

## CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E ECOTOXICOLÓGICA DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE FABRICAÇÃO DE EXPLOSIVOS

Marcio Barreto-Rodrigues\*

Coordenação de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Via do Conhecimento, km 01, 85501-970 Pato Branco – PR, Brasil

Flavio Teixeira da Silva e Teresa Cristina Brazil de Paiva

Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Estrada Municipal do Campinho, s/n, 12602-810 Lorena – SP, Brasil

Recebido em 21/8/06; aceito em 30/3/07; publicado na web em 6/8/07

PHYSICAL, CHEMICAL AND ECOTOXICOLOGICAL CHARACTERIZATION OF AN EFFLUENT FROM AN EXPLOSIVES INDUSTRY. The production and use of nitroaromatic explosives have resulted in their dissemination into the environment, where their presence in waterways and soil represents an ecological and health hazard. The hazardous characteristics of these compounds need to be carefully studied, so that the impact of their discharge on the environment can be better evaluated. This work presents the characterization of wastewater from Brazilian TNT industry using as analytical techniques mass spectroscopy, chromatography, toxicity assays and other physico-chemical analyses.

Keywords: 2,4,6-trinitrotoluene; mass spectroscopy; toxicity.

### INTRODUÇÃO

A produção, o teste e o uso de explosivos, fundamentados quimicamente em compostos nitroaromáticos, vêm desde o século XIX contaminando solos e águas<sup>1-3</sup>. No começo do século XX, pesquisadores já tinham desenvolvido mais de 60 novos compostos explosivos<sup>4</sup>, a maioria compostos nitroaromáticos, muitas vezes nitroaromáticos polissubstituídos, como o 2,4,6 trinitrotolueno (TNT), que há muito tempo vem dominando o mercado mundial de explosivos. A Figura 1 ilustra alguns compostos nitroaromáticos mais comuns.

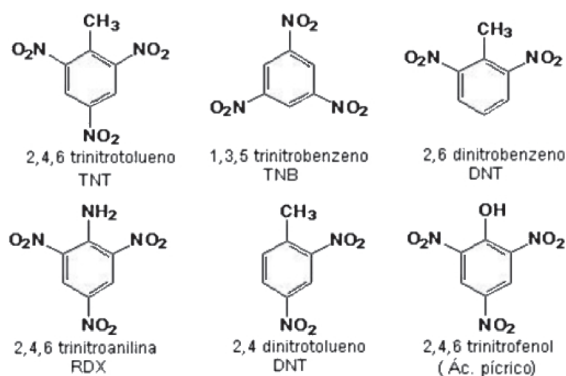


Figura 1. Estruturas químicas representativas de explosivos fundamentados em compostos nitroaromáticos polissubstituídos

A maioria é tóxica e mutagênica, sendo seus produtos de degradação (arilaminas, aril-hidroxilaminas, produtos condensados como azoxil e azo-compostos) ainda mais tóxicos que seus congêneres nitroaromáticos<sup>3,5-7</sup>. A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) considera estes compostos como poluentes prioritários, de elevado potencial impactante e atribui limites máximos permissíveis de 0,1 µg L<sup>-1</sup> de TNT em águas e 33 mg kg<sup>-1</sup> em solos<sup>8</sup>.

A principal fonte de contaminação por compostos nitroaromáticos está associada aos processos industriais. A descarga de rejeitos gerados durante a manufatura e o processamento, bem como o nível de contaminação causado, variam amplamente, dependendo da intensidade das operações de manufatura e da eficácia das tecnologias empregadas no tratamento dos resíduos<sup>3,9,10</sup>.

Na remediação de efluentes contendo compostos nitroaromáticos, a biorecalcitrância de seus constituintes torna os procedimentos convencionais de tratamento (biológicos) praticamente inviáveis. Desta forma, o procedimento universalmente adotado é a incineração, de utilização discutível, devido a sua natureza poluidora, pois emite gases como CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub><sup>11,12</sup>. Apesar de sua eficiência e rapidez, a incineração possui outras desvantagens, como alto custo de manutenção e operação, vazamentos, riscos constantes de acidente de trabalho e o não atendimento aos parâmetros legais para emissões gasosas, que têm justificado o estudo de novas propostas<sup>3,6,7,12</sup>.

### A produção industrial de TNT e seus efluentes

A produção, estocagem e disposição de TNT nas instalações militares iniciou-se antes da I Guerra Mundial, embora a grande maioria destas instalações tenha aumentado e intensificado suas atividades durante a II Guerra Mundial<sup>1-7</sup>. Na Alemanha e nos EUA há um grande número de locais altamente contaminados por explosivos e munições em geral<sup>9</sup>. No Brasil, a maior quantidade de explosivos é produzida pelo exército<sup>13</sup>. De maneira geral, a produção e/ou o beneficiamento destes materiais está relacionado com os setores de produções de equipamentos militares e munições, o qual contribui com cerca de 1% da produção na indústria da transformação<sup>13-15</sup>. A Figura 2 ilustra a localização das principais produções de materiais bélicos e compostos nitroaromáticos explosivos no Brasil, com destaque para o estado do Paraná e o Vale do Paraíba em São Paulo, que mantém a única fábrica produtora de TNT da América Latina<sup>14,15</sup>.

A produção do mais importante explosivo nitroaromático, o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), ocorre através da nitração sequencial do tolueno que, normalmente, ocorre em três estágios, através da mistura de áci-

\*e-mail: marcirodrigues@utfpr.edu.br



**Figura 2.** Principais fontes de produção e beneficiamento de explosivos nitroaromáticos no Brasil (localização aproximada)

dos nítrico e sulfúrico. A Tabela 1 ilustra as proporções utilizadas destes ácidos pelo processo clássico, desenvolvido na França<sup>11,16</sup>.

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

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

Após o 3º estágio, que corresponde à produção do composto trinitrado, há a formação de uma variedade de subprodutos, como cinzas ou resíduos minerais, proveniente dos ácidos sulfúrico e nítrico; isômeros assimétricos 2,3,4 (β); 2,4,5 (γ) e 2,3,6 (δ); produtos de oxidação lateral como nitrofenóis, ácido trinitrobenzóico e tetranitrometano; produtos de oxidação do benzeno e xileno, os quais normalmente são impurezas encontradas no tolueno<sup>16,17</sup>.

A maior parte das impurezas é removida por processos de lavagem realizado com água e, posteriormente, com solução de sulfito de sódio, gerando dois tipos de efluentes denominados água amarela (AA) e água vermelha (AV), “yellow water”, “red water” ou “pink water”, respectivamente<sup>3,8</sup>.

Os antecedentes bibliográficos e outras informações referentes a estes efluentes são escassos e muitas vezes limitados pelas próprias instituições que os produzem ou fiscalizam, o que tem dificultado as pesquisas de monitoramento ambiental e o desenvolvimento de tecnologias apropriadas para a remediação destes efluentes.

Neste trabalho, foram analisados parâmetros de relevância ambiental em um efluente industrial oriundo de uma indústria de produção de 2,4,6-trinitrotolueno.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reagentes e solventes utilizados

Metanol (Quimex), BaSO<sub>4</sub> (Reagen), K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Nuclear), reagente Folin-Ciocalteu (Merck), AgSO<sub>4</sub> (Reagen), polietileno glicol (Merck), etileno glicol (Merck) e acetato de etila (Quimex) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. O padrão de 2,4,6-

trinitrotolueno (TNT) foi cedido pela Indústria de Materiais Bélicos do Brasil (IMBEL). Outros reagentes (ácidos, bases, sais e solventes) foram de grau analítico (PA).

### O efluente

Neste trabalho foi estudado o efluente denominado água amarela (AA), gerado na primeira etapa do processo de purificação de trinitrotolueno (TNT). Os efluentes foram cedidos por uma indústria de explosivos situada no Vale do Paraíba, estado de São Paulo. Nos ensaios de caracterização, a correção do pH do efluente foi realizada utilizando-se NaOH 6 mol L<sup>-1</sup>, cujos volumes adicionados foram considerados para correções em termos de diluição do efluente.

### Métodos de caracterização física, química e ecotoxicológica

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

#### Determinação de sólidos totais

Para a determinação do teor de sólidos totais, uma amostra de 100 mL do efluente, previamente neutralizada com NaOH 6 mol L<sup>-1</sup>, foi adicionada em um balão de fundo redondo, concentrada a vácuo em rotavapor e seca em estufa até massa constante, à 103-105 °C<sup>18</sup>.

#### Determinação de sólidos suspensos

Por definição, sólidos suspensos são todos os sólidos sedimentáveis e flutuantes presentes no efluente. Na prática, os sólidos suspensos foram aqueles passíveis de serem retidos por filtração em filtro à base de fibra de vidro e posteriormente secos a 103-105 °C<sup>18</sup> até peso constante<sup>17</sup>.

#### Determinação de sólidos dissolvidos totais

Para a determinação do teor de sólidos dissolvidos totais, 100 mL do filtrado gerado na determinação de sólidos suspensos foram adicionados em um balão de fundo redondo, concentrado a vácuo em rotavapor e seco em estufa até massa constante, à 103-105 °C<sup>17</sup>.

#### Determinação de sulfatos

A determinação de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foi realizada através de metodologia turbidimétrica<sup>18</sup>. O método baseia-se na precipitação seletiva de sulfato na forma de BaSO<sub>4</sub>, seguida de sua quantificação pela medida da opacidade ótica em 420 nm.

#### Determinação de nitratos

A determinação foi realizada de acordo com método padrão<sup>18</sup>. Foi utilizado um eletrodo de íon seletivo para nitrato, marca Quimis, modelo QA838, com sensibilidade de 0,5 a 1500 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>.

#### Determinação de nitrogênio orgânico

Utilizou-se o método de Kjeldahl (micro-Kjeldhal) para determinação do nitrogênio orgânico presente no efluente AA<sup>18</sup>. Este método baseia-se na determinação do nitrogênio da amostra, através da digestão com ácido sulfúrico concentrado e posterior destilação da amônia, a qual é fixada em solução ácida e titulada.

### Determinação de fenóis totais

A concentração de fenóis totais foi determinada colorimetricamente conforme o procedimento padrão de Folin-Ciocalteus<sup>18</sup>. O princípio do método é a reação entre o reagente de Folin-Ciocalteus e fenóis, com subsequente oxidação dos fenóis e formação de um complexo azul.

### Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

As determinações foram feitas de acordo com o procedimento padrão adaptado<sup>18</sup>. Em ampolas de vidro (volume de 20 mL; diâmetro 2,3 cm) foram adicionados 2,5 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora (preparada com 10,12 g de dicromato de potássio; 33,3 g de sulfato de mercúrio II; 167 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, completados para 1000 mL com água destilada) e 3,5 mL de solução catalítica (preparada na proporção de 5,5 g de AgSO<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado). Em seguida, as ampolas foram seladas com maçarico e acondicionadas em estufa a 150 °C por 2 h. Após esfriar, com a amostra ainda na ampola selada, foi realizada leitura de absorvidade, no comprimento de onda de 600 nm, em um espectrofotômetro U-2000 Hitachi adaptado. A concentração da demanda de O<sub>2</sub> da amostra, em mg L<sup>-1</sup>, foi obtida pela interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração que utilizou biftalato de potássio como padrão.

### Determinação de demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

A quantidade de matéria orgânica biodegradável na amostra foi determinada pela diferença de concentração de oxigênio dissolvido, antes (OD<sub>i</sub>) e após a incubação por 5 dias (OD<sub>f</sub>) das amostras a 20 ± 1 °C, ao abrigo da luz. As determinações foram feitas de acordo com o procedimento descrito na NBR 12614/1992<sup>19</sup>.

### Determinação da distribuição de massa molar por CETAE

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

### Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

O procedimento experimental foi efetuado de acordo com modificação da metodologia descrita por Keum e Li<sup>20</sup>. Os compostos foram extraídos de uma alíquota de 100 mL de efluente com 3x25 mL de acetato de etila, em 3 extrações sucessivas. Os compostos foram analisados em cromatógrafo gasoso Varian CP-3800 acoplado a um detector de massa Saturno 2000 ion trap MS, faixa de aquisição: 50-250 u; energia de ionização: 70 eV; modo de aquisição normal (impacto de elétrons; transferline coluna/MS a 200 °C; íon trap à 170 °C. A programação de temperatura foi: 50 °C, 1 min, 10 °C/min até 120 °C; 3 °C/min até 200 °C, temperatura do injetor de 250 °C, split 1:25. A coluna utilizada foi a capilar Chrompack WCOT CP-Sil 8 LB/MS, dimensões: 30 m x 0,25 mm; espessura de filme: 0,25 μm.

### Bioensaio com *Escherichia coli*

O método estabelece a toxicidade aguda do efluente para *Escherichia coli* através da inibição do crescimento celular da bactéria, medido pela opacidade ótica em 600 nm. O procedimento experimental foi efetuado de acordo com modificação da metodologia descrita por Jardim *et al.*<sup>21</sup>.

### Bioensaio com *Selenastrum capricornutum*

O método estabelece a toxicidade crônica do efluente para *Selenastrum capricornutum* através da inibição do crescimento das algas, medida via absorbância a 680 nm. O procedimento experimental foi efetuado de acordo com a metodologia descrita por Reginatto<sup>22</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização do efluente foi realizada seguindo duas frentes: a primeira para elucidar o perfil químico preponderante e a segunda para relacionar seus aspectos gerais e complementares. Na primeira etapa, foram realizados os ensaios espectroscópicos e na segunda os ensaios físico, químicos e ecotoxicológicos.

A distribuição de massa molar dos componentes do efluente AA foi determinada através de cromatografia de exclusão, com detecção UV em 254 nm. O cromatograma obtido está apresentado na Figura 3.

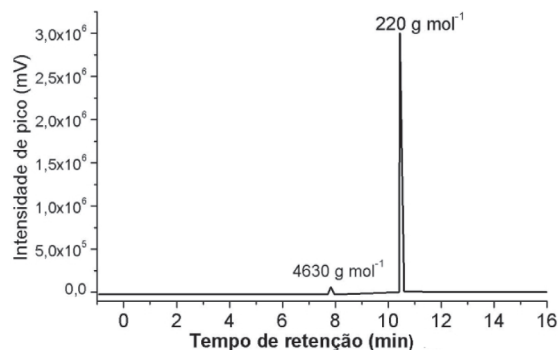


Figura 3. Cromatograma de distribuição molar do efluente oriundo do processo de beneficiamento de TNT (Efluente AA)

Pode-se observar, na Figura 3, um pico com tempo de retenção de 10,3 min, o qual, após interpolação com curva padrão, resultou em uma massa molar 220 g mol<sup>-1</sup>, cuja fração molar corresponde a 98% da área total do cromatograma. É importante salientar que esta massa molar corrobora com a do composto trinitrado, provavelmente o TNT simétrico, uma vez que as formas assimétricas possuem menor solubilidade em água<sup>4</sup>.

Observou-se, ainda, uma contribuição relativamente menor (<2%) para um composto de alta massa molar (4630 g mol<sup>-1</sup>) em tempo de retenção de 7,9 min.

Com o intuito de caracterizar a fração molar monodispersa, observada no cromatograma de distribuição dos componentes presentes no efluente AA, e confirmar a presença de TNT e/ou isômeros assimétricos, realizaram-se ensaios de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. O espectro de massas e o cromatograma relativo a esta análise estão ilustrados na Figura 4.

Observa-se claramente no cromatograma (Figura 4), em um tempo de retenção de 24 min, a presença de um agrupamento de três picos característicos. Dentre estes, o pico central foi atribuído ao TNT, pela observação do pico do íon molecular (relação massa/

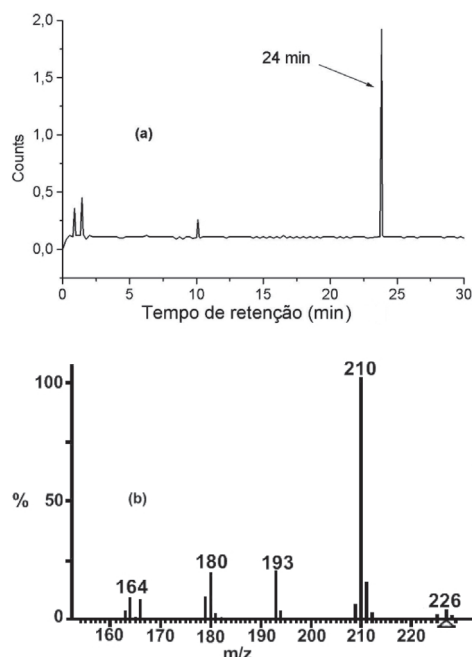


Figura 4. Cromatograma obtido por cromatografia gasosa do efluente AA e espectro de massas relativo ao composto identificado ( $Tr=24$  min)

carga = 210), e pela observação de fragmentos iônicos comuns e alguns fragmentos eliminados (Figura 5).

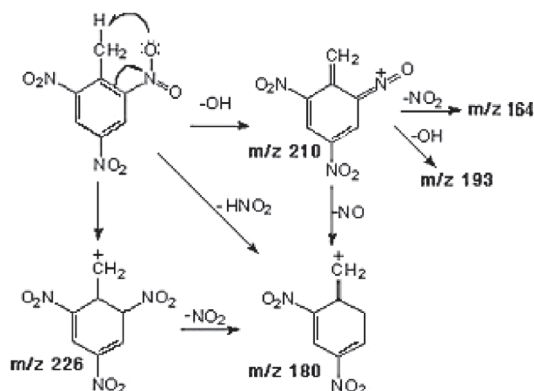


Figura 5. Fragmentos iônicos típicos e algumas eliminações propostas para o TNT identificado no efluente AA por CG/MS

Os picos adjacentes foram associados a hidrocarbonetos alifáticos (ftalatos), sendo suas presenças atribuídas ao fato do efluente ter sido armazenado em frascos de polietileno. Os parâmetros físicos e químicos da Tabela 2 ilustram o aspecto geral e complementar do efluente.

Observou-se que o efluente AA foi constituído de uma quantidade significativa de sólidos totais ( $14314 \pm 60$  mg L<sup>-1</sup>), em cuja composição os componentes caracterizados que mais contribuíram foram: os sais dissolvidos dos ácidos utilizados ( $SO_4^{2-}$  e  $NO_3^-$ ) durante o processo (91%); o material sedimentável (cristais de TNT) (8%) e o material orgânico nitrogenado (1%), o qual foi atribuído ao próprio TNT e possíveis isômeros presentes no efluente.

Considerando a solubilidade do TNT a temperatura ambiente (25 °C) de 130 mg L<sup>-1</sup> e a constante precipitação do composto com a redução de temperatura<sup>16</sup>, podemos concluir que o efluente se trata de uma solução saturada do composto, uma vez que foi quantificado, via análise cromatográfica,  $156 \pm 10$  mg L<sup>-1</sup>. Atribuímos a este TNT

Tabela 2. Composição física e química do efluente AA

Sólidos totais	$14314 \pm 60$ mg L <sup>-1</sup>
Sólidos suspensos totais	$1110 \pm 60$ mg L <sup>-1</sup>
Sólidos dissolvidos totais	$13260 \pm 60$ mg L <sup>-1</sup>
$SO_4^{2-}$	$5,9 \pm 0,5$ g L <sup>-1</sup>
$NO_3^-$	$7,17 \pm 0,5$ g L <sup>-1</sup>
TNT (solúvel)	$156 \pm 10$ mg L <sup>-1</sup>
Nitrogênio orgânico Kjeldal	$83,9 \pm 0,9$ mgN L <sup>-1</sup>
Fenóis totais	$9,8 \pm 0,44$ mg L <sup>-1</sup>
pH	$1,0 \pm 0,03$
DQO (solúvel)	$638 \pm 12$ mg O L <sup>-1</sup>
DBO (solúvel)	$11$ mg O L <sup>-1</sup>

dissolvido a coloração amarelada apresentada pelo efluente. É importante ressaltar que as legislações brasileira (CONAMA 357/2005) e europeia (74/440/CEE) não estabelecem restrições para TNT ou compostos nitroaromáticos especificamente. Por outro lado, a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) admite níveis máximos de 0,06 mg L<sup>-1</sup> de TNT em águas para fins potáveis<sup>8,24,25</sup>.

A presença de fenóis totais foi atribuída a possíveis contaminantes presentes na matéria-prima e/ou oxidações do material de partida.

O pH fortemente ácido do efluente foi atribuído à solubilização, durante a lavagem, de resíduos de ácidos minerais de  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$  adsorvidos ao produto. Esta característica é um fator preocupante, uma vez que poderia causar inúmeros prejuízos a qualquer tipo de corpo receptor, além de necessitar de grandes quantidades de álcali para a neutralidade necessária para muitos tipos de processos de remediação, o que elevaria significativamente os custos destes processos.

Observou-se, ainda, que o efluente apresentou uma carga orgânica degradável quimicamente considerável ( $638 \pm 12$  mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) e uma fração orgânica biodegradável reduzida ( $11$  mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>). Neste contexto, apesar da DBO apresentada estar dentro dos limites permitidos pela legislação vigente<sup>24,25</sup>, a qual estabelece 60 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, consideramos um fator preocupante, por poder estar relacionado com a toxicidade e/ou biorecalcitrância do efluente em questão. Por outro lado, para este tipo específico de efluente, a metodologia de determinação de DBO<sub>5</sub> tem a sua utilização discutida, por não ser um método aplicável a qualquer tipo de efluente. No caso do efluente AA, por exemplo, a concentração de inóculo (bactérias) e o tempo para estabilização da matéria orgânica, prevista pelo método, podem ser absolutamente insuficientes para a verificação de todos os processos degradativos possíveis de ocorrer (aclimatação, adaptação e biodegradação).

Do ponto de vista ecotoxicológico, observou-se que o efluente bruto apresentou significativa toxicidade (Tabela 3), comparável a outros efluentes industriais de elevado potencial poluidor.

Tabela 3. Resultados dos testes de toxicidade obtidos a partir do efluente AA

Bioindicador	Mecanismo Indicador	Resposta
<i>Escherichia coli</i>	Inibição de crescimento celular	$89 \pm 2\%$
<i>Selenastrum Capricornutum</i>	Concentração efetiva (CE <sub>50</sub> ) para inibição de 50% de taxa de crescimento celular	$8,5 \pm 0,6\%$

A medida da toxicidade aguda com *E. coli*, por exemplo, resultou em inibições de crescimento celular de 89,2%, enquanto que a CE<sub>50</sub>

com *Selenastrum capricornutum* foi de  $8,5 \pm 0,6\%$ . Utilizando este mesmo bioindicador, Souza *et al.*<sup>26</sup> observaram uma  $CE_{50}$  de 1,59 % em efluente de polpação da indústria de nitrocelulose. Enquanto Kunz<sup>27</sup>, ao estudar um efluente industrial têxtil, observou 38,5% de inibição de *E. coli*.

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

## CONCLUSÕES

De maneira geral, a caracterização do efluente industrial “água amarela” revelou que alguns parâmetros físico-químicos como sólidos totais, nitrogênio orgânico, DQO e sulfatos, se apresentaram em níveis acima daqueles permitidos pelos critérios de lançamento em corpo receptor. Entretanto, o parâmetro que reflete maior preocupação foi o composto 2,4,6-trinitrotolueno, cuja presença e elevada concentração explica a recalcitrância do efluente aos processos de remediação convencionais de natureza química e biológica.

É importante observar que, apesar das legislações brasileira (CONAMA 357/2005) e europeia (74/440/CEE) não estabelecerem restrições para TNT ou compostos nitroaromáticos especificamente, a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) admite níveis máximos de  $0,06 \text{ mg L}^{-1}$  de TNT em águas para fins potáveis.

O perfil ecotoxicológico também mostrou-se preocupante e foi atribuído ao TNT e/ou à elevada força iônica do efluente, resultante das elevadas concentrações de sais ( $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Uma vez reconhecido o potencial poluente do efluente, bem como as dificuldades apresentadas para sua remediação, considera-se essencial a realização de estudos de viabilidade de emprego de tecnologias limpas que envolvam modificação e otimização de processos, recuperação de produto e reuso de águas residuárias da indústria de nitroaromáticos.

## AGRADECIMENTOS

À Indústria de Material Bélico (IMBEL) do Brasil e à CAPES pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. Hess, T. S.; Lewis, R. A.; Crawford, S. K.; Wells, J.H.; Watts, J. R.; *Water Res.* **1998**, *32*, 1481.
2. Rajagopal, C.; Kapoor, J. C.; *J. Hazard. Mater.* **2001**, *87*, 73.
3. Rodgers, J. D.; Bunce, N. J.; *Water Res.* **2001**, *35*, 2101.
4. Alnaizy, R.; Akgerman, A.; *Water Res.* **1999**, *33*, 2021.
5. Pennington, J. C.; Brannon, J. M.; *Thermochim. Acta* **2002**, *384*, 163.
6. Bruns-Nagel, D.; Knicker, H.; Dryzga, O.; Steinbach, K.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 1549.
7. Bruns-Nagel, D.; Sheffer, B.; Casper, H.; Gemsa, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 2566.
8. <http://www.epa.gov/superfund/sites/rods/fulltext/r1092037.pdf>, acessada em Maio 2005.
9. Maloney, S. W.; Adrian, N. R.; Hickey, R. F.; Heine, R. L.; *J. Hazard. Mater.* **2002**, *1*, 77.
10. Falone, S. Z.; Vieira, E. M.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 849.
11. Bennet, J. W.; *International Biodeterioration & Biodegradation* **1994**, *21*, 34.
12. Hinshaw, F. D.; Trenholm, A. R.; *Waste Management* **2001**, *21*, 471.
13. <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/contasnacionais>, acessada em Julho 2005.
14. Pablo, D.; Benjamin, L.; Júlio, C. P.: *A Indústria Brasileira de armas*, 1ª ed., Viva Rio/ISER: Rio de Janeiro, 2003.
15. [www.abiquim.org.br/brazilianchemicals/](http://www.abiquim.org.br/brazilianchemicals/), acessada em Maio 2006.
16. Foedham, S.: *High explosives and propellants*, 2ª ed., Pergamon Press: Oxford, 1980.
17. Yinon, G.; Zatrins, S.: *The Analysis of Explosives*, 3ª ed., Pergamon Press: Oxford, 1981.
18. Lenore, S.; Clesceri, A.; Greenberg, E.; Andrew, D. E.; *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21ª ed., American Public Health Association: Washington D.C, 2005.
19. ABNT; *NBR 12614*, 1992.
20. Keum, Y.; Li, Q. X.; *Chemosphere* **2004**, *54*, 255.
21. Jardim, W. F.; Pasquini, C.; Guimarães, J. R.; Faria, L.; *Water Res.* **1990**, *24*, 351.
22. Reginatto, V.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1998.
23. Hawthorne, S. B.; Miller, D. J.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3224.
24. CONAMA; *Resolução 357/2005*.
25. <http://www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST405/parametrosdelancamento.htm>, acessada em Julho 2007.
26. Souza, J. V.; Rodrigues-Barreto, M.; *Food, Agric. Env.* **2004**, *2*, 391.
27. Kunz, A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1999.