



Identificação, caracterização e recuperação de aminas aromáticas presentes na água vermelha

Matheus Augusto Calegari¹ Diego Henrique Da Silva² Davi Costa Silva³
Marcio Barreto Rodrigues⁴

07 abr. 2015

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

Palavras-chave: resíduo. compostos nitrados. explosivos. CG/MS.

1. INTRODUÇÃO

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

A atividade foi intensificada durante a II Guerra

Mundial deixando grande número de locais altamente contaminados por explosivos e munições em geral.

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

Compostos nitroaromáticos continuam sendo utilizados em diversos segmentos industriais, com

1 matheusaugustocalegari@hotmail.com, UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

2 UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

3 UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

4 UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.



destaque na produção de material bélico, onde compostos aromáticos polinitrados, como o TNT (principal composto utilizado) são largamente empregados na fabricação de explosivos (CAVALOTTI et al., 2009).

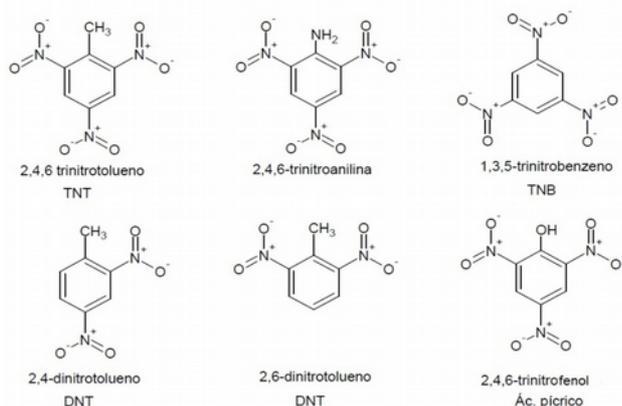


Figura 01 – Explosivos nitroaromáticos polissubstituídos. Fonte: Adaptado de AGRAWAL; HODGSON (2007).

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

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

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

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

metabolismo aeróbico do TNT por bactéria oxigenolítica está limitado aos mono e dinitrocompostos aromáticos.

Mesmo na presença de oxigênio, este explosivo deve ser transformado pelo metabolismo redutor.

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

Ensaio em derivados nitrogenados mostram a redução do grupo nitro ocorrendo como uma série de transferências de dois elétrons que produzem o nitroso, hidroxilamina e derivados de amino do composto progenitor conforme mostra a figura 2.

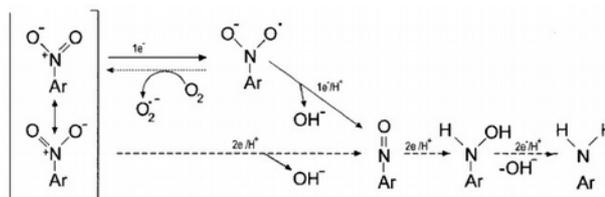


Figura 02 – Mecanismos para a redução de grupos nitro em compostos nitroaromáticos. Fonte: ESTEVE-NÚÑEZ, Abraham; CABALLERO, Antonio; RAMOS (2001).

Esta redução é realizada com O₂ independente e não há radicais formados (BRYANT et al., 1981).

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

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

Durante o processo industrial de fabricação de TNT, TNT's assimétricos são produzidos a partir da



nitração do tolueno e devem ser removidos para atender às especificações militares (AKHAVAN, 2011).

Somente no terceiro estágio ocorre a formação do composto trinitrado, juntamente com diversas impurezas, as quais são retiradas por consecutivas lavagens com água. Na primeira lavagem obtém-se um resíduo denominado água amarela (AA), constituído de diversos produtos de oxidação (ex., nitrofenóis, ácido trinitrobenzóico e tetranitrometano) e TNT simétrico dissolvido. Na segunda lavagem, realizada com sulfito de sódio, obtém-se a água vermelha (AV), contendo diversas formas assimétricas do TNT (RODRIGUES, 2005).

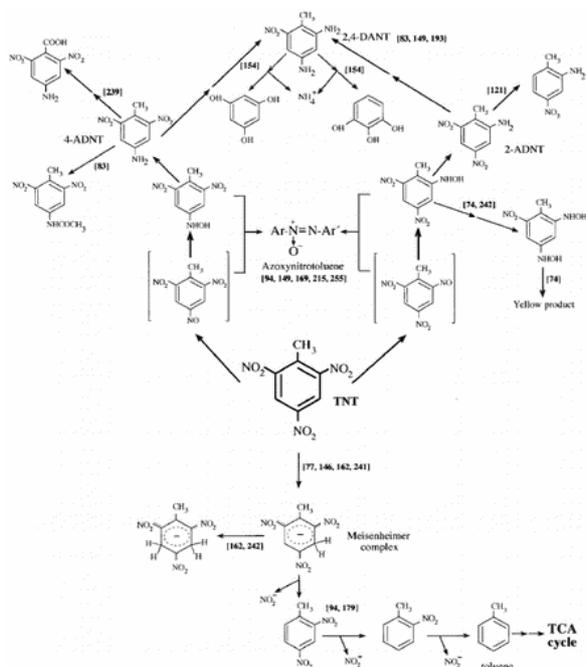


Figura 03 – Caminhos para o metabolismo de TNT por microrganismos aeróbios. Fonte: ESTEVE-NÚÑEZ, Abraham; CABALLERO, Antonio; RAMOS (2001).

As aminas aromáticas representam grandes perigos para a saúde humana. Seu estudo começou com o reconhecimento em matrizes alvo como ar, água natural, águas residuais, solos, alimentos e fluidos corporais (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004). Métodos de detecção de aminas aromáticas são de suma importância, pois quantidades em níveis de traço apresentam um grande risco ambiental e à saúde. O descarte industrial de efluentes de aminas

tem sido comprovado como perigoso para a saúde humana, pois apresenta agentes cancerígenos.

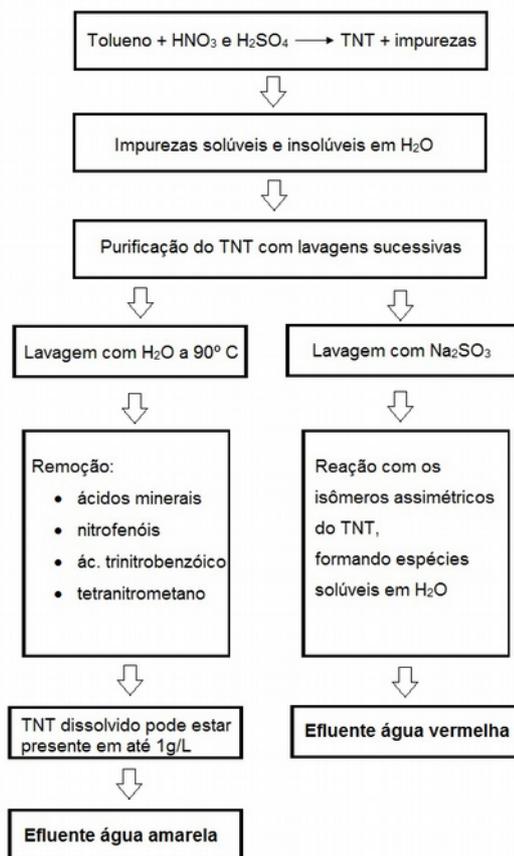


Figura 04 – Produção do explosivo TNT e geração de seus efluentes. Fonte: Adaptado de CAVALOTTI (2008).

O presente trabalho tem por finalidade caracterizar e recuperar aminas aromáticas da água vermelha através das técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, para verificação de processos de aproveitamento do resíduo. Objetivando maior rendimento, além da redução de agressão ao meio ambiente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção do resíduo sólido

Após obtenção do resíduo água vermelha, fornecida pela IMBEL (Indústria de Material Bélico do Brasil), 15 mL da mesma foi evaporada em uma chapa aquecedora com temperatura controlada de 70 °C, até liberar a umidade e apresentar aspecto sólido. Permanecendo na chapa aquecedora com



temperatura reduzida para 40 °C, em seguida, utilizou-se 10 mL de metanol para a solubilização, filtrado para reter os resíduos inorgânicos e seco com sulfato de sódio anidro para reter água residual. A amostra foi então acondicionada em um vial para posterior análise através de uma metodologia específica em cromatografia gasosa, acoplada à espectrometria de massas.

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

Na cromatografia gasosa a amostra por meio de um sistema de injeção, é introduzido em uma coluna contendo fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização dessas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação dessas substâncias (COLLINS, 2006).

Os resíduos sólidos provenientes da água vermelha foram analisados: em Cromatógrafo Gasoso (CG) Varian 430, com coluna VF-5ms (30 m x 0,25 mm D.I x 0,25 µm de filme) acoplado a um detector de massas de baixa resolução. Varian 210 ion trap MS, faixa de aquisição: 50-250 u; energia de ionização: 70 eV; modo de aquisição normal (impacto de elétrons; transferline coluna/MS a 200 °C; íon trap à 170 °C. O forno foi programado para uma temperatura inicial de 50 °C (1 min), 60 °C 3 °C/min (4,33 min), 240 °C 3,5 °C/min (14,5 min). O gás de arraste hélio (6,0 analítico) manteve o fluxo constante igual a 1,2 mL/min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização do resíduo sólido foi realizada seguindo duas frentes: a primeira para verificar a solubilidade em solventes orgânicos, caracterizando a possível polaridade e a segunda para elucidar o perfil químico preponderante via técnica instrumental. Para a possível identificação das aminas aromáticas

presentes nas amostras de águas residuais, fez-se necessário o uso de um padrão para a posterior identificação. As figuras a seguir (Fig. 5 e 6 respectivamente) mostram o cromatograma e espectro de massas do padrão 4-amino-2,6-dinitrotolueno.

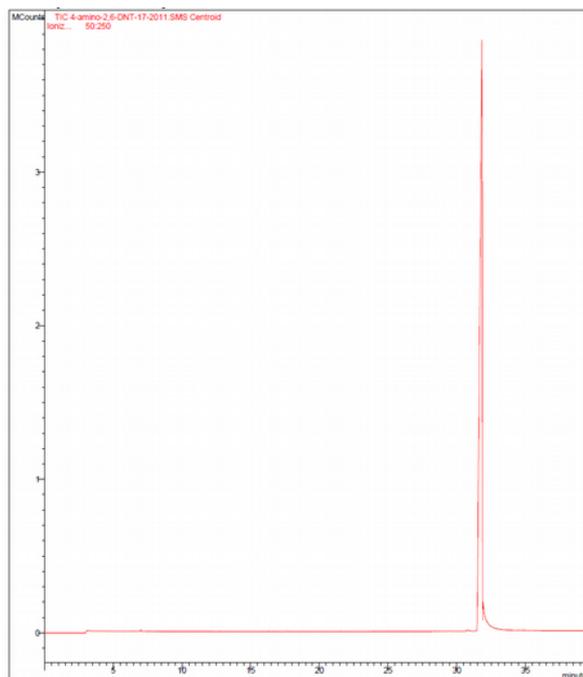


Figura 05 – Cromatograma do padrão 4-amino-2,6-dinitrotolueno.

O cromatograma acima evidencia o sinal correspondente ao padrão, com tempo de retenção em 31.833 min.

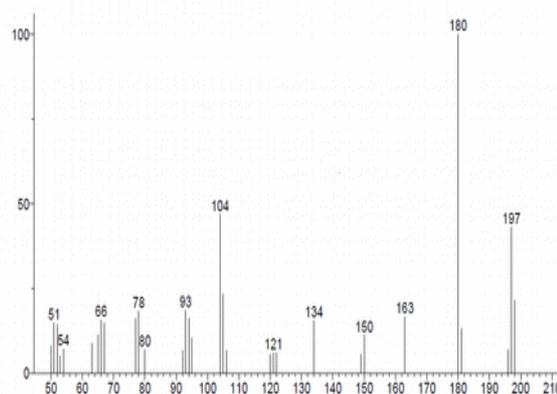


Figura 06 – Espectro de massas do padrão 4-amino-2,6-dinitrotolueno.

O espectro de massas indica o pico do íon molecular de m/z (relação massa carga) em 197 g/mol,



correspondente a massa molecular do padrão.

Após a obtenção do resíduo sólido, sua solubilização e posterior injeção no equipamento CG/MS, verificou-se o seguinte cromatograma, Figura 7, com vários picos característicos de derivados da nitração do tolueno, destacando-se porém, um pico com tempo de retenção em 29.00 min.

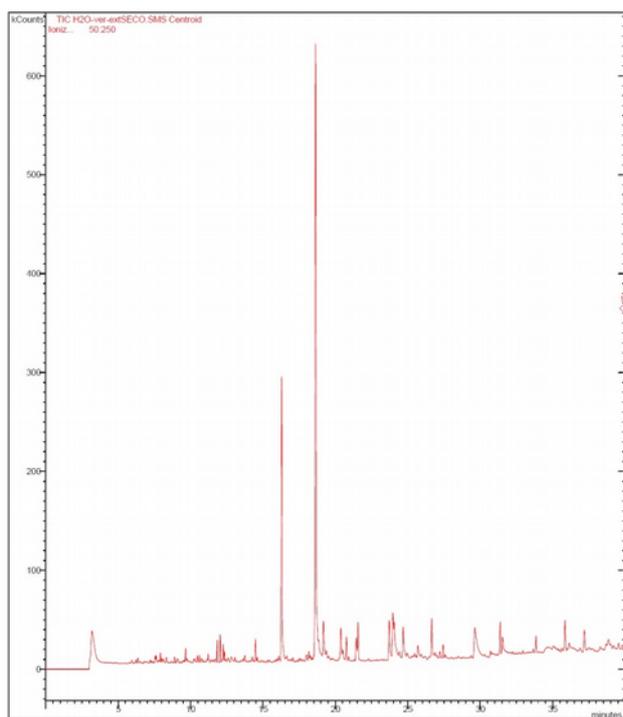


Figura 07 – Cromatograma da amostra via CG/MS.

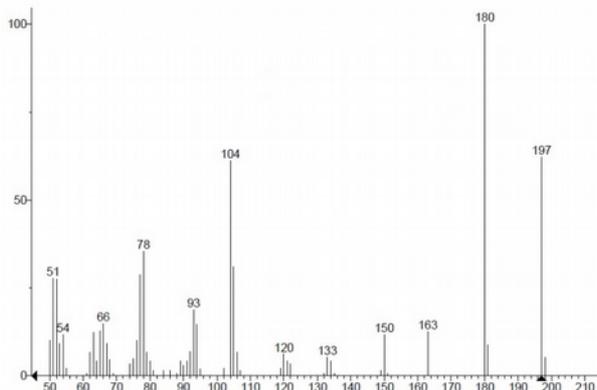


Figura 08 – Espectro de massas da amina aromática 4-amino-2,6-dinitrotolueno.

Este sinal foi atribuído a amina aromática 4-amino-2,6-dinitrotolueno, pela observação do íon molecular ($m/z = 197$), e pela observação de fragmentos

iônicos comuns, Figura 8. Além do pico do íon base, observa-se fragmentações características de alguns nitro aromáticos.

Através da análise do cromatograma juntamente com a comparação de dois padrões de aminas aromáticas e biblioteca do equipamento, resultou na identificação de alguns compostos derivados do TNT presentes na água vermelha.

Tabela 01 – Compostos identificados presentes na água vermelha.

TR (min)	Composto	% do Total
16,304	2,6 Dinitrotolueno	11,96%
18,644	2,4 Dinitrotolueno	28,09 %
19,164	3,5 Dinitrotolueno	0,36 %
23,993	Trinitrobenzeno	2,41%
29,629	4-Amino-2,6-Dinitrotolueno	8,62 %

No trabalho realizado por WANG, Zhongyou et al. (2011) que trata da degradação de TNT por microorganismos, estão presentes os seguintes espectros de massas (Figura 9).

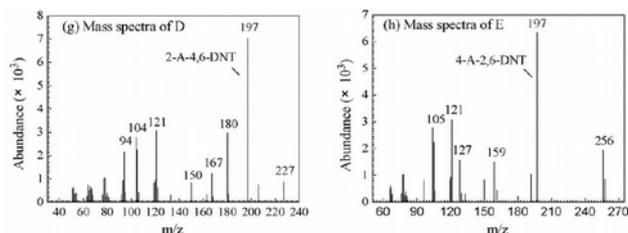


Figura 09 – Espectros de massas das águas residuais, apresentados por WANG.

Observando o cromatograma da figura 9 identificam-se as aminas 2-amino-4,6-dinitrotolueno (2-A-4,6-DNT), 4-amino-2,6-dinitrotolueno (4-A-2,6-DNT) como os principais produtos de degradação por microorganismos (Figura 4). Comparando os espectros de massas da figura 9 com o da figura 8 nota-se que ambos apresentam valores de razão massa/carga (m/z) muito próximos, as variações são devido às condições do equipamento bem como o tipo da coluna e amostra.

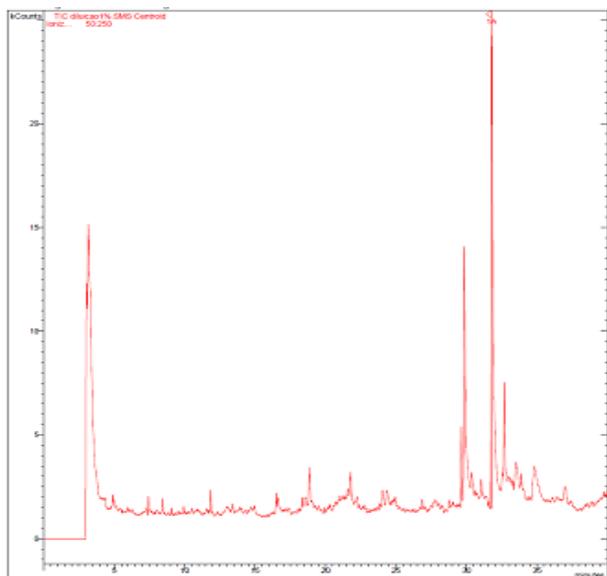


Figura 10 – Cromatograma da amostra diluição 1%.

Outra amostra de resíduo de água vermelha após submetida ao mesmo procedimento de preparo, também foi injetada no cromatógrafo gasoso para a posterior identificação das aminas aromáticas.

Esta amostra de água residual da indústria de explosivo foi uma diluição de 1% da água matriz solubilizada em metanol.

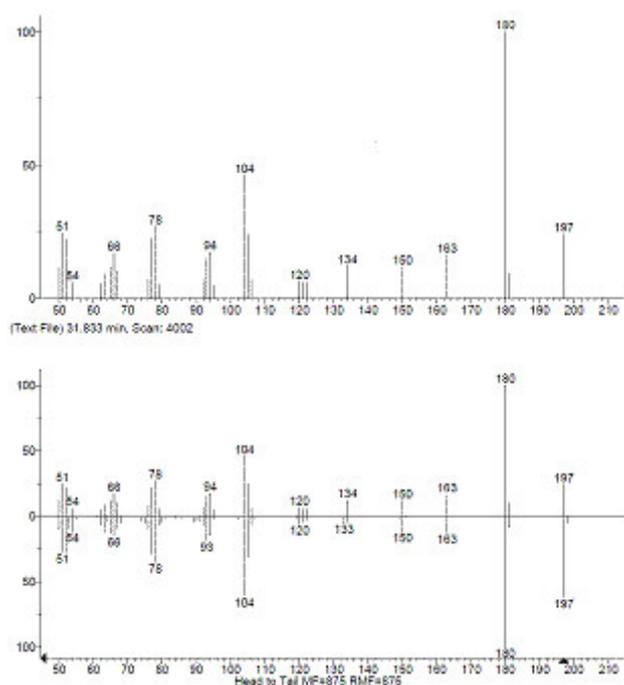


Figura 11 – Espectro de massas (amostra diluição 1%) do componente com tempo de retenção de 31.833 min.

O cromatograma desta amostra, evidencia dois picos majoritários na faixa dos 29 a 35 minutos.

O espectro de massas explicitado na figura 1 corresponde ao espectro do pico majoritário da amostra (pico com um tempo de retenção de 31.833 min.).

O espectro de massas da parte inferior da figura é o espectro do componente comparado com o espectro de massas do componente (4-amino-2,6-dinitrotolueno) presente na biblioteca NIST (*National Institute of Standards and Technology*) do computador. Analisando a figura 9, observa-se um segundo pico majoritário da amostra diluição 1%, este pico possui um tempo de retenção de 29.789 min. A figura 12 mostra o espectro de massas desse pico.

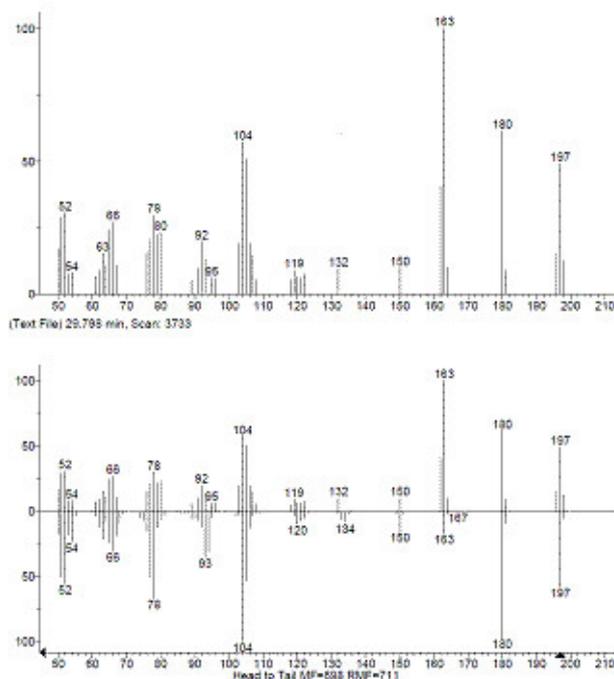


Figura 12 – Espectro de massas (amostra diluição 1%) do componente com tempo de retenção de 29.789 min.

Da mesma forma que para o primeiro pico majoritário, este segundo pico majoritário também possui um espectro de massas muito semelhante ao da biblioteca NIST do computador, para a amina aromática 4-amino-2,6-dinitrotolueno, apresentando também como íon molecular, o pico em m/z 197 g/mol.



Com a intenção de aumentar o grau de confiança da presença de aminas aromáticas nas amostras de água residual, uma extração com acetonitrila foi empregada. O seguinte cromatograma foi obtido.

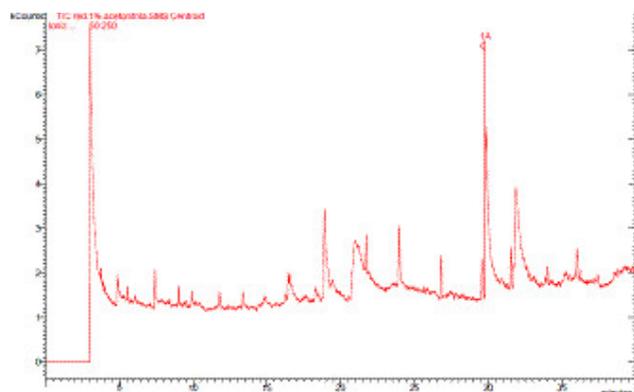


Figura 13 – Cromatograma da amostra (solubilizada com acetonitrila).

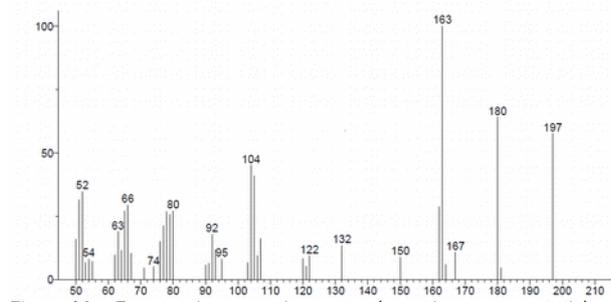


Figura 14 – Espectro de massas da amostra (extraída com acetonitrila).

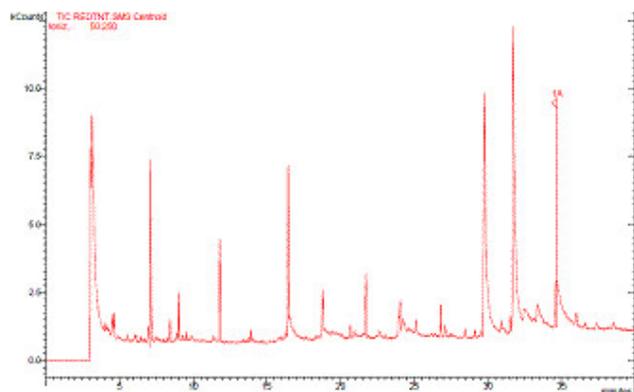


Figura 15 – Cromatograma da amostra reduzida.

O cromatograma da amostra (figura 13) apresenta um pico majoritário com tempo de retenção em 29.949 min. Este pico apresenta um espectro de massas (figura 14) com um íon molecular com valor de m/z de 197 g/mol, indicando mais uma vez a presença da amina aromática 4-amino-2,6-dinitrotolueno.

Outra amostra de água residual, após reduzida microbiologicamente passou por um processo de extração por metanol. O cromatograma a seguir corresponde ao desta amostra.

Nota-se que o cromatograma apresenta muitos picos em relação aos anteriores devido ao maior tempo de estocagem da matriz sob a ação de microorganismos. Através de uma análise prévia sabe-se que aminas aromáticas possuem tempo de retenção na faixa de 29 a 35 minutos. Analisamos portanto, os três últimos picos com um tempo de retenção de: 29.798 min, 31.761 min. e 34.702 min. respectivamente. Os espectros de massa estão sendo apresentados a seguir.

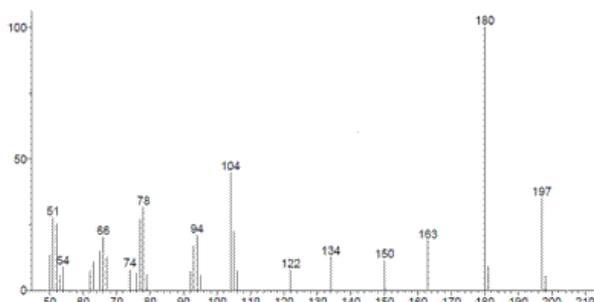


Figura 16 – Espectro da amostra reduzida com um tempo de retenção de 29.798 min.

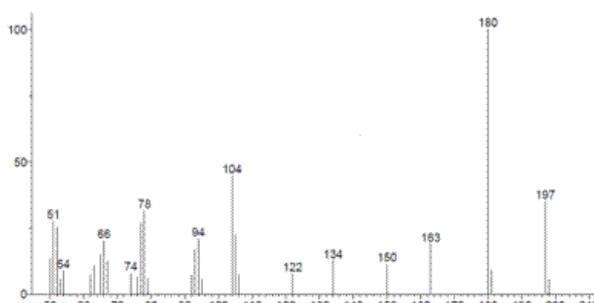


Figura 17 – Espectro da amostra reduzida com um tempo de retenção de 31.761 min.

Foi detectado, através da avaliação dos cromatogramas obtidos, subprodutos da reação em tempos de retenção de 29.798 min e 31.761 min o 4-amino-2,6-dinitrotolueno e em 34.702 min. a 2-amino-4,6-dinitrotolueno. A análise destes picos por espectrometria de massas gerou os espectros de massas mostrados nas figuras 16, 17 e 18, em todos identificou-se o pico do íon molecular $m/z = 197$ g/mol, confirmando a presença das aminas aromáticas para estas amostras.

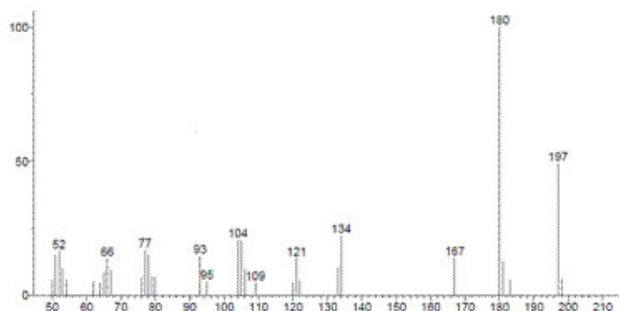


Figura 18 – Espectro da amostra reduzida com um tempo de retenção de 34.702 min.

4. CONCLUSÃO

De maneira geral, a caracterização do efluente industrial “água vermelha” revelou que o mesmo deixado estocado em ambiente aberto por tempo

prolongado, confirmam a atividade de biorredução nos compostos nitrados presentes na água vermelha, devido a exposição em afluentes contendo microorganismos biorredutores, como bactérias de biodegradação aeróbia, anaeróbia e fúngica.

As aminas aromáticas presentes nos cromatogramas e identificadas através do espectro de massas confirmam a atividade de biorredução nos compostos nitrados presentes na água vermelha.

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

Identification, characterization and recovery of aromatic amines present in the red water

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

Keywords: waste. nitro compounds. explosives. GC/MS.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, J. P.; HODGSON, R. **Organic chemistry of explosives**. John Wiley & Sons, 2007.
- AKHAVAN, J.; **The chemistry of explosives**. Royal Society of Chemistry, 2011.
- AYOUB, K.; HULLEBUSCH, E. V.; CASSIR, M.; BERMOND, A..Application of advanced oxidation processes for TNT removal: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 178, n. 1, p. 10–28, 2010.
- BLASCO, R.; CASTILLO, F. Characterization of a nitrophenol reductase from the phototrophic bacterium *Rhodobacter capsulatus* E1F1. **Applied and environmental microbiology**, v. 59, n. 6, p. 1774–1778, 1993.
- BRYANT, D.; McCALLA, D.; LEEKSMA, M.; LANEUVILLE, P. Type I nitroreductases of *Escherichia coli*. **Canadian journal of**



microbiology, v. 27, n. 1, p. 81–86, 1981.

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

CAVALOTTI, L. F. R.; ZAMORA, P. P.; RODRIGUES, M. B.; DE 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, n. 6, p. 1504–1508, 2009.

COLLINS, C.H. BRAGA, G. L.; BONATO P. S.; **Fundamentos de cromatografia**, Campinas: UNICAMP, c2006. 453 p.

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

HIGSON, S. **Química analítica**, São Paulo: McGraw-Hill, 2009. ix, 452 p.

MARTEL, R.; MAILLOUX, M.; GABRIEL, U.; LEFEBVRE, R.; THIBOUTOT, S.; AMPLEMAN, G. Behavior of energetic materials in ground water at an anti-tank range. **Journal of environmental quality**, v. 38, n. 1, p. 75–92, 2009.

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

PREUSS, A.; RIEGER, P.; Anaerobic transformation of 2,4,6-TNT

and other nitroaromatic compounds, In J. C. Spain (ed.). **Biodegradation of nitroaromatic compounds**. Plenum Press, New York, N.Y. p. 69–85, 1995.

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

RODRIGUES, M. B.; DA SILVA, F. T.; DE PAIVA, T. C. B. Caracterização física, química e ecotoxicológica de efluente da indústria de fabricação de explosivos. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 623, 2007.

RODRIGUES, M. B.; DA SILVA, F. T.; DE PAIVA, T. C. B. Characterization of wastewater from the Brazilian TNT industry. **Journal of hazardous materials**, v. 164, n. 1, p. 385–388, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. xiv, 490 p.

SINGH, A. P.; WARD, O. (Ed.). **Biodegradation and bioremediation**. Springer, 2004.

WANG, Z.; YE, Z.; ZHANG, M.; BAI, X. Degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) by immobilized microorganism-biological filter. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 6, p. 993–1001, 2010.

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

Correspondência:

Matheus Augusto Calegari

matheusaugustocalegari@hotmail.com, UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

Recebido: 30/07/2014

Aprovado: 07/04/2015

Como citar: CALEGARI, Matheus Augusto; SILVA, Diego Henrique da; SILVA, Davi Costa; RODRIGUES, (NBR 6023) Marcio Barreto. Identificação, caracterização e recuperação de aminas aromáticas presentes na água vermelha. **Syn. Scy. UTFPR**, Pato Branco, v. 10, n. 1, p. 90–98, jan./mar. 2015. ISSN 2316-4689 (Eletrônico). Artigos convidados da SIMTEQ 2014, Pato Branco-PR. Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/synscy>>. Acesso em: DD mmm. AAAA.

DOI: “em processo de registro”

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.