



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA  
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



JILVANA BÁRBARA WALTER

**APLICAÇÃO DE POAS DO TIPO O<sub>3</sub>/UV EM INTEGRAÇÃO COM  
MATERIAL CATALÍTICO A BASE DE SUBPRODUTO DE FERRO E  
ARGILO MINERAIS PARA A DEGRADAÇÃO DE 2,4 E 2,6-  
DINITROTOLUENO EM ÁGUA VERMELHA**

Dissertação de Mestrado

Pato Branco  
2021

**JILVANA BÁRBARA WALTER**

**APLICAÇÃO DE POAS DO TIPO O<sub>3</sub>/UV EM INTEGRAÇÃO COM MATERIAL CATALÍTICO A BASE DE SUBPRODUTO DE FERRO E ARGILÓ MINERAIS PARA A DEGRADAÇÃO DE 2,4 E 2,6-DINITROTOLUENO EM ÁGUA VERMELHA**

**Application of O<sub>3</sub>/UV type POA's in integration with catalytic material based on iron and clay mineral by-product for the degradation of 2,4 and 2,6-dinitrotoluene in red water.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos”

Orientador: Dr. Marcio Barreto Rodrigues

**PATO BRANCO**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.



JILVANA BARBARA WALTER

**APLICAÇÃO DE POAS DO TIPO O3/UV EM INTEGRAÇÃO COM MATERIAL CATALÍTICO A BASE DE  
SUBPRODUTO DE FERRO E ARGILÓMINERAIS PARA A DEGRADAÇÃO DE 2,4 E 2,6-  
DINITROTOLUENO EM ÁGUA VERMELHA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 29 de Novembro de 2021

Prof Marcio Barreto Rodrigues, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Aline Rocha Borges, Doutorado - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná (Ifpr)

Prof.a Cristiane Regina Budziak Parabocz, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Edineia Paula Sartori Schmitz, Doutorado - Universidade Federal da Fronteira Sul (Uffs)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 29/11/2021.

*“Posso, tudo posso! Naquele que me fortalece. Nada e ninguém no mundo, vai me fazer desistir.”*

Filipenses 4:13

À minha mãe Graciela, meu irmão Jeverton e meus avós Lidia e Waldemar, pelo apoio, incentivo, força, amor e cuidado nessa jornada, pela presença em todos os momentos da minha vida, a vocês minha eterna gratidão.

## AGRADECIMENTOS

Obrigado a Deus pelo dom da vida, mesmo com acontecimentos no decorrer dessa trajetória me manteve firme, sem deixar-me desistir quando essa era a vontade que me tomava, por não deixar-me sozinha, quando tudo parecia estar vazio, longe da família que por tantos momentos difíceis passou esse ano, entre perdas de tios e tias amados, presentear-nos com o nascimento dos meus sobrinhos Kaylanne e Kaylan que trouxeram vida e alegria para nossos corações, pela presença da minha vó Lidia e total ajuda com o que, para ela era pouco mas que pra mim era muito, nunca largou minha mão, sempre muito carinhosa e chorona em cada chegada e despedida, ao meu vô Waldemar que carinhoso ao seu bruto modo me dava virado de feijão em seu colo, que nunca me deixou perder o ônibus da escola, que caminhava comigo 3km com chuva e sol, barro ou poeira 6h da manhã (vezes escuro), para pegar o ônibus e fazer meus cursos, ao meu irmão Jeverton que nunca mediu esforços para me ajudar, deixando muitas vezes de lado suas coisas para realizar as minhas, à minha cunhada Andreia e minha sobrinha de coração Kammy por entrarem em nossas vidas e serem tão adoráveis, e à minha MÃE Graciela que foi mãe e pai, mesmo mãe solteira deu o melhor que podia para nos criar e nunca deixar faltar o essencial, o AMOR, “Deus não pode estar em todos os lugares, por isso criou as MÃES”. Por vocês hoje estou aqui e pra vocês dedico este trabalho que não é só meu, mas de todos vocês, obrigada Deus pela melhor família que eu poderia ter!

Obrigada ao meu orientador prof Dr Marcio Barreto por me acalmar, ter paciência e por me orientar nesse longo trajeto de conhecimentos passados, a você minha gratidão. A prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cristiane Parabocz obrigada pelos conhecimentos, ajuda e ensinamentos compartilhados, a prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Aline Rocha Borges por me acompanhar ao longo de minha vida acadêmica, sempre muito atenciosa, disposta a auxiliar seus ex alunos e prepara-los para vida á fora.

Agradecer meu namorado Max pelo companheirismo, amor, noites em claro me acompanhando nos estudos, pelas risadas entre um artigo e outro para descontrair, e aos anjos cujo nome Deus deu de amigos, aqueles que na alegria ou na tristeza estão ao seu lado, compartilhando alegrias e momentos incríveis: Fran, Leticia que embarcaram nessa jornada comigo, aos que conheci no trajeto: Henrique irmão em minha vida, Giulia, Sônia que me estendeu a mão e a casa, Aline Raiza irmã de coração, Felipe, Carol, Jaqueline, e Renan, Gabriela e Tayná que além de

companheiros de apartamento, já são da minha família, com quem posso contar dia e noite da minha vida. AMO VOCÊS!

E por fim quero agradecer ao Programa de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos- PPGTP por sempre sanarem as dúvidas e auxiliarem.

Aos professores do programa, que sempre estiveram dispostos a auxiliar, dar idéias e conselhos nessa trajetória.

E a Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco por colaborar com este trabalho.

## RESUMO

WALTER, Jilvana Bárbara. **Aplicação de POA's do tipo O<sub>3</sub>/UV em integração com material catalítico a base de subproduto de ferro e argilo minerais para a degradação de 2,4 e 2,6-dinitrotolueno em água vermelha.** 2021. 96f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, 2021.

O ferro valência zero é um elemento abundante e de fácil obtenção, especialmente em escala micrométrica, podendo apresentar alta reatividade e significativo potencial para ser utilizado nos processos oxidativos avançados (POA's) como material catalítico. Os POA's são considerados processos emergentes, capazes de em condições otimizadas mineralizar ou degradar contaminantes químicos. Neste trabalho foi estudada a aplicação de Processos oxidativos avançados do tipo O<sub>3</sub>/UV (foto-ozonização) em integração sequencial com material catalítico a base de subproduto de ferro metálico (SZVI) em escala micrométrica e matriz mineral, para o tratamento de um efluente industrial oriundo da indústria de explosivos contaminado com compostos nitroaromáticos. Foram estudados dois tipos de composição de matriz mineral (SZVI+caulinita e SZVI+pedra pomes em pó), tendo sido observado, nas condições de melhor eficiência (sistema O<sub>3</sub>/UV integrado a matriz de SZVI e caulinita), total degradação tanto de 2,4 quanto 2,6-dinitrotolueno e remoção de ozônio residual, com efetiva contribuição da matriz catalítica. Na caracterização física, realizada através de Difractometria de Raios X (DRX) em amostra de matriz catalítica antes, e após utilização no tratamento de efluente industrial água vermelha, embora tenha se observado perdas de carga por lixiviação mensurada pela redução da intensidade das fases cristalinas típicas de ferro valência zero, observou-se manutenção da cristalinidade, sugerindo potencialidade de reuso do material catalítico.

**Palavras chave:** Degradação de DNT; Efluentes da indústria de explosivos; escória de ferro.



## ABSTRACT

WALTER, Jilvana Bárbara. **Application of O<sub>3</sub>/UV type POA's in integration with catalytic material based on iron and clay mineral by-product for the degradation of 2,4 and 2,6-dinitrotoluene in red water.** 2021. 96f. Dissertation (Master in Chemical and Biochemical Process Technology. Field of knowledge: Materials). Graduate Program in Chemical and Biochemical Process Technology, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2021.

Zero valence iron is an abundant and easily obtainable element, especially on a micrometric scale, and it can present high reactivity and significant potential to be used in advanced oxidative processes (POA's) as a catalytic material. POA's are considered emerging processes, capable of mineralizing or degrading chemical contaminants under optimized conditions. In this work, the application of advanced oxidative processes of the O<sub>3</sub>/UV type (photo-ozonation) in sequential integration with catalytic material based on metallic iron slag (SZVI) in micrometric scale and mineral matrix, for the treatment of an industrial effluent was studied. from the explosives industry contaminated with nitroaromatic compounds. Two types of mineral matrix composition were studied (SZVI+kaolinite and SZVI+powder pumice stone), with total degradation of both 2,4 and 2,6-dinitrotoluene and removal of residual ozone, with an effective contribution from the catalytic matrix. In the physical characterization, performed through X-Ray Diffractometry (XRD) in a sample of catalytic matrix before and after use in the treatment of industrial red water effluent, although head losses by leaching measured by the reduction of the intensity of typical crystalline phases were observed of zero valence iron, maintenance of crystallinity was observed, suggesting potential reuse of the catalytic material.

**Keywords:** DNT degradation; Effluents from the explosives industry; iron slag.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
2.1. Objetivo geral .....	19
2.2. Objetivos específicos.....	19
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>20</b>
3.1. Compostos nitroaromáticos.....	20
3.1.1 Indústria de explosivos.....	22
3.1.2 Água vermelha.....	25
3.1.3 Processo de degradação de compostos nitroaromáticos e tratamento de efluentes contaminados .....	26
<b>3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)</b> .....	<b>29</b>
3.2.1 Ozonólise e ozonização catalítica.....	32
3.2.2. Fenton clássico .....	34
3.2.3 Foto- fenton .....	35
3.2.4 Foto-ozonização .....	36
3.2.5 Fenton like.....	37
3.3 Ferro valência zero (FVZ).....	38
3.4. Matrizes minerais para imobilização e estabilização de catalisadores .....	41
3.4.1 Alginato de sódio.....	42
3.4.2 Quitosana .....	43
3.4.3 Caulinita .....	44
3.4.4 Pedra-pomes (pumice).....	48
3.4.5 Combinação de adsorventes.....	49
3.5. Reator de leito fixo .....	50
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>51</b>
4.1. Materiais e reagentes .....	52
4.2 Métodos de Caracterização de argilominerais .....	53
4.2.1 Difractometria de raio X (DRX).....	53
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EDS) .....	53
4.3 Métodos de Caracterização de Efluente industrial contaminado com DNT .....	54
4.3.1 Espectroscopia UV- visível (UV-Vis) .....	54
4.3.2 Cromatografia Gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS).....	55
4.3.3 Toxicidade dos contaminantes da água vermelha .....	56

<b>4.3.4 Ozônio residual</b> .....	<b>57</b>
<b>4.4 Desenvolvimento do reator de leito fixo</b> .....	<b>58</b>
4.5 PLANEJAMENTO FATORIAL .....	59
4.5.1. Degradação (%) de compostos nitroaromáticos.....	60
4.5.2 Coeficiente de permeabilidade .....	60
4.6. Estudos de Aplicação de ZVSI/argilominerais para a degradação de 2,4 e 2,6-DNTs via foto-ozonização catalítica .....	61
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>62</b>
<b>5.1 Caracterização do Efluente industrial contaminado com DNT</b> .....	<b>62</b>
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ARGILOMINERAIS.....	64
5.2.1 Difratomia de raios X – (DRX).....	64
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) .....	68
6. Estudo multivariado da degradação do DNT em água residuária com scrap zero valent iron/caulinita (ZVSI-Kau) e scrap zero valent iron/pumice (ZVSI-Pum) .....	71
6.1. Análise Estatística do Delineamento Experimental .....	72
7. Tratamento da água vermelha através do processo O <sub>3</sub> /UV-ZVSI/Kau.....	76
7.1 Estudo da degradação do 2,4 e 2,6-dinitrotolueno via cromatografia Gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-MS) .....	77
7.1.1 Efeito do tratamento sobre as características da mistura catalítica.....	80
7.1.2 Toxicidade dos contaminantes da Água Vermelha .....	82
<b>8. CONCLUSÃO</b> .....	<b>83</b>
<b>9. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>84</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Limite máximo aceitável para a concentração de espécies nitroaromáticas em matrizes ambientais e dose máxima em água potável, de acordo com a EPA. ...21	21
Tabela 2 – Doses diárias máximas (mg kg <sup>-1</sup> ) permitidas para a exposição a explosivos nitroaromáticos, por ingestão e inalação. ....22	22
Tabela 3- Degradações de matrizes contaminadas com compostos nitroaromáticos .....28	28
Tabela 4 – Métodos aplicados ao tratamento para água vermelha.....28	28
Tabela 5 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....31	31
Tabela 6- processos de tratamento fundamentados em ozônio aplicados ao tratamento de efluentes.....33	33
Tabela 7 – Composição química da pedra-pomes .....48	48
Tabela 8-Classificação do nível de toxicidade oral de uma substância.....57	57
Tabela 9 – Variáveis experimentais 2 <sup>2</sup> .....60	60
Tabela 10- Parâmetros químicos da água vermelha antes do tratamento .....63	63
Tabela 11- Matriz de planejamento fatorial, eficiências de remoção de DNT e coeficientes de permeabilidade .....72	72
Tabela 12- Efeitos, coeficientes de regressão e interação para eficiências de remoção de DNT .....73	73
Tabela 13- Toxicidade de Cramer e biodegradação do TNT e dos seus produtos de degradação obtidos com o programa ToXtree .....82	82

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Moléculas de compostos nitroaromáticos .....	23
Figura 2- Reação de síntese do 2,4,6-Trinitrotolueno .....	23
Figura 3- Reação química do TNT assimétrico com sulfito de sódio, formando produto sulfonado.....	24
Figura 4- Etapas de síntese do 2,4,6-trinitrotolueno e a formação dos efluentes gerados durante o processo.....	25
Figura 5- Molécula 2,4,6-trinitrotolueno (TNT).....	26
Figura 6- Estrutura dos biopolímeros quitosana (a), quitina (b) e celulose (c) .....	43
Figura 7- Estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e estrutura final da caulinita (d) .....	45
Figura 8- Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior da lamela (d).....	47
Figura 9- Fluxograma geral da parte experimental do trabalho.....	52
Figura 10- Esquema de funcionamento representando as 4 etapas da análise.....	55
Figura 11- Modelo da estrutura detalhada do reator de leito fixo .....	59
Figura 12- Fluxograma da etapa de tratamentos realizados no reator.....	61
Figura 13- Espectro UV-Vis da AV .....	63
Figura 14- Difratoograma do Caulinita .....	65
Figura 15- Difratoograma do Pumice .....	66
Figura 16- Difratoograma do ZVSI .....	67
Figura 17- Difratoograma da Fe:Kau.....	67
Figura 18- MEV da Caulinita de 100 µm .....	68
Figura 19- Espectro de EDS da Análise quantitativa elementar da caulinita.....	69
Figura 20- MEV da Pumice de 100 µm. ....	70
Figura 21- Espectro de EDS da Análise quantitativa elementar da pumice .....	70
Figura 22- Mapas de distribuição dos elementos carbono (em preto), oxigênio (em amarelo escuro), alumínio (vermelho), silício (amarelo claro) e ferro (em verde), na região da amostra Pumice, apresentada.....	71
Figura 23- Gráfico de Pareto padronizado para taxa de degradação.....	73
Figura 24- Gráfico de efeitos principais para taxa de degradação de níveis: (-1) pumice, (+1) caulinita .....	74
Figura 25- Superfície de resposta estimada.....	75

Figura 26- Cromatogramas de amostras de Red Water não tratado e submetidas por diferentes tratamentos: (a) Red water não tratado; (b) Red water tratado por O <sub>3</sub> /ZVSI/Kau; (c) Red water tratado por O <sub>3</sub> /UV/ZVSI e (c) Red water tratado por O <sub>3</sub> /UV-ZVSI/Kau. Condições experimentais: pH inicial de 2,0; 10g / L de ZVSI / Kau e 120 min de tratamento. ....	77
Figura 27- Difratoogramas das amostras de material catalítico bruto (A) e material catalítico após utilização combinada com O <sub>3</sub> /UV (B).....	80
Figura 28- Difratoogramas de raios-X da caulinita pura (a), do material catalítico bruto (Fe/Kau) (b) e material após o tratamento O <sub>3</sub> /UV/FeKau (c).....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EPA – United Environmental Protection Agency (Agência de proteção ambiental)

TNT- Trinitrotolueno

RDX- Trinitroanilina

COT- Carbono orgânico total

DNT- Dinitrotolueno

pH- Potencial hidrogeniônico

DQO- Demanda química de oxigênio

DBO- Demanda biológica de oxigênio

OD- Oxigênio dissolvido

UV- Ultravioleta

DTA- Análise térmica diferencial

Kau- Caulinita

Pum- Pumice

AA- Água amarela

AV- Água vermelha

ZVSI- Scrap zero valente iron (Sucata de ferro zero valente)

mL- Mililitros

Cte- Constante

Tx- Taxa

UC- Unidade de cor

Abs- Absorção

SPE- Extração em fase sólida

nm- Nanômetro

APHA- American Public Health Association

CLAE- Cromatografia líquida de alta eficiência

h $\nu$ - Energia dos fótons

k- Constante de Velocidade

$\mu$ m- Micrometro

$\theta$ - Theta

$\mu$ g- Micrograma

TNB/DNB/NB- Trinitrobenzeno/ Dinitrobenzeno/ Nitrobenzeno

$\alpha$ - Alfa

$\beta$ - Beta

Å- Ångström

kV- Quilovolt

mA- MiliAmpère

tr- Tempo de retenção

PBR- Barreira permeável reativa

LPH- Litros por horas



## 1. INTRODUÇÃO

Muito embora sejam inegáveis os benefícios gerados pelas atividades industriais, há de se considerar também os seus potenciais efeitos deletérios, incluindo a geração de rejeitos contaminantes que são procedentes de diversos setores, tais como: petroquímica, agricultura, indústria têxtil, entre outros.

Uma porção significativa destes rejeitos industriais são os efluentes que contêm poluentes prioritários, sendo os mesmos potenciais causadores de impactos ambientais de difícil remediação, especialmente quando descartados sem antes terem sido devidamente tratados, prejudicando, desse modo, a qualidade dos solos e levando à contaminação do ecossistema aquático e do ar.

A EPA desenvolveu em 1977, uma lista para propósitos regulatórios, que contempla um conjunto de substâncias químicas regulamentadas por meio de métodos de testes analíticos, sendo que a atual lista contém 126 poluentes prioritários.

Dentre os poluentes prioritários, encontram-se os compostos nitroaromáticos, os quais, em função de sua versatilidade, são usados em vários segmentos industriais, tendo destaque na indústria de explosivos em que se empregam preferencialmente compostos aromáticos polinitrados. Os compostos nitroaromáticos se apresentam como importantes agentes de contaminação ambiental, destacando-se sua elevada resistência à degradação microbiana e efeitos deletérios provocados nos sistemas ecológicos contaminados. Acredita-se que as espécies nitroaromáticas sejam responsáveis por efeitos crônicos relevantes tais como carcinogênese e mutagenicidade.

O tratamento de efluentes contendo compostos químicos dessa natureza é bastante dificultado pelo seu distinto caráter tóxico e recalcitrante. Seu caráter elétron-deficiente dificulta a degradação oxidativa, o que, a princípio, torna a via redutiva mais interessante. Neste contexto, admite-se que os processos redutivos que são mediados por ferro metálico podem auxiliar o tratamento convencional de compostos nitrados, em função da formação de amins e de uma maior biodegradabilidade dos poluentes prioritários.

Atualmente, a gama de aplicações do ferro ampliou-se de maneira que o ferro de valência zero, em particular, tem atraído cada vez mais o interesse como uma maneira de remediação ambiental devido a sua grande eficiência na

degradação de compostos recalcitrantes, compatibilidade ambiental por não ser um elemento tóxico e de fácil obtenção. Outra vantagem significativa está relacionada à possibilidade do aproveitamento de resíduos industriais metalúrgico-siderúrgicos como fonte para obtenção de catalisadores ferrosos, elevando a relação custo/benefício.

Processos redutivos e oxidativos avançados baseados no uso de ferro metálico se apresentam como uma alternativa promissora de tratamento de poluentes prioritários, em função do seu baixo custo, alta reatividade e da possibilidade de aumentar a biodegradabilidade de compostos poluentes. No entanto, processos oxidativos avançados a partir de ferro valência zero (FVZ) como sistemas fenton, ozonização catalítica heterogênea entre outros apresentam algumas limitações principalmente associadas à estabilidade e rápida passivação do ferro metálico, o que reduz significativamente a sua reatividade. Outras desvantagens do uso de  $\text{Fe}^0$  compreendem alta sensibilidade ao pH, dificuldades na recuperação/regeneração dos íons ferrosos, geração de lodo, além das condições necessárias à preparação convencional que exigem redutores químicos de alto custo (Borohidreto de sódio), etapas de lavagem e eliminação de interferentes com solventes orgânicos e a síntese/secagem em atmosfera inerte.

Para contornar estas limitações, surgem alternativas como a imobilização e estabilização de FVZ em matrizes inertes como alginato de cálcio, quitosana, bentonita, pedra-pomes, caulinita, entre outros, gerando um meio alternativo para a condução das reações de oxidação avançada. Dentre as matrizes reportadas na literatura, a caulinita tem se destacado por ser um argilomineral de vasta aplicação, sendo utilizada em vários processos, principalmente na indústria papeleira onde tem função de carga e material de superfície.

Neste mesmo sentido, a pumice também tem se destacado, por ser um material poroso e com grande área superficial, com potencial para oferecer múltiplos locais de reação para metais pesados. Possui baixo custo e sua aplicação como suporte na filtração pode proporcionar bom desempenho na condutividade hidráulica do sistema.

Dentro deste contexto, este trabalho visa um estudo experimental fundamentado no estudo da potencialidade de misturas de ZVSI e materiais argilo minerais (caulinita e pumice) para o tratamento de um efluente composto pelo 2,4

e 2,6-Dinitrotolueno por meio de Processos Oxidativos Avançados mediados por ozônio e radiação ultravioleta.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Estudar a potencialidade da ozonização catalítica mediada por misturas de ZVSI e materiais argilominerais (caulinita e pumice) para o tratamento de um efluente contaminado com compostos nitroaromáticos.

### 2.2. Objetivos específicos

- Realizar estudo multivariado para avaliar o efeito de misturas de material argilomineral e scrap zero-valente iron (ZVSI) frente à degradação de compostos dinitroaromáticos em processos de ozonização catalítica;
- Avaliar a eficiência do tratamento de efluente contaminado com compostos nitroaromáticos utilizando melhor composição de ZVSI e material argilomineral;
- Caracterizar o material catalítico antes e após utilização;

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. Compostos nitroaromáticos

As espécies nitroaromáticos são amplamente produzidas em escalas industriais, chegando a uma soma de 108 toneladas ao ano. Em função da sua versatilidade, esses compostos fazem parte de diversas atividades e setores, destacando-se então a produção de tinturas, plásticos, pesticidas, explosivos e também produtos farmacêuticos (BELL et al., 2003), assim como na medicina clínica e veterinária, alimentos e rações animais (MORALES, 2006).

Os compostos nitroaromáticos podem ser formados na atmosfera, em razão da nitração de benzeno procedente de processos de contaminação (MOMANI, 2006), e também pela combustão incompleta de combustíveis fósseis (KULKARNI, 2007).

No ambiente, são extremamente persistentes, característica essa, que é acentuada pelo aumento no número de substituintes nitro (RAMOS, 2005). Considera-se, por exemplo, que o nitrobenzeno possa ser degradado no solo em tempos da ordem de alguns meses (BELL et al., 2003). No entanto, esses precedentes devem ser avaliados com precaução, principalmente em razão dos processos adsorptivos poderem mascarar a real concentração do poluente (NEFSO, 2005).

Nitrobenzeno, nitrofenol e dinitrotolueno pertencem à lista de poluentes prioritários listados pela EPA, devido à sua alta carcinogenicidade (KULKARNI, 2007). De um modo geral, estima-se que substâncias nitroaromáticas estão causando ecotoxicidade, mutagenicidade, carcinogenicidade, imunotoxicidade, toxicidade reprodutiva, tumores reprodutivos e do trato urinário (WALIA, 2003), mostrando assim, subprodutos ainda mais perigosos (RODRIGUES, 2005).

Os sintomas relacionados à poluição incluem: diminuição da fertilidade e reprodutividade dos invertebrados no solo (LACHANCE, 2004), irritação cutânea e ocular, problemas sanguíneos (MOMANI, 2006), alterações no sistema nervoso (PHELKA, 2005) e modificação do DNA, que pode levar a carcinogenicidade (MORALES et al., 2006).

Pesquisa realizada em sítios contaminados por vazamento de efluentes contendo nitroaromáticos indica um caráter não bio-acumulativo do TNT em

organismos aquáticos superiores (peixes), devido à rápida transformação em derivados aminados (meia-vida biológica de 0,05 horas). No entanto, admite-se que esses derivados estão causando efeitos tóxicos já observados (EK, 2008).

O teste de toxicidade de células de rato e hamster mostraram valores de CL50 (concentração letal para 50% da população) é da ordem de aproximadamente  $4 \mu\text{g mL}^{-1}$  para o TNT. Por sua vez, os subprodutos da biodegradação (por exemplo, 2,4-diamino-6-nitrotolueno) apresentam o valor de  $250 \mu\text{g mL}^{-1}$  (HONEYCUTT et al., 1996).

Para humanos, os limites aceitáveis de compostos nitroaromáticos a matriz de correlação é muito pequena, geralmente cerca de  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Tabela 1).

**Tabela 1– Limite máximo aceitável para a concentração de espécies nitroaromáticas em matrizes ambientais e dose máxima em água potável, de acordo com a EPA.**

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

Fonte: (CAVALOTTI et al, 2008).

Também a dose diária associada ao câncer (por ingestão ou inalação), conforme Tabela 2. É importante ressaltar que não há diretrizes especificamente direcionadas a espécies nitroaromáticas na legislação brasileira.

**Tabela 2 – Doses diárias máximas (mg kg<sup>-1</sup>) permitidas para a exposição a explosivos nitroaromáticos, por ingestão e inalação.**

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

Fonte: Adaptado de (CAVALOTTI et al, 2008).

### 3.1.1 Indústria de explosivos

Em definição, explosivo é um material sob a influência de um choque térmico ou mecânico, com rápida e espontânea decomposição, com evolução de muito calor e de gases. Entre as espécies nitroaromáticas usadas como explosivos destacam-se as espécies do tipo polissubstituídos mostrados na Figura 1 que são classificados como explosivos secundários (SHREVE, 1980; SINGH 2007).

Na maioria dos explosivos, a velocidade de detonação aumenta linearmente com a densidade. Hoje em dia, a procura no mercado por novos materiais energéticos tem melhorado suas propriedades, destacando-se melhores velocidades na detonação, menor sensibilidade ao choque e redução da vulnerabilidade (KESHAVARZ, 2007).

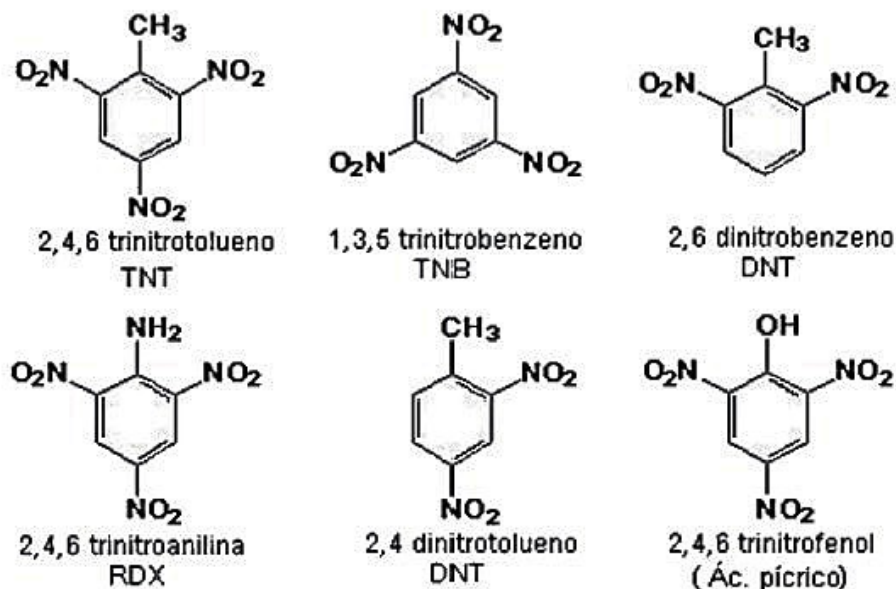


Figura 1- Moléculas de compostos nitroaromáticos

Fonte: (RODRIGUES et al., 2007).

O 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT) é um dos compostos explosivos mais usados em mineração, construção e operações militares (JO et al., 2014). Sua produção começou antes da Primeira Guerra Mundial, mas seu potencial de fabricação aumentou brutalmente a partir da Segunda Guerra (RODRIGUES et al., 2007).

A síntese do TNT ocorre por meio da nitração contínua do tolueno em uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico em três etapas consecutivas (Figura 2). Depois que o TNT bruto e várias impurezas são formados, eles são lavados sequencialmente com água e solução de sulfito de sódio produzindo assim, dois tipos de águas residuais (LUDWICHK et al., 2015).

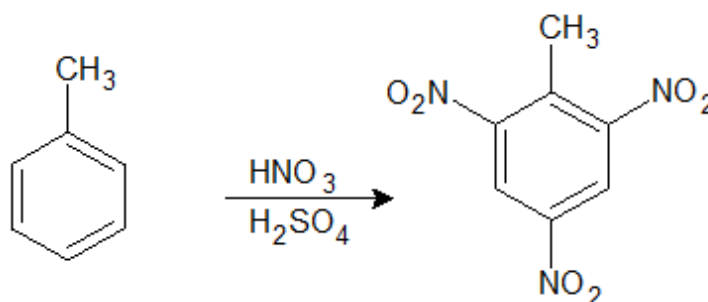


Figura 2- Reação de síntese do 2,4,6-Trinitrotolueno

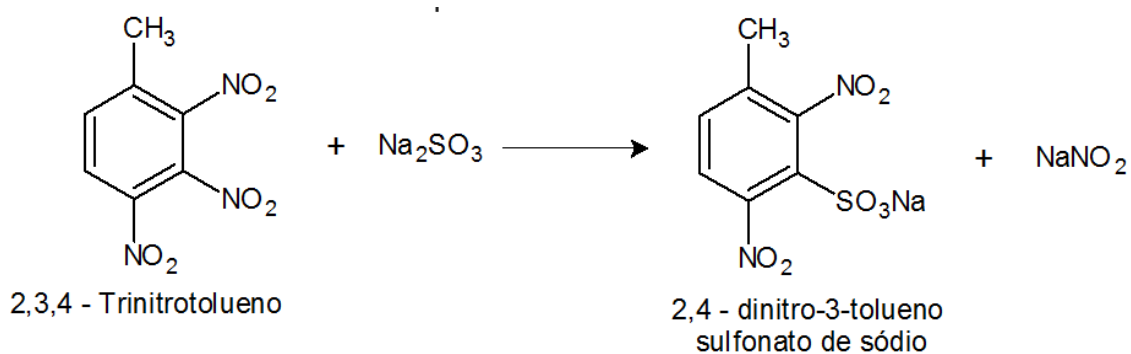
Fonte: Nava, (2019).

A primeira lavagem é realizada com calor (90 °C) para remover o ácido livre produzindo a água amarela, composta por diferentes produtos de oxidação,



como nitrofenol, ácido trinitrobenzoico, ácido tetranitrometano e uma pequena quantidade de TNT simétrico dissolvido.

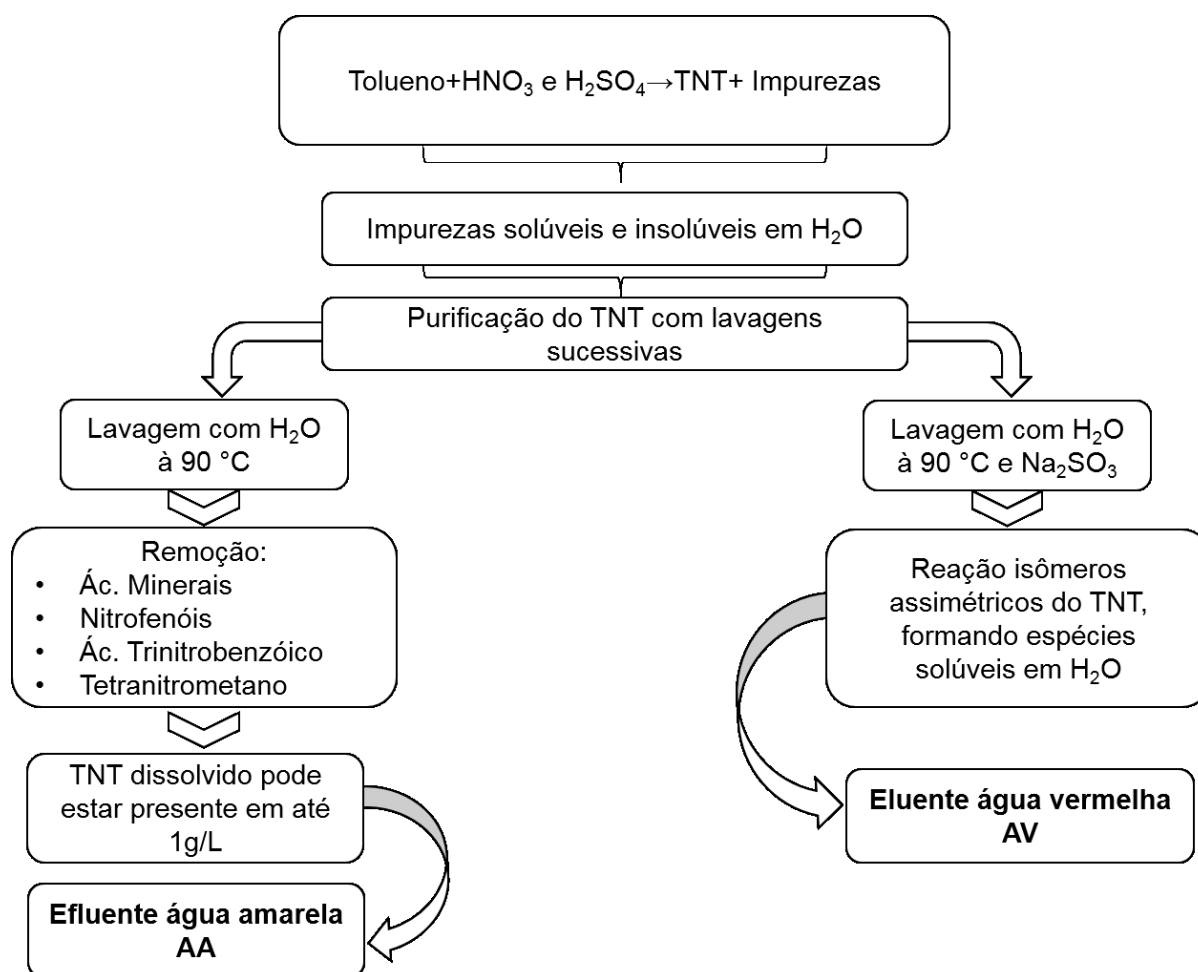
Na segunda lavagem, sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) é adicionado para purificar TNT, este reagente reage seletivamente com o grupo nitro, na posição meta (Figura 3) formando vários dinitrotoluenos sulfonados solúveis em água (ZHAO et al, 2010). Esta etapa produz água vermelha, que contém várias formas assimétricas de TNT e outros derivados de nitrobenzeno (RODRIGUES et al., 2007; CAVALOTTI et al., 2009; LUDWICHK et al., 2015).



**Figura 3- Reação química do TNT assimétrico com sulfito de sódio, formando produto sulfonado.**

Fonte: (CAVALOTTI et al, 2009).

A Figura 4 demonstra as etapas da síntese do 2,4,6-trinitrotolueno e a formação dos efluentes gerados durante o processo.



**Figura 4- Etapas de síntese do 2,4,6-trinitrotolueno e a formação dos efluentes gerados durante o processo.**

Fonte: Adaptado de (CALEGARI et al, 2015).

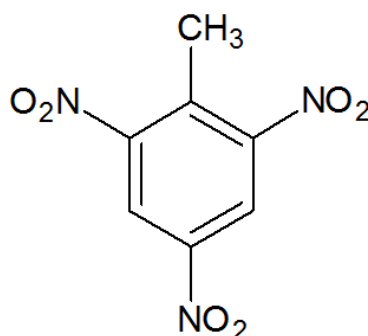
### 3.1.2 Água vermelha

O TNT bruto formado na terceira etapa do processo de síntese é purificado por seis lavagens, as quatro primeiras são lavadas com água quente (90° C) para remover o excesso de ácido e as duas últimas são lavadas com água quente e sulfito de sódio para remover as impurezas apolares e produzir a água vermelha (RODRIGUES, 2005).

Dividido em dois grupos: compostos orgânicos (DNTs) contendo 4-6% de dinitrotolueno e 0,01-0,05% de compostos nitro, como TNT e DNT, e compostos inorgânicos contendo de 2-3% de nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ), 0,1-0,5% de sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) e 3-5% de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (ZHANG et al., 2015). O

descarte dessas águas residuais sem o tratamento adequado pode causar sérios danos ao meio ambiente.

Devido à sua representatividade e alta complexidade de degradação, a molécula de TNT (Figura 5) é uma das moléculas mais utilizadas para pesquisas de novas tecnologias. A dificuldade de degradação desta molécula se deve à presença de um anel aromático estável e três grupos nitro dispostos simetricamente, o que leva a uma altura insuficiente de elétrons no anel aromático. Devido à baixa estabilidade química e biodegradabilidade, a mineralização torna-se um grande desafio (NUNEZ et al., 2001).



**Figura 5- Molécula 2,4,6-trinitrotolueno (TNT).**

Fonte: Nava, (2019).

### 3.1.3 Processo de degradação de compostos nitroaromáticos e tratamento de efluentes contaminados

Os compostos nitroaromáticos são poluentes que causam uma vasta preocupação devida sua alta toxicidade e ampla aplicação nas indústrias como intermediários sintéticos, propulsores e explosivos. Os compostos mais conhecidos são os benzenos, mono, di e tri-nitro (SWARNALATHA; ANJANEYULU, 2003).

Estes compostos estão presentes na atmosfera, lençóis freáticos, no solo e na chuva, a partir das transformações troposféricas de alquil benzenos. Além de quê, também podem estar presentes em descargas industriais, derramamentos ou até mesmo como um produto de degradação de pesticidas (GOI; TRAPIDO, 2002) resultando em altas quantidades de poluentes que são altamente tóxicos tanto para o ser humano quanto para o ecossistema aquático (AL-MUTAIRI, 2010).

Os nitroaromáticos apresentam alta resistência ao ataque químico, oxidação biológica e a hidrólise, o que dificulta as possibilidades de tratamento (RODRIGUES, 2005), devido a uma particularidade que o grupo nitro apresenta nas suas moléculas, ou seja, a característica de elétrons-deficiência (ZHANG et al., 2006).

Este comportamento nasce durante a nitração da molécula aromática, devido ao grupo  $\text{NO}_2^-$  (íon nitroílo) ser ávido por elétrons, encontrando-os na camada  $\pi$  do anel benzênico. Formando-se assim, um carbocátion, de carga positiva e distribuída pelo anel, concentrada especialmente nos carbonos em posição orto e para, com relação ao grupo  $\text{NO}_2$ . A distribuição das cargas positivas pelo anel faz com que essa molécula seja mais estável do que se tivesse a carga positiva localizada, devido ao efeito da ressonância (MORRISON, 1996), blindando o anel contra o processo da mineralização biológica e ao ataque oxidativo.

A redução do 2,4 e 2,6-DNT até seus subprodutos diaminados é descrita por PATAPAS (2007), que em meio anaeróbico, e sustentado pela adição de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de sulfito de sódio, em um pH 6, todo o DNT foi degradado, com formação de 75% do subproduto diaminado.

Com tanto, outra possível associação entre processo redutivo e oxidativo é descrita por THOMAS (2007), onde, o processo redutivo foi aplicado em uma coluna, recheada por 2 g de ferro metálico com um diâmetro de aproximadamente 1 a 2 mm e 99,8 % de pureza.

O substrato de interesse (2,4-DNT) foi degradado em 62 %, em um tempo de 180 min de tratamento. Uma degradação oxidativa posterior, intercedida por ozonização, permitiu taxas de degradação de 96 % com remoção de 72 % do COT (THOMAS, 2007).

Na Tabela 3 esta relacionados alguns trabalhos referentes ao seu processo e seus resultados, que são relativamente bons visto o quão difícil é a degradação desses eluentes contaminantes.

Tabela 3- Degradações de matrizes contaminadas com compostos nitroaromáticos

<b>Efluente/ contaminante</b>	<b>Processo aplicado</b>	<b>Resultados obtidos</b>	<b>Referência</b>
Água amarela (efluente industrial contendo TNT)	Fenton utilizando ferro valência zero	99% de redução de TNT, 90 % de redução de eco toxicidade	BARRETO, RODRIGUES et al (2009)
RDX (efluente sintético)	Adsorção (biorreator de membrana)	97% de redução de DQO e 98% de COT	ZOH (2002)
TNT	Extração (água subcrítica)	99,9% de redução de TNT	KALDERIS et al (2008)
TNT	Trat. Biológico com Ceratocystis coerulescens e Lentinus lepideus	100% de redução de TNT em 9h de tratamento	CHEONG et al (2003)

Fonte: Autoria própria.

Na literatura, encontram-se alguns dos estudos para o tratamento desse efluente (Tabela 4).

Tabela 4 – Métodos aplicados ao tratamento para água vermelha.

<b>Autores</b>	<b>Métodos</b>
FERNANDO e AUST, 1991; AKEN et al., 1999	Fungos da podridão branca ( <i>P. chrysosporium</i> )
COLE, 1997; HANNINK et al., 2001	Fitorremediação
GRAY, 1989; SIMONSSON, 1997; HUGHES et al., 1998; BRUNS-NAGEL et al., 2000; ZHANG et al., 2018	Biorremediação
CRAIG et al., 1995; BOOPATHY et al., 1994; CHAUDRY, 1994	Compostagem

KRALIK et al., 1998; NERI et al., 1997	Redução química
DAN FU, 2012	Adsorção
BENNET, 1994; HINSHAW e TRENHOLM, 2001; LEWIS et al., 2004; RODRIGUES et al., 2007; DAN FU et al., 2012; BARCI, 2017	Incineração

---

Fonte: Autoria própria.

Entretanto, a maioria destes métodos possui baixa eficiência e alguns são inviáveis economicamente.

Os métodos mais comumente usados incluem remediações destrutivas, começando com a mistura de todas as águas residuais produzidas durante a síntese, neutralização, evaporação e incineração final. Nesta última etapa, são liberados os gases SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e NO<sub>x</sub> (RODRIGUES et al., 2007; DAN FU et al., 2012; BARCI, 2017).

Essa tecnologia é eficiente e rápida, mas apresenta altos custos de manutenção e operação, além de riscos contínuos de acidentes e não atende a todas as normas legislativas (RODRIGUES et al., 2007; DAN FU et al., 2012). Portanto, há uma necessidade de tecnologias alternativas que possam degradar esses poluentes de maneira econômica, de fácil implementação industrial e em conformidade com as regulamentações.

Nos últimos anos, a tecnologia característica dos POA's tem se destacado pela eficiência no aproveitamento da degradação de diversos poluentes orgânicos utilizando processos físico-químicos (substâncias oxidantes, principalmente radicais hidroxila) que são capazes de mineralizar os contaminantes orgânicos resistentes ou de até mesmo transformá-los em poluentes biodegradáveis. Tornando-se assim, uma escolha promissora para o tratamento da água vermelha.

### 3.2 Processos oxidativos avançados (POA's)

Os POA's compreendem processos alternativos para o tratamento limpo e não seletivo capaz de oxidar e mineralizar os compostos bi refratários, diminuindo a concentração de contaminantes químicos e sua toxicidade de maneira que, posteriormente, possam ser reintroduzidos no corpo hídrico ou em tratamentos convencionais de esgoto.

Uma das características mais comuns de todos os POA's é a geração in situ de radicais livres reativos, como hidroperoxila ( $\bullet\text{O}_2\text{H}$ ), superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), alcóxido ( $\bullet\text{RO}$ ) e hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), sendo este último o radical de maior interesse, devido a sua alta reatividade, caráter não seletivo e elevado poder de oxidação ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ) (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). A eficiência dos POA's está relacionada com a complexidade, tipo e concentração do poluente, tipo e concentração dos agentes oxidantes, configurações do reator e as concentrações dos catalisadores (DEWIL et al., 2017).

O radical hidroxila pode reagir com compostos inorgânicos e orgânicos por meio de três mecanismos distintos: transferência de elétrons (equação 1), abstração de elétrons (equação 2) e adição eletrolítica (equação 3).



A transferência de elétrons é o mecanismo menos efetivo por envolver energia na reorganização de suas moléculas durante a geração do íon hidroxila hidratadas. Nesse sentido, as reações de abstração e adição eletrolíticas representam as vias de ataque mais prováveis de um radical hidroxila para a maioria das substâncias poluentes (TARR, 2003).

Definidos como POA's heterogêneos ou homogêneos de acordo com o tipo da fase reativa empregada, podendo ser aplicado utilizando agentes oxidantes fortes, tal como, o peróxido de hidrogênio e ozônio, na presença ou na ausência de catalisadores no seu processo, com ferro, carvão ativado, ou dióxido de titânio, com ou sem adições de fontes de irradiação (LUCK et al., 1997; ALATON, BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2002).

A versatilidade dos POA's está relacionada aos diferentes mecanismos de produção do radical hidroxila, incluindo processos com  $H_2O_2$  e  $O_3$ , ou reações que sejam induzidas por radiações (TARR, 2003), conforme mostrado na Tabela 5.

**Tabela 5 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.**

<b>Processo</b>	<b>Homogêneo</b>	<b>Heterogêneo</b>
<b>Com irradiação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Radiação ultravioleta: <math>O_2/UV</math>; <math>H_2O_2/UV</math>; <math>O_2/H_2O_2/UV</math></li> <li>• Foto-Fenton: <math>Fe^{2+}/H_2O_2/UV</math></li> <li>• Energia ultrassônica: <math>O_3/US</math>; <math>H_2O_2/US</math></li> <li>• Energia elétrica: Oxidação eletroquímica Oxidação anódica Eletro Fenton</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotocatálise heterogênea</li> <li>• Ozonização fotocatalítica</li> </ul>
	<b>Sem irradiação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fenton</li> <li>• <math>O_3</math> em meio alcalino</li> <li>• <math>O_3/H_2O_2</math></li> <li>• <math>H_2O</math></li> </ul>

Fonte: Adaptado Pereira, (2018).

Os processos oxidativos avançados possuem uma característica interessante, que é a possibilidade de junção de um ou de mais métodos para aumentar a capacidade oxidativa dos processos, tendo em vista o aumento da produção das espécies reativas e interações positivas entre os processos individuais. Essas combinações se dão também com um conjunto de tratamentos convencionais com pré-tratamento, tornando, assim, o efluente biodegradável ou



pós-tratamento para mineralizar os compostos refratários (BOKARE e CHOI, 2014; DEWIL et al., 2017).

O efluente final deve ser monitorado para verificar se houve a degradação do poluente e puder avaliar se o produto é inócuo. Essa etapa pode ser realizada por meio de várias análises conforme o objetivo, necessidade e a estrutura disponível, destacando-se DQO, DBO, COT, OD, produtos inorgânicos, toxicidade, fenóis totais, entre outros (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

### 3.2.1 Ozonólise e ozonização catalítica

O ozônio teve sua primeira aplicação em grande escala no tratamento de água em 1893 em Oudshoorn, na Holanda (LAPOLLI et al., 2003; LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991). Marius Paul Otto, criou em 1897 a primeira companhia especializada na construção e instalação de equipamentos de ozonização para tratamento de água (LAPOLLI et al., 2003).

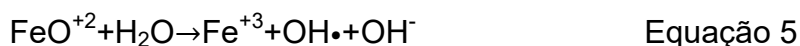
O ozônio ( $O_3$ ) é um gás instável que pode ser produzido através de descargas elétricas de alta tensão em moléculas de oxigênio através do efeito corona. Sua estabilidade em meio aquoso depende de diversos fatores como a temperatura, e o pH do meio, e também é pouco solúvel em água (ALMEIDA et al., 2004). Seu tempo de meia vida tem dependência direta com esses fatores e, podem variar desde segundos, até horas (ALMEIDA et al., 2004; MONTALVÃO, JUNQUEIRA, 2008).

Em tratamentos de águas, sua aplicação consiste na dispersão do gás na água, por meio de reatores ou tanques de contato para a difusão do ozônio através do uso de placas porosas. Atualmente o ozônio é muito utilizado em processos de desinfecção devido ao seu elevado potencial de oxidação, porém o mesmo raramente consegue mineralizar os compostos de maneira isolada, resultando em uma oxidação parcial e lenta dos compostos orgânicos que precisam de tratamentos complementares (CHU, MA, 2000; KASPRZYK-HORDERN, ZIÓŁEK, NAWROCKI, 2003).

Estudos mostram um aumento da eficiência na remoção de vários compostos orgânicos e uma redução significativa do consumo de ozônio em relação ao método de ozonização convencional com a utilização do emprego de catalisadores metálicos ou de óxidos metálicos no processo de ozonização

(KASPRZYK-HORDERN, ZIÓŁEK, NAWROCKI, 2003). O emprego de catalisadores de ferro otimiza a decomposição do ozônio gerando radicais hidroxilas através de um mecanismo distinto (LI et al., 2018).

Em processos com a ausência de luz, os íons ferrosos decompõem o ozônio gerando, espécies intermediárias como o  $\text{FeO}^{2+}$ , capaz de oxidar tanto o poluente orgânico como levar a formação de mais radical hidroxila conforme as equações 4 e 5.



Em uma solução aquosa o ozônio reage com os compostos orgânicos através de reações envolvendo ozônio molecular (reação direta) ou por vias radicalares (reação indireta). Na reação direta, a matéria orgânica reage diretamente com o ozônio e não formas radicais. Sob condições ácidas em  $\text{pH} < 4$ , o mecanismo direto predomina, porém em  $\text{pH} > 10$  o mecanismo se torna predominantemente indireto, ou seja, de via radicalar (MASTEN; DAVIES, 1994).

**Tabela 6- processos de tratamento fundamentados em ozônio aplicados ao tratamento de efluentes**

<b>Efluente/ contaminante</b>	<b>Processo aplicado</b>	<b>Resultados obtidos</b>	<b>Referência</b>
<b>Efluente papeleiro</b>	Reação direta (ozônio molecular) reação indireta (radical hidroxila)	10% de remoção de COT 35 e 70% de Fenóis Totais e 70% de redução da toxicidade	FREIRE et al. (2000)
<b>2,4 DNT</b>	$\text{O}_3$ e $\text{Fe}^{2+}$	62% na degradação do DNT por $\text{Fe}^{2+}$ 96% de degradação e 72% de COT mediada por ozonização	THOMAS (2007)

Fonte: Autoria própria.

### 3.2.2. Fenton clássico

A reação Fenton foi descoberta em 1894 por H.J.H. Fenton, onde observou que o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) poderia ser empregado conjuntamente com íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) para oxidar o ácido tartárico (FENTON, 1894).

Após isso, as reações Fenton começaram a se tornar cada vez mais relevantes para a área da Química e para o tratamento de resíduos. Após 40 anos aproximadamente, em 1934, Haber e Weiss confirmaram que o oxidante gerado na reação de Fenton era em si o radical hidroxila, um dos maiores oxidantes já conhecidos capazes de oxidar diversos tipos de compostos orgânicos (GOLDSTEIN; MEYERSTEIN; CZAPSKI, 1993; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; NOGUEIRA et al., 2007).

A oxidação pode se dar de maneira direta quando os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  podem reduzir ou oxidar à  $Fe^0$  diretamente a matéria orgânica ou de forma indireta, quando há formação de um radical hidroxila. O  $Fe^{3+}$  que é produzido pode reagir com o peróxido de hidrogênio, ou com o radical  $HO_2\cdot$  regenerando o  $Fe^{2+}$ . Porém, essas reações representam etapas limitantes desse processo, em que o peróxido de hidrogênio é consumido e os íons ferrosos serão regenerados a partir do íon férrico (PEREIRA, 2018).

A eficiência das reações de Fenton são dependentes do pH, das concentrações dos íons ferrosos e das concentrações de peróxido de hidrogênio no meio reacional. O controle do pH é uma das etapas mais rigorosas e cruciais para a efetividade desse processo sendo que a faixa de máxima eficiência se situa entre 2,5 e 3,0 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; MIKLOS et al., 2018). Em valores de pH maiores que 3,0, ocorre a precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro, diminuindo a concentração de íons  $Fe^{2+}$  no meio, dessa forma, a geração de radicais hidroxilas, reduzindo a efetividade do processo.

Em valores de pH muito baixos, os íons ferrosos são complexados [ $Fe(H_2O)_6$ ] $^{2+}$ , e os complexos gerados reagem com o peróxido de hidrogênio de uma forma mais lenta comparado a outras espécies reativas. A efetividade pode ser comprometida pela quantidade de redução dos íons ferrosos livres na solução, também pela solvatação do peróxido pelo excesso de hidrogênio mais estável reduzindo, sua reatividade com os íons ferrosos, pois estando em excesso haverá

uma maior estabilidade havendo uma baixa reatividade (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

A associação de processo redutivo com o processo Fenton foi estudada visando à degradação de TNT e RDX em soluções aquosas. O processo redutivo foi operado em um sistema contínuo, utilizando uma coluna empacotada com ferro metálico e vazões de solução que permitiram tempos de retenção altos, o que é importante salientar que, durante o tratamento redutivo de DRX, foi verificada uma remoção de 50% da carga de COT (FENTON, 1894).

O processo foi aplicado em coluna, forrada por ferro metálico, o substrato de interesse nesse caso é o 2,4-DNT, que foi degradado em 62% em 180 min de tratamento, já a degradação oxidativa posterior, intercedida por ozonização, possibilitou taxas de 96% com remoção do COT de 72%.

No fim do processo, é indispensável à neutralização da solução, por meio de coagulação química, formando-se um lodo decorrente da precipitação dos íons de ferro, que precisam de tratamento adicional (PARSONS, 2004; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

A imobilização diminui a oxidação das nanopartículas de  $Fe^0$ , possibilitando, assim, uma lixiviação moderada dos íons ferrosos, possibilitando também uma maior faixa de pH de trabalho nas reações Fenton, diminuindo a formação de lodo.

Além das diversas vantagens tais como: utilizar reagentes biocompatíveis, alto desempenho, utilizar reagentes de baixo custo, tecnologia verde e não utilizar energia (RODRIGUES et al., 2017), o processo Fenton possui algumas limitações que incluem a sensibilidade ao pH, formação de lodo contendo compostos tóxicos que necessitam de tratamento adicional, dificuldade na recuperação de íons de ferro ou a perda do catalisador no efluente (PARSONS, 2004; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

### 3.2.3 Foto- fenton

Na década de 1950, foi investigada a oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de íons férricos em meio ácido. Foi postulado então que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava em uma

geração de  $\bullet\text{OH}$ , responsáveis pelas reações de oxidação (NOGUEIRA et al., 2007).

Em solução aquosa, os íons férricos existem como aquo-complexos, tendo como exemplo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  quando  $\text{pH} = 0$ , na ausência de outros ligantes. Quando ocorre o aumento do valor de  $\text{pH}$ , há a hidrólise, formando espécies hidroxiladas, e sua proporção depende do  $\text{pH}$ . O equilíbrio de hidrólise está disposto na Equação 6, em que, para maior simplicidade, foram omitidas as águas de hidratação:



Quando os complexos Fe (III) são irradiados, ocorre à promoção de um elétron do orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, fenômeno denominado de transferência de carga ligante-metal, implicando na redução do Fe (III) e Fe (II) e na oxidação do ligante demonstrado na Equação 7, formando radicais hidroxila:



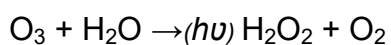
Os processos Fenton e foto-Fenton são catalisados por íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Considera-se que estes íons sejam hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, sendo que o  $\text{pH}$  tem um importante papel nas reações envolvidas, o que ocasionalmente afeta a velocidade de degradação dos compostos orgânicos (NOGUEIRA et al., 2007).

O uso do processo Fenton ou foto-Fenton heterogêneo com o ferro imobilizado em membranas ou em outros suportes apresenta vantagens, tais como a reutilização do ferro, não se tornando necessário o uso de procedimentos de remoção de ferro considerando-se o limite de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  do metal para o descarte de efluentes que são tratados (NOGUEIRA et al., 2007).

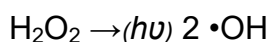
#### 3.2.4 Foto-ozonização

A partir da irradiação UV do ozônio na presença de água pode-se gerar-se um radical hidroxila (equações 8 e 9). Entretanto, além do radical hidroxila outras

espécies oxidantes são geradas, estas podem conduzir a oxidação de substratos orgânicos via ataque indireto (RODRIGUES.,2001).



Equação 8



Equação 9

### 3.2.5 Fenton like

Dentre as diversas tecnologias desenvolvidas para a degradação de corantes têxteis, os processos redutivos ganham um grande destaque, pois podem transformar espécies pouco biodegradáveis, em espécies de maior biodegradabilidade. Dentre os vários agentes redutores disponíveis, o que se destaca é o ferro metálico possuindo muitas aplicações na forma de palha de aço, ferro granular, ferro em pó e ferro coloidal.

Vários estudos relatam a degradação de compostos orgânicos de relevância, principalmente o corante azo em que, por meio desses processos, o ferro zero-valente reduz os substratos orgânicos pela transferência de elétrons com a formação concomitante de  $\text{Fe}^{2+}$  (MARTINS.,2013).

A combinação entre o processo redutivo com  $\text{Fe}^0$  e o processo oxidativo de Fenton (Fenton-like) pode atingir uma boa sinergia, pois um processo pode vir a suprir a deficiência do outro de modo a ser possível atingir níveis significativos de degradação e de mineralização de várias espécies poluentes recalcitrantes.

Em meio aos aspectos do processo Fenton-like, existem alguns fatores que interferem nessas reações tais como o pH em que os íons deste processo são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio reacional tem um importante papel na velocidade da degradação dos compostos orgânicos, pois os íons de ferro iniciam a precipitação na forma de hidróxidos em  $\text{pH} > 6$ . Outro fator é a concentração de íons ferro. Um aumento na concentração de ferro eleva a taxa de remoção do substrato até atingir certo valor a partir do qual a adição de mais fontes não altera a velocidade da reação. A concentração do catalisador depende do tipo e da concentração do poluente, também da taxa de geração dos radicais livres (MARTINS., 2013).

### 3.3 Ferro valência zero (FVZ)

Gillham e Col em 1994 foram os autores de um dos trabalhos mais representativos no que diz respeito à potencialidade e aplicabilidade do processo de remediações via degradação redutiva empregando  $\text{Fe}^0$ . Os autores desenvolveram uma técnica *in situ* para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos clorados voláteis empregando uma parede permeável perpendicular à direção do fluxo de água subterrânea, contendo camadas de areia, entre as quais foi adicionado ferro metálico na forma de pequenos grânulos. Durante a difusão dos compostos poluentes através dessa parede, ocorria a interação com o  $\text{Fe}^0$  ocorrendo então uma reação de dehalogenação, obtendo-se, assim, água purificada sem a necessidade de bombeamento para fora do subsolo.

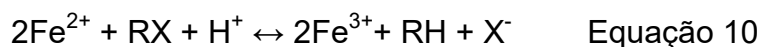
Há outros exemplos de estudos que apontam a eficiência do processo com  $\text{Fe}^0$  na degradação de uma ampla faixa de compostos organoclorados, destacando-se o trabalho de Ghauch, que analisou a redução de alguns pesticidas organoclorados pela ação de  $\text{Fe}^0$  em um reator cônico. Os autores concluíram que, quanto mais deficiente de elétrons o composto a ser degradado for, mais favorável será sua redução pelo ferro valência zero.

A empregabilidade de ferro como catalisador possui diversas vantagens como baixo custo, fácil obtenção, trata-se de um elemento abundante, possui baixa toxicidade e apresenta compatibilidade ambiental (BHASKAR et al., 2016; MALIK et al., 2018).

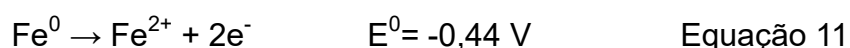
A presença de compostos orgânicos em um meio aquoso pode acelerar a corrosão dos materiais metálicos, principalmente quando há ferro em sua composição. O primeiro uso desse processo foi documentado como uma patente somente em 1972, porém os trabalhos começaram a atingir maiores números a partir da década de 1990. Metais como Zn, Sn, Pt, entre outros, podem ser utilizados como material degradante, mas o emprego de ferro tem sido mais efetivo (PEREIRA.,2004).

Em sistemas aquosos com ferro valência zero, e com  $\text{H}_2$ , o  $\text{Fe}^{2+}$  também pode atuar como espécie redutiva como mostrado na equação 10. Os íons

ferrosos são agentes redutores que são capazes de promover a dehalogenação de haletos de alquila, porém, estas reações costumam ser lentas.



O ferro valência zero ou ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ) é um metal suscetível à oxidação (equação 11), descrita por processos eletroquímicos, com componentes anódicos e catódicos (CRANE; SCOTT., 2012).



A reação catódica é relacionada à reatividade das espécies aceptoras de elétrons nesse meio. Em meio aquoso anaeróbico, os aceptores serão os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , cujas reações redox produzirão  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HO}^-$  e  $\text{H}_2$ . Em condições aeróbicas, o oxigênio será o acceptor, havendo somente produção de íons  $\text{HO}^-$  (equações 12, 13 e 14).



A oxidação de  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{2+}$  produz peróxido de hidrogênio e, na sequência, os íons ferrosos podem ser oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$  (equações 15 e 16).



Íons  $\text{Fe}^{3+}$  podem reagir com hidroxilas e formar hidróxidos ou também oxihidróxidos de ferro (equação 17 e 18), em que o hidróxido de ferro também pode sofrer desidratação e formar óxidos.



Reações redox aumentam o pH do meio reacional, pois ocorre um consumo dos prótons e produção de íons hidroxila. Em condições aeróbicas, esse



fator é mais acentuado de acordo com a estequiometria das reações (equações 17 e 18).

O aumento do pH favorece a formação de precipitados de óxidos e hidróxido de ferro, e o verde ferrugem (CRANE; SCOTT., 2012), formando uma camada que reveste o metal.

Entretanto, com o decorrer da reação, há um aumento na quantidade de produtos de oxidação, diminuindo proporcionalmente a porosidade do material, fatores que podem limitar de maneira significativa, as interações diretas  $\text{Fe}^0$ – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2/\text{O}_3$  e  $\text{Fe}^0$  contaminante (CRANE; SCOTT., 2012).

Uma das principais vantagens do processo remediativo com  $\text{Fe}^0$ , que é sua ótima razão entre custo benefício. Baseando-se somente na transferência de elétrons entre a superfície do ferro metálico e espécies organocloradas, tais autores estimaram que cerca de 1kg de  $\text{Fe}^0$ , é suficiente para promover a completa descoloração de cerca de 500 m<sup>3</sup> de água com concentração de 1mgL<sup>-1</sup>, (GILLHAM, O'HANNESIN.,1994).

Segundo Matheson e Tratnyek (1994), Orth e Guillham (1996) e Sayles e Col (1997) há uma série de outros exemplos de eficiência de processos com  $\text{Fe}^0$  na degradação de uma ampla gama de compostos organoclorados. Dentre estes, destaca-se o trabalho realizado por (GHAUCH.,2001) que relatou a redução dos pesticidas organoclorados Benomyl, Picloram e Dicamba, por meio da ação de  $\text{Fe}^0$  em reator cônico. Ele observou a completa degradação do pesticida Dicamba com  $\text{Fe}^0$  em 40 minutos de interação já que com o Benomyl houve a degradação em apenas 25 minutos de tratamento.

Porém, o Picloram foi o que obteve melhores resultados, onde, foi completamente eliminado com apenas 10 minutos de tratamento. Essa ordem de tratamentos condiciona com o fato de que, quanto mais o composto a ser degradado é deficiente de elétrons (no caso do Picloram), mais favorável será a sua redução por  $\text{Fe}^0$  (GHAUCH.,2001), (GILLHAM, O'HANNESIN.,1994).

Os autores Sayles e Col (1997) conduziram os experimentos sob a remediação do DDT em reatores anaeróbios (batelada) sob condições de pH neutro e em agitação contínua. Os resultados por eles obtidos, apresentam uma taxa de degradação dos poluentes prioritários DDD e DDE de 93% e para DDT cerca de 99% todo em 20 dias de tratamento.

Já Westerhoff e James (2003), acompanharam a redução de nitratos por meio de ferro em pó. Os mesmos fizeram o uso de uma coluna recheada com  $Fe^0$ , pela qual se passava continuamente soluções contendo concentrações conhecidas de nitrato. Dos quais, parâmetros como pH, oxigênio dissolvido, tamanho de partícula do pó e tempo de resistência foram monitorados. Assim, os autores concluíram que, a degradação do nitrato é acompanhada pela redução da quantidade de oxigênio dissolvido, pelo aumento do pH e pela solubilização de íons de ferro.

O aumento do pH devido ao consumo de prótons diminui a solubilidade dos íons de ferro e acarreta a precipitação do mesmo. Portanto, em valores de pH baixo a degradação é maior, pois inibe a deposição de ferro em solução.

#### 3.4. Matrizes minerais para imobilização e estabilização de catalisadores

Compostos com predominância de óxidos de ferro, apresentam propriedades magnéticas fazendo disso, um dos principais problemas em se trabalhar com os mesmos pois, essas propriedades fazem com que, as partículas dispersas no sistema tenham uma tendência a serem instáveis, podendo assim, sofrer passivação e auto agregação, diminuindo sua reatividade. Algumas maneiras de minimizar esses efeitos, por exemplo, consiste na imobilização uma mistura de granulares com outros materiais adsorventes em barreiras permeáveis tais como pedra-pomes e o ferro zero valente (AMBIKA; DEVASENA; MANIVANNAN NAMBI, 2018).

O uso de misturas granulares na proporção 30:70 de ferro zero valente com a pedra-pomes apresentou um aumento na eficiência da remoção de metais pesados em comparação com as aplicações desses compostos de uma maneira isolada. Além disso, o uso isolado de ferro zero valente gera um acúmulo de precipitados que podem interromper os poros da barreira permeável reativa danificando a eficiência e todo o sistema de tratamento (MORACI; CALABRÒ, 2010).

Segundo Komnitsas, et al. (2007), o emprego de ferro zero valente misturado com uma proporção de 1:1 com areia para degradar uma solução de 50

ppm de cobre obteve uma capacidade de remoção de 13,33mg de cobre a cada 1g da mistura (KOMNITSAS, 2007).

### 3.4.1 Alginato de sódio

O alginato de sódio é um biopolímero e polieletrólito biocompatível, biodegradável, não imunogênico e não tóxico. Pode ser considerado um polissacarídeo linear não ramificado de origem natural, extraído de algumas bactérias do solo e de algas marinhas castanhas (classe Phaeophyceae) (STEPHEN et al., 2006; PAWAR e EDGAR, 2012).

Este polímero aniônico é solúvel em água, insolúvel em etanol ou soluções hidroalcoólicas contendo valores de 30% (v/v) de etanol. Sua solubilidade é diretamente relacionada ao pH. A temperatura é um fator que também influencia na viscosidade. O aumento da temperatura reduz a viscosidade, e temperaturas muito elevadas podem originar despolimerização térmica. Soluções de alginato têm a capacidade de formar géis à temperatura ambiente em contato com cátions divalentes (CHAN et al., 2002; TAHA et al., 2008).

A formação do gel é fundamentada nas reações intra e intermoleculares do cátion divalente junto com as moléculas de alginato. Ligações cruzadas são formadas entre os grupos carboxílicos e os íons divalentes, que interagem com o oxigênio eletronegativo pertencente ao grupo hidroxila.

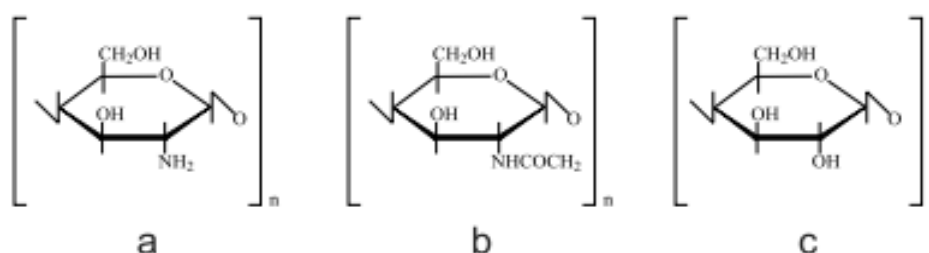
Ainda que os íons cálcio sejam os mais utilizados na reticulação do alginato, a interação deste íon é preferencialmente com os resíduos do alginato de caráter bidimensional planar, desenvolvendo um gel mais rígido e partículas volumosas com elevada porosidade, fatores que influenciam na rápida liberação do material imobilizado (CHAN et al., 2002; TAHA et al., 2008).

Segundo Cerciello et al. (2017), a conexão dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na mesma estrutura permite obter uma matriz polimérica mais resistente e delongar a liberação do material imobilizado. Advertindo ainda que o efeito sinérgico foi obtido na proporção de 4:1 ( $\text{Ca}^{2+}$  /  $\text{Zn}^{2+}$ ).

### 3.4.2 Quitosana

A quitosana (Figura 6a) é a forma desacetilada da quitina (Figura 6b), segundo polímero de maior abundância na natureza, ficando atrás somente da celulose (Figura 6c). É um produto natural, renovável, de baixo custo e biodegradável com uma grande importância econômica e ambiental.

Este biopolímero tem uma estrutura molecular quimicamente similar à da celulose, diferenciando-se apenas pelos grupos funcionais. Os grupos hidroxilas (OH) estão dispostos na estrutura geral desses biopolímeros, porém a principal diferença entre eles é a presença de grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) na estrutura da quitosana. É solúvel em meio ácido diluído, formando assim, um polímero catiônico, com uma protonação no grupo amino criando o íon  $\text{NH}_3^+$ , que tem propriedades diferenciadas em relação às fibras vegetais por exemplo (MENDES, 2011).



**Figura 6- Estrutura dos biopolímeros quitosana (a), quitina (b) e celulose (c)**  
Fonte: Mendes, (2011).

Boa parte das indústrias que produzem a quitina e a quitosana em escala comercial que se localiza no Japão, onde aproximadamente 100 bilhões de toneladas de quitosana são manufaturadas por ano, partindo das carapaças de caranguejo e camarão. Nestas indústrias, a quitosana é produzida a partir da quitina pela hidrólise alcalina por via de um processo termoquímico, em que é promovida uma desacetilação da quitina, geralmente com NaOH (40-50% m/m) a 110-115 °C.

Há alguns fatores que afetam o grau de desacetilação, porém os principais são a temperatura e o tempo de reação, que podem mudar as características da quitosana obtida. Outro fator é a concentração da solução do álcali, tamanho das partículas e a presença de agentes que evitam a despolimerização (MENDES, 2011).

Na produção de 1 kg de quitosana, 70% é desacetilada a partir de carapaças de caranguejo, são necessários 6,3 kg de HCl, 1,8 kg de NaOH, 0,5 t de água para a realização do processo e 0,9 t de água no tanque de resfriamento. Diferentes configurações de quitosana pode ser obtida no processo de desacetilação da quitina e essas configurações podem ser empregadas no processo de imobilização de enzimas.

Entretanto, as formas de hidro géis e membranas é a mais empregada devido às alterações físicas obtidas, tais como o aumento do diâmetro de poros do suporte, ideal para o processo de imobilização de enzimas (MENDES, 2011).

### 3.4.3 Caulinita

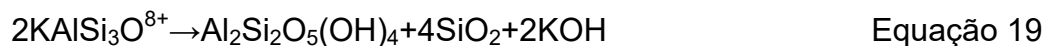
Os argilominerais estão entre os adsorventes de maior importância para cátions metálicos, devido à sua superfície de carga negativa e grupos hidróxidos reativos. A interação entre os cátions e a superfície negativa favorece a formação de um complexo que retém os metais potencialmente tóxicos e contribui para o fenômeno da adsorção (MONTEIRO; SANTANA, 2012).

A caulinita é um argilomineral lamelar de vasta aplicação, matéria prima básica na indústria cerâmica, na fabricação de porcelanas louça sanitária. Também pode ser utilizada como um veículo inerte para inseticidas quando misturada com outros produtos minerais, carga para gesso de parede, tintas e outros. Na medicina, pode ser utilizada como absorvente de toxinas do aparelho digestivo e base para muitos desinfetantes etc. Porém uma das maiores aplicações da caulinita é na indústria papeleira, onde a caulinita é utilizada como carga e material de superfície (MARANGON, 2008).

Os argilominerais do grupo da caulinita envolvem quatro variedades de politípicas, a Nacrita, Disquita, Caulinita e Haloisita ou Metahaloisita, todos pertencentes à fórmula  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , além da Haloisita com fórmula  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ . Tipicamente nacrita, diquita e caulinita ocorrem na forma de cristais tabulares, a haloisita na forma de tubos ou cilindros, que ocorrem pelo enrolamento das lamelas da caulinita (GARDOLINSKI, 2003).

Em solos desenvolvidos e sob condições tropicais úmidas, a caulinita normalmente é o principal mineral da fração argila. Sua formação é favorecida por

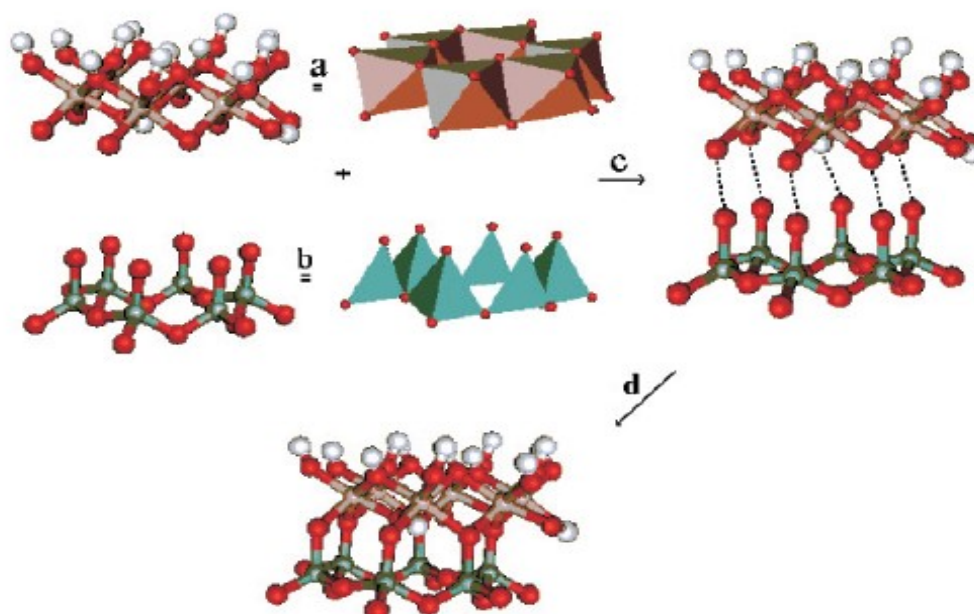
condições de intenso intemperismo químico, lixiviação de produtos da dissolução dos minerais feldspáticos (Equação 19) e por cátions de caráter básico ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ ) e a sílica.



Dependendo da gênese, a caulinita pode apresentar elevada, média e alta ordem estrutural, ao longo do eixo “b” da estrutura triclínica, sendo um baixo teor de substituinte isomórfico, assim considerada eletricamente neutra.

A caulinita pode ter sua formação descrita como resultante da disposição de dois mols de gibbsita, sobre dois mols de sílica, mantendo a estrutura dos dois compostos. A Figura 7 mostra a estrutura da gibbsita (a), sílica (b), processo da montagem da ideal estrutura da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (GARDOLINSKI, 2003).

O emprego da caulinita em reações catalíticas é interessante uma vez que o composto com atividade catalítica poderá se localizar em suas lamelas, o que aumenta o potencial catalítico do material, que possuirá especificidade reacional em função da limitação do tamanho dos compostos a serem intercalados e que, conseqüentemente, participarão de fato, na reação.



Fonte: Marangon, (2008).

**Figura 7- Estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e estrutura final da caulinita (d)**

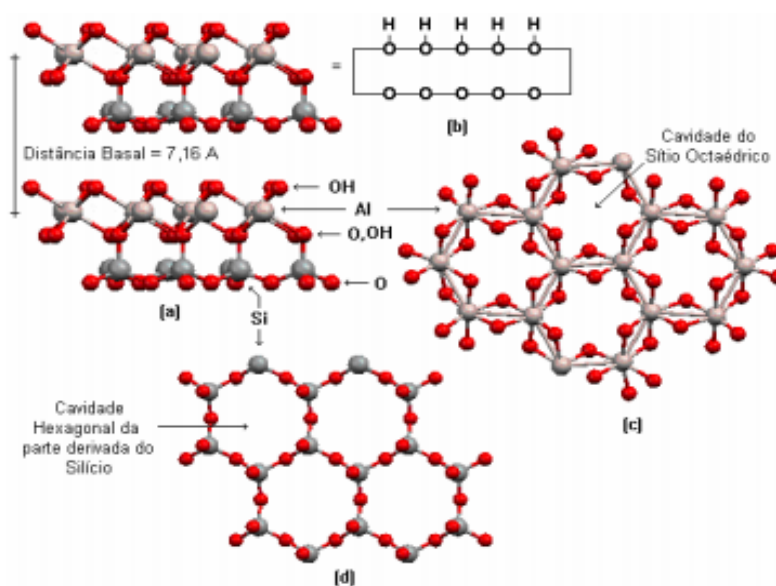
Na estrutura da gibbsita, os átomos de alumínio estão dispostos no centro dos octaedros e, nos vértices estão posicionados os grupamentos hidroxila. Na sílica, os átomos de silício estão dispostos nos centros dos tetraedros, em que os vértices são ocupados por átomos de oxigênio. Devido à maneira com que os tetraedros são coordenados, cria-se um vasão na lamela o que expõe a hidroxila interna para possíveis reações (Figura 8b) (GARDOLINSKI, 2003).

A caulinita típica possui fórmula estrutural ideal  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , de maneira que, em termos de teores de óxidos, apresenta 46,54 %  $\text{SiO}_2$ , 39,50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 13,96 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Também possui um sistema cristalino triclinico, grupo espacial P1 e parâmetros de rede  $a = 0,51554$  nm,  $b = 0,89448$  nm,  $c = 0,74048$  nm,  $\alpha = 91,700^\circ$ ,  $\beta = 104,862^\circ$  e  $\gamma = 89,822$ . Sua distância basal de uma camada para a outra é  $d_{001} = 0,720$  nm (001). Porém, as caulinitas apresentam atualmente estruturas desordenadas ao longo do eixo cristalográfico c, posteriormente levando a diferentes graus de cristalinidade (FREITAS, 2013).

A desordem estrutural da caulinita ocorre durante o empilhamento das camadas do mineral; sua cristalinidade influenciará em suas propriedades físico-químicas e em sua temperatura de desidroxilação.

Para analisar as reações entre as lamelas da caulinita, têm-se três técnicas principais: análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise térmica (TG/DSC ou DTA), e difratometria de raios X (DRX). A intercalação de compostos na matriz da caulinita pode causar uma variação no espaçamento basal. Dessa forma, a técnica de difratometria de raios X se torna essencial para o entendimento dos processos, portanto essa é a primeira técnica de caracterização a ser empregada.

Normalmente reações de intercalação ou funcionalização modificam a distância interplanar basal da caulinita, gerando assim picos e ângulos de reflexões interiores pela amostra original da caulinita. Isso se ocasiona pelo fato de ter ocorrido um aumento nos espaçamentos interplanares basais por meio do alojamento dos compostos entre as lamelas adjacentes da caulinita (MARANGONI, 2008).



**Figura 8- Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior da lamela (d).**

Fonte: (MARANGONI, 2008).

A utilização da caulinita para a obtenção de novos compostos na intercalação é observada no que diz respeito à obtenção de compostos com a presença de aminoácidos, alquilaminas, piridina, p-nitroanilina entre outros. Essas reações se tornam interessantes, pois a molécula com atividade catalítica pode ficar retida nas lamelas da caulinita, fazendo com que seu potencial como agente catalítico aumente, promovendo especificidade reacional através da limitação dos tamanhos compostos e serem intercaladas e reagidas (GARDOLINSKI, 2003).

A obtenção de sólidos auto organizados por meio das estruturas porfirínicas ou a imobilização de suportes inorgânicos são as principais estratégias utilizadas na obtenção de catalisadores heterogêneos.

Testes utilizando íons sulfato e fosfato impregnados em caulinita resultaram na adsorção de cerca de 80% dos metais  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  em solução. A caulinita modificada com ácido húmico pode apresentar também níveis de adsorção de íons  $Ni^{2+}$ . Também com ortofosfato é outra possibilidade de remoção de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  em solução aquosa. Contudo, a caulinita modificada com óxidos metálicos está sendo um objeto de muitos estudos, pelo seu baixo custo e oferecer boa eficiência na remoção de metais potencialmente tóxicos em ambientes contaminados (MONTEIRO; SANTANA, 2012).



### 3.4.4 Pedra-pomes (pumice)

A pedra pomes é uma rocha vulcânica de estrutura vítrea e esponjosa, que é caracterizada por sua alta porosidade interna que ocorre devido à expansão de gases magmáticos durante o processo de efusão no qual é gerado (MORACI; CALABRÒ, 2010). Por se tratar de um material poroso e com grande área superficial, este fornece sítios reacionais que cooperam para a remoção dos metais potencialmente tóxicos presentes em águas residuais que pode ser usada como um adsorvente eficiente e de baixo custo. Outro fator é sua capacidade e eficácia como um meio de suporte em filtrações e reações catalíticas heterogêneas (LIU et al., 2015).

A composição típica da pedra-pomes está representada na Tabela 7 a seguir, com uma predominância de óxido de silício acima de 70%.

**Tabela 7 – Composição química da pedra-pomes**

<b>Composição</b>	<b>Percentual (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,9
K <sub>2</sub> O	5,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1
CaO	0,6
MgO	0,1

Fonte: Adaptado de (PANUCCIO et al., 2009).

Com uma significativa atividade química em sua superfície, devido à presença de grupos-OH, baixa densidade e íons mono e polivalentes em sua estrutura química, esses argilominerais encontram-se entre os adsorventes mais importantes para cátions metálicos. As interações entre cátions e superfícies negativas beneficiam a formação de complexos, os quais retêm metais e contribui para o fenômeno de adsorção (CALABRÒ; MORACI; SURACI, 2012).

Devido à presença de grupos OH superficiais e íons mono e polivalentes na estrutura química, esse material é capaz de formar ligações químicas com compostos orgânicos e inorgânicos (MORACI; CALABRÒ, 2010).

Apresenta capacidade limitada na remoção do níquel intrínseco, devido à troca iônica com metais alcalinos e com os alcalino-terrosos que estão presentes na estrutura da pedra-pomes. Contudo, segundo pesquisas e trabalhos realizados, em misturas granulares de ZVSI/Pedra-pomes verificou-se que, a pedra-pomes melhora o desempenho do ZVSI pelo fato de sua alta capacidade de armazenar produtos de corrosão em seus poros, com isso, aumentando sua superfície reativa disponível para as reações (CALABRÒ et al.,2012).

Nos poros da pedra-pomes, fica armazenado os produtos da corrosão do ferro, permitindo assim, a preservação da condutividade hidráulica. A mistura de ZVSI feita com pedra-pomes garante também a manutenção da permeabilidade por um maior período do que o ZVSI sozinho como também uma eficiência de remoção maior estando em conjunto com a pedra-pomes (CALABRÒ et al.,2012).

A pedra-pomes pode ser utilizada como um adsorvente eficiente de baixo custo. Além disso, suas partículas foram eficazes como meio de suporte na filtração em reações catalíticas heterogêneas. Essa pedra revestida com ferro teve um bom desempenho tanto na manutenção de condutividade hidráulica de longo prazo quanto na eliminação de contaminantes (LIU et al.,2015).

#### 3.4.5 Combinação de adsorventes

Compostos com predominância de óxidos de ferro, apresentam propriedades magnéticas fazendo disso, um dos principais problemas em se trabalhar com os mesmos, pois, essas propriedades fazem com que, as partículas dispersas no sistema tenham uma tendência a serem instáveis, podendo assim, sofrer passivação e auto agregação, diminuindo sua reatividade. Algumas maneiras de minimizar esses efeitos, por exemplo, consiste na imobilização uma mistura de granulares com outros materiais adsorventes em barreiras permeáveis tais como pedra-pomes e o ferro zero valente (AMBIKA; DEVASENA; MANIVANNAN NAMBI, 2018).

O uso de misturas granulares na proporção 30:70 de ferro zero valente com a pedra-pomes apresentou um aumento na eficiência da remoção de metais pesados em comparação com as aplicações desses compostos de uma maneira isolada. Além disso, o uso isolado de ferro zero valente gera um acúmulo de precipitados que podem interromper os poros da barreira permeável reativa danificando a eficiência e todo o sistema de tratamento (MORACI; CALABRÒ, 2010).

Segundo Komnitsas, et al. (2007), o emprego de ferro zero valente misturado com uma proporção de 1:1 com areia para degradar uma solução de 50 ppm de cobre obteve uma capacidade de remoção de 13,33mg de cobre a cada 1g da mistura.

### 3.5. Reator de leito fixo

Reatores são tanques de agitação utilizados em uma escala industrial ou como aparatos laboratoriais a fim de se obter transformações químicas no seu interior. Dentre os mais utilizados hoje em dia encontram-se o do tipo batelada e o reator de escoamento contínuo. O tipo de fluxo, a intensidade da radiação utilizada e as formas dos reatores como a geometria são parâmetros importantes na reatividade dos processos de degradação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A fim de utilizar ainda mais esses processos de tratamentos alguns tipos de reatores como o de leito fixo utilizam catalisadores em seu meio. O catalisador pode ser usado no reator de uma maneira imobilizada ou em suspensão. Quando em suspensão, as partículas tem que ser pequenas para aumentar a área superficial do catalisador (DIAS et al., 2018). Algumas das vantagens de se utilizar esse tipo de reator é a simplicidade da operação manutenção e baixo custo de construção.

Os reatores de leito fixo possuem um fluxo contínuo de entrada e saída de material, operando em estado estacionário além de utilizar um catalisador para agilizar o processo. De modo geral, um reator leito fixo consiste em um tubo

cilíndrico preenchido de maneira compactada com as partículas do catalisador e o reagente em fase gasosa que escoam através do meio poroso (TOLEDO, 1999).

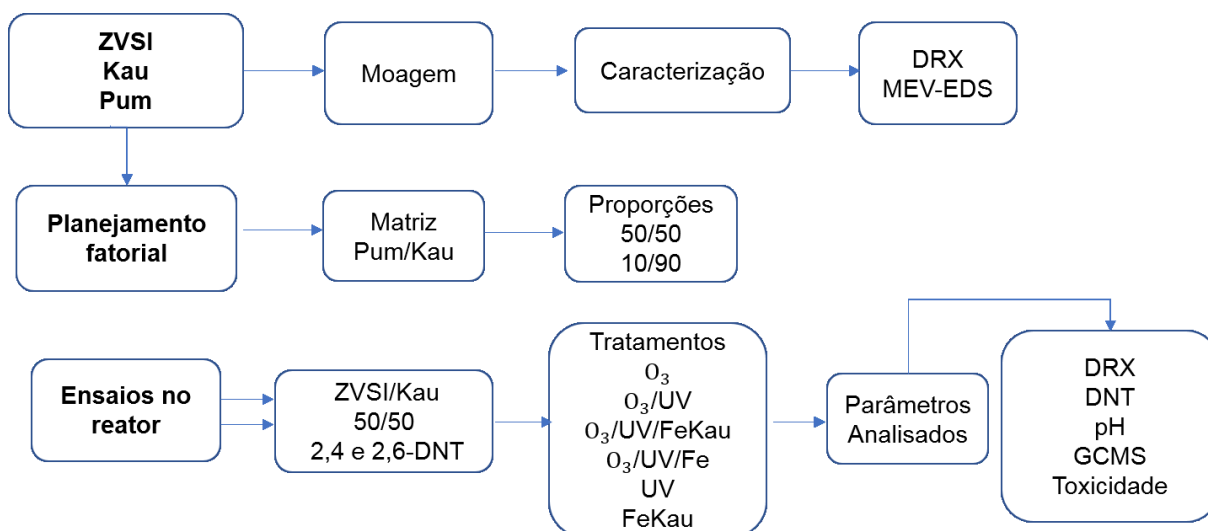
No entanto, alguns estudos envolvendo a aplicação desses tipos de reatores já foram utilizados com eficiência no tratamento de efluentes e de corantes tais como: nano-ferro zero valente (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2012), carepa (COSTA, 2017),  $\text{TiO}_2$  (DIAS et al., 2018) espuma de níquel-Ferro (HUANG et al., 2018), entre outros.

O contato entre o material do leito fixo e o efluente a ser tratado durante esses comentados ocorre nos interstícios do suporte, portanto a forma e a disposição do material do suporte são de fundamental importância para que ocorra um fluxo uniforme do afluente evitando que ocorra a formação de caminhos preferenciais (KATO; REBAC; LETTINGA, 1999).

Outra circunstância importante que influencia no reator é o sentido do fluxo, descende ou ascendente, onde os de fluxo ascendente são mais adequados para o tratamento de águas residuárias sem sólidos suspensos. Além de que nesse sentido do fluxo se tem um aumento do tempo de contato do afluente com o catalisador (LUIZ, 2007).

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seção experimental da presente dissertação está descrita na Figura 9, sendo subdividida em: processamento e caracterização dos materiais (Caulinita, Pumice e scrap zero valent iron), estudos da tratabilidade do efluente contaminado com 2,4 e 2,6 DNT, desenvolvimento do reator e sua aplicação no tratamento do efluente, e a avaliação do potencial de reuso do material catalítico. Os subitens e seções de metodologias específicas estão descritas na sequência.



**Figura 9- Fluxograma geral da parte experimental do trabalho**

Fonte: Autoria própria.

#### 4.1. Materiais e reagentes

A caulinita (gentilmente doada pela Prof Dr<sup>a</sup>. Cristiane Regina Budziak Parabocz da UTFPR-PB) foi coletada na região do Rio Capim, Pará-BR pela IMERYS.

A pumice foi adquirida no comércio local, da marca Asfer.

A caulinita e a pumice foram secas em estufa a 110 °C por aproximadamente 3 h posteriormente moídas, e processadas por uma peneira de 0,135 mm conforme indicado por Zhang et al., (2011).

Todos os produtos químicos usados eram de grau analítico e foram obtidos na Merck, Reagen ou Sigma.

As amostras de efluentes foram coletadas de uma Indústria de Materiais Explosivos, localizada no Estado de São Paulo, Brasil.

A água residual resultou da etapa de purificação do processo de fabricação do trinitrotolueno. Após ser coletado em temperatura ambiente, foi armazenado sob refrigeração (4°C), sendo a concentração de compostos nitroaromáticos presente, estimada na forma de 2,4 e 2,6-dinitrotolueno, de 316 ± 10 mg. L<sup>-1</sup>.

O ZVSI utilizado foi doado por uma empresa da área de Retífica, localizada nas cidades de Pato Branco e Francisco Beltrão, no estado do Paraná. Após a coleta, o material foi submetido a amostragem pelo método do quarteamento processadas em peneira de 0,150mm.

## 4.2 Métodos de Caracterização de argilominerais

As metodologias empregadas para a caracterização das amostras de caulinita foram à de MEV-EDS e DRX aplicadas antes e após seu uso no processo de tratamento do efluente.

### 4.2.1 Difractometria de raio X (DRX)

Com o método de difração de raio X (DRX), é possível determinar as estruturas dos produtos sólidos, sobre uma melhor compreensão das propriedades físicas desses materiais e de sua estrutura cristalina.

É um método analítico capaz de fornecer informações quantitativas e qualitativas sob os compostos que estão presentes em uma amostra sólida, através da emissão de radiação eletromagnética de um comprimento de onda curto formando um ângulo de incidência com o conjunto de planos cristalinos da rede, apresentando uma distância interplanar (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

As amostras analisadas por DRX tem como finalidade identificar as fases cristalinas, calcular o tamanho do cristalito da(s) fase(s) obtida(s) e determinar os parâmetros cristalográficos. Os difratogramas foram obtidos em difratometria Rigaku (modelo Mini Flex 600), com radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$   $\lambda=1,5418$  Å), potência de 40 kV e corrente de 15 mA. A aquisição se deu em intervalo de ângulo de Bragg de 3 a 90°, modo step scan, passo de 0,02° e tempo de 2 segundos por passo. Conduzidas pela Central de Análises da UTFPR-PB.

### 4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons para analisar a estrutura superficial das amostras,

fornecendo de maneira rápida informações sobre as características microestruturais de uma amostra sólida (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Portanto, através do detector EDS, é possível ter uma análise mais minuciosa das características estruturais, mapeamento dos elementos presentes na amostra, e da morfologia superficial (SIHN et al., 2019).

As análises foram realizadas no Centro Multiusuários de Caracterização de Materiais (CMCM) na UTFPR do Campus Curitiba. Foi utilizado um Microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo EVO MA 15 com filamento de tungstênio acoplado com detectores EDS X-Max de 20 mm<sup>2</sup>, sob as seguintes condições de análise:

- Corrente de 15Kv;
- Aumentos entre 150 a 10.000 X;

#### 4.3 Métodos de Caracterização de Efluente industrial contaminado com DNT

As metodologias para caracterização do efluente foram baseadas em metodologias padronizadas (APHA, 2005) e descritas por Calabro et al (2010), Zang et al., (2011).

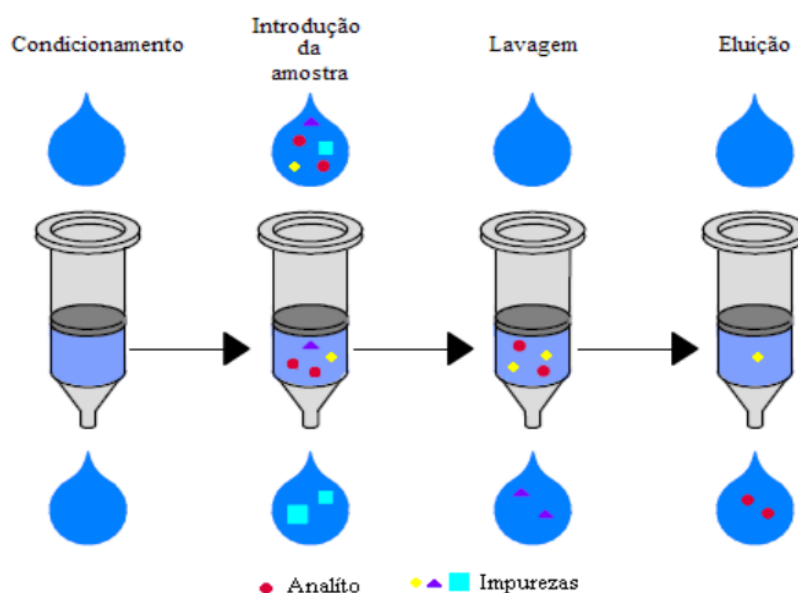
##### 4.3.1 Espectroscopia UV- visível (UV-Vis)

As análises espectroscópicas foram realizadas em espectrofotômetro Thermal Scientific Evolution 60S modelo UV-visível, utilizando cubetas de quartzo com trajeto óptico de 1 cm. Medidas de absorvância a  $\lambda_{max} = 275$  nm foram realizadas para quantificar a taxa de degradação de compostos nitroaromáticos no efluente.

#### 4.3.2 Cromatografia Gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS)

Uma das maneiras de se determinar os compostos nitroaromáticos é por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS), utilizando no preparo da amostra a extração em fase sólida (SPE), as quais eliminam interferentes e pré-concentram a amostra em um único passo.

A extração por SPE é uma técnica analítica de separação líquido-sólido que consiste em extrair os analitos presentes na amostra líquida por mecanismos de adsorção e partição, para futura análise qualitativa e/ou quantitativa por GC (HUCK et al., 2000). Neste caso a extração é feita em cartuchos, que contêm uma fase estacionária, composta por partículas adsorventes não polares e de uma área superficial grande, pela qual se passa a amostra e onde ficam retidos os compostos em questão. A Figura 10 a seguir demonstra as principais etapas da extração por SPE.



**Figura 10- Esquema de funcionamento representando as 4 etapas da análise**  
Autor: Gonçalves, (2011).

A extração por SPE realiza-se da seguinte forma (Alpendurada, 2000):

- Condicionamento do cartucho - Humedecimento do cartucho com o solvente orgânico para ativar o material existente dentro do mesmo, permitindo que os solventes atravessem a superfície hidrofóbica de todo o adsorvente fornecendo uma área adequada para a adsorção do analito;



- Introdução da amostra - A amostra percola no cartucho e o analito de interesse são retidos pelo adsorvente juntamente com algumas impurezas;
- Lavagem - Esta etapa visa reter o analito no adsorvente e eliminar as impurezas com um solvente que seja forte o suficiente para obter estas condições.
- Eluição - A extração do analito de interesse acontece adicionando-se um pequeno volume de solvente orgânico polar, corretamente escolhido para que a interação entre o adsorvente e o analito enfraqueça, permitindo que este seja eluído do cartucho no efluente.

As análises de cromatografia foram assim realizadas: Cem mililitros (100 mL) de efluente foram secos sob pressão reduzida e o resíduo foi solubilizado com metanol de grau cromatográfico. Após tratamento com sulfato de sódio anidro para extração de umidade e filtragem em membrana de celulose de 0,45 µm, ele foi transferido para um frasco de amostra. A quantidade de amostra proporcional (0,4 µL) foi injetada em um cromatógrafo de gás / espectrômetro de massa (Varian 431-GC / 210MS) equipado com uma coluna capilar (DB5, 30 m × 0,25 mm, espessura de filme 0,25 µm), operado de 313 a 573K a uma taxa de programação de 20 K.min<sup>-1</sup>. Os espectros de massa obtidos foram usados para identificar 2,4 e 2,6-dinitrotolueno envolvidos na água residuária quando comparados com compostos padrão autênticos.

#### 4.3.3 Toxicidade dos contaminantes da água vermelha

Uma das alternativas de se estudar e analisar a toxicidade de maneira eficaz e que não necessita de investigações experimentais para descrever a toxicidade dos produtos de degradação é o uso de softwares tais como ToXtree.

A base do método foi desenvolvida por Cramer em 1978, e seu objetivo visa classificar os produtos químicos com base em sua toxicidade oral, utilizando “árvore de decisões”.

Esse modelo de árvore consiste em 33 perguntas de “sim e não”, as repostas então são geradas juntamente com base na estrutura química da molécula, classificando por fim seu nível de toxicidade oral da substância conforme representado na Tabela 8 (FELIPE., et al 2021).

**Tabela 8-Classificação do nível de toxicidade oral de uma substância**

Classe I	Classe II	Classe III
Substâncias com estruturas químicas simples e com baixa toxicidade oral.	Substâncias intermediárias. Possuem estruturas químicas que são menos inócuo do que aquelas da classe I	Substâncias que possuem estruturas químicas na qual sugere uma alta toxicidade oral.

Fonte: Adaptado de (FELIPE., et al 2021).

Ainda são recentes os estudos apresentados na literatura utilizando o programa Toxtree para investigar a toxicidade de efluentes contaminantes que são submetidos a POAs.

Alguns autores que utilizaram o software foram Skanes et al, (2020), que investigou a toxicidade de efluentes contaminados com pesticidas e submetidos a processos UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Lumbaque et al, (2018) que investigou a toxicidade de fármacos oriundos em efluentes hospitalares a partir de processos Fenton.

Neste estudo o programa Toxtree foi utilizado na investigação da toxicidade dos produtos de degradação do 2,4,6-trinitrotolueno (2,4 e 2,6 Dinitrotolueno) presentes no efluente antes e após o tratamento com O<sub>3</sub>/UV/FeKau.

#### 4.3.4 Ozônio residual

Este método modificado determina a concentração de ozônio presente em meio aquoso pela descolorização do composto índigo de potássio trissulfonato (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991). Em ensaios típicos, foram adicionados a tubos de ensaio 9 mL da amostra ozonizada a 1 mL da solução de triossulfonato índigo de potássio  $1,248 \times 10^{-4}$  M sendo posteriormente procedida leitura espectrofotométrica em 600 nm. O branco foi preparado a partir da diluição de 1 mL de solução de índigo e 9 mL de amostra bruta não ozonizada. A equação 18 foi utilizada para quantificar o ozônio residual em meio aquoso:

$$\frac{mg}{L} = \frac{100 \times \Delta Abs}{f \times SV \times b} \quad \text{Equação (18)}$$

Sendo:

$\Delta\text{Abs}$  = variação ou diferença entre as absorbâncias da amostra e do branco a 600 nm

b = tamanho da cubeta/célula do espectrofotômetro (cm)

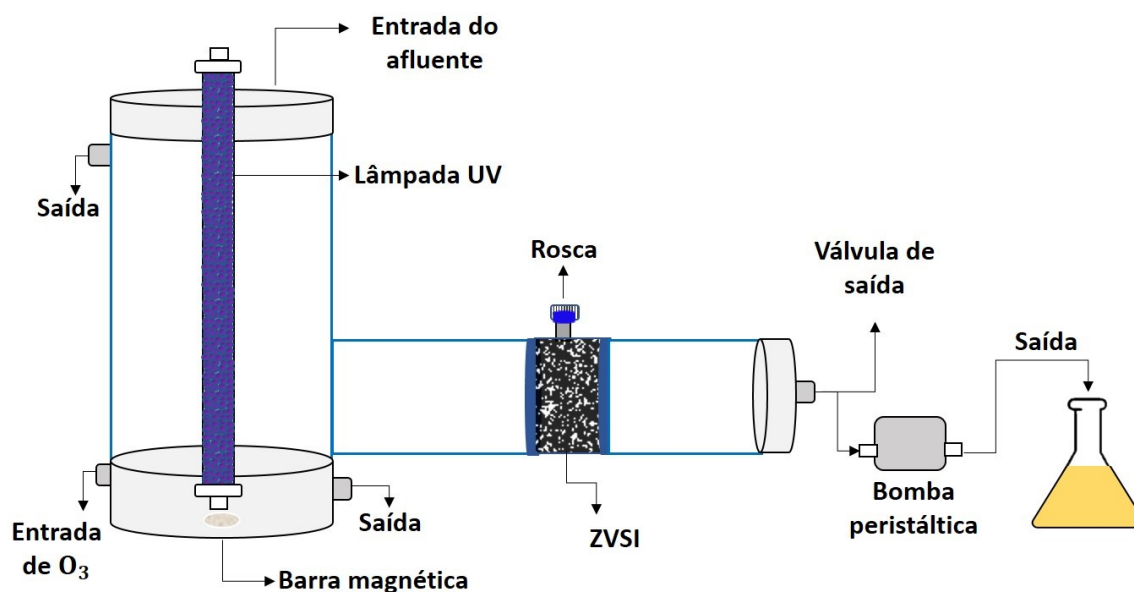
SV = Volume da amostra (mL)

f =  $0,42 \text{ mg}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (constante de proporcionalidade)

#### 4.4 Desenvolvimento do reator de leito fixo

Foi utilizado um reator fotoquímico marca Hellma modelo H.P. UV 50F W 500V modificado, com 1000 mL de capacidade, refrigeração a água, homogeneização promovida por agitador magnético, alimentação de ar /  $\text{O}_3$  através da base com fluxo de 1LMP (litro por minuto) e passagem em fluxo por mistura catalítica a base de ZVSI (definido preliminarmente) suportado em braço lateral e fixado através de placas porosa de vidro sinterizado (tipo 2, diâmetro de poro < 100  $\mu\text{m}$ ). Para efeitos de caracterização do sistema de tratamento proposto ( $\text{O}_3$  / UV-ZVSI / Kau / Pum), também foram conduzidos ensaios sem assistência de radiação UV ( $\text{O}_3$  / ZVSI I / Kau / Pum), e sem uso de matriz catalítica ( $\text{O}_3$  / UV).

O processo de tratamento inicia-se em: ligar, iniciar o fluxo de  $\text{O}_3$ , posteriormente à solução de 1L de afluente DNT é colocada, então é acoplada a lâmpada UV 500 W. A solução do efluente tratado é captado então através do auxílio de uma bomba peristáltica, com esquema representado na Figura 11.



**Figura 11– Modelo da estrutura detalhada do reator de leito fixo**

Fonte: Autoria própria.

#### 4.5 PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial é uma maneira eficiente de examinar duas ou mais variáveis respectivamente empregando todas as combinações possíveis a partir de um número reduzido de ensaios com a finalidade de avaliar quais obtiveram melhores resultados no desempenho do processo (CALADO; MONTGOMERY, 2003; CUNICO et al., 2008).

O caso mais simples de planejamento fatorial é representado por  $2^k$ , onde  $k$  representa o número de variáveis que existem apenas em dois níveis. Codificar é o processo de atribuir igual importância a todas as variáveis. Portanto, o experimento deve ser realizado de forma aleatória para minimizar os erros. O nível é codificado, onde o nível superior é representado por +1 e o nível inferior é representado por -1 (PEREIRA FILHO, 2015).

Para selecionar e avaliar o efeito da natureza da matriz de argila mineral, bem como a concentração de ZVSI, na eficiência de remoção e coeficiente de permeabilidade, foi realizado um planejamento fatorial completo, com três réplicas genuínas, foi realizado preliminarmente na ausência de ozônio e radiação ultravioleta. Este estudo teve como objetivo avaliar os efeitos X1: tipo de matriz (pedra-pomes e caulinita) e X2:% ZVSI (10 e 50% p / p) na remoção de

compostos nitroaromáticos medidos pela redução percentual da absorbância a  $\lambda_{\max} = 243 \text{ nm}$ . Para efeito dos cálculos estatísticos, os valores das variáveis independentes foram codificados em dois níveis (- e +), conforme mostrado na Tabela 9. A partir dos ensaios realizados foi possível avaliar a proporção ideal de ferro as matrizes para o processo de degradação do 2,4 e 2,6 DNT.

<b>Tabela 9 – Variáveis experimentais 2<sup>2</sup></b>		
<b>VARIÁVEIS</b>	<b>NÍVEIS</b>	
	<b>-</b>	<b>+</b>
Matriz	pumice	caulinita
% ZVSI	10	50

Fonte: Autoria própria.

#### 4.5.1. Degradação (%) de compostos nitroaromáticos

Como variável resposta do planejamento experimental, foi utilizado a redução percentual da absorbância espectral ( $\lambda_{\max} = 243 \text{ nm}$ ) calculada através da equação 19 que é típica dos compostos nitroaromáticos constituintes do efluente.

$$\% \text{Redução} = \frac{\text{ABS}_0 - \text{ABS}_f}{\text{ABS}_0} * 100\% \quad \text{Equação 19}$$

Onde:

$\text{Abs}_f$  = Absorção final

$\text{Abs}_0$  = Absorção inicial

#### 4.5.2 Coeficiente de permeabilidade

O coeficiente permeabilidade foi determinado para avaliar os efeitos das misturas das SZVI e matrizes minerais estudadas no planejamento experimental

sobre a retenção de fluxo axial e foi realizada com base na lei experimental de Darcy, em que a velocidade de percolação é diretamente proporcional ao gradiente hidráulico. A qual é expressa na Equação 20 que descreve o fluxo de um fluido através de um meio poroso: (Caputo e Pinto.; 1996).

$$K = \frac{V.L}{t.\Delta h.A} \quad \text{Equação 20}$$

Onde:

K= Coeficiente de permeabilidade;

V= Volume;

L= Comprimento;

t= Tempo;

$\Delta h$ = Diferença de cota

A= Área

#### 4.6. Estudos de Aplicação de ZVSI/argilominerais para a degradação de 2,4 e 2,6-DNTs via foto-ozonização catalítica

Após seleção do tipo e composição de matriz mineral catalítica, esta foi utilizada para a realização de estudos de tratabilidade do efluente contaminado com DNT através de um Processo Oxidativo Avançado do tipo foto-ozonização catalítica segundo a metodologia modificada de Calabró et al., (2010). Para melhor compreender os mecanismos que levariam a degradação dos contaminantes, foram avaliados também processo paralelos de ozonização direta ( $O_3$ ), foto-ozonização, adsorção com Fe/Kau ou Fe/Pum, fotólise UV e foto-ozonização/Fe, conforme ilustrado pela Figura 12.

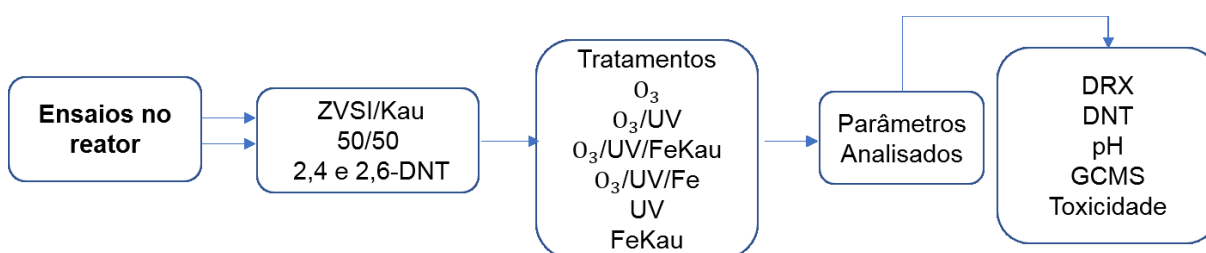


Figura 12- Fluxograma da etapa de tratamentos realizados no reator

Fonte: A autoria própria.

Ensaio típicos realizados em reatores utilizaram 10g do ZVSI/Kau com tamanho de partícula de 250  $\mu\text{m}$ , 500 mL de efluente contendo DNT com pH foi ajustado para 3,0, fluxo de ar/O<sub>3</sub> de 1 LPH, fluxo de alimentação do reator de 2 ml/min, homogeneização proporcionada por agitador magnético e temperatura ambiente ( $\approx 20^{\circ}\text{C}$ ), em um tratamento de 2h de rodagem com coleta de alíquotas durante intervalos de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos com posterior medição de absorvância no comprimento de máxima absorção do DNT.

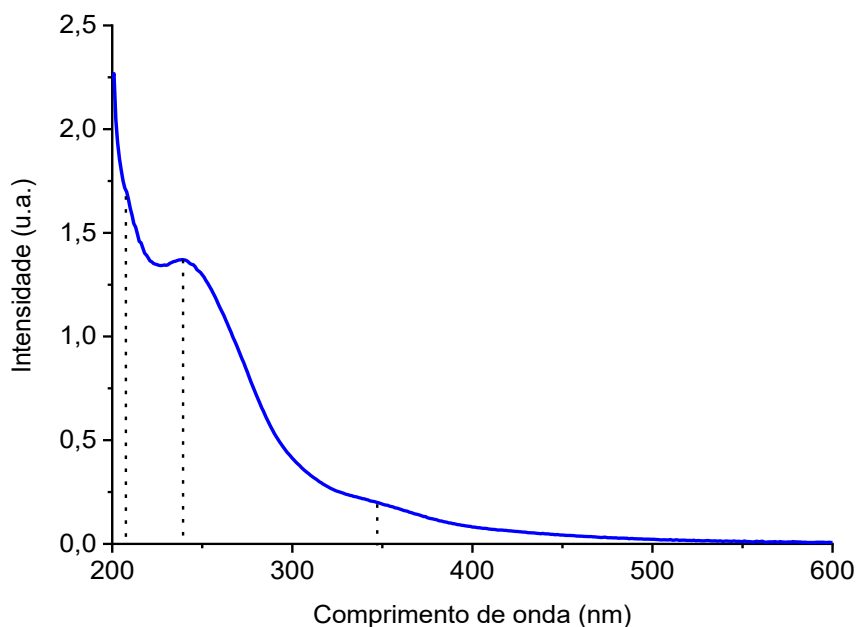
Adicionalmente, ensaios de reusabilidade foram conduzidos no sentido de se avaliar a viabilidade de reuso e efeitos desta sobre as características do material catalítico e estabilidade.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização do Efluente industrial contaminado com DNT

O efluente foi fornecido pela indústria de Material Bélico do Brasil - IMBEL e armazenado a  $-4^{\circ}\text{C}$  em congelador. O pH do efluente bruto correspondeu a aproximadamente 2,0, o que pode ser justificado em função da natureza do processo industrial, que ocorre pela nitração sequência do tolueno com misturas de ácido nítrico e sulfúrico.

Usando um espectrofotômetro de UV-VIS foi realizada uma varredura espectral na faixa de 200 nm a 600 nm onde, obteve-se o espectro de absorção ultravioleta ilustrado pela Figura 13.



**Figura 13-Espectro UV-Vis da AV**

No espectro, é possível observar que o comprimento de onda ( $\lambda_{max}$ ) com absorvância máxima localizado em 243 nm este, é característico dos compostos nitroaromáticos (DNT's), observa-se também uma banda pouco intensa em 350 nm referente aos compostos aromáticos conjugados, e uma banda em 218 nm indicativo aos compostos aromáticos simples (GUZ et al., 2016).

Na Tabela 10 estão apresentados os parâmetros de caracterização físico-química do efluente bruto coletado da indústria, assim como os limites legais de lançamento de acordo com as resoluções 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2011).

**Tabela 10- Parâmetros químicos da água vermelha antes do tratamento**

Parâmetros	Bruto	Legislação
pH (unidades de pH)	2	5 a 9 <sup>a</sup>
[ ] DNT (mg.L <sup>-1</sup> )	316	1,1x10 <sup>-4 a</sup>
DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	382,22	225 <sup>b</sup>
<b>Fenóis totais (mg. L<sup>-1</sup>)</b>	<b>0,0</b>	<b>0,5<sup>b</sup></b>

\* Compostos fenólicos totais expressos como equivalentes de ácido gálico.



<sup>a</sup> Recomendação da EPA para critério de qualidade de água ambiental (água para consumo).

<sup>b</sup> De acordo com Resolução (CONAMA 430, 2011 e SEMA nº 001, 2007).

Fonte: autoria própria.

Como reportado na Tabela 10, o efluente bruto apresentou pH 2, estando o mesmo em desacordo com os padrões de lançamento pelo CONAMA 430/2011 que está estabelecido em uma faixa de pH 5 a 9 para emissão de efluente.

Os resultados obtido para as concentrações [DNT] e DQO (demanda química de oxigênio), respectivamente de 316 mg.L<sup>-1</sup> e 382,22 mg.O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> apresentaram-se acima do valor estipulado pela legislação, sendo que o efluente bruto não apresentou compostos fenólicos.

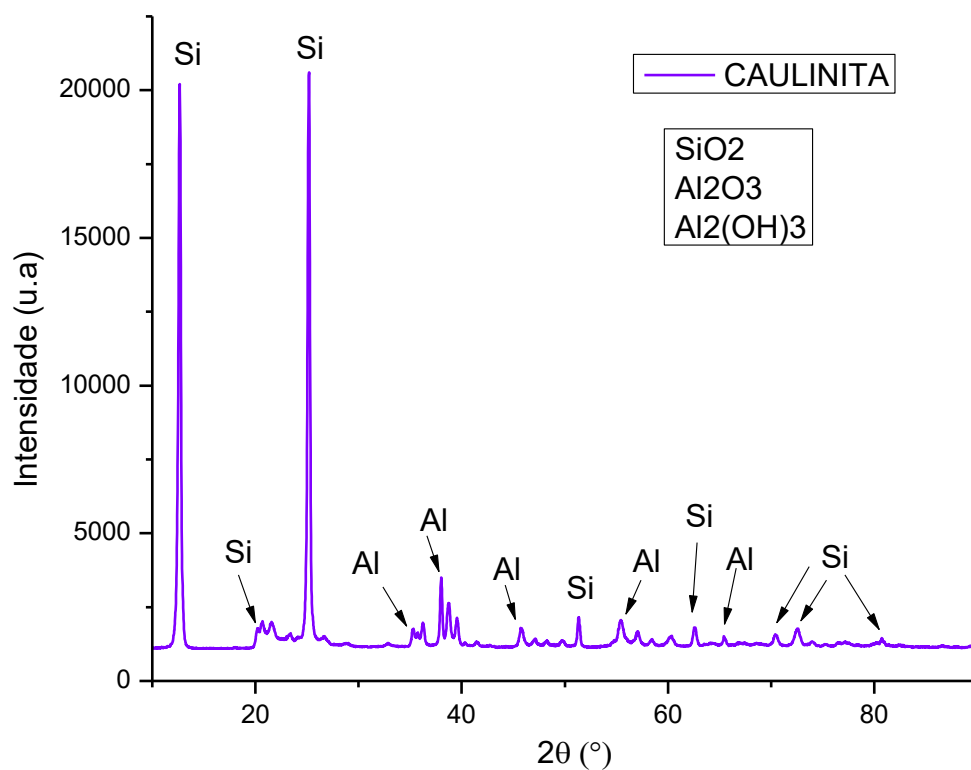
Os valores obtidos demonstraram enfim, elevado potencial impactante, podendo vir a causar, se lançados em um corpo receptor sem tratamento prévio, significativos prejuízos a flora e microbiota aquática.

Portanto, estudos de caracterização e tratamentos destes efluentes são de fundamental importância para a criação e padronização das quantidades máximas permitidas de cada parâmetro e para o lançamento de efluentes industriais seguros com redução de impactos nos corpos receptores.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ARGILOMINERAIS

### 5.2.1 Difractometria de raios X – (DRX)

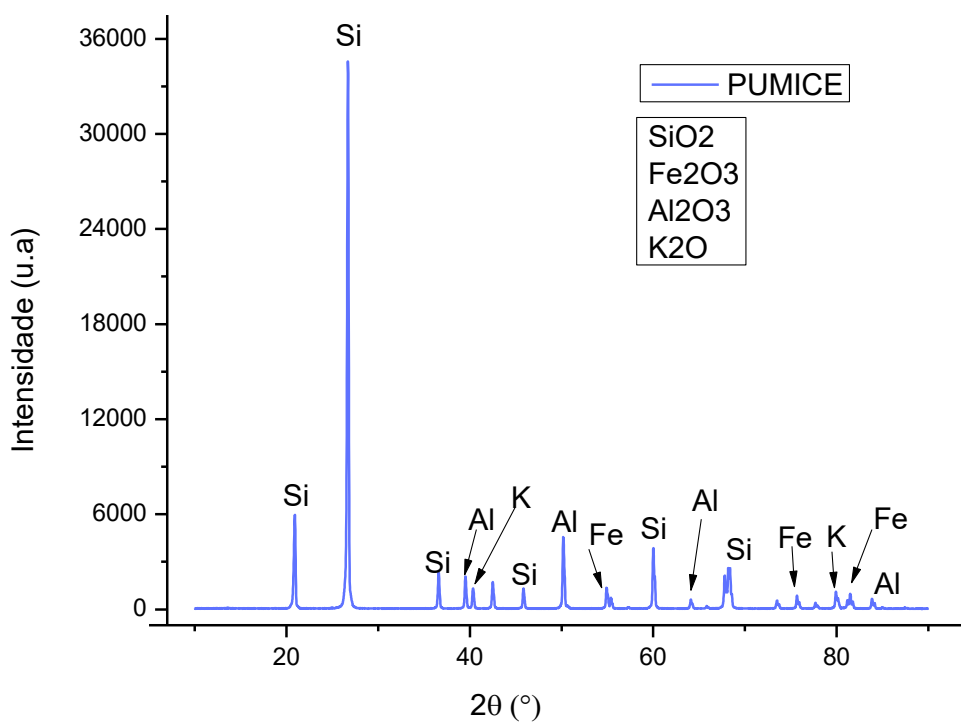
As fichas cristalográficas empregadas para indexação dos picos correspondentes da Caulinita ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) obtidas através do banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database foram (ICSD): 00-012-0447, ICSD: 01-083-2466 e ICSD: 01-089-4975. No difratograma da Figura 14, evidenciam-se os picos de 15, 25, 52, 63, 71, 73 e 81° em 2 $\theta$ , correspondentes ao dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), e os demais pertencem ao óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e hidróxido de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ ).



**Figura 14- Difratoograma do Caulinita**

Fonte: Autoria própria.

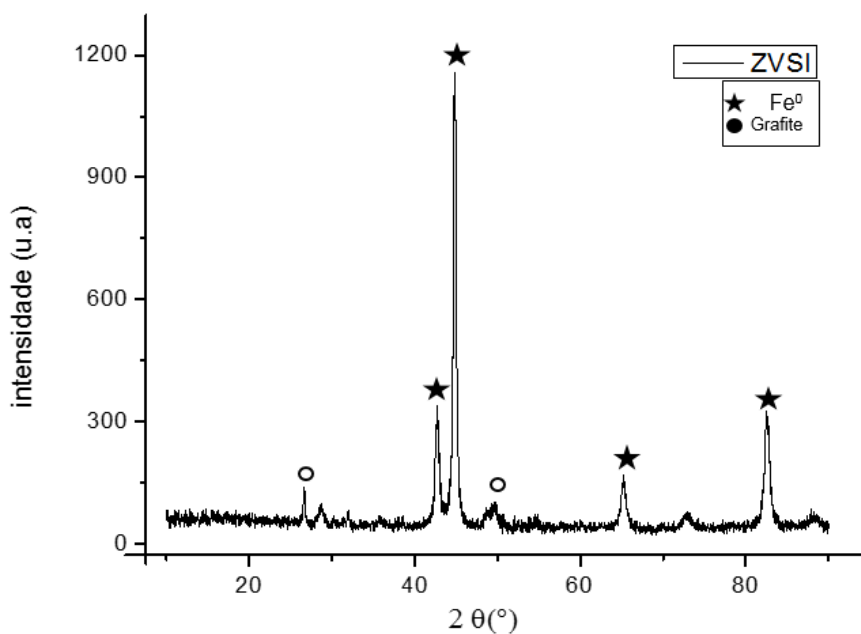
O difratograma de raios X da Pumice na Figura 15 mostram picos em 21, 26, 36, 45, 60, 68° sendo os mais intensos correspondentes ao dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Os picos 39, 45, 63, 83° de  $2\theta$  correspondem ao óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sendo que os de menor intensidade, em 66 e 86° foram atribuídos ao óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e 40 e 80°, ao óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ).



**Figura 15- Difratoograma do Pumice**

Fonte: Autoria própria.

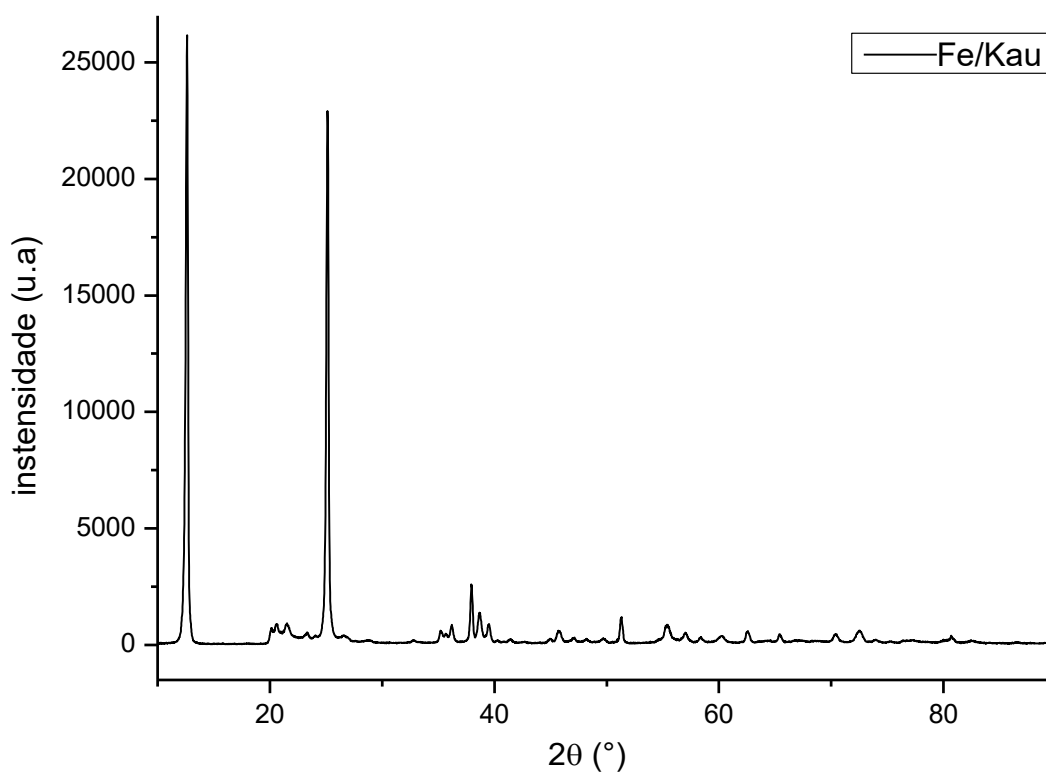
A Figura 16 apresenta o difratograma de raios X do ZVSI, sendo que, de acordo com a carta cristalográfica de identificação 31829 do banco de dados ICSD os picos em 27 e 55° são característicos do carbono grafite enquanto os picos situados em 42, 45, 65 e 83° de 2θ são referentes ao Ferro metálico (Fe<sup>0</sup>), tomando como base a carta de identificação 64999 do ICSD, evidenciando o caráter cristalino do material.



**Figura 16- Difratoograma do ZVSI**

Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, a análise de difratograma do material catalítico composto (Fe/Kau) ilustrado na Figura 17, apresentou picos em 21, 26, 37, 38, 51, 55, 62 e 72° de  $2\theta$ . Sendo os picos situados em 12 e 25° se apresentaram estreitos e intensos evidenciando o caráter cristalino do material.



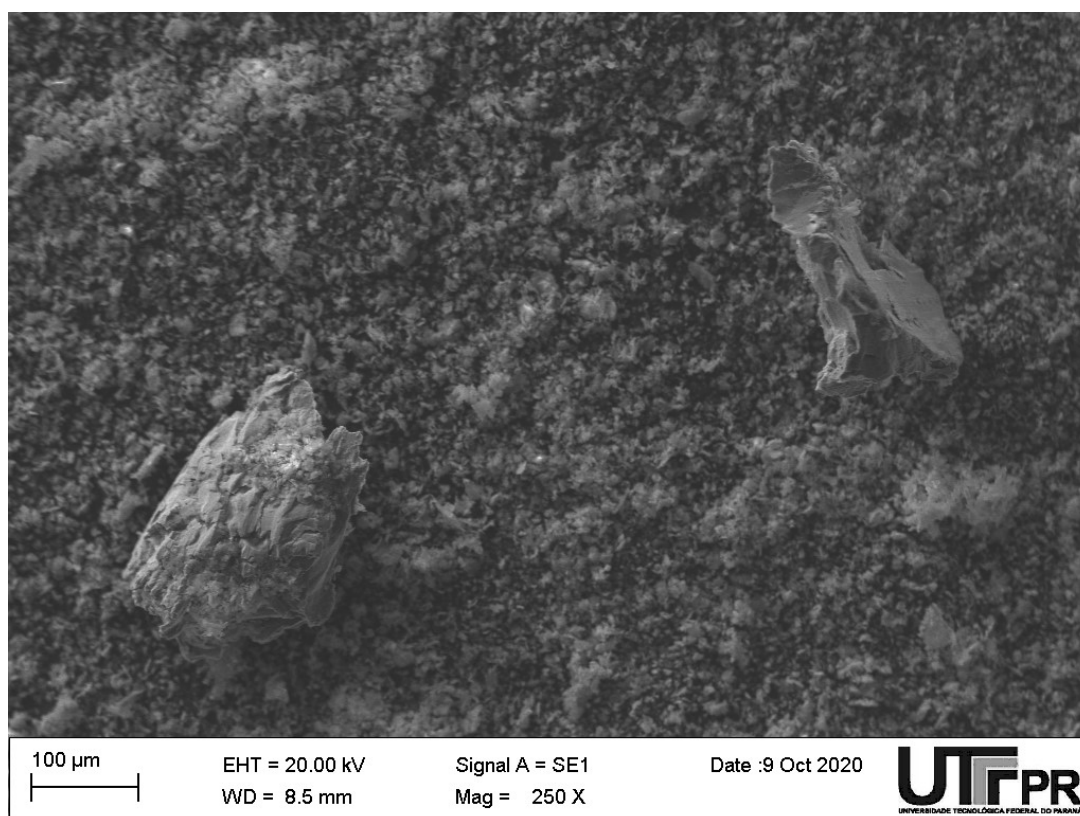
**Figura 17- Difratoograma da Fe:Kau**

Fonte: Autoria própria.

### 5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

A análise de microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X foi empregada a fim de avaliar as propriedades e composições elementares semiquantitativas dos materiais, bem como, a morfologia superficial, mapas de distribuição espacial dos elementos e determinação da porcentagem de metal nas amostras (SIHN et al.,2019).

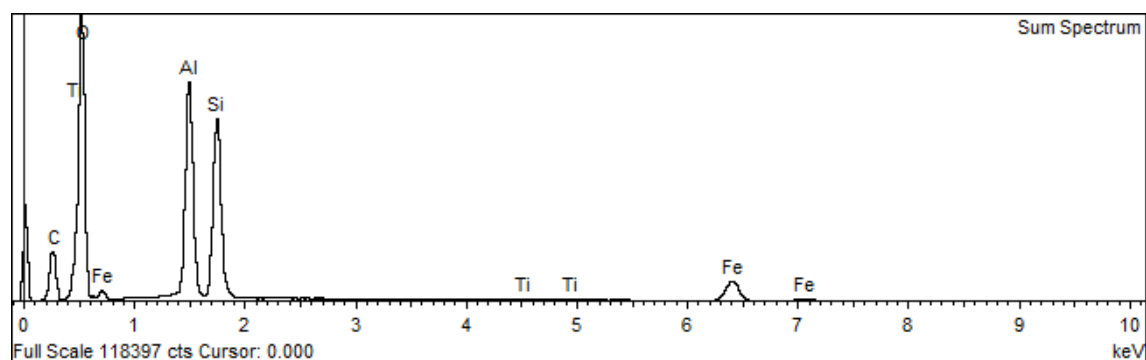
Na Figura 18, mostra as partículas da amostra de caulinita antes de sua aplicação nos tratamentos, sendo possível observar que as partículas se apresentaram disformes e irregulares.



**Figura 18- MEV da Caulinita de 100 µm**

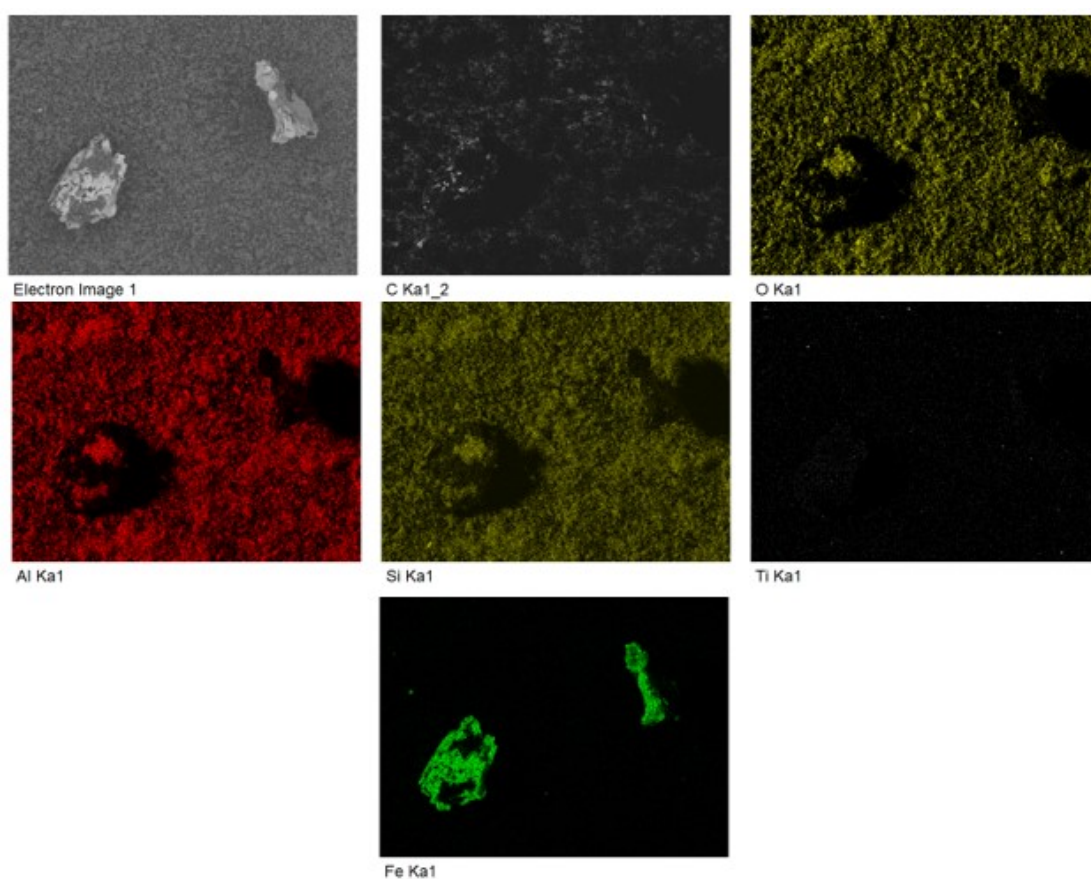
Fonte: Aatoria própria.

Para confirmar a composição da caulinita, foi utilizada espectroscopia de energia dispersiva (EDS), cujo espectro esta representado na Figura 19. Os resultados da análise química quantitativa elementar da caulinita, com base nos picos intensos obtidos de átomos detectados, confirmam a presença de oxigênio (58,91%), silício (14,14%), e alumínio (13,49%), carbono (11,96%), e ferro (1,50%) na superfície analisada.



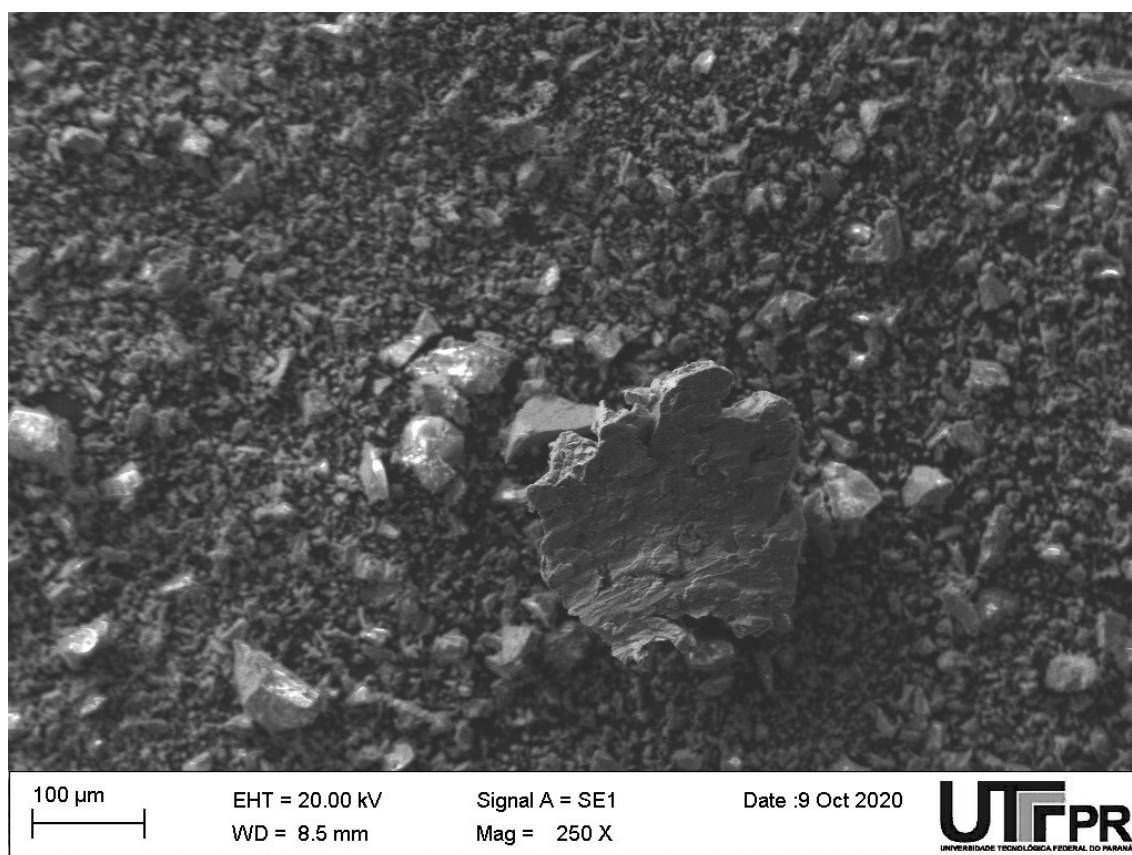
**Figura 19-Espectro de EDS da Análise quantitativa elemental da caulinita**  
 Fonte: Autoria Própria.

A partir da análise dos mapas de distribuição, é possível visualizar uma superfície heterogênea com um elevado percentual de carbono, oxigênio, alumínio e silício em sua composição, conforme mostra a Figura 20.



**Figura 20- Mapas de distribuição dos elementos, carbono (em cinza escuro) e oxigênio (em amarelo), alumínio (em vermelho), silício (em amarelo escuro), titânio (preto) e ferro (em verde) na região da amostra caulinita, apresentada.**

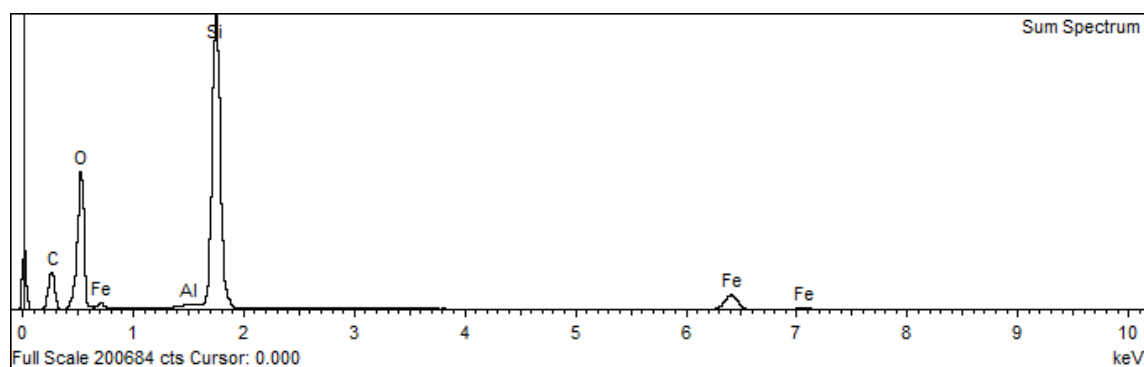
Fonte: Autoria própria.



**Figura 20- MEV da Pumice de 100 μm.**

Fonte: Autoria própria.

Já os espectros de EDS da análise química quantitativa elementar da pumice, confirmam a presença de oxigênio (58,60%), silício (31,24%), carbono (8,15%), ferro (1,61%), e alumínio (0,40%) na superfície analisada, sendo que a Figura 21 apresenta o espectro de EDS da amostra, enquanto a Figura 22, ilustra os mapas de distribuição dos elementos.

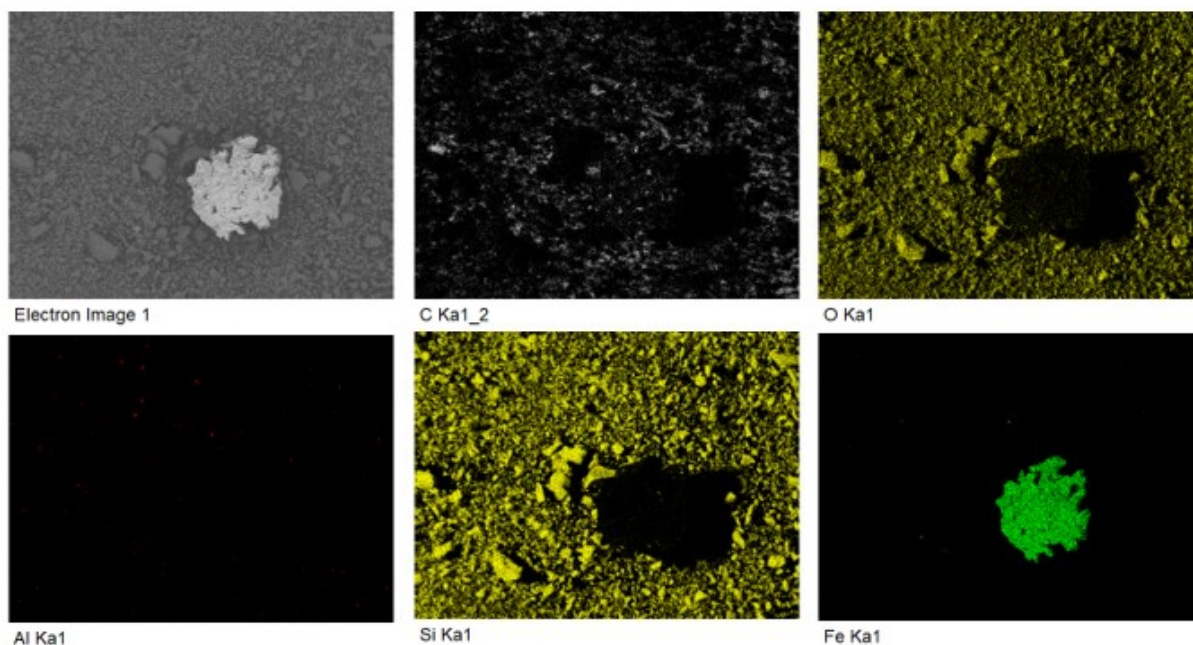


**Figura 21- Espectro de EDS da Análise quantitativa elementar da pumice**

Fonte: Autoria Própria.

Os mapas de distribuição dos elementos demonstraram que a amostra pumice apresentou, em sua superfície, elevada quantidade de carbono, oxigênio,

silício e, em menor concentração o ferro e alumínio, conforme apresentado na Figura 23.



**Figura 22-** Mapas de distribuição dos elementos carbono (em preto), oxigênio (em amarelo escuro), alumínio (vermelho), silício (amarelo claro) e ferro (em verde), na região da amostra Pumice, apresentada.

Fonte: Autoria própria.

Finalmente, nas amostras de SZVI, foram identificados elementos como Ferro (Fe), Carbono (C), Oxigênio (O), Silício (Si), Cromo (Cr), Manganês (Mn) e Cálcio (Ca), sendo que o Carbono e o Ferro apresentam as maiores porcentagens que são 48,5 e 43,6%, respectivamente.

## 6. Estudo multivariado da degradação do DNT em água residuária com scrap zero valent iron/caulinita (ZVSI-Kau) e scrap zero valent iron/pumice (ZVSI-Pum)

Com a finalidade de otimizar o efeito catalítico do ZVSI, foram estudadas misturas entre ZVSI-Kau e ZVSI-Pum, e a partir disso, novos ensaios foram realizados para testar a eficiência do reator e do tratamento da água residuárias.

A Tabela 11 mostra os testes, níveis codificados e reais, além dos resultados obtidos em cada experimento realizado considerando seus respectivos erros experimentais. Os dados (respostas) obtidos com base no desenho estatístico foram avaliados por análise de variância (ANOVA). A homogeneidade



da variância foi verificada pelo teste de Levene, e a distribuição normal dos resultados foi verificada pelo teste de Shapiro-Wilk com nível de significância de 5%. Em geral, as taxas de degradação dos compostos nitroaromáticos variaram de 12,6 a 36,7%, obtidas nos testes 4 e 7, que utilizaram caulinita com 10% e 50% de ZVSI respectivamente.

Os resultados mostraram que os coeficientes de permeabilidade para o fluxo hidráulico através do material catalítico foram favorecidos com a elevação da concentração de ZVSI, tendo sido observado com menores e maiores permeabilidades, as matrizes de caulinita com 10% de ZVSI e de pedra-pomes com 50% de ZVSI, respectivamente.

**Tabela 11- Matriz de planejamento fatorial, eficiências de remoção de DNT e coeficientes de permeabilidade**

Teste	Níveis codificados		Condições reais		Remoção DNT (%)		k
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	tipo de matriz	% ZVSI			cm/s
1	-1	-1	<i>pumice</i>	10	25	26,8	1,47.10 <sup>-3</sup>
2	+1	-1	<i>caulinita</i>	10	15,4	12,6	6,79.10 <sup>-4</sup>
3	-1	+1	<i>pumice</i>	50	16,3	15,46	1,76.10 <sup>-3</sup>
4	<b>+1</b>	<b>+1</b>	<b><i>caulinita</i></b>	<b>50</b>	32,2	<b>36,7</b>	1,56.10 <sup>-3</sup>
5	--	--	--	100	19,0	17,9	7,86. 10 <sup>-3</sup>

X1: tipo de matriz; X2: % ZVSI; k= coeficiente de permeabilidade (20°C)

Fonte: Autoria própria.

É interessante salientar também que a permeabilidade hidráulica da matriz de melhor eficiência (ensaio 4) foi 5 vezes menor que a matriz composta somente por ZVSI, sugerindo que um maior tempo de retenção hidráulica eleva a efetividade das interações que levam a degradação de DNT na matriz.

### 6.1. Análise Estatística do Delineamento Experimental

Para melhor interpretação dos dados multivariados, uma análise estatística realizada com auxílio do software *Statgraphics plus 5.1*, estimou os efeitos das variáveis de interesse sobre a taxa de remoção de compostos nitroaromáticos, estando os resultados apresentados na Tabela 12, na qual é possível observar valores de efeito estimados, coeficientes de regressão, interações com parâmetros significativos e não significativos, além de erros associados e nível de significância atribuído a cada parâmetro. Os fatores em negrito e marcados com

um asterisco foram considerados significativos para o intervalo de confiança de 95% (X<sub>2</sub>: ZVSI e interações X<sub>1</sub>.X<sub>2</sub>).

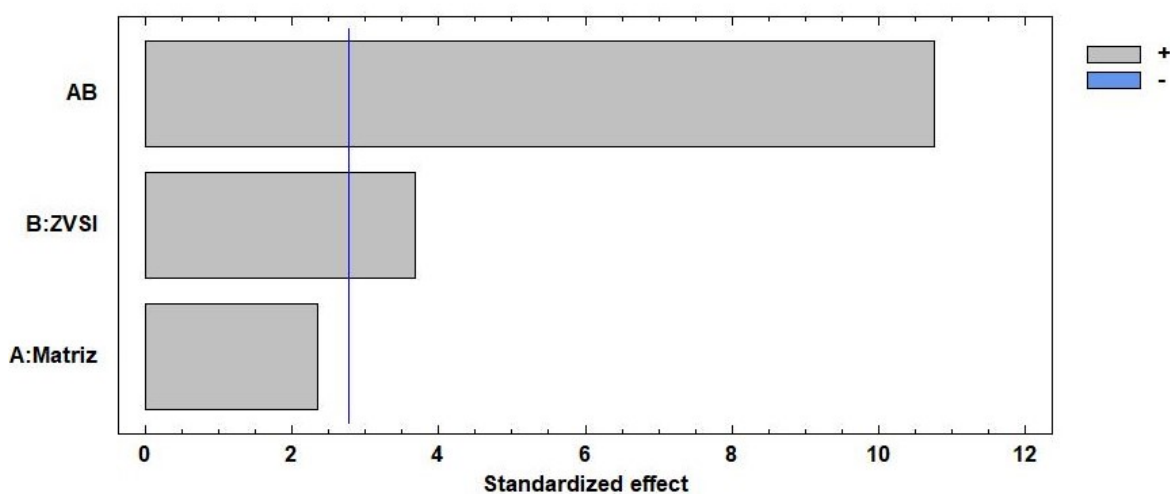
**Tabela 12- Efeitos, coeficientes de regressão e interação para eficiências de remoção de DNT**

Fatores	Efeitos	Erro do efeito	tcalc	p Valor	Coeficiente	Erro do coeficiente
Média	22,55	± 0,707	31,89		22,55	± 0,353
X <sub>1</sub> : Matriz	3,33	± 1,415	2,35	0,0779	1,667	± 0,707
<b>X<sub>2</sub>: ZVSI*</b>	<b>5,21</b>	<b>± 1,415</b>	<b>3,68</b>	<b>0,0211*</b>	<b>2,607</b>	<b>± 0,707</b>
<b>X<sub>1</sub>. X<sub>2</sub>*</b>	<b>15,23</b>	<b>± 1,415</b>	<b>10,76</b>	<b>0,0004*</b>	<b>7,617</b>	<b>± 0,707</b>

\* Fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ).  $t_{\text{tab}} 0,05; 4 = 2,776$

Fonte: Autoria própria.

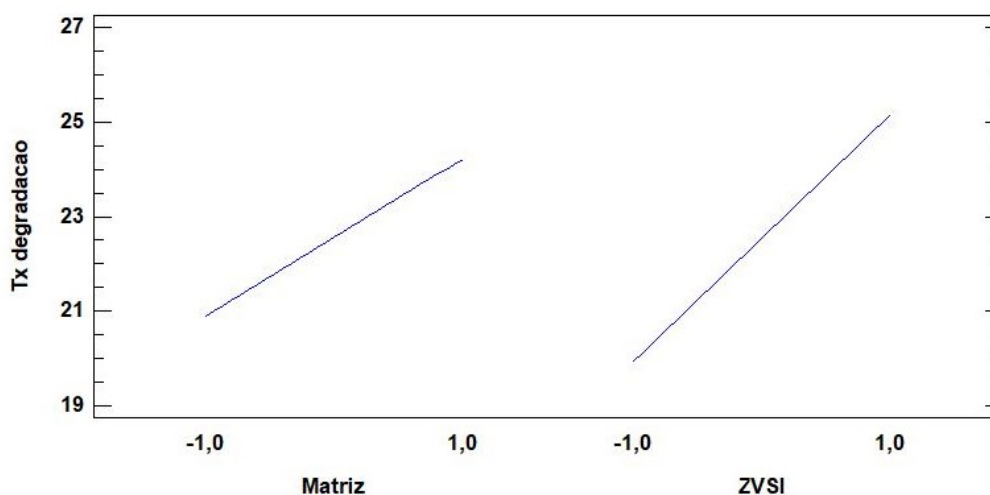
Da mesma forma, o gráfico de pareto da Figura 24 ilustra os efeitos significativos, sendo a variável X<sub>2</sub>: ZVSI e interação X<sub>1</sub>. X<sub>2</sub>, pois estas ultrapassam a linha vertical azul, delimitadora do erro experimental associado aos efeitos considerados no presente estudo.



**Figura 23- Gráfico de Pareto padronizado para taxa de degradação**

Fonte: Autoria própria.

Para uma melhor interpretação da condição ótima de tratamento, foi utilizado o gráfico de efeitos sobre cada variável em função da taxa de degradação. Neste, pode ser verificado pela inclinação da linha horizontal azul, um aumento da taxa de degradação, quando é modificada a variável matriz pumice (-1) para a variável caulinita (+1), sendo o mesmo comportamento observado para a variável [ZVSI].



**Figura 24- Gráfico de efeitos principais para taxa de degradação de níveis: (-1) pumice, (+1) caulinita**  
 Fonte: Autoria própria.

A Equação 20 foi gerada considerando apenas os coeficientes significativos listados na Tabela 13 e explica matematicamente como cada variável afeta a remoção de compostos nitroaromáticos durante o tratamento do efluente de água vermelha.

$$\text{Remoção de DNT (\%)} = 22,5575 + 2,6075 * X_2 + 7,6175 * X_1.X_2 \quad \text{Equação 20}$$

Como seria interessante usar a equação como modelo para fins preditivos e interpretativos, o ajuste da equação foi avaliado com o auxílio da análise de variância (ANOVA) (NETO et al., 2002).

Os resultados são apresentados na Tabela 13 e mostram que o modelo explica 97% da variabilidade da taxa de remoção de DNT. Além disso, o valor da razão  $F_{\text{calc}}$  foi superior ao valor  $F_{\text{tab}}$ , sugerindo que uma regressão envolvendo as variáveis do estudo pode ser considerada significativa e adequada para ser usada para fins preditivos (BOX et al., 1978).

Assim, a equação foi usada para a construção das superfícies de resposta “Matriz versus ZVSI” ( $X_1.X_2$ ) ilustradas na Figura 26 e útil para a interpretação da interação de efeitos significativos na taxa de remoção de dinitrotoluenos do efluente de água vermelha.

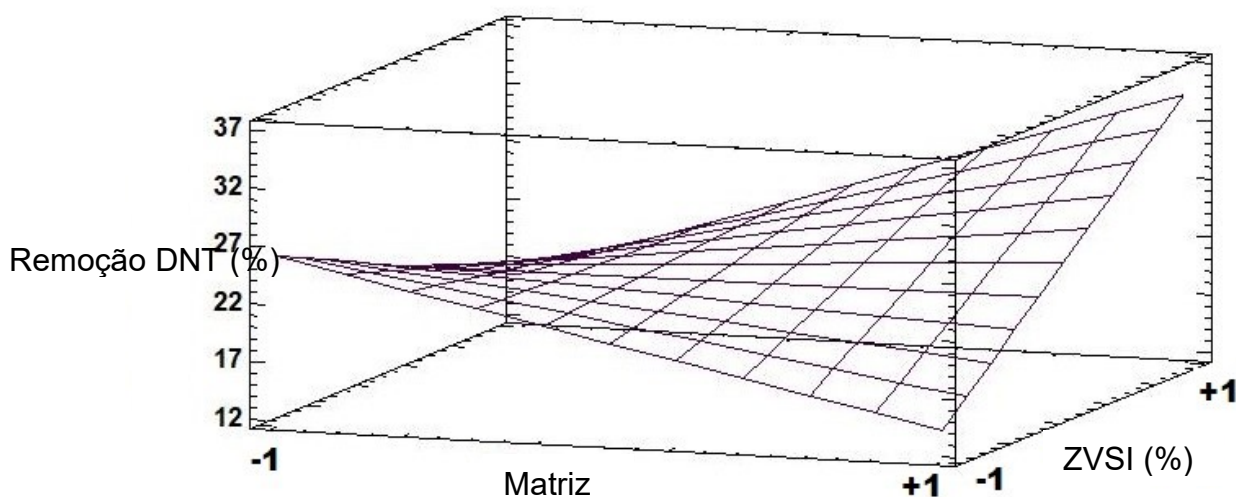
**Tabela 13- Análise de variação para eficiências de remoção de DNT**

Fonte de	GL	SQ	QM	$F_{\text{calc}}$
----------	----	----	----	-------------------

variância				
Modelo	3	540,847	180,282	45,02
Erro puro	4	16,0178	4,00445	
Total	7	556,8648		

$$R^2 = 97,12; F_{\text{tab}} 0,05; 3; 4 = 6,59$$

Os efeitos principais e o perfil da superfície de resposta da figura 26 mostram que elevação da concentração de ZVSI na matriz catalítica promove aumento da taxa de remoção de DNT, sendo este efeito mais pronunciado quando a base da matriz catalítica é baseada em caulinita. A proporção selecionada (50:50) corrobora com os estudos de Moraci e Calabrò (2010), que avaliou a potencialidade de uma mistura entre ZVI e pumice, para a remoção de metais pesados em barreiras permeáveis reativas.



**Figura 25- Superfície de resposta estimada**  
Fonte: Autoria própria.

Conforme pode ser verificado na Figura 26, a maior capacidade de degradação é verificada em condições onde são empregadas maiores concentrações de ZVSI bem como, em condições combinando com a caulinita que representa uma eficiência positiva como demonstrado.

Desta forma, a condição considerada como a mais favorável para o tratamento na degradação do 2,4 e 2,6-DNT é a de 50/50 para caulinita e scrap zero valente iron.

## 7. Tratamento da água vermelha através do processo O<sub>3</sub>/UV-ZVSI/Kau

Na tabela 14 estão ilustradas comparações entre o tratamento O<sub>3</sub>/UV-ZVSI/Kau e os processos paralelos O<sub>3</sub>/UV e O<sub>3</sub>/UV-SZVI, em relação a degradação de DNT total (2,4 + 2,6-dinitrotolueno). Os resultados revelaram que o processo O<sub>3</sub>/UV-ZVSI/Kau foi capaz de promover uma completa degradação/remoção de compostos nitroaromáticos e do ozônio residual. Adicionalmente, muito embora não tenha se avaliado neste estudo, estima-se que eventuais traços de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerados a parti do processo O<sub>3</sub>/UV também tenham sido removidos pela interação com a matriz catalítica.

Por outro lado, os tratamentos via foto-ozonização (O<sub>3</sub>/UV) e foto-ozonização sem uso de matriz de caulinita (O<sub>3</sub>/UV-SZVI) apresentaram relativamente, tanto menor eficiência de degradação de DNTs, quanto menor taxa de redução da concentração de O<sub>3</sub> residual, revelando a importância do uso integrado da matriz catalítica para esta finalidade.

**Tabela 14- Análise de variação para eficiências de remoção de DNT**

Parâmetro	Água Vermelha Não Tratada	120 min de tratamento			* Redução (%)
		O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /UV-SZVI	O <sub>3</sub> /UV-SZVI/Kau	
DNT total, mg L <sup>-1</sup>	316	196	47	Não detectado	100,0
pH	2-3	3,0	3,0	3,0	--
O <sub>3</sub> residual mg L <sup>-1</sup>	0,0	3,2	0,4	Não detectado	100,0

\*Calculada com base nos dados para o processo O<sub>3</sub>/UV-ZVSI/Kau

Adicionalmente, uma interpretação dos dados gerados pelos processos O<sub>3</sub>/UV-ZVSI/Kau e O<sub>3</sub>/UV-ZVSI em relação à degradação de DNTs revela o efeito da matriz mineral, sugerindo que a adição de caulinita na matriz poderia estar promovendo uma redução da permeabilidade hidráulica e auto agregação das partículas de ZVSI, elevando a efetividade das reações de oxidação avançada na superfície da matriz e justificando a maior a menor eficiência da matriz sem matriz de caulinita (85%).

## 7.1 Estudo da degradação do 2,4 e 2,6-dinitrotolueno via cromatografia Gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-MS)

Neste estudo, os picos e as áreas monitoradas para os dois compostos foram chamados de 1 e 2, identificados via biblioteca NIST versão 2.0 como 2,6 e 2,4 dinitrotolueno, respectivamente:

Pico 1 = tempo de retenção 16,28 (min.) (2,6 dinitrotolueno); área controle 827326. Pico 2 = tempo de retenção 18,62 (min.) (2,4 dinitrotolueno); área controle 159674.

Os cromatogramas na Figura 27 obtidos para as amostras submetidas ao tratamento  $O_3/UV/FeKau$  (d) indicaram, em relação a Red Water não tratada, total degradação dos compostos nitroaromáticos, não tendo sido possível a detecção de 2,4 e 2,6-DNTs após 120 minutos de tratamento.

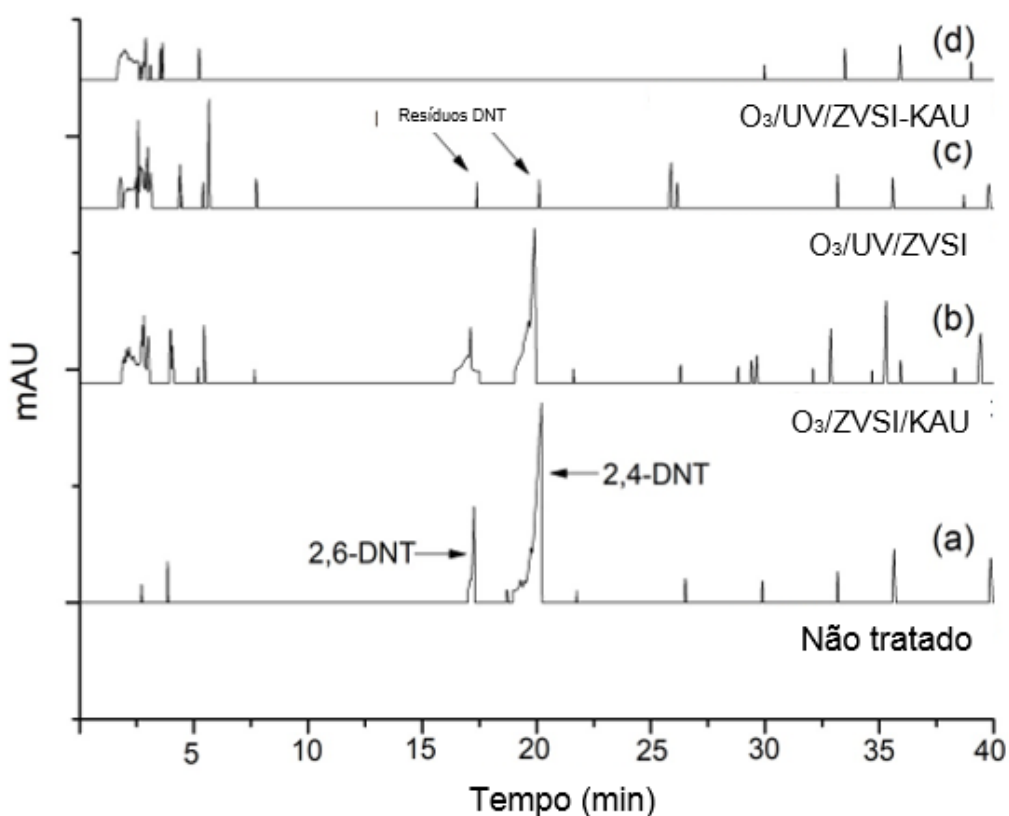


Figura 26- Cromatogramas de amostras de Red Water não tratado e submetidas por diferentes tratamentos: (a) Red water não tratado; (b) Red water tratado por  $O_3/ZVSI/Kau$ ; (c) Red water tratado por  $O_3/UV/ZVSI$  e (c) Red water tratado por  $O_3/UV-ZVSI/Kau$ . Condições experimentais: pH inicial de 2,0; 10g / L de ZVSI / Kau e 120 min de tratamento.

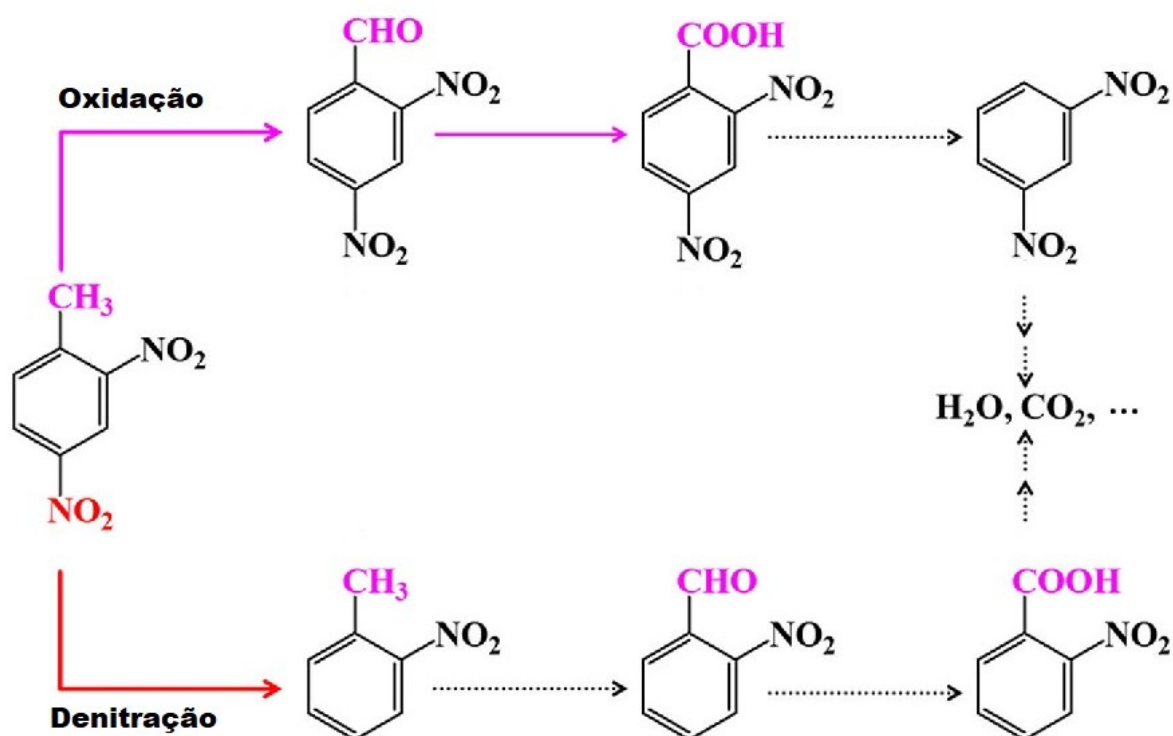
Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, para este mesmo tempo reacional, os tratamentos que não foram integrados a matriz catalítica (b) ou que utilizaram matriz composta somente de ZVSI (c) apresentaram menor eficiência, tendo sido possível nestes casos, a detecção tanto de 2,4 quanto de 2,6-DNT após ambos os tipos de tratamento.

Na tabela 15 a seguir, estão reportados resultados coletados na literatura científica contemporânea relacionados a tratamentos aplicados na degradação compostos nitroaromáticos em efluentes da indústria de explosivos.

Como pode-se observar, dentre todos os trabalhos, os obtidos nesta dissertação alcançou maior eficiência, sugerindo alta potencialidade de aplicação. Vale ressaltar que outros autores, como ZHU et al (2011 e 2012) obtiveram eficiências similares em menores tempos de tratamento, porém, utilizando efluentes diluídos.

Muito embora, não tenha sido possível identificar neste trabalho, intermediários reacionais, admite-se que estes tenha sido formado e conduzido a completa mineralização, possivelmente pelas vias de oxidação e/ou denitração previstas pelo mecanismo proposto por ZHOU (2017) na figura 28.



**Figura 28- Proposta de mecanismo de degradação de 2,4-dinitrotolueno por processos oxidativos avançados**

FONTE: adaptação de ZHOU (2017)

**Tabela 15- Processos de tratamento diversos aplicados ao tratamento de efluentes da indústria de explosivos nitroaromáticos**

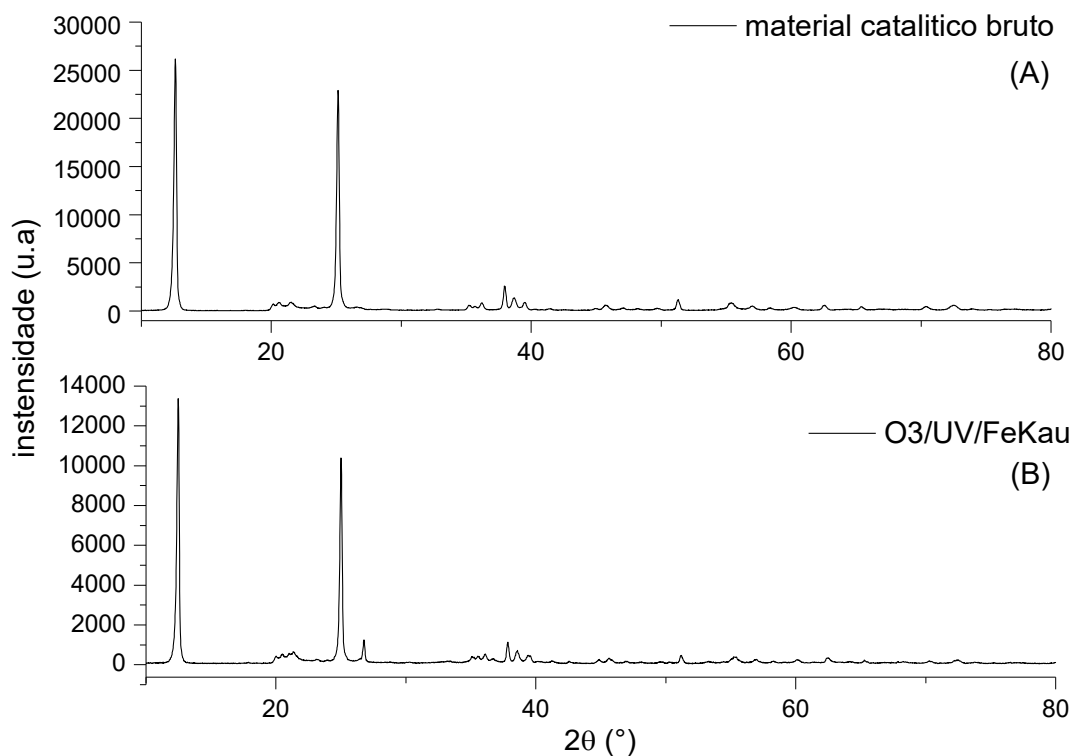
Processos	Condições experimentais	Tempo de tratamento	Eficiência de remoção	Referências
O <sub>3</sub> e Fe <sup>2+</sup>	2 g de ferro metálico diâmetro de aprox. 1 a 2 mm 99,8 % de pureza.	180min	62% do DNT com apenas Fe <sup>0</sup> 96% de DNT e 72% de COT mediada por ozonização	THOMAS (2007)
combinação de processos de oxidativos avançados	Fenton / TiO <sub>2</sub> / O <sub>3</sub> / UV velocidade de rotação de 600 rpm pH 4 40 ° C	30 h	99% de COD, α-TNT, 2,4-DNT, 2,6-DNT, 2,4-DNT-3-SO <sub>3</sub> Na e 2,4-DNT-5-SO <sub>3</sub> Na	BUI et al (2021)
Eletroquímico (Ti/IrO <sub>2</sub> )	Eletrodo anódico de Ti / IrO <sub>2</sub> área de 4 cm <sup>2</sup> catodo de Ti A.V (1:100) 10g.L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como eletrólito.	30 h	68.5% do COD Total degradação do 2,4-DNT-3-SO <sub>3</sub> Na e 2,4-DNT-5-SO <sub>3</sub> Na	JIANG et al (2018)
Ferro valência zero (síntese e aplicação)	25 °C 1 g de ferro zero nano 50 mL A.V diluída.	60 min	99% de DNTs	ZHU et al (2012)
Degradação fotocatalítica (imobilizado Cu <sub>2</sub> O-ZnO)	1 g de fotocatalisador volume usado 200 ml; A.V (1: 200)	4 h	72.8% de cor	ZHU et al (2011)
Degradação fotocatalítica (TiO <sub>2</sub> dopado com Fe-N-S)	Radiação visível 0,1 g material dopado 25 mL de A.V	12 h	91.5% 2,4,6-Trinitrotolueno	ZHANG (2014)
A.A (contendo TNT) Fenton/ FVZ	Sistema contínuo vazão de 4 mL.min <sup>-1</sup> pH 3 A. A com TNT	60 min	99% de redução de TNT, 90 % de redução de eco toxicidade	BARRETO-RODRIGUES et al (2009)
Foto-ozonização catalítica com ZVSI/Kau	Reator de Leito Fixo zona catalítica acoplada A.V 316 mg/L de DNT	120 min	100% do 2,4 e 2,6-DNTs 100 % fenóis totais	<b>Este trabalho</b>

Fonte: Autoria própria.



### 7.1.1 Efeito do tratamento sobre as características da mistura catalítica

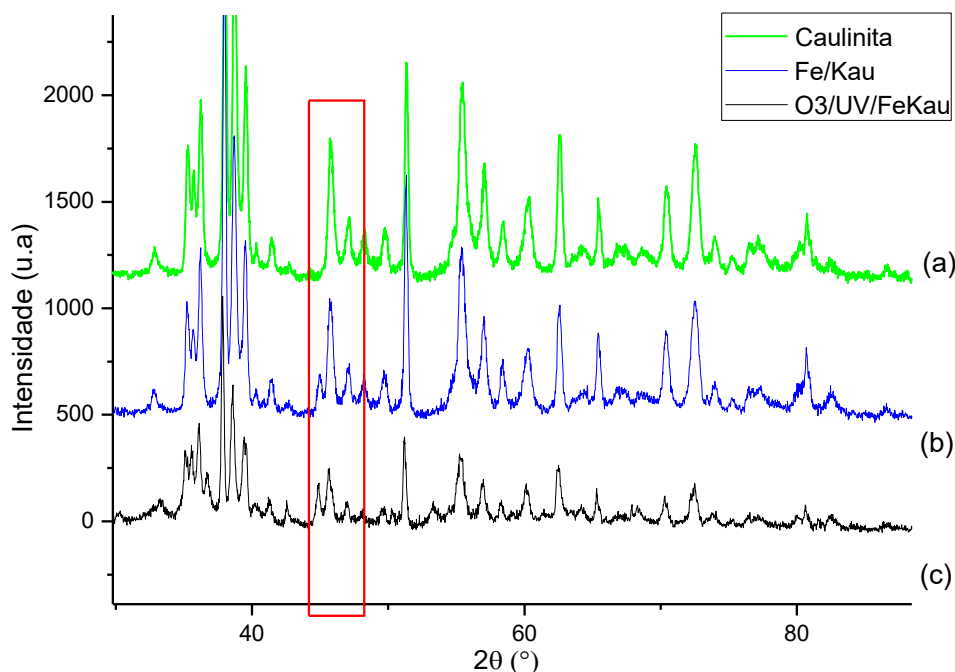
Na Figura 29 é apresentado, para fins comparativos, o DRX do material Fe/Kau (material catalítico bruto) (A), e do material resultante após uso em tratamento que apresentou melhores resultados  $O_3/UV/FeKau$  (B).



**Figura 27- Difractogramas das amostras de material catalítico bruto (A) e material catalítico após utilização combinada com  $O_3/UV$  (B)**

Fonte: Autoria própria.

Para melhores comparações dos resultados se fez necessário realizar a ampliação dos mesmos, na Figura 30 a seguir está representada a amostra de caulinita pura (a), o material catalítico bruto Fe/Kau (b) e em seguida o material pós tratamento  $O_3/UV/Fe:Kau$  postas nas mesmas intensidades e escalas.



**Figura 28-** Difratomogramas de raios-X da caulinita pura (a), do material catalítico bruto (Fe/Kau) (b) e material após o tratamento O<sub>3</sub>/UV/FeKau (c)  
 Fonte: Autoria própria.

Na Figura 30 está representada a ampliação da caulinita (a), o material catalítico bruto Fe/Kau (b) e o material após o tratamento com O<sub>3</sub>/UV.

Para comparações e estudos de reusabilidade dos materiais Ferro e caulinita observa-se que, os picos 45° (mais saliente) e o 83° de (menor intensidade) de 2θ são representativos da fase cristalina para ferro metálico, representado na linha do material catalítico (b). Esses mesmos picos após o tratamento O<sub>3</sub>/UV (c) se mantiveram, evidenciando que o ferro ainda está presente na amostra, sugerindo assim sua potencialidade para reuso.

A caulinita por sua vez, também se apresenta após o tratamento, porém, seus picos encontram-se com menores intensidades, devido ao material ter sofrido processo de lixiviação/esfoliação durante o tratamento em fluxo perdendo-se assim, uma parte de sua cristalinidade. É importante salientar que ao longo do processo, a solução do efluente tratado foi tornando-se continuamente turva, sugerindo perda de carga em função da mobilidade de caulinita através dos poros da placa de vidro sintetizado no reator.

Segundo Gardolinski e Wypych (2001), esse processo de esfoliação ao ponto de vista industrial é vantajoso pelo fato de a caulinita esfoliada apresentar uma maior plasticidade do que a caulinita na forma cristalina.

Para Belver et al (2002) os argilominerais do grupo pertencente à caulinita são materiais de alta passividade química. Nesses, não ocorrem mudanças significativas quando submetidos a ataques ácidos, mesmo sob condições de temperatura e alta concentração como foi o caso em estudo.

### 7.1.2 Toxicidade dos contaminantes da Água Vermelha

Neste presente estudo, optou-se pela investigação exploratória da toxicidade 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) e seus respectivos produtos de degradação utilizando o programa Toxtree representados na Tabela 16.

**Tabela 13- Toxicidade de Cramer e biodegradação do TNT e dos seus produtos de degradação obtidos com o programa ToXtree**

<b>Estrutura subproduto e produtos de degradação</b>	<b>Toxicidade de Cramer</b>	<b>Biodegradação</b>
TNT	Alta	Persistente
2,4 DNT	Alta	Persistente
2,6 DNT	Alta	Persistente

Fonte: ToXtree

De acordo com as regras de Cramer conclui-se que a tanto o TNT quanto seus dois produtos de degradação identificados no efluente em estudo (2,4 e 2,6-DNT) possuem uma alta toxicidade (classe III) e biodegradabilidade classificada como persistente.

Vale ressaltar que tanto o TNT quanto os produtos de degradação que foram considerados persistentes, quando submetidos ao tratamento via O<sub>3</sub>/UV, indicaram uma total mineralização após 120 min de degradação, pois não se observou sinal cromatográfico dessas moléculas neste tempo.

Isso confirma a eficiência e potencialidade dos processos de oxidativos avançados, especificamente o processo integrado O<sub>3</sub>/UV-ZVSI/Kau, frente a processos biológicos de remoção de contaminantes, sendo tal afirmação reportada em estudos da literatura (FELIPE., et al 2021).

## 8. CONCLUSÃO

A matriz catalítica composta por ZVSI e caulinita (50:50) foi a que apresentou melhores eficiências para operação em reator fotoquímico acoplado. Neste contexto, os resultados obtidos neste trabalho indicaram que muito embora os processos oxidativos avançados do tipo  $O_3/UV$ -ZVSI tenham apresentado significativa eficiência para a degradação de compostos nitroaromáticos presentes na água vermelha, a adição de caulinita à matriz catalítica promover efeito capaz de não somente degradar integralmente os compostos 2,4 e 2,6-dinitrotolueno, como também remover as concentrações residuais de ozônio dissolvido.

Este estudo demonstrou enfim, que o processo de foto-ozonização operando em acoplamento com unidade composta de matriz catalítica a base de ZVSI e caulinita possui significativo potencial para o tratamento de efluentes contaminados com compostos nitroaromáticos.

Através do programa Toxtree verificou-se que tanto o TNT quanto seus produtos de degradação 2,4 e 2,6 Dinutrotolueno são persistentes ao meio ambiente, porém, vale salientar que a partir de 120 min de reação não se identificou picos cromatográficos levando-os a total mineralização.

Recomenda-se, entretanto, a realização de ensaios adicionais com intuito da otimização do processo e avaliação do efeito do tratamento sobre outros parâmetros de relevância ambiental característicos do efluente.

A caracterização do material ao final do processo demonstrou-se positiva, visto que os compostos ferro e caulinita ainda encontram-se presentes na amostra mesmo após a utilização no reator para o tratamento do contaminante, evidenciando seu caráter de reutilização.

## 9. REFERÊNCIAS

ABUKHADRA, M. R.; ALHAMMADI, A.; EL-SHERBEENY, A. M.; SALAM, M. A.; EL-MELIGY, M. A.; AWWAD, E. M.; LUQMAN, M. Enhancing the removal of organic and inorganic selenium ions using an exfoliated kaolinite/cellulose fibres nanocomposite, *Carbohydrate Polymers*, Volume 252117163, ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117163>, 2021.

AKEN; BENOIT; HOFRICHTER; MARTIN; SCHEIBNER; KATRIN; HATAKKA; ANNELE; NAVEAU; HENRY; AGATHOS; SPIROS. Transformation and mineralization of 2,4,6-TNT by manganese peroxidase from the white-rot basidiomycete. *Phlebia radiat. Biodegradation*, v. 10, p. 83-91, 1999.

ALATON, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Walter Research*, v. 36, n. March, p. 1143–1154, 2002.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Quimica Nova*, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.

AL-MUTAIRI, N. Z. 2,4-Dinitrophenol adsorption by date seeds: Effect of physico-chemical environment and regeneration study. *Desalination*, v. 250, n. 3, p. 892–901, 2010.

Alpendurada, M. F. Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. *Chromatography A*. 889, 3-4, 2000.

AMBIKA, S; DEVASENA, M; NAMBI, I. M. Assessment of meso scale zero valent iron catalyzed Fenton reaction in continuous-flow porous media for sustainable groundwater remediation. *Chemical Engineering Journal*, v. 334, p. 264-272, 2018.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21.ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n° 1, p. 557–572, 2014.

BARCI, P. E. P., SANTOS, D. C. R. M. dos. Tratamento de efluentes da indústria de explosivos por processos avançados de oxidação, 14° Congresso Nacional do Meio Ambiente, 2017.

BARRETO, R. M; SILVEIRA, J; ZAZO, A. J; RODRIGUEZ, J.J. Synthesis, characterization and application of nanoscale zero-valent iron in the degradation of the azo dye Disperse Red 1. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 628-634, 2017.

BARRETO-RODRIGUES, M.; Silva, F. T.; Paiva, T. C. B. Combined zero-valent iron and fenton processes for the treatment of Brazilian TNT industry wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 1224–1228, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.120>, 2009.

BELL, L. DEVLIN, J. F; GILHAM, R.W, BINNING, P.J. A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene. **Journal of Contaminant Hydrology**, vol 66, pg. 201- 217, 2003.

BELVER, C; MUÑOZ, M. A. B; VICENTE, M. A. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. **Chem. Materials**, v. 12, pg. 2033-2043, 2007.

BENNET J. W. Prospects for fungal bioremediation of TNT munition waste. **International biodeterioration and biodegradation**. p. 21-34, 1994.

BENTABOL, M; CRUZ, M. D. R; HUERTAS, F. J. Isomorphous substitution vs. defect density in hydrothermally synthesized (200° C) Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> - substituted kaolinites. **Applied Clay Science**, v. 45, pg. 36-43, 2009.

BHASKAR, B.; SHIRISH, H. S.; BHARAT, A. B.; SARANG, G. Nanomaterials based advanced oxidation processes for wasteWater treatment: a review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 109, p. 178-189, 2016.

BHANOT, P.; CELIN, S. M.; SREEKRISHNAN, T.R.; KALSI, A.; SAHAI, S.K.; SHARMA, P. Application of integrated treatment strategies for explosive industry wastewater—A critical review, **Journal of Water Process Engineering**, Volume 35, 101232, ISSN 2214-7144, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101232>, 2020.

BILAL, M.; BAGHERI, A. M.; BHATT, P.; CHEN, S. Environmental occurrence, toxicity concerns, and remediation of recalcitrant nitroaromatic compounds, **Journal of Environmental Management**, v. 291, p112, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112685>.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. Statistics for experimenters. An introduction o design, data analysis and model building. Nova York: Editora Wiley, 1978.

BOKARE, A.D. e CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p.121-135, 2014.

BOOPATHY R., M; W; MONTEMAGNO, C.D; MANNING, J.F.; KULP, C.F. Biological transformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by soil bacteria isolated from TNT-contaminated soil. **Bioresource Technology**, v. 47, p. 19-24, 1994.

BRUNS-NAGEL, D; KNICKER, H; DRZYZGA, O; LOW, E. V; STEINBACH, K. Characterization of 15N-TNT residues after an anerobic/aerobic treatment of soil/molasses mixtures by solid-state 15N NMR spectroscopy. Systematic investigation of whole soil and different humic fractions Environ. **Sci. Technol.**, v. 34, p. 1549-1556, 2000.

BUI, D. N.; MINH, T. T. Investigation of TNT red wastewater treatment technology using the combination of advanced oxidation processes, **Science of The Total Environment**, v. 756, 143852, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143852>, 2021.

CALABRÒ, P, S; MORACI, N; SURACI, P. Estimate of the optimum weight ratio in Zero-Valent Iron/Pumice granular mixtures used in permeable reactive barriers for the remediation of nickel contaminated groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, 2012.

CALABRÒ, P. S; MORACI, N; SURACI, P. Estimate of the optimum weight ratio in Zero-Valent Iron / Pumice granular mixtures used in permeable reactive barriers for the remediation of nickel contaminated groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 207-208, p. 111-116, 2012.

CALADO, V; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**, v. 1, n. 1, p. 260, 2003.

CALEGARI, M. A; SILVA, D. H. Da; SILVA, D. C; RODRIGUES, M. B. Identificação, caracterização e recuperação de amins aromáticas presentes na água vermelha. **Synergismus scyentifica UTFPR**, 2015.

CPPA. Technical Section Standard Method H5P, 1975.

CAPUTO, HOMERO PINTO. Mecânica dos Solos e Suas Aplicações. [S.l.: s.n.] Vargas, Milton. Mecânica dos Solos, 1996.

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

CAVALOTTI, L. F. R., PERALTA-ZAMORA, P; RODRIGUES, M. B; PAIVA, T. C. B. Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de efluentes da indústria de explosivos, utilizando-se processos redutivos-oxidativos fundamentados no uso de ferro metálico. **Química Nova**, v. 32, nº. 6, p.1504-1508, 2009.

CERCIELLO, A.; DEL GAUDIO, P.; GRANATA, V.; SALA, M.; AQUINO, R. P.; RUSSO, P. Synergistic effect of divalent cations in improving technological properties of cross-linked alginate beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 100-106, 2017.

CHAN, L.W.; JIN, Y.; HENG, P. W. S. Cross-linking mechanisms of calcium and zinc in production of alginate microspheres. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 242, p. 255-258, 2002.

CHAUDHRY G. R. Biological Degradation and Bioremediation of Toxic Chemicals. **Chapman and Hall Published**, p. 515, 1994.

CHEN, L.J; AL-ALBED, S.R, RYAN, J.A; LI, Z. **Journal Hazardones Materiales**, 83 243-254, 2001.

CHEN, Z; WANG, T; JIN, X; CHEN, Z; MAGHARAJ, M; NAIDU, R. Multifunctional kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron used for the adsorption and degradation of crystal violet in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 398 p.59-66, 2013.

CHEN, W.; JUAN, C.; WEI, K. Decomposition of dinitrotoluene isomers and 2,4,6-trinitrotoluene in spent acid from toluene nitration process by ozonation and photo-ozonation, **Journal of Hazardous Materials**, Volume 147, Issues 1–2, p. 97-104, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.052>, 2007.

CHEONG, S. Determination of laccase gene expression during degradation of 2,4,6-trinitrotoluene and its catabolic intermediates in *Trameter versicolor*. **Microbiological Research**, vol 7, pg 198-203, 2003.

CHU, W.; MA, C-W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. **Water Research**, v. 34, n. 12, 2000.

COLE, S. The emergence of treatment wetlands: as constructed wetlands for wastewater treatment grow in popularity; regulators and researchers strive to better understand this treatment option. **Environ. Sci. Technol.**, v. 9, p. 218A-223, 1997.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da União, 16 de maio de 2011.

COSTA, Tamires Cristina. Utilização de resíduo siderúrgico no tratamento de efluentes. 2017, 134 f. Tese (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

CRAIG, B. Biorremediação de solos contaminados por explosivos: Uma revisão de status. **Great Plains e Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center**, Universidade do Estado de Kansas, pp. 164-179, 1995.

CRANE, R. A. e SCOTT, T. B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p.112-125, 2012.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, p. 23–32, 2008.

D. LIMPER, G.P. FELLINGER, S.O. EKOLU, Evaluation and microanalytical study of ZVI/scoria zeolite mixtures for treating acid mine drainage using reactive barriers – Removal mechanisms, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Volume 6, Issue 5, pg 6184-6193, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.064>, 2018.



DE TOLEDO, EDUARDO COSELLI VASCO. E. C. V. Modelagem, Simulação e Controle de Reatores Catalíticos de Leito Fixo. 1999, 391 f. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 1999.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparações de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. **EdiPUCRS**, Porto Alegre, 2007.

DEWIL, R; MANTZAVINOS, D; POULIOS, I; RODRIGO, A. M. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93-99, 2017.

DIAS, F. F.; SILVA, P. B. V.; SANTOS, A. F. DE M. S.; ANDRADE, J. G. P.; ALBUQUERQUE, I. L. T. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV). **Revista GEAMA – Ciências Ambientais e Biotecnologia** v. 4, n. 3, p. 4–9, 2018.

DOMBEK, T; DOLAN, E; SCHULTZ, J. Descloração redutiva rápida de atrazina por ferro zero valente em condições ácidas. **Poluição Ambiental**, pg 21–27, 2001.

EK, H.; NILSSON, E.; DAVE, G. Effects of TNT leakage from dumped ammunition on fish and invertebrates in static brackish water systems. **Ecological and Environmental Safety**, vol 69, pg. 104-111, 2008.

EPA. Advanced Photochemical Oxidation Processes Handbook. Cincinnati: Environmental Protection Agency, Center for Environmental Research Information, 1998.

FELIPE, L.P.G; SILVA, G.J.G; ZAMORA, P.P. Estratégias analíticas de pré-concentração e cromatográficas para elucidação do mecanismo de degradação do composto bisfenol-a por processos de fotocatalise heterogênea. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná-UFPR, Curitiba, 2021.

FENTON, H.; J.; H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899 – 910, 1894.

FERNANDO e AUST. Biodegradação de resíduos de munições, TNT (2,4,6-trinitrotolueno) e RDX (hexa-hidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina) por *Phanerochaete chrysosporium*, ACS Symposium Series 486 Tecnologias Emergentes em Gestão de Resíduos Perigosos, **American Chemical Society**, Washington DC, v. 2, p. 214-232, 1991.

FERREIRA, A. U. C; POLI, A. L; GESSNER, F; NEUMANN, M. G; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, pg 63-67, 2013.

FREIRE, R. S; KUNZ, A; DURÁN, N. Some Chemical and Toxicological Aspects about Paper Mill Effluent Treatment with Ozone. **Environ. Technol.** v. 21, 717, 2000.

FREITAS, V. A. A. Preparação e caracterização de óxido de ferro suportado em zeólitas obtidas de caulinita amazônica: Aplicação em processos de oxidação avançada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2013.

FU, D.; FENGZHU LV, Y. Z.; PAUL, K. SHANG, C.J. Removal of organic materials from TNT red water by Bamboo Charcoal adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 39-49, 2012.

GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26 n°1, p. 30-35, 2003.

GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M.P. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. **Química Nova**, v. 24 n°6, p. 761-767, 2001.

GEATCHES, D. L.; CLARK, S. J.; GREENWELL, H. C. Iron reduction in nontronite-type clay minerals: Modelling a complex system. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 81, pg 13- 27, 2012.

GHAUCH, A.; GALLET, C.; RIMA, J. Degradação redutiva do carbaril em água por ferro zero valente, *Chemosphere*, 1109, p. 43, 2001.

GILLHAM, R. W.; O'HANNESIN, STEPHANIE, F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron, *Ground Water*, p 32, 958, 1994.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: A comparative study. **Chemosphere**, v. 46, n. 6, p. 913–922, 2002.

GOLDSTEIN, S.; MEYERSTEIN, D.; CZAPSKI, G. The fenton reagents. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 15, p. 435-445, 1993.

GONÇALVES, C.S.M; DILL, A.C; AMARAL, H.I.F; FERNANDES, I.C. Implementação do método analítico para a determinação de compostos polinitroaromáticos (explosivos) em solos e águas - aplicação a um caso de estudo no Seixal. Dissertação de mestrado, Universidade do Algarve/ Faculdade de Ciências e Tecnologia, Faro, 2011.

GRAY, N.F. **Biology of Wastewater Treatment**. Oxford University Press, Nova Iorque. p. 3-104, 1989.

GUZ, R; MOURA, de C; CUNHA, da M.A.A; RODRIGUES M. B. Factorial design application in photocatalytic wastewater degradation from TNT industry red water. **Environmental Science and Pollution Research**. V. 24, p. 6055–6060, 2016.

GUZ, R.; MOURA, C.; CUNHA, M. A. A.; Rodrigues, M. B. Factorial design application in photocatalytic wastewater degradation from TNT industry—red water. *Environmental Science and Pollution Research*, [S. I.], v. 24, n. 7, p. 6055–6060, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6460-4>.

HANNINK, N; ROSSER, S.J; FRANCÊS, C. E; BASRAN, A; MURRAY, J. A; NICKLIN, S; BRUCEET, N. C. Phytodetoxification de TNT por plantas

transgênicas expressando uma nitroreductase bacteriana. **Nat. Biotechnol.**, v.19, p. 1168 – 1172, 2001.

HINSHAW e TRENHOLM. **Hazardous waste incineration emissions in perspective. Waste management.**, v. 21, p. 471-475, 2001.

HONEYCUTT, M.; JARVIS, A.; McFARLAND, V. Cytotoxicity and mutagenicity of 2,4,6-trinitrotoluene and its metabolites. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, vol 35, pg. 282-287, 1996.

HUANG, C. P; DONG, C; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment *Waste Management*, pg 361-377, 2018.

HUGHES, J.B., WANG, C. Y; BHADRA, R; RICHARDSON, A. G; BENNETT, N; RUDOLPH, F. B. Reduction of 2,4,6-TNT by *Clostridium Acetobutylicum* through hydroxylamino-nitrotoluene intermediates *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 17, p. 343-348, 1998.

HUCK, C.W; BONN, G. K. Review: Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction. **Chromatography A**. 885, 51-72, 2000.

JIANG, N; ZHAO, Q; XUE, Y; XU, W.; YE, Z. Removal of dinitrotoluene sulfonate from explosive wastewater by electrochemical method using Ti/IrO<sub>2</sub> as electrode. **Journal of Cleaner Production**, v. 188, p. 732–740. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.030>, 2018.

JO, JEONG-HYEON; ERNEST, TAKYI; KIM, KWANG-JOO. Treatment of TNT red water by layer melt crystallization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 185-190, 2014.

KALDERIS, D; HAWTHORNE, B. S; CLIFFORD, A. A; GIDARAKOS. Interaction of soil, water and TNT during degradation of TNT on contaminated soil using subcritical water. **Journal of Hazardous Materials**, 2008.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 4, p. 639–669, 2003.

KATO, M. T; REBAC, S; LETTINGA, G. Anaerobic Treatment of Low-Strength Brewery Wastewater in Expanded Granular Sludge Bed Reactor. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 76, p. 15-32, 1999.

KESHAVARZ, M. New method for calculating densities of nitroaromatic explosive compounds. **Journal of Hazardous Materials**, vol 145, pg. 263-269, 2007.

KHADRE, M. A; YOUSEF, A. E; KIM, J. G. Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. **Journal of Food Science**, Malden, v. 66, n. 9, p. 1242-1252, 2001.

KIST, C. A; RODRIGUES, M.B; SOARES, M. Estudo da degradação de compostos nitroaromáticos utilizando fungos do gênero *pleurotus*. Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

KOMNITSAS, K; BARTZAS, G; FYTAS, K; PASPALIARIS, I. Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions. **Minerals Engineering**, v. 20, p. 1200-1209, 2007.

KRALIK, M; FIŠERA, R; ZECCA, M; D'ARCHIVIO, A. A; GALANTINI, L; JEŘÁBEK, K; CORAIN, B. Modeling of the deactivation of polymer supported palladium catalysts in the hydrogenation of 4-nitrotoluene. **Coll. Czechoslovak Chem. Commun.**, v. 63, p. 1074-1088, 1998.

KULKARNI, M.; CHAUDHARI, A. Microbial remediation of nitro-aromatic compounds: An overview. **Journal of Environmental Management**, vol 85, pg. 496-512, 2007.

LACHANCE, B. Toxicity and bioaccumulation of reduced TNT metabolites in earthworm *Eisemia andrei* exposed to amended forest soil. **Chemosphere**, vol 55, pg. 1339-1348, 2004.

LANGLAIS, B; RECKHOW, D. A; BRINK, D. R. Ozone in water treatment: application and engineering. Chelsea: AWWARF and Lewis Publishers, p 568 1991.

LAPOLLI, F. R; SANTOS, L. F; HÁSSEMER, M. E. N; AISSE, M. M; PIVELI, R. P. Desinfecção de efluentes sanitários por meio da ozonização. In. GONÇALVES, R. F. (Coord.). Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas: aplicação para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidropônica. Vitória: PROSAB, p. 169-208, 2003.

LENARDA, M; STORARO, L; TALONA, A; MORETTI, E; RIELLO, P. Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, pg 537-543, 2007.

LEWIS, T. A; NEWCOMBE, D. A; CRAWFORD, R. Bioremediation of soils contaminated with explosives **Journal of Environmental Management**, v. 70, p. 291-307, 2004.

LI, X.; CHEN, W.; MA, L.; WANG, H.; FAN, J. Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst. **Chemosphere**, v. 195, p. 336–343, 2018.

LIU, T; WANG, Z, L; SUN, Y. Manipulating the morphology of nanoscale zero valent iron on pumice for removal of heavy metals from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 2015.

LUCK, F. L. M.; LEITNER, N. K. V.; GOMBERT, B.; LEGUBE, B. Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 287–292, 1997.

LUDWICHK, R; HELFERICH, O. K; KIST, C. P; LOPES, A. C; CAVASOTTO, T; SILVA, D. C; RODRIGUES, M. B. Characterization and photocatalytic treatability of red water from Brazilian TNT industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 293, p. 81–86, 2015.

LUIZ, F. A. R. Desempenho De Reatores Anaeróbios De Leito Fixo No Tratamento De Águas Residuárias Da Lavagem E Descascamento/Despolpa Dos Frutos Do Cafeeiro. Dissertação (Magister Scientiae) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, 2007.

MACEDO, J. A. B. **Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológica**. 3º edição. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2005.

MALIK, S. N.; GHOSH, P. C; VAIDYA, A. N.; MUDLIAR, S. N. Catalytic ozone pretreatment of complex textile effluent using Fe<sup>2+</sup> and zero valent iron nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 357, p. 363-375, 2018.

MARANGON, A. A. S. Compósitos de pva/caulinita e pva/caulinita funcionalizada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. the use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environmental Science Technology**, v. 28, n. 4, p. 180–185, 1994.

MATHESON, L.J; TRATNYEK, P.G. Desalogenação redutiva de metanos clorados por metal de ferro, Environ. Sci. Technol. 2045, p. 28, 1994.

MENDES, A. A; CASTRO, P. C. O; CASTRO, H. F; GIORDANO, R. L. Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 831–840, 2011.

MERTINS, T.C. Aplicação do processo Fenton-like em sistema batelada e em fluxo contínuo na degradação de efluente têxtil. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MOMANI, F. Impact of photo-oxidation technology on the aqueous solutions of nitrobenzene: Degradation efficiency and biodegradability enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, vol 179, pg. 184-192, 2006.

MONTALVÃO, A. F. F. DE; JUNQUEIRA, N. N. F. Aplicação de ozônio na desinfecção do efluente de uma indústria automobilística. **Revista de ciência & tecnologia**, v. 8, p. 48–53, 2008.

MONTEIRO, E, P; SANTANA, G, P. Remoção de íons Pb<sup>2+</sup> de solução de bateria automotiva por caulinita modificada com óxido de manganês. **Química nova**. Vol 35, 2012.

MORACI, N; CALABRÒ, P. S. Heavy metals removal and hydraulic performance

in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 2336-2341, 2010.

MORALES, A. H; PÉREZ, M. A. C; COMBES, R. D; GONZÁLEZ, M. P. Quantitative structure activity relationship for the computational prediction of nitrocompounds carcinogenicity. **Toxicology**, vol 220, pg 51-62, 2006.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**, 13a Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 606-607, pg 1510, 1996.

NAVA, M. R; BRACKMANN, R; RODRIGUES, M. B. Síntese, caracterização e aplicação de óxidos mistos  $ce1-xfe_xo_{2-\delta}$  para fotodegradação de compostos nitroaromáticos de água residuária da indústria de explosivos. Dissertação de mestrado. Universidade Tecnológica Federam do Paraná, Pato Branco- PR, 2019.

NBR NM 27, A. Agregados - Redução da amostra de campo para ensaios de laboratório ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2001.

NEFSO, E.; BURNS, S.; McGRATH, C. Degradation kinetics of TNT in the presence of six minerals surfaces and ferrous iron. **Journal of Hazardous Materials**, B123, pg 79-88, 2005.

NETO, B.; SCARMÍNIO, S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2ª ed. Campinas, SP: Editora UNICAMP, p.401, 2002.

NERI, et al. Catalytic hydrogenation of 4-(hydroxyamino)-2-nitrotoluene and 2,4-nitroamine isomers. Ind. **Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 3619-3624, 1997.

NOGUEIRA, R. F. P; TROVÓ, A. G; DA SILVA, M. R. A; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NUNEZ, A.E; CABALLERO, A; RAMOS, J. L. Degradação biológica de 2,4,6-trinitrotolueno. *Microbiol Mol Biol Ver*, v. 65, p. 335 - 352, 2001. 10.1128 / MMBR.65.3.335-352, 2001.

ORTH, W.S; GUILLHAM, R.W. Dechlorination of trichloroethene in water solution using Fe<sup>0</sup>, *Environ. Sci. Technol.* 66, p. 30, 1996.

PANUCCIO, M. R; SORGONÀ, A; RIZZO, M; CACCO, G. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 364-374, 2009.

PARSONS, S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. **IWA Publishing**, London, 2004.

PATAPAS, J. AL-ANSARI, M. M. TAYLOR, K. E. BEWTRA, J.K. BISWAS, N. Removal of dinitrotoluenes from water via reduction with iron and peroxidase-catalyzed oxidative polymerization: A comparison between *Arthromyces ramosus* peroxidase and soybean peroxidase. **Chemosphere**, vol 67, pg. 1485-1491, 2007.

PAWAR, S. N.; EDGAR, K. J. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. **Biomaterials**, v. 33, p. 3279-3305, 2012.

PENTRÁK, M; CZÍMEROVÁ, A; MADEJOVÁ, J; KOMADEL, P. Changes in layer of clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 55, pg 100-107, 2012.

PEREIRA FILHO, E. R. Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: EdUFSCar, p. 88. 2015.

PEREIRA, C. A. A.; NAVA, M. R.; WALTER, J. B.; SCHERER, C. E.; DALFOVO, A. D. K.; BARRETO-RODRIGUES, M. Application of zero valent iron (ZVI) immobilized in Ca-Alginate beads for C.I. Reactive Red 195 catalytic degradation in an air lift reactor operated with ozone, *Journal of Hazardous Materials*, v. 401, , ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123275>, 2021.

PEREIRA, W. S. Estudo da aplicação de ferro zero no tratamento de efluente têxtil. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

PHELKA, A.; BECK, M.; PHILBERT, M. 1,3-Dinitrobenzene Inhibits Mitochondrial Complex II in Rat and Mouse Brainstem and Cortical Astrocytes. **Neurotoxicology**, vol 24, pg. 403-415, 2005.

PIGNATELLO, J. J; OLIVEROS, E; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

RAMOS, J; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.M, CABALLERO, A. Biorremediation of polynitrated aromatic compounds: plants and microbes put a fight. **Biotechnology**, vol. 16, pg 275-281, 2005.

RODRIGUES, M. B. Tratamento de efluente proveniente da fabricação de TNT de uma indústria de explosivos utilizando processos redutivos e oxidativos avançados. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 2005.

RODRIGUES, M. B. Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

RODRIGUES, M. B; SILVA, F.; PAIVA, T. Caracterização física, química e ecotoxicológica de efluente da indústria de fabricação de explosivos. **Química Nova**, vol 30, nº 7, pg. 1623-1627, 2007.

SAYLES, G.D; YOU, G; WANG, M; KUPFERLE, M.J. *Environ. Sci. Technol.* 3448, p. 31, 1997.

SEMA- Secretaria Estado do Meio Ambiente, Governo Do Estado Do Paraná. Disponível em: <[http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao\\_ambiental/Legislacao\\_estadual/](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/)

RESOLUCOES/RESOLUCAO\_SEMA\_01\_2007.pdf> Acessado em 24 de agosto de 2021.

SEWWANDI, K.A.H.S.; NITISORAVUT, R. Nano zero valent iron embedded on chitosan for enhancement of biohydrogen production in dark fermentation, *Energy Reports*, v. 6, p.392-396, ISSN 2352-4847, <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.225>, 2020.

SHREVE, R.; BRINK, J. *Indústrias de Processos Químicos*. Editora Guanabara Dois S.A., 4ª edição, Rio de Janeiro, 717 p, 1980.

SIHN, Y; BAE, S; LEE, W. Immobilization of uranium (VI) in a cementitious matrix with nanoscale zerovalent iron (NZVI). *Chemosphere*, v. 215, p. 626-633, 2019.

SIMONSSON, D. Eletroquímica para um ambiente mais limpo *Chem. Soc. Rev.*, v. 26, p. 181 – 189, 1997.

SINGH, S. Sensors – An effective approach for the detection of explosives. *Journal of Hazardous Materials*, vol 144, pg. 15-28, 2007.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Tradução Marco Grassi; 8ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

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

STEPHEN, A. M; PHILLIPS, G.O; WILLIAMS, P. A. *Food Polysaccharides and their applications*. LLC: **United States of America** 2ªed. Taylor & Francis Group, 2006.

SWARNALATHA, B.; ANJANEYULU, Y. Photocatalytic oxidation of 2,4-dinitrophenol in aqueous titanium dioxide slurries. *Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 62, n. 9, p. 909–915, 2003.

TAHA, M.O.; NASSER, W.; ARDAKANI, A.; ALKHATIB, H. S. Sodium lauryl sulfate impedes drug release from zinc-crosslinked alginate beads: switching from enteric coating release into biphasic profiles. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 350, p. 291-300, 2008.

TARR, M. A. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants-environmental and industrial applications*. New York: **Marcel Dekker**, 2003.

TEIXEIRA e JARDIM. *Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos*. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA. Campinas, 2004.

THOMAS, J.; HERNANDEZ, R.; KUO, C. Single-step treatment of reduction of 4-dinitrotoluene via zero-valent metal reduction and chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, vol 155, pg. 193-198, 2007.



USEPA - United States Environmental Protection Agency. Alternative disinfectants and oxidants guidance manual. 1999. Disponível em: <[http://www.epa.gov/OGWDW/mdbp/alternative\\_desinfectants\\_guidance.pdf](http://www.epa.gov/OGWDW/mdbp/alternative_desinfectants_guidance.pdf)>. Acesso em: 20 junho 2021.

WALIA, S.; SADAT-A, S.; CHAUDHRY, G. Influence of nitro group on biotransformation of nitrotoluenes in *Pseudomonas putida* strain OU83. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, vol 76, pg. 73-81, 2003.

WESTERHOFF, P; JAMES, J; Nitrate removal in zero-valent iron packed columns, *Water Res.* 1818, p. 37, 2003.

WICKRAMANAYAKE, G. B. Disinfection and sterilization by ozone. In: BLOCK, S. S. (Ed.). **Disinfection and sterilization and preservation**. 4. ed. Philadelphia: Lea and Febiger, p. 182-190, 1991.

ZHANG, C-L; YU, Y-Y; FANG, Z; NARAGINTI, S; ZHANG, Y; YONG, Y-C. Recent advances in nitroaromatic pollutants bioreduction by electroactive bacteria, 2018.

ZHANG, H.; JIN, Z.; HAN, L.; QIN, C. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.16, p. 345-349, 2006.

ZHANG, M; LIU, G-H; SONG, K; WANG, Z. Biological treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by immobilized anaerobic-aerobic microbial filters. **Chemical Engineering Journal**. V. 259, p. 876-884, 2015.

ZHANG, W; LING, C; CHEN, H; XIA, S-Q. The effect of Fe<sup>0</sup>/Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> on nitrobenzene degradation in the anaerobic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, vol 354, pg 567-575, 2006.

ZHANG, X; LIN, S; CHEN, Z; MEGHARAJ, M; NAIDU, R. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism. **ScienceDirect**, v.45, p.3481- 3488, 2011.

ZHANG, Y.; CHENG, K.; LV, F.; HUANG, H.; FEI, B.; HE, Y.; YE, Z.; SHEN, B. Photocatalytic treatment of 2,4,6-trinitrotoluene in red water by multi-doped TiO<sub>2</sub> with enhanced visible light photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 452, n. 1, p. 103–108. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.086>, 2014.

ZHAO, Q; YE, Z; ZHANG, M. Treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by vacuum distillation - **Chemosphere** 80, pg 947–950, 2010.

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

ZHOU, Y., YANG, Z., YANG, H. et al. Reaction mechanisms of DNT with hydroxyl radicals for advanced oxidation processes—a DFT study. *J Mol Model* 23, 139 (2017). <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3277-0>

ZHU, S. N; LIU, G; YE, Z; ZHAO, Q; XU, Y. Reduction of dinitrotoluene sulfonates in TNT red water using nanoscale zerovalent iron particles. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 6, p. 2372–2380. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0749-8>, 2012.

ZHU, Q; ZHANG, Y; ZHOU, F; LV, F; YE, Z; FAN, F; CHU, P. C. Preparation and characterization of Cu<sub>2</sub>O-ZnO immobilized on diatomite for photocatalytic treatment of red water produced from manufacturing of TNT. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 61–68. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.048>