
87. RIEBLE S.; JOSHI D. K.; GOLD M. Aromatic nitroreductase from the basidiomycete *Phanerochaete Chyso sporium*. *Biochem. Biophys. Res.*, 205, pp.298-304, 1994.
88. RIEGER P.; SINNWEILL V.; PREUSS A.; FRANKE W.; CRAWFORD D. L. Hydride-Meisenheimer complex formation and protonation as key reactions of 2,4,6-trinitrophenol biodegradation by *Rhodococcus erythropolis*. *J. Bacteriol.*, 181, pp. 1189-1195, 1999.
89. RIEGER PAUL-GERHARD; MEIER HELMUT-MARTIN; GERLE M.; VOGT U.; GROTH T.; KNACKMUSS HANS-JOQUIM. Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. *Journal of Biotechnology*, 94, pp. 101-123, 2002.
90. RODGERS J. D.; BUNCE N. J. Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives. *Wat. Res.*, 35, pp.2101-2111, 2001
91. RODRIGUES-BARRETO M. Degradação de espécies química de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados. Tese de Mestrado, UFPR, Curitiba, 2001.
92. SCHEIBNER K. M. Mineralization of 2-amino-4,6-dinitrotoluene by manganese peroxidase of the white-rot-fungus *Nematoloma* f. *Biotechnol. Lett.*, v. 19, p835-839, 1997.

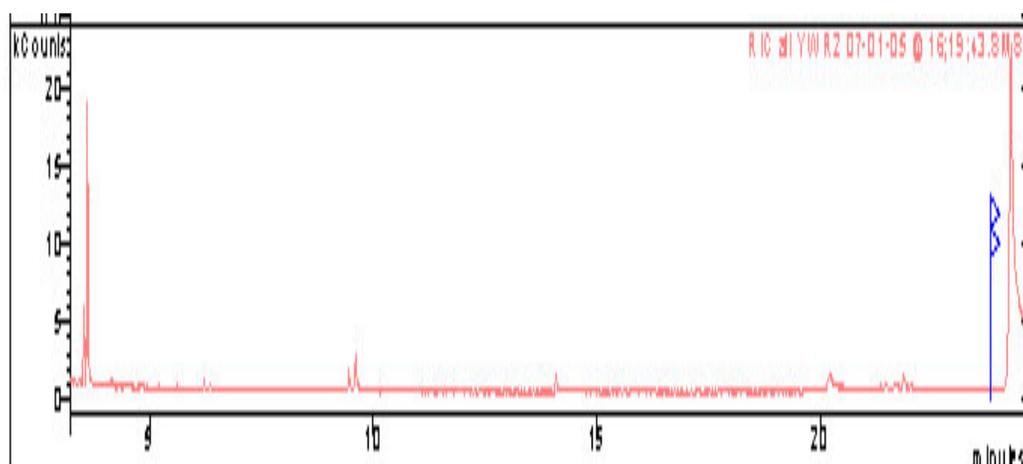
93. SEMBRIES S.; CRAWFORD R.L. Production of Clostridium bifermentans spores as inoculum for bioremediation of nitroaromatic contaminants. Appl. Environm. Microb. 63, pp 2100-2104, 1997.
94. SERPONE N.; SAUVÉ G.; KOCH R.; TAHIRI H.; PICHAT P.; PICCINI P.; PELIZZETTI E.; HIDAKA H. Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: reactive photonic efficiencies. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry. v. 94., p. 191-203, 1996.
95. SHENG H. L.; LO C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. Wat. Res., v.31, p.2050-2056, 1997.
96. SILVA, F. T., Obtenção de Insumos Químicos a partir do Aproveitamento Integral do Bagaço de Cana, Campinas: UNICAMP, 1995. (Dissertação de Doutorado).
97. SOUZA J. V., Marcio B. Rodrigues, Érica S. da Silva, João P. A. Silva, Flávio T. Silva and Teresa C. B. Paiva. Treatment of delignification effluent with Aspergillus 2BNL1 and optimization of biomass production. Food, Agriculture & Environment Vol. 2 (2): 391-394, 2004.
98. SPANNGORD R. J.; YAO D.; MILL T. Kinetics of aminodinitrotoluene oxidations with ozone and hydroxyl radical. Environm. Sci. Technol. 34, 450-454, 2000<sup>a</sup>.
99. SPANNGORD R. J.; YAO D.; MILL T. Kinetics of aminodinitrotoluene oxidations with ozone and hydroxyl radical. Environm. Sci. Technol. 34, 497-504, 2000<sup>b</sup>.
100. SPIKER J. K.; CRAWFORD R. L. Influence of 2,4,6-trinitrotoluene concentration on the degradation of TNT in explosive contaminated soils by the white rot fungus Phanerochaete chrysosporium. Appl Environ. Microb. 58: 3199-3202.1992, 2001
101. STAHL J.; AUST S. D. Plasma membrane dependent reduction of 2,4,6-TNT by Phanerochaete chrysosporium. Appl. Environ. Microb. 58, pp. 3199-3202, 1992.
102. SUEN W\_C.; SPAIN J. Cloning and Characterization of pseudomonas sp. Strain DNT genes for 2,4-dinitrotoluene degradation. J. Bacteriol. 1993, 175: 1831-1837

103. TOZE S.; ZAPPIA L. Microbial Degradation of munition compounds in production wastewater. *Wat. Res.* Vol. 33, n.13, pp. 3040-3045, 1999.
104. TRATNYEK P. G.; SCHERER M. M.; DENG B.; HU S. Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants, and model quinines on the reduction of contaminants by zero-valent iron. *Water res.* V. 35, p. 4435-4443, 2001.
105. US EPA. Environmental Protection Agency. National Priority List Joliet Army Ammunition Plant; [www.epa.gov/superfund/oerr/impm/products/nplsites/0501179n.html](http://www.epa.gov/superfund/oerr/impm/products/nplsites/0501179n.html).
106. VAN AKEN B.; STAHL J. D.; AGATHOS N. Transformation of 2,4,6 trinitrotoluene (TNT) reduction products by lignin peroxidase from the white-rot basidiomycete *Phanerochaete Chrysosporium*. *Bioremediation Journal*, n.4, pp. 135-145, 2000.
107. VAZ S. R. Degradação de espécies químicas de relevância ambiental e estudo preliminar de remediação de efluentes papaleiros via processos oxidativos avançados em fase homogênea. Tese de Doutorado, UFPR, Curitiba, 2004.
108. VORBECK C.; LENKE H.; FISHER P.; SPAIN J. C.; J-KNACKMUSS J. Initial reductive reactions in aerobic microbial metabolism of 2,4,6-trinitrotoluene. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, pp246-252, 1998.
109. WANG Z.; KUTAL C. Photocatalytic mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Chemosphere*, v.30, p. 1125-1136, 1995.
110. WESENER D.; KYRIADYDES I.; AGATHOS N.S. White-rot na their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnology Advances*, V. 22, pp.161-187, 2003.
111. WIDRIG D. L.; BOOPATHY R.; MANNING F. J. Bioremediation of TNT-contaminated soil: a laboratory study. *Environm. Toxic. Chem.* 16: pp 1141-1148, 1997.
112. WU J.; RUDY K.; SPARK J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. *Advances in Environmental research.*, v. 4, p. 339-346, 2000.

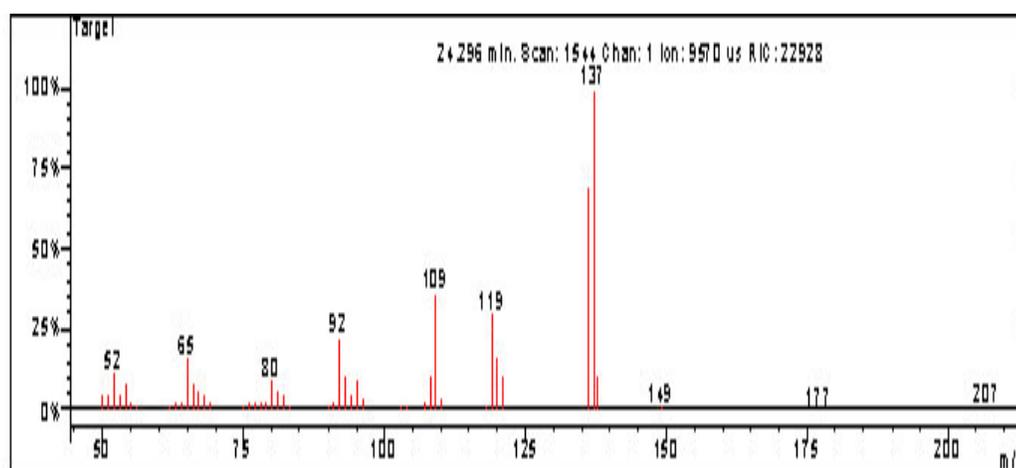
113. YEBER M. C.; FREER J.; BAEZA J.; MANSILLA H.D. TiO<sub>2</sub> and ZnO thin film formation on glass. *Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. v.2, p. 907-911,1998.
114. YOUNG-SOO D.; LI Q. X. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron. *Chemosphere*, v.54, pp. 255-263, 2004.
115. ZHANG C.; DAPRATO R.; NISHINO S. SPAIN J. HUGLES J. Remediation of dinitrotoluene contaminated soils from former ammunition plants: soil washing efficiency and effective process monitoring in bioslurry reactors. *Journal of Hazardous Materials B87*, p. 139-154, 2001.
116. ZOH K.; STENSTROM M. K. Application of a membrane bioreactor for treating explosives process wastewater. *Water research*. v.36., p.1018-1024, 2002.

## 9. ANEXOS

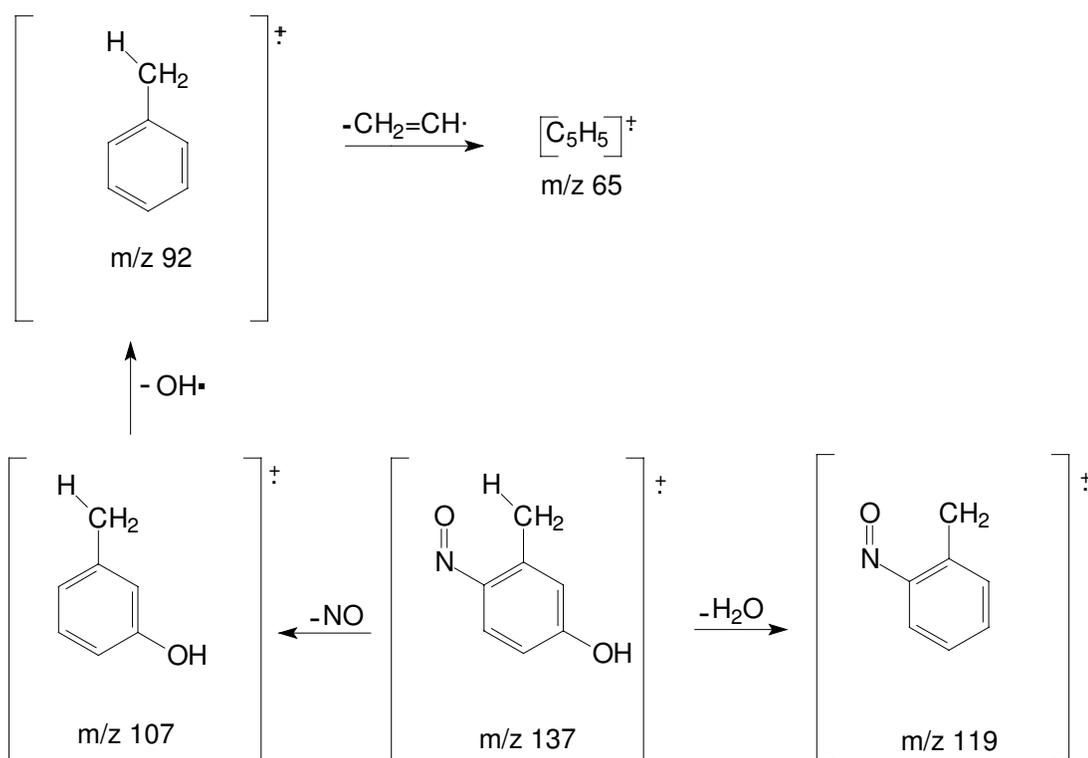
**Anexo 1. Cromatograma gasoso obtido após análise do efluente produzido pela combinação de tratamento redutivo com ferro metálico e oxidativo com sistema fenton assistido**



**Anexo 2. Espectro de massas obtido para composto identificado durante a análise cromatográfica de efluente tratado pela integração de processo redutivo (FAC) e oxidativo (foto-fenton)**



**Anexo 3. Fragmentações e eliminações propostas para o composto detectado no efluente produzido pela combinação de tratamento redutivo com ferro metálico e oxidativo com sistema fenton assistido**



**Anexo 4. Resumo dos Parâmetros para lançamento de efluentes  
(Leis Federais e estaduais)**

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>ART. 18</b>	<b>ART. 21</b>	<b>ART. 19A</b>
PH		>5,0 e <9,0	>5,0 e <9,0	>6,0 e <9,0
Temperatura	°C	<40	<40(1)	<40
Resíduos Sedimentáveis	ml/l	< 1,0	< 1,0	<20,0
Óleos e Graxas	mg/l	100,00	-	150,00
Óleos Minerais	mg/l	-	20,00	-
Óleos e Gorduras Vegetais	mg/l	-	50,00	-
DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio	mg/l	60,0 (2)	-	-
Solventes, combustíveis, inflamáveis, etc	-	-	-	Ausência
Despejos causadores de obstrução na rede	-	-	-	Ausência
Substâncias potencialmente tóxicas	-	-	-	Ausência
Materiais flutuantes	-	-	Ausência	-
Amônia	mg/l	-	5,00	-
Arsênio	mg/l	0,20	0,50	1,5 (3)
Bário	mg/l	5,00	5,00	-
Boro	mg/l	5,00	5,00	-
Cádmio	mg/l	0,20	0,20	1,5 (3)
Chumbo	mg/l	0,50	0,50	1,5 (3)
Cianeto	mg/l	0,20	0,20	0,20
Cobre	mg/l	1,00	1,00	1,5 (3)
Cromo hexavalente	mg/l	0,10	0,50	1,50
Cromo trivalente	mg/l	-	2,00	-
Cromo total	mg/l	5,00	-	5,0 (3)
Estanho	mg/l	4,00	4,00	4,0 (3)
Fenol	mg/l	0,50	0,50	5,00
Ferro solúvel (4)	mg/l	15,00	15,00	15,00
Fluoretos	mg/l	10,00	10,00	10,00
Manganês Solúvel (5)	mg/l	1,00	1,00	-
Mercúrio	mg/l	0,01	0,01	1,5 (3)
Níquel	mg/l	2,00	2,00	2,00 (3)
Prata	mg/l	0,02	0,10	1,5 (3)
Selênio	mg/l	0,02	0,05	1,5 (3)
Sulfato	mg/l	-	-	1.000,00
Sulfeto	mg/l	-	1,00	1,00

Sulfito	mg/l	-	1,00	-
Zinco	mg/l	5,00	5,00	5,00 (3)
Organofosforados e carbonatos totais	mg/l	-	1,00	-
Sulfeto de carbono	mg/l	-	1,00	-
Tricloroeteno	mg/l	-	1,00	-
Cloroformio	mg/l	-	1,00	-
Tetra cloreto de carbono	mg/l	-	1,00	-
Dicloroeteno	mg/l	-	1,00	-
Organoclorados não listados acima	mg/l	-	0,05	-

(1) A elevação de temperatura no corpo receptor não deverá exceder a 3 graus Celsius.

(2) Este valor poderá ser ultrapassado desde que o tratamento reduza no mínimo 80% da carga, em termos de DBO.

(3) A concentração máxima do conjunto de elementos grafados sob este índice será de 5,00 mg/l.

(4) Ferro sob a forma de íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ).

(5) Manganês sob forma de íon manganoso ( $Mn^{2+}$ ).

Artigo 19 -A - Decreto 8468 - Lei 997 - Lançamento em sist. de esg. prov. tratamento (Est.)

Artigo 21 - Resolução CONAMA nº 20 - Lançamento de efluentes em corpos d'água (Federal)

Artigo 18 - Decreto 8468 - Lei 997 - Lançamento de efluentes em corpos d'água (Estadual)

## Anexo 5. Potenciais padrão de redução para diversos metais

Semi-reacção		$\varepsilon^\circ(\text{V})$
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,05
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,93
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2,90
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2,89
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,87
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,37
$\text{Be}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Be}(\text{s})$	-1,85
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,66
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1,18
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,83
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,74
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,40
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0,31
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,25
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,14
$\text{Pb}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
<b><math>2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-</math></b>	<b><math>\rightarrow \text{H}_2(\text{g})</math></b>	<b>0,00</b>
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,13
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,22
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,40
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,53
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$	$\rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,59
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0,68
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,77
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,85
$2\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0,92
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1,07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,36
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1,50
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1,61
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1,82
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,07
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2,87

- Para todas as semi-reacções a concentração das espécies dissolvidas é 1 M e a pressão dos gases é 1 atm.