

SUMÁRIO

Ferramentas computacionais aplicadas em processos de fabricação de plantas de biodigestão

Estudo e comparação de diferentes materiais metálicos para a fabricação de reatores anaeróbios

Aplicação de eletrooxidação como alternativa ao tratamento de chorume de aterro sanitário

O papel da ética nas definições técnicas: uma discussão entre laminados sintéticos à base de pvc (policloreto de vinila) e pu (poliuretano)

Técnicas de polimerização em emulsão para resinas acrílicas

Ferramentas computacionais aplicadas em processos de fabricação de plantas de biodigestão

José de Souza¹
Antônio Pereira Borba²
Lirio Schaeffer³

Palavras chave: Biorreatores, Biodigestão, Biometano, Materiais.

1 INTRODUÇÃO

Biorreatores são mecanismos pertencentes à tecnologia de gaseificação e conversão de biomassa. Estes mecanismos compõem a principal estrutura para geração de metano e outros gases a partir de resíduos e materiais orgânicos. Devido à importância destes instrumentos torna-se relevante a pesquisa na fabricação e utilização de materiais de forma a proporcionar o melhor desempenho ao sistema de produção.

O metano representa uma fonte de energia cada vez mais importante em áreas rurais de países em vias de desenvolvimento, como pode ser visto pelo incremento da construção de reatores de biogás nestas regiões. Todo material orgânico transformou-se em uma fonte em potencial e importante de combustível porque pode ser produzido a partir de resíduos poluidores. A partir disso ocorre a necessidade de aumentar a versatilidade e utilização desta fonte natural do combustível para viabilizar o aproveitamento eficiente deste potencial produtivo. O biogás, produzido pelos reatores anaeróbios, podem ser implantados nas mais diversas regiões, de forma descentralizada (SOUZA, 2010).

Os reatores de biogás estão sendo empregados em muitas comunidades rurais no mundo com o objetivo de aproveitar fontes energéticas alternativas e diminuir a poluição animal, bem como a causada pela de exploração agrícola. A Alemanha conta em torno de 5000 plantas de geração de biogás, contribuindo na geração de 6% da energia elétrica utilizada neste país (DREGER, 2011).

A modelagem e simulação com softwares CAD 3D é um meio de dimensionar e modelar peças, partes e conjuntos para facilitar a fabricação e montagem de plantas de biodigestão. Algumas

¹ Tecnólogo em Automação Industrial – Mestre em Engenharia – Doutorando em Engenharia – Docente na Fundação Educacional Encosta Inferior do Nordeste (FACCAT) <http://www.faccat.br/> Av. Oscar Martins Rangel, 4500 (RS115) – 95600-000 – Fone (51) 3541-6600 Fax (51) 3541-6626 – Taquara, RS, Brasil.

² Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM), Depto. de Metalurgia, UFRGS. Av: Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Coordenador do Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) <http://www.ufrgs.br/ldtm>, Depto. De Metalurgia, PPGEM, UFRGS. Av: Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

ferramentas computacionais fornecem soluções poderosas para o planejamento e concepção de instalações complexas, linhas de montagem e locais de trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O processo de formação do biogás ocorre em diferentes estágios: a fermentação inicial ou hidrólise, seguida pela acidogênese⁴, acetogênese⁵ e finalmente pela metanização onde ocorre a formação da maior parte do metano (CONNAUGHTON, et al., 2006).

Usinas de geração de biogás compõem uma alternativa de tratamento de RSU e esgoto uma vez que os reatores anaeróbicos criam condições propícias para o desenvolvimento bacteriológico e assim geram o gás digerindo o substrato orgânico. Além disso, o tempo de permanência dos resíduos em biorreatores é menor, no máximo noventa dias ao passo que em aterro sanitário pode permanecer por décadas (WARITH, 2001). A energia proveniente da usina pode ser utilizada em equipamentos que empregam combustíveis fósseis, pois esses equipamentos são facilmente readaptados para o biogás, além disso, esse combustível representa um imenso potencial e uma alternativa como combustível veicular com funcionamento idêntico ao GNV (KAPDI et al., 2005).

A construção de plantas biodigestoras necessita de otimização das dimensões com respeito ao ângulo das paredes e a relação entre o comprimento e a largura dos tanques. A influência da pressão de biogás deve ser considerada. A parametrização pode ser aplicada numa grande variedade de situações (MARTÍ-HERRERO; CIPRIANO, 2012).

3 METODOLOGIA

A criação dos modelos em CAD 3D visa facilitar a fabricação de dispositivos e a montagem de biorreatores. A construção e simulação do funcionamento com ferramentas de CAD e CAE visam facilitar os projetos de tais plantas desde que adaptadas e implementadas de forma correta. Os aspectos explorados na pesquisa seguem:

- Modelagem de Biorreatores (Montagem e fabricação);
- Modelagem e simulação de misturadores e recirculadores;
- Ciclo de biodigestão (simulação fluidodinâmica);
- Simulação da fabricação de partes especiais para a planta (fusos, selos, faces isolantes, separadores, janelas de inspeção, etc).

4 ANÁLISE

Os processos atuais de manufatura devem ser adaptados para várias evoluções na geração de

⁴ Quebra em moléculas menores ocorrendo formação de ácidos graxos voláteis (ex. acético, propiônico, butírico, valérico) e produção de amônia, dióxido de carbono e H₂S como subprodutos.

⁵ Processo de quebra das moléculas com formação de acetato.

processos como usinagem: CAD / CAM modelos, soluções de software de CAM. Neste contexto, a adequação entre a forma da matriz e processo é no núcleo da preparação de máquinas e abordagens de planejamento de processo (TAPIE e MAWUSSI, 2008).

A área de pesquisa "Produção Virtual" pertence ao uso da tecnologia da informação e simulação computacional para modelar processos do mundo real de fabricação com a finalidade de analisar e compreendê-los. Como as tecnologias de automação, tais como CAD / CAM substancialmente vem reduzido o tempo necessário para produtos de design, a Manufatura Virtual (VM) terá um efeito semelhante nas graças de fabricação de fase para a modelagem, simulação e otimização do produto e dos processos envolvidos em sua fabricação (DÉPINCÉ et al., 2004).

As características do projeto de construção de plantas de produção representadas pelo departamento de design são: desenhos correspondentes; normas; grande número de pequenos projetos para diferentes partes; variedade de tipos de desenhos de um único projeto; grande arquivo de folhas. Os modelos e métodos de desenvolvimento do sistema de CAD de ambientes complexos uniformizam e criam uma concepção amigável, com a configuração de um perfil de operações, uso das partes gerais do projeto, com uma série de problemas orientados, subsistemas são descritos em um exemplo de um CAD (MIGUNOV 2004).

A tecnologia modular de desenvolvimento de expansões orientadas CAD pode ser aplicada em tarefas como a de projetar produtos e peças a partir de uma exigência física ambiental com a realização de programa de sistema conhecido como TechnoCAD GlassX. O modelo de sistema dos desenhos de proteção contra exigências atmosféricas é desenvolvido, incluindo a representação paramétrica estruturada (propriedades dos objetos e sua interdependência, configurações gerais e configurações padrão) e operações com ele, que de forma eficiente automatiza o projeto (MIGUNOV et al., 2004).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O sucesso de empreendimentos de geração de biogás está diretamente ligado ao projeto e dimensionamento de plantas para biodigestão. A dificuldade de reproduzir todos os aspectos reais e aplicados ao sistema diminui drasticamente as chances de sucesso na produção. O mau dimensionamento pode interromper o fluxo de produção devido a sensibilidade microbiológica do processo. O controle refinado de carregamento, mistura, descarga e parametrização auxilia no desenvolvimento da gaseificação do substrato. A escolha dos materiais aplicados e do processo de fabricação interferem na durabilidade e estabilidade da planta, principalmente nos biorreatores, filtragem e acondicionamento do gás.

Referências

CHABLAT, Damien; BENNIS, Fouad; HOESSLER, Bernard; GUILBERT, Matthieu. **Haptic devices and objects, robots and mannequin simulation in a CAD-CAM software: eM-Virtual Desktop** CoRR abs/1104.0834: (2011)

CONNAUGHTON, S., COLLINS, G., O'FLAHERTY, V. – **Psychrophilic and mesophilic anaerobic digestion of brewery effluent: A comparative study** - Microbial Ecology Laboratory, Department of Microbiology and Environmental Change Institute (ECI), National University of Ireland, 2006.

DÉPINCÉ, Philippe; NOËL, Eric; WOELK, Peer-Oliver. **The Virtual Manufacturing concept: Scope, Socio-Economic Aspects and Future Trends - Neural-Network-Based Numerical Control for Milling Machine**, Journal of Intelligent and Robotic System, Volume 40, Issue 4, Aug 2004; Pages: 343-358.

DREGER, I. – **Experiências com estudos e projetos para usinas de biogás no Brasil (2006-2010) com tecnologia alemã** – Estudos de viabilidade para plantas de biogás no Sul do Brasil – *German/Brazil Workshop on Biogas* – Florianópolis/SC – 2010.

HOUSHMAND, Mahmoud; VALILAI, Omid Fatahi – **Collaborative Information System Architecture for CAD/CAM in New Product Development** – Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2010 Vol II – WCECS 2010, October 20-22, 2010, San Francisco, USA.

KAPDI, S. S., VIJAY, V. K., RAJESH, S. K., PRASAD, P. **Biogas Scrubing, Compression and Storage: perspective and prospectus in Indian context**. Renewable Energy – Science Direct, Renewable Energy – Centre for Rural Development and Technology, Indian Institute of Technology, New Dehli 110016, India – 2005.

MARTÍ-HERRERO, J. ; CIPRIANO, J. **Design methodology for low cost tubular digesters** Bioresource Technology, 2012, Vol.108, pp.21-27 Centre Internacional de Mètodes Numèrics en Enginyeria (CIMNE), Building Energy and Environment Group, Barcelona, Spain.

MIGUNOV, Vladimir V. **The Features of the Complex CAD system of Reconstruction of the Industrial Plants**. Computer Science - Computational Engineering, Finance, and Science, I.2.1, J.6 12/2004.

MIGUNOV, Vladimir V; KAFIYATULLOV, Rustem R; SAFIN Ilur T. **The modular technology of development of the CAD expansions: protection of the buildings from the lightning** Computational Engineering, Finance, and Science Dec 2004.

SOUZA, J. – Desenvolvimento de tecnologias para compressão de biogás – Dissertação de Mestrado – PPGE3M – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre – RS, Brasil, 2010.

TAPIE, Laurent; MAWUSSI, Bernardin Kwamivi. **Decomposition of forging die for high speed machining – IDMME – Virtual Concept** 2008, Beijing : China (2008)

WARITH, M. **Bioreactor landfills: experimental and field results** – Ryerson Polytechnic University, 350 Victoria Street, Toronto, Ontario, Canada – 2001.

Estudo e comparação de diferentes materiais metálicos para a fabricação de reatores anaeróbios

Antônio Pereira Borba¹
José de Souza²
Lirio Schaeffer³

Palavras chave: Biorreatores anaeróbios, Aços inoxidáveis, Durabilidade, Resistência.

1 INTRODUÇÃO

Biorreatores anaeróbios são equipamentos de primordial importância nos processos produtivos de Biogás, principalmente quando a produção se dá em plantas de biodigestão. Os parâmetros: alta produção e durabilidade são de capital importância na produção a níveis industriais de biocombustíveis. A comparação entre os materiais para fabricação de reatores e o processo de fabricação adequado se torna, cada dia mais necessário, buscando-se a durabilidade dos grandes depósitos biodigestores e seu baixo custo de manutenção. A combinação da alta resistência mecânica, aliada a alta resistência à corrosão, com baixo custo do material, baixo custo de manutenção e alta durabilidade, nos dará certeza da melhor escolha porque são pré-requisitos para o êxito na construção de tais plantas. Os objetivos deste projeto são comparar os materiais para fabricação de biorreatores anaeróbios e relacionar o processo de fabricação mais adequado para tais equipamentos. Buscando-se a durabilidade dos grandes depósitos biodigestores. Este trabalho tem por objetivo comparar tipos de aços inoxidáveis que tenham as propriedades físicas e químicas condizentes com as necessidades de resistências mecânicas e anticorrosivas aos ambientes dos biorreatores. Para isto serão feitos ensaios de propriedades mecânicas e químicas em laboratórios e em biorreatores já existentes no campo produtivo e também na área de Processos de Fabricação; onde a tecnologia de aplicação envolve a pesquisa dos materiais, processos de fabricação apropriados e análise do desempenho que envolve a Metalurgia em análises e ensaios. Foi construído um protótipo de biorreator com uma das ligas metálicas em estudo (AISI 316 L), criando

¹ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM), Depto. de Metalurgia, UFRGS. Av: Bento Gonçalves,9500. CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

² Tecnólogo em Automação Industrial – Mestre em Engenharia – Doutorando em Engenharia – Docente na Fundação Educacional Encosta Inferior do Nordeste (FACCAT) <http://www.faccat.br/> Av. Oscar Martins Rangel, 4500 (RS115) – 95600-000 – Fone (51) 3541-6600 Fax (51) 3541-6626 – Taquara, RS, Brasil.

³ Coordenador do Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) <http://www.ufrgs.br/ldtm>, Depto. De Metalurgia, PPGEM, UFRGS. Av: Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

um ambiente favorável às aplicações e aos testes em campo. Também foram utilizados na construção deste, processos de conformação, união de rebitagem e solda. Foi projetado com modelamento em software de modelagem apropriados, serão executados ensaios de corrosão e mecânicos em corpos de prova dos materiais em estudo, inseridos no biodigestor durante tempo determinado. Também serão executados ensaios mecânicos nos mesmos materiais sem sofrerem exposição ao ambiente de biorreação anaeróbia para comparação de resultados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Biocombustíveis, também denominados agro combustíveis, são produzidos a partir de um ou mais vegetais (canola, cana de açúcar, mamona, etc), que são fontes renováveis, ao contrário dos combustíveis advindos de fontes fósseis (Diesel, gasolina, querosene, gás natural, etc), não renováveis, (MURPHY, 2007).

Conforme BARROS et al, 2007, todo e qualquer material orgânico é gerador de energia. Em escala comercial, os biocombustíveis são produzidos da cana de açúcar, mamona, soja, canola, babaçu, mandioca, milho, beterraba e biomassa florestal. Os agros combustíveis podem ser líquidos (Biodiesel e Etanol), ou gasosos (Biogás), que é produzido a partir da biomassa florestal e de resíduos orgânicos urbanos e rurais (MURPHY, 2007).

3 METODOLOGIA

Neste trabalho busca-se levantar dados práticos e teóricos a fim de determinar qualidade anticorrosiva, resistência mecânica, custos financeiros, rendimento produtivo e problemas técnicos construtivos, para construção de biorreatores. Estas comparações serão feitas através catálogos técnicos dos fornecedores, e testes práticos em laboratórios químicos e mecânicos, e pareceres técnicos de tipos já construídos. Entre as dificuldades construtivas, pode-se citar impermeabilizações, vazamentos, infiltrações, deformações por pressões externas, e outras que são quesitos negativos encontrados em biorreatores construídos em alvenaria, (ANDRADE, et al, 2002). Esta pesquisa se concentra na comparação de aços inoxidáveis austeníticos e duplex. Representados pelos tipos AISI 316L e UNS S 31803 (SAF2205). Foi construído um biorreator com chapas de aço inoxidável austenítico AISI 316L, chapa de 1,5 mm de espessura. No seu interior serão inseridos corpos de prova que ficarão sujeitos ao meio agressivo da biorreação que produz substâncias corrosivas tais como: H_2S , umidade, CO_2 , e eventualmente cloretos, (COELHO et al (2006).

4 ANÁLISE

Verifica-se assim a necessidade da produção do biogás, do biometano e conseqüentemente do desenvolvimento de materiais para construção de biorreatores. Resistentes à corrosão, tanto ácida como oxidante, com resistência mecânica, e que apresentem boas características de conformação e soldabilidade. Esta última propriedade mencionada relaciona-se com os materiais metálicos. Esta pesquisa busca comparar diferentes materiais utilizados na fabricação destes. Entre os materiais destacam-se: os aços inoxidáveis, aços galvanizados, alumínio, as ligas de cobre, ligas leves, entre os metais. Os polímeros reforçados, os polímeros de alta densidade entre os plásticos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Até a presente data não se possui dados de análises de ensaios mecânicos dos corpos de prova utilizados. No entanto pode ser destacado é a importância da pesquisa em corrosão para construção de biorreatores anaeróbios, visto que estes são responsáveis pela geração de biogás.

A construção dos biorreatores pode variar, conforme posição relativa em enterrados, semienterrados ou acima da terra, conforme fases com hidrólise e a metanização. Estes são de câmara dividida, ou em câmaras diferentes, com agitadores/misturadores, ou não, com carregamento contínuo, intermitente ou em bateladas. Conforme tipos de materiais de (Manta de PVC), Balão (manta de PEAD), Indiano e Chinês (alvenaria enterrado) de concreto e de poliméricos reforçados (acima do solo ou enterrados, de fluxo ascendente RAFA ou UASB e RALF (leito fluidizado). Metálicos construídos com aços inoxidáveis, aços com revestimento vítreos. A escolha depende da localização dos materiais da tecnologia empregada e método de biodigestão adotado.

Referências

ANDRADE, M. A. N.; RANZI, T. J. D.; MUNIZ, R. N.; SILVA, L. G. S.; ELIAS, M. J - **Biodigestores Rurais no Contexto da Atual Crise de Energia Elétrica Brasileira e na Perspectiva da Sustentabilidade Ambiental.** Coordenadoria de Gestão Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis - SC - Campus Universitário da UFSC – 2002.

BARROS, A.V., COUTO L., COUTO L. C., TSUKAMOTO A. A. F. - **Produção de Biodiesel a partir de Sistemas Agroflorestais com Girassol em Vazante, Minas Gerais – Biomassa & Energia**, v. 3, n. 2, p. 97-111, 2006 - Renabio - Recebido para publicação em 16.7.2007 e aceito em 17.8.2007.

COELHO, S. T. VELÁZQUEZ S. M. S. G; MARTINS O. S.; ABREU F. C. - **A conversão da fonte renovável biogás em energia.** – Políticas públicas para a Energia: Desafios para o próximo quadriênio. Brasília – DF. 2006.

MURPHY, J. D, – **Biofuels: Are they worth the land they are grown on?** – IEA Country Representative Ireland – Sustainable Energy Research Group, Department of Civil and Environmental Engineering & The Environmental Research Institute – University College Cork, Ireland – Plant Science Seminar – UCC, 2nd March, 2007.

SOUZA, J. - **Desenvolvimento de Tecnologias para Compressão de Biogás** - Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia - Escola de Engenharia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre – 2010.

APLICAÇÃO DE ELETROOXIDAÇÃO COMO ALTERNATIVA AO TRATAMENTO DE CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO

Cláudia Regina Klauck¹ - Feevale
Juliana Balzan Schiavini² - Feevale
Christian Gabriel Altenhofen³ - Feevale
Marco Antonio Siqueira Rodrigues⁴ - Feevale

Palavras-chave: Eletrooxidação. Chorume. Tecnologias de tratamento. Processos oxidativos avançados.

1. INTRODUÇÃO

A disposição dos resíduos em aterros sanitários é uma prática cada vez mais comum nas grandes cidades, e gera como produto de decomposição dos resíduos e percolação da água da chuva grandes volumes de lixiviado (chorume). Este líquido, de coloração escura e odor desagradável é altamente tóxico e deve ser tratado adequadamente antes de sua liberação nos corpos receptores. Contudo, devido às suas características, principalmente em lixiviados estabilizados, frequentemente o tratamento biológico convencional é ineficiente. Assim, em função dos problemas apresentados pelos sistemas convencionais, existe uma crescente necessidade de procedimentos que apresentem maior eficiência de tratamento ou que possam ser integrados aos processos convencionais. Neste sentido, tecnologias como os processos oxidativos avançados (POAs), são consideradas uma excelente opção para a remoção de cor, matéria orgânica e compostos recalcitrantes, bem como para aumentar a biodegradabilidade de lixiviados estabilizados. O presente trabalho avaliou a eficácia do processo oxidativo avançado de eletrooxidação no tratamento de chorume.

¹Bacharel em Ciências Biológicas pela Universidade Feevale. Aluna de mestrado do PPGQA Universidade Feevale. Bolsista CAPES/FAPERGS.

² Acadêmica de Eng^a Industrial Química. Bolsista de Iniciação Científica Feevale.

³ Acadêmico de Eng^a Industrial Química. Bolsista de Iniciação Científica FAPERGS.

⁴Doutor em Engenharia pelo PPGEM- UFRGS. Professor e pesquisador do PPGQA Universidade Feevale.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O crescimento populacional, o aumento do poder aquisitivo e a facilidade no acesso a bens de consumo, tem causado o aumento na geração de resíduos sólidos urbanos (GOUVEIA, 2012). Aproximadamente 40% dos municípios brasileiros depositam seus resíduos em aterros sanitários, forma de disposição considerada ambientalmente adequada e de baixo custo (ABRELPE, 2011). A decomposição dos resíduos em celas de aterros ocasiona a geração de gases e também um líquido escuro, de composição variável, altamente poluente, denominado chorume (lixiviado) (BAUN *et al.*, 2003; FOUL *et al.*, 2009). Devido a sua elevada toxicidade, o chorume deve ser tratado adequadamente antes de seu descarte (MARTINNEN *et al.*, 2002).

A caracterização do chorume varia conforme a sua idade, em uma fase inicial, há uma maior presença de compostos biodegradáveis, os quais são removidos por tratamento biológico (KJELDSSEN, *et al.*, 2002). Contudo, à medida que a idade do chorume aumenta, a fração biodegradável torna-se reduzida, contendo na sua maior parte substâncias de elevada massa molar e estruturas complexas, como as substâncias húmicas (MAHMUD *et al.*, 2011), altas concentrações de nitrogênio amoniacal e outros compostos de elevada toxicidade, os quais causam a inibição do processo de tratamento biológico (ROCHA *et al.*, 2011). No caso dos aterros sanitários brasileiros, conforme Mannarino *et al.* (2006), a grande maioria não possui nenhum tipo de tratamento para o lixiviado ou o trata de maneira ineficiente.

Neste contexto, umas das alternativas viáveis para o seu tratamento é o uso de tecnologias avançadas de tratamento, baseadas na oxidação química, como os processos oxidativos avançados (POAs), reconhecidos por sua alta eficiência no tratamento de efluentes contendo substâncias recalcitrantes (OLLER *et al.*, 2011). Estes processos são baseados na degradação de matéria orgânica, através da geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Este radical apresenta alto poder oxidante e baixa seletividade, oxidando a maior parte dos poluentes orgânicos em tempos relativamente curtos, podendo até mesmo causar a mineralização completa dos compostos (MORAIS & ZAMORA, 2005). Entre os estudos que vem sendo desenvolvidos, utilizando POAs, a aplicação de tecnologias de eletrooxidação (MORAIS & BERTAZZOLI, 2005) tem sido utilizada como alternativa de tratamento para o chorume (CORTEZ *et al.*, 2011). Estas tecnologias apresentam grande eficiência na diminuição dos parâmetros físico-químicos e melhora da biodegradabilidade do efluente, servindo como tratamento prévio ao biológico ou até mesmo como alternativa única de tratamento. O presente trabalho investigou a aplicação da eletrooxidação no tratamento do chorume.

3. METODOLOGIA

A amostra de chorume foi coletada em um aterro municipal desativado de resíduos sólidos urbanos na região do Vale do Rio dos Sinos. Embora desativado, suas valas ainda geram chorume, que passa por um sistema de tratamento biológico, composto por duas lagoas. A coleta de chorume ocorreu na entrada da lagoa de tratamento biológico. Cerca de 150L de chorume foram coletados, acondicionados em bombonas plásticas e transportados para o laboratório onde foi aplicado o tratamento oxidativo, além de sua caracterização físico-química. O tratamento foi realizado em sistema de eletrooxidação composto por 16 eletrodos (8 anodos e 8 catodos) do mesmo material (70 Ti/ 30 RuO₂), colocados alternadamente, ligados a uma fonte de corrente. A densidade de corrente aplicada foi de 10 mA.cm⁻². Avaliou-se a eficiência do sistema em dois tempos de tratamento: após 40h e 60h. As análises físico-químicas serão realizadas na amostra de chorume bruto e nas amostras após o tratamento. Os parâmetros avaliados são: cloretos, condutividade, DQO, DBO₅, nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito, nitrogênio total Kjeldahl, pH, turbidez. As análises realizadas foram realizadas segundo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 20^a Ed.

4. RESULTADOS

Na tabela 1 é apresentado a caracterização do chorume bruto e os percentuais de remoção dos parâmetros investigados. As análises da amostra bruta demonstram uma alta concentração de DQO e compostos nitrogenados, evidenciando a importância do tratamento deste efluente antes do lançamento em corpos receptores. A alta concentração dos compostos nitrogenados pode ainda inibir o tratamento biológico deste efluente. As remoções determinadas indicam que o processo de eletrooxidação é capaz de diminuir as concentrações dos compostos presentes no chorume com exceção do nitrato. Observa-se também que o um maior tempo de tratamento, de 40 para 60 horas, ocasiona um aumento na remoção dos compostos e também aumenta a concentração de nitrato. Após a aplicação do tratamento por 60h, houve uma redução de aproximadamente 74% do parâmetro DQO, além da redução de 95% na DBO₅. Conforme citado por Ahmed e Lan (2012), a redução de DQO de lixiviados estabilizados constitui-se num desafio para o tratamento convencional, devido à presença de substâncias recalcitrante e contaminante tóxica. A redução determinada para cloretos foi de 77% e para o fósforo 79%. Ao final do tratamento o pH da amostra aumentou, isto pode ser atribuído ao consumo de H⁺ decorrente da formação de hidrogênio no

cátodo (Angelis *et al.*, 1998).

Tabela 1: Resultados das análises físicos químicos para a amostra bruta e eficiência do tratamento após 40h e 60h

	Amostra bruta	40h	Eficiência 40h	60h	Eficiência 60h
Cloretos (mg.L ⁻¹)	709,1	157,8	-77%	157,8	-77%
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	6,7	3,6	-45%	3,9	-40%
DBO ₅ (mg.O ₂ L ⁻¹)	400,0	15,0	-96%	20,0	-95%
DQO (mg.O ₂ L ⁻¹)	732,7	345,7	-52%	189,4	-74%
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	3,3	0,6	-79%	0,6	-79%
Nitrato (mg.L ⁻¹)	18,4	86,0	+367%	113,5	+517%
Nitrito (mg.L ⁻¹)	0,02	0,03	+33%	0,01	-33%
Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹)	417,7	n.d.	-100%	n.d.	-100%
Nitrogênio total Kjeldahl(mg.L ⁻¹)	537,8	2,2	-99%	1,7	-99%
pH	8,0	8,6	+8%	9,3	+17%
Turbidez (NTU)	47,5	21,3	-55%	9,0	-81%

O tratamento causou alta conversão (99%) dos compostos nitrogenados (nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrogênio total Kjeldahl) em nitrato, decorrente do processo oxidativo. Sabe-se que o descarte de efluentes com alto teor de nitrogênio amoniacal pode ocasionar a redução de oxigênio e eutrofização do corpo receptor, resultando na deterioração da qualidade da água e potencial toxicidade aos organismos aquáticos (Ahn, 2006). Neste sentido, uma das principais dificuldades dos processos de tratamento aplicados ao chorume é a redução da amônia, considerada como uma das causadoras da elevada toxicidade do chorume (Kurniawan *et al.*, 2006). Dentro deste aspecto, o tratamento utilizado neste estudo causou a conversão total de amônia em nitrato já nas primeiras 40h de tratamento. Este parâmetro aumentou cerca de 517% após 60h de tratamento. Futuros estudos deverão ser feitos, tendo em vista a desnitrificação do efluente, como a utilização de eletrodos revestidos de cobre/zinco no cátodo (Li *et al.*, 2009).

Considerando-se a resolução 128/2006 do Consema, todos os parâmetros analisados encontraram-se dentro dos valores legais para emissão de efluentes, entretanto esta resolução não estabelece valores para lançamento de cloretos e nem para o lançamento de nitratos, cujo valor aumentou após o tratamento. Salienta-se que, embora os resultados sejam promissores, frequentemente a aplicação de processos oxidativos avançados não resulta na mineralização total da matéria orgânica, gerando subprodutos que podem ser tanto quanto ou até mesmo mais tóxicos do

que o inicial (Rizzo, 2011). Desta forma, estudos complementares, envolvendo a avaliação de toxicidade e caracterização dos compostos, deverão ser realizados.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que o tratamento de chorume através da aplicação de processos oxidativos avançados (eletrooxidação) mostrou-se eficiente na configuração testada, entretanto deverão ser feitos mais estudos, avaliando toxicidade e redução de nitratos.

6. REFERÊNCIAS

ABRELPE, Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2011**. V.1, 186p, 2011.

AHMED, F.N.; LAN, C. Q. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. **Desalination**, v. 287, p. 41-54, 2012.

AHN, Y. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a Review. **Process Biochemistry** v. 41, p. 1709-1721, 2006.

ANGELIS, D. F.; CORSO, C. R.; BIDOIA, E.D . Eletrolise de resíduos poluidores: I - Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química.Nova**. V. 21,.,p.20-24, 1998 .

BAUN, A.; LOTTE, A.; REITZEL, L. A.; LEDIN, A; CHRISTENSEN, T.; BJERG, P. L. Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark). **Journal of Contaminant Hydrology**. V. 65, p. 269-291, 2003.

CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. Evaluation of feton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. **Journal of Hazardous Materials**. V.92, p. 749-755, 2011.

FOUL, A.; AZIZ, H.A.; ISA, M.H.; HUNG, Y-T. Primary treatment of anaerobic landfill leachate using activated carbon and limestone: batch and column studies. **Waste Management**, V. 4, p. 282–298, 2009.

GOUVEIA, N. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. **Ciência e saúde coletiva**. V. 17, p. 1503-1510, 2012.

KJELDEN, P.; BARLAZ, M.A.; ROOKER, A.P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Environmental Science and Technology**. V.32, p. 297-336, 2002.

KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate, **Chemical Engineering Journal**. V. 125, p. 35-57, 2006.

LI, M.; FENG, C.; ZHANG, Z.; LEI, X.; CHEN, R.; YANG, Y.; SUGIURA, N. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical Method. **Journal of Hazardous Materials**. V. 171, p.724-730, 2009.

MAHMUD, K.; HOSSAIN, MD.; SHAMS, S. Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries. **Waste Management**. V. xxx p. xxx-xxx, 2011.

MANNARINO, C.F.; FERREIRA, J.A.; CAMPOS, J.C.; RITTER, E. Wetland para tratamento de lixiviados de aterros sanitários – experiências no aterro sanitário de Pirai e no aterro metropolitano de Gramacho. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. V.11, p.108-112, 2006.

MARTTINEN, S.K.; KETTUNEN, R.H.; SORMUNEN, K.M.; SOIMASUO, R.M.; RINTALA, J.A., Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. **Chemosphere**. V. 46, p. 851-858, 2002.

MORAIS, J.L.; ZAMORA, P.P. Use of advanced oxidation processes to improve the

biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**. V. 123, p. 181-186, 2005.

MORAIS, P.B.; BERTAZZOLI, R. Electrodegradation of landill leachate in a flow electrochemical reactor. **Chemosphere**. V. 58, p. 41-46, 2005.

ROCHA, E.M.R.; VILAR, V.J.P.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R. Landfill leachate treatment by solar-driven aops. **Solar energy**. V. 85, p. 46-56, 2011.

RIO GRANDE DO SUL, Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA. Resolução nº 128/06 - Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br>. <Acesso em 31 jul. 2012>.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**. V. 45, p. 4311-4340, 2011.

O PAPEL DA ÉTICA NAS DEFINIÇÕES TÉCNICAS: UMA DISCUSSÃO ENTRE LAMINADOS SINTÉTICO A À BASE DE PVC (POLICLORETO DE VINILA) E PU (POLIURETANO)

Fabiano André Trein ¹

Universidade Feevale

Palavras-chave: Laminados sintéticos. Policloreto de vinila. Poliuretano. Ética.

INTRODUÇÃO

O presente texto aborda uma breve discussão sobre uma questão norteadora muito importante e pertinente no atual mundo da utilização de laminados sintéticos à base de policloreto de vinila e poliuretano, que tem sua escolha de compra orientada, muitas vezes, por aspectos políticos e econômicos, face a real característica poluidora e sustentável. Muito tem se falado e analisado a respeito, de modo a elucidar as definições técnicas que embasam a escolha entre as duas famílias características de laminados.

A proposta metodológica compreende a pesquisa exploratória e bibliográfica dimensionada e contextualizada para atender à extensão qualitativa deste trabalho.

Como exemplo prático de análise, aplica-se, portanto, neste artigo, os conceitos éticos e políticos nas decisões técnicas e ambientais de escolha de compra dos materiais.

1 – CLUSTER COUREIRO-CALÇADISTA E O LAMINADO SINTÉTICO

Costa (2004) apud Arbo (2006) comenta que o cluster coureiro-calçadista no Brasil possui papel fundamental na economia além de ter sido um dos ramos fundadores da indústria no Sul do país. A atividade de fabricação de calçados iniciou praticamente com a chegada dos primeiros imigrantes alemães, em 1824, porém ainda se apresentava como um sub-produto da manufatura de arreios e selas, sendo estes as principais ocupações das indústrias do couro.

Com o passar do tempo, a utilização secundária do couro para o calçado começou a tomar forma e surgem as primeiras fábricas de calçados, fortemente apoiadas nas tradições dos colonizadores europeus, que originaram as primeiras linhas de produção. A presença de sapateiros, curtidores e demais artesãos ligados ao trabalho em couro começa a estimular e popularizar seu uso para as demais aplicações, formando os primeiros traços da formação de um *cluster*.

Porém, com o advento da indústria mundial, em especial a China e a desvalorização cambial, o *cluster* enfrenta dificuldades crescentes no mercado interno, em função da entrada e oferta de materiais similares, com custos muito menores aos fabricados localmente, obrigando a

todo setor a uma re-estruturação geral em sua cadeia de suprimentos, modelos de produção, *layout* e modelos econômicos (ARBO, 2006).

O laminado sintético entra nesse contexto como uma alternativa de menor custo, maior regularidade técnica e uma flexibilidade altamente eficaz para atender aos mais variados mercados, tendo porém, um grau de reciclabilidade, tão ou mais complexa, de seus similares naturais.

Um calçado pode ser, de forma genérica, dividido em três partes principais: cabedal (parte superior), forração interna e solado (parte inferior).

2 – METODOLOGIA

A pesquisa bibliográfica será caracterizada como uma análise prática e direcionado à indústria de componentes aos calçados e acessórios, em específico à comparação entre a produção de laminados sintéticos à base de policloreto de vinila e poliuretano. A pesquisa foi fundamentada por uma pesquisa exploratória e quanto à abordagem, a análise da pesquisa utilizou a abordagem qualitativa, a qual se caracteriza pela interpretação dos fenômenos e a atribuição de significados impactantes, porém não mensuráveis. A coleta de dados da pesquisa foi realizada principalmente através de documentação técnica indireta de fornecedores das resinas estudadas, analisando registros de processo de forma a poder comparar as características dos processos produtivos de laminados sintéticos à base de policloreto de vinila e poliuretanos adotando a metodologia do estudo de caso.

3 – A ÉTICA NAS DECISÕES COMERCIAIS: DECISÃO TÉCNICA OU POLÍTICA?

Os conceitos de ética remontam das primeiras aparições da espécie humana sob a face da Terra, onde as necessidades humanas prevaleciam sob as demais necessidades do ser, abordadas por Maslow (1998). Com a evolução da espécie humana e, uma vez atendidas as necessidades básicas de respiração e alimentação, outros fatores começaram a fazer parte da rotina do dia-a-dia. Questões de segurança, status, auto-realização e principalmente reconhecimento, começam a figurar nas atitudes e ações de uma raça que buscava cada vez mais diferenciação.

Diferenciação na vida pessoal, com bens e objetos de consumo, como na vida profissional com uma força impulsionadora muito drástica, no sentido de “ser” e “ter” o poder a qualquer custo. Nesta situação, a definição de ética passa para um segundo plano, sendo respeitada ou seguida de forma coadjuvante, “se der” espaço (GIDDENS, 2000)

Este é o objetivo da abordagem dos aspectos éticos neste artigo técnico onde pretende-se comentar aspectos relacionados aos fatores decisórios e orientativos na escolha do tipo de laminado

sintético.

Se existem tantas vantagens favoráveis, à níveis de sustentabilidade e aspectos ambientais aos laminados vinílicos, por que grandes marcas produtoras de artigos esportivos criam barreiras conceituais ao produto, lançando moda e orientando culturas internacionais no outro sentido? Ou seria uma abordagem política e econômica direcionada aos seus próprios interesses e domínios de conhecimento?

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao analisar todos os aspectos pesquisados e abordados e, trazendo ao cunho da pesquisa científica pode-se chegar a algumas considerações pertinentes a essa discussão.

A natureza é um recurso finito, cujas fontes úteis e disponíveis representam uma quantidade muito pequena frente ao consumo galopante e crescente das populações mundiais. Salienta-se que não há vida sem os recursos naturais, e que essa dependência só faz crescer dia após dia. Com o mundo em evolução, novos conceitos são apresentados como forma de análise das eficiências e da racionalização dos recursos.

REFERÊNCIAS

ARBO, R.H. **Estratégia de desenvolvimento de produto para empresas do arranjo produtivo local de calçados do Vale do Rio dos Sinos: estudo de caso dos laminados sintéticos de poliuretano**. Dissertação de Mestrado Faculdade de Administração, Contabilidade e Economia, PUCRS – Porto Alegre, 2006.

GIDDENS, A. **Capitalismo e Moderna Teoria Social**. 5ª Ed. Lisboa. Editorial Presença. 2000.

MASLOW, A. **Maslow no Gerenciamento**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 1998.

TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO PARA RESINAS ACRÍLICAS

Sheila C. N. Martins - Feevale

Ricardo Martins de Martins - Feevale

Palavras-chave: Emulsão. Polimerização. Resinas acrílicas.

1 INTRODUÇÃO

Os acrílicos passaram por uma evolução bastante expressiva nos últimos anos. Inicialmente, as resinas eram bastante pegajosas a temperatura ambiente, embora possuíssem boa adesão, aparência natural e resistência à luz ultravioleta (UV), diferente das resinas a base de nitrocelulose e butadieno, também usadas para o mesmo fim. Tais resinas acrílicas ainda são utilizadas nas impregnações e em raspa para acessórios por apresentarem baixo custo.

Atualmente, já se obtêm resinas acrílicas de alto desempenho para o mercado automotivo e para vestimentas especiais que apresentam boas flexões a seco, a úmido e à baixa temperatura e filmes macios.

Este trabalho tem como escopo se dedicar à parte da síntese de resinas aquosas acrílicas e estudar as técnicas de polimerização em emulsão destas resinas. O mesmo faz parte de um estudo mais amplo sobre a técnica de polimerização em emulsão *core-shell*, sua caracterização e morfologia.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Coating é um termo em inglês para revestimento, cobertura. Revestir é aplicar uma película de um produto sobre um substrato que, em muitos casos, tem a finalidade de melhorar as propriedades de superfície, como aparência, adesão, molhabilidade, resistência ao desgaste e resistência ao risco (SATAS, TRACTON, 2001).

As resinas acrílicas são polímeros preparados via processos de polimerização por adição. O uso de resinas acrílicas continua crescendo com popularidade em todo o mundo, e é considerado um material acessível e durável para a fabricação de vários produtos. (OLDRING, LAM, *ca.*2000; WISEGEEK, 2012).

A diferença das resinas acrílicas para outros polímeros é que estas resinas são consideradas polímeros de adição devido ao tipo de monômero usado e do mecanismo utilizado: via radicalar. Há

vários processos de polimerização usados para a produção de revestimentos de superfície, sendo que o método em emulsão será o foco do estudo. A polimerização em emulsão é um sistema heterogêneo, no qual os monômeros são insolúveis na água (ODIAN, 2004; OLDRING, LAM, ca.2000).

Para serem conseguidas as emulsões, utilizam-se compostos tensoativos que se dispõem em solução aquosa na forma de aglomerados (micelas) que, em sua parte lipofílica, envolvem o monômero (fase oleosa) e na sua parte hidrofílica orientam a fase contínua, aquosa (ODIAN, 2004; OLDRING, LAM, ca.2000).

A polimerização ocorre no interior das micelas, com conseqüente formação do polímero dentro das mesmas, sendo o emulsionante o composto estabilizador deste polímero formado no sistema aquoso (ODIAN, 2004). Há duas técnicas principais para a polimerização em emulsão, mas combinadas, as possibilidades podem ser múltiplas (HERK, 2005).

O *batch process (peak)* é aquele em que todos os ingredientes são adicionados ao reator e fixa-se a temperatura de reação para a polimerização. Uma vez iniciada a reação, esta é controlada pelo resfriamento ou aquecimento do reator. Quando a reação finaliza, o reator é resfriado e o polímero descarregado. Esta técnica é relativamente perigosa, pois apresenta dificuldade no controle da temperatura (HERK, 2005; OLDRING, LAM, ca.2000;).

Na adição contínua, os monômeros vão sendo adicionados gradualmente ao reator durante o processo de polimerização. Esta técnica minimiza a concentração de monômero sem reagir e os problemas de transferência de calor (exotermia) não são tão difíceis de controlar como em outras técnicas. Este método permite uma grande variedade de possibilidades e modificações das cadeias poliméricas (HERK, 2005; OLDRING, LAM, ca.2000).

Para este processo, há uma variação, na qual é realizada uma pré-emulsão (ou semeadura) com parte dos monômeros e tensoativos que é adicionada inicialmente ao reator e, após, o restante dos reagentes é adicionado continuamente por um determinado período de tempo. Esta variação é chamada de *semi-batch*, sendo a mais usada na manufatura de produtos comerciais por permitir o controle de propriedades como a arquitetura do polímero, a morfologia da partícula, a distribuição do tamanho da partícula e a distribuição da massa (HERK, 2005; OLDRING, LAM, ca.2000).

3. METODOLOGIA

Os monômeros, tensoativo e iniciadores foram usados segundo a forma na qual foram recebidos do fabricante e a água é desmineralizada na própria empresa.

Foram realizadas as sínteses das resinas acrílicas através do método de polimerização em emulsão

via mecanismo de radicais livres por iniciação redox, empregando-se nas duas etapas o processo de adição contínua, conforme Herk (2005). A fração molar de monômero adotada foi de 1:1 *core-shell*. Quatro experimentos foram realizados com o uso de sementeira, ou pré-emulsão da fração *core* e uso do processo *semi-batch* citado por Chern (2006). A diferença entre os experimentos está na sua temperatura de transição vítrea (T_g) teórica devido a sua composição monomérica.

4 ANÁLISE

De acordo com o mercado de revestimentos para substratos flexíveis tipo, couro e laminado sintético, as resinas acrílicas normalmente utilizadas apresentam teor de sólidos de aproximadamente 35-50%, pH na faixa de neutro a básico (7,12 a 10,50) e viscosidade inferior a 100cPs.

A técnica usada de *semi-batch* com adição contínua permitiu um melhor controle da temperatura e a variação da composição e quantidade de carga inicial, sem perder a estabilidade da emulsão. Além disso, o efeito da sementeira em uma pequena quantidade (5 a 10%) promove um tamanho menor de partícula. A quantidade de tensoativo empregada e sua distribuição também acarretam grande influência no polímero final. Particularmente, o uso de todo o tensoativo no reator promove também menor tamanho de partícula com o risco de precipitação durante a polimerização que deve ser controlada pela alimentação do monômero. Sempre é recomendado o uso de uma emulsão dos monômeros em água para facilitar o transporte destes para a partícula de reação. Nos experimentos, foi empregada a alimentação do monômero puro com o uso de forte agitação para garantir a incorporação do mesmo na partícula de reação. Diferente da técnica mencionada anteriormente, o *batch process* é muitas vezes empregado em escala de laboratório pela simplicidade e baixo custo de operação.

Desta forma, com o uso da técnica de polimerização em emulsão por adição contínua alcançaram-se dispersões aquosas com baixa viscosidade, com bom controle térmico sem limitação da dureza do polímero.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso da técnica de polimerização em emulsão por adição contínua demonstra ser um bom meio para obtenção de resinas acrílicas para uso como revestimento de substratos flexíveis, usados no mercado coureiro-calçadista.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Editora Artliber, 2006. 280 p.

CHERN, C.S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics Prog.Polym.Sci., 2006, 31, p.443 – 486.

HERK, Alex Van (Ed.). Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization. 1^a Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2005. 278 p.

ODIAN, George. Principles of Polymerization. 4. ed. New York: Wiley Interscience, 2004. 812 p.

OLDRING, Dr P PhD BA; LAM, Dr P Lam PhD BSc (Ed.). Waterborne & Solvent Based Acrylics and their End User Applications. New Jersey: Wiley, [ca.2000] v 1.

SATAS, D., TRACTON, Arthur A., (Ed.). Coatings Technology Handbook: Second Edition Revised and Expanded. New York Basel: Marcel Dekkiernc,inc, 2001

WISEGEEK. What is acrylic resin? Disponível em:
<<http://www.wisegeek.com/what-is-acrylic-resin.htm>> Acesso em 12/05/2012