

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Aplicação de Processos Oxidativos Avançados
em Resíduos contendo Hidroquinona**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
mestre em Ciências (Química Analítica).

Ana Júlia Rêgo Vieira

Orientadora: Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende.

São Carlos
2006

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E
PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE**

Vieira, Ana Júlia Rêgo

**Aplicação de processos oxidativos avançados em resíduos contendo
hidroquinona./ Ana Júlia Rêgo Vieira. São Carlos, IQSC, 2006. XXp.**

**Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos /
Universidade de São Paulo**

Orientadora: Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende.

1.Hidroquinona. 2.Tratamento de resíduos. 3. Revelador fotográfico. I.Título

DEDICATÓRIA

Dedico esta vitória a Deus, Pai todo poderoso, que em seu imenso amor me ajudou em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Luis e Conceição, que são meu espelho, são pais maravilhosos, e graças a tudo que aprendi com eles eu pude chegar onde estou, e principalmente, ser quem eu sou. Aos meus irmãos, Vicente e Mateus, por sempre me apoiarem e darem força.

Ao André, que com seu imenso amor e compreensão me ajudou a enfrentar vários momentos da minha vida, se mostrando não só um ótimo companheiro, mas também um amigo.

À minha família, avós, tios, primos, e amigos que sempre me apoiaram e incentivaram nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por todas as provas do seu amor.

Ao André, pelo amor e amizade.

À Professora Marió e Leny, pela orientação e amizade.

À galera do LRQ, Elias(Salsicha), José Antonio(Zé), Leandro(Sassarico), Rodrigo(Pudim), Hudson(Bonsai ou Nº 1), Maíra(Nº 2), Cristiano(João), Tamires, Juliana(Ju) e Flávio.

Aos meus primos: Helanne, Joaquim Neto, Filonísia, pelo carinho e apoio.

À minha família Rêgo, representada pelos meus tios Conceição, Giovanni, Joaquim, Medy e Paulo. E minhas primas Jocélia, Kelma, Kércia, Juliana e Pualanne e meus primos Nonato, Paulo Jr, Vicente Jr.

À minha família Rufino, representada pelos meus Avós: Vicente e Socorro, e pelos meus tios: Glêce, Socorrita, Vilmar, Vicente Filho e Décio.

À minha especialíssima família Vieira, representados pelo meu Avô Nonato, minhas tias Anatólia e Helena e meus primos: Eliane, Enéias, Morena, Renato, Robim, Rogério.

Aos amigos do Piauí: Marleyde, Marolana, Verônica, Naira, Caio, Ana Maria, Denise, Aline, Dimas, Batista, Vinícius, Marcelo, Leonardo, Fernanda, Leyson, Tia Paizinha, Dona Ismarina.

Aos amigos da Igreja: Rogério, Luciane, Jonatan, Paula, dona Dita, “seu” Dito, Zenaide, Almir, Heloisa, Maria, Maria Alice e Pastor Alexandre.

Um agradecimento muito especial à Silvia e Andréia, da Pós-graduação, e ao Paulo do Caqui.

À minha Mãe Nonatinha(in memorian) e minha Avó Salome(in memorian), que sei que estão junto ao Pai olhando por mim.

A todos os meus familiares e amigos, que mesmo não tendo sido mencionados estão dentro do meu coração.

Que Deus esteja com vocês hoje e sempre.

Sumário

Resumo.....	
Abstract	
Lista de figuras	
Lista de tabelas	
Lista de equações.....	
1 – introdução.....	
2 – desenvolvimento sustentável	
3 – processos oxidativos avançados.....	
4 – reagente de fenton.....	
5 – revelador fotográfico.....	
6 – hidroquinona	
7 – técnicas de analise.....	
8 – justificativa	
9 – objetivos	
10 – parte experimental.....	
11 – resultados e discussão.....	
12 – conclusões.....	
13 – sugestões.....	
14 – referencias bibliográficas.....	
15 – anexos	
15.1 – ficha	
15.2 – ficha2	

RESUMO

Neste trabalho é utilizado o processo oxidativo avançado, via reagente de Fenton, para a destruição de resíduos que contenham hidroquinona. Sendo as técnicas utilizadas para a comprovação desta metodologia: ultravioleta, carbono orgânico total, cromatografia gasosa, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Em todas essas análises pôde-se observar uma destruição de mais de 60% da hidroquinona.

APPLICATION OF ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES ON THE TREATMENT OF HYDROQUINONE-CONTAINING RESIDUES

Ana Júlia Rêgo Vieira(PG)¹, Leny Borghesan Albertini Alberguini(PD)², Maria
Olimpia de Oliveira Rezende(PQ)¹

¹ Instituto de Química de São Carlos/ USP

² Laboratório de Resíduos Químicos/ USP-São Carlos

anjurv@gmail.com

In this work, the destruction of hydroquinone present in residues was reached through advanced oxidation process, via Fenton. The reaction was followed by ultraviolet spectroscopy, total organic carbon and gas chromatography with flame ionization detector and mass spectrometry detector.

Throughout all the results, the destruction of hydroquinone was greater than 90%.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	27
Figura 02	29
Figura 03	29
Figura 04	30
Figura 05	31
Figura 06	31
Figura 07	32
Figura 08	33
Figura 09	36
Figura 10	38
Figura 11	46
Figura 12	51
Figura 13	51
Figura 14	53
Figura 15	55
Figura 16	55
Figura 17	56
Figura 18	57
Figura 19	58
Figura 20	58
Figura 21	59
Figura 22	60
Figura 23	61
Figura 24	62
Figura 25	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	14
Tabela 02	15
Tabela 03	24
Tabela 04	25
Tabela 05	28
Tabela 06	45
Tabela 07	46
Tabela 08	50
Tabela 09	

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 01	14
Equação 02	14
Equação 03	15
Equação 04	19
Equação 05	19
Equação 06	19
Equação 07	19
Equação 08	19
Equação 09	20
Equação 10	20
Equação 11	20
Equação 12	20
Equação 13	52
Equação 14	56

1 – INTRODUÇÃO

O país vem crescendo – economia, indústria, ensino e pesquisa – mas o que se vem observando é que esse crescimento não ocorre de forma sustentável, ou seja, integrando os vários segmentos da sociedade, com suas necessidades e qualidades, sem prejudicar a qualidade ambiental. Frente a esses problemas, a falta de conhecimento humano pode gerar danos às gerações futuras.

A grande quantidade de resíduos gerados leva ao desequilíbrio ambiental, pois são lançados indiscriminadamente na atmosfera (como material particulado ou gases), no solo (fertilizantes e pesticidas) e nos corpos receptores (efluentes industriais ou esgoto doméstico).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT define os resíduos sólidos com base na Norma Brasileira de Resíduos – NBR 10.004, que os classifica em (1):

- ↪ Resíduo Classe I – Perigosos;
- ↪ Resíduo Classe II – Não Perigosos;
- ↪ Resíduo Classe II A – Não inertes;
- ↪ Resíduo Classe II B – Inertes.

Os resíduos químicos de classe I apresentam periculosidade em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas. Comprometendo e levando ao risco a saúde pública, pois podem provocar ou acentuar, de forma significativa, um

aumento de mortalidade ou incidência de doenças, e/ou o meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada ⁽¹⁾.

A CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, órgão responsável pela fiscalização ambiental, em seu último levantamento quantitativo reporta que no estado de São Paulo são gerados anualmente 535 mil toneladas de resíduos classe I e 25 milhões de toneladas de resíduos classe II⁽²⁾, sendo a principal fonte geradora desses resíduos a indústria química, contribuindo com 177 mil t/ano, o que corresponde a aproximadamente 33% do resíduo classe I gerado no estado.

Segundo a ABETRE 53% do resíduo coletado diariamente no Brasil, ou seja, 84.000 mil t/dia, são dispostos de maneira inadequada, mostrando ainda que o problema não está na falta de tecnologia, na escassez de recursos humanos e nem na falta de recursos financeiros, e sim na política nacional de resíduos que não promove uma política de gestão social, a fim de integrar – setor público, setor privado e sociedade civil⁽³⁾.

Pela legislação vigente, os resíduos teriam que ser tratados ou temporariamente estocados, para disposição adequada. Porém, os especialistas do setor acreditam que isso não esteja ocorrendo devido ao grande índice de poluição e mortalidade ⁽³⁾.

Uma boa política de gerenciamento de resíduos começa com a minimização da geração desses compostos nos processos produtivos, seguido de reuso ou reciclagem, podendo o material ser reinserido no mesmo processo, ou em outro, podendo tornar-se produto final. Após essas alternativas terem sido realizadas ou descartadas realiza-se o tratamento e a disposição final ⁽⁴⁾.

Em 1998 foi aprovada a Lei Federal nº. 9605 ⁽⁵⁾, Lei de Crimes Ambientais, que determinou um prazo para que as empresas regularizassem a disposição de seus

resíduos. No entanto, com a aprovação e operação da Medida Provisória nº 2.163-41 ⁽⁶⁾ de 23 de agosto de 2001, o prazo para que essas empresas se adequassem à Lei foi estendido. Também foi criado o Termo de Auto-denúncia, que faz com que a empresa financie uma instituição de ensino e pesquisa como pagamento de sua multa ⁽⁷⁾.

Profissionais da área, inclusive ambientalistas, concordam que o controle da poluição tornou-se um negócio complexo e custoso, considerando os custos de instalação e operação de controladores de poluição ou equipamentos de tratamento. Reduzindo a quantidade de poluentes do ambiente, reduzir-se-iam também os custos com o controle e tratamento desses resíduos. Isso poderia ser feito trocando-se os processos de produção e os produtos utilizados, ou ambos, para que os poluentes mais agressivos não fossem mais gerados; encontrando substituintes não perigosos para materiais de risco; tratando e recuperando solventes após o uso ⁽⁸⁾.

Todavia, o fator mais preocupante é a posição do governo e das empresas no que diz respeito à sua responsabilidade ambiental. Afinal, os mesmos – empresários, prefeitos, deputados, governadores etc. – procuram se ausentar da sua responsabilidade ambiental, usando o falso argumento de que necessitam de mais evidências científicas, o que não se caracteriza como verdade, afinal já existem fatos concretos e conhecimento suficiente para fazer com que estas decisões tão importantes sejam tomadas imediatamente. Um dos exemplos é o que vai ser relatado neste trabalho.

A sociedade atual é induzida para a exacerbação do consumo material, sem se preocupar com o uso racional dos recursos naturais, e a preservação do meio ambiente, mostrando-se, assim, incapaz de implantar uma conduta voltada à sustentabilidade.

2 – DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Em 1987, o Relatório da Comissão Mundial de Meio Ambiente e Desenvolvimento, elaborado pela ONU, definiu desenvolvimento sustentável como: “o desenvolvimento que atende às demandas da geração presente sem comprometer as oportunidades das gerações futuras”⁽⁹⁾.

O desenvolvimento sustentável foi consolidado logo após a Conferência Mundial para o Meio Ambiente – Rio 92, como o grande destaque na luta pelas causas ambientais.

Outro fruto dessa conferência mundial foi a Agenda 21⁽¹⁰⁾, que define propostas de ações em âmbitos regional e local para alcançar o desejado desenvolvimento sustentável.

Na tentativa de viabilizar o desenvolvimento sustentável, foram criadas as ISOGUIDES, normas que têm por finalidade treinar o olhar da sociedade para novas exigências; orientando a implantação e implementação de sistemas de qualidade e diretrizes que completem os requisitos específicos de produtos e/ou serviços apresentados nas especificações técnicas⁽¹¹⁾.

Entre essas, encontra-se a Norma ISO 14.031⁽¹²⁾, que traz a metodologia de criação das empresas que visam à sustentabilidade. A ISO 14.031 afirma que: “Várias organizações estão procurando caminhos para entender, demonstrar e melhorar seu desempenho ambiental. Isto pode ser obtido através da gestão efetiva dos componentes de suas atividades, produtos e serviços que podem impactar significativamente o meio ambiente. A avaliação do desempenho ambiental é o objeto desta norma internacional.”⁽¹¹⁾. Esta norma traz parâmetros para a medida do desempenho ambiental. Como

forma de medir o desenvolvimento sustentável, utilizamos indicadores ambientais.

As ações que usam o desenvolvimento sustentável e, conseqüentemente, os indicadores das mesmas, podem ser classificadas em: *global; regional e local* ⁽¹³⁾.

A Comissão para o Desenvolvimento Sustentado (CDS) da ONU desenvolveu uma lista para que os diversos países escolhessem os índices a serem trabalhados, aqueles que melhor se adaptassem às suas prioridades, problemas e metas. Ressalta-se que os itens desta listagem tiveram como base a Agenda 21.

Os indicadores globais apresentam a seguinte classificação: *impulso* que são indicadores de atividades, processos e padrões que impactam o desenvolvimento sustentável; *estado* que indicam a situação do desenvolvimento sustentável; *resposta* que indicam as atuações e opções humanas que visam ao desenvolvimento sustentável ⁽¹³⁾.

Os indicadores regionais oferecem dados e informações focados nas condições ambientais da atmosfera, do solo e subsolo e dos recursos hídricos. Constata-se que os indicadores regionais têm tido como eixo comum sua representação do modelo “PSR – Pressão, Estado, Resposta”, o qual define os indicadores da mesma forma que os indicadores globais. A proposta da CDS – ONU apresenta-os como indicadores ^(13, 14):

a) de pressão, que mostram as atividades humanas como elementos de pressão no meio ambiente, resultando em alterações na qualidade do meio ambiente e na qualidade e quantidade de recursos naturais do meio ambiente;

b) de estado, que qualificam o meio ambiente e a quantidade e qualidade de recursos naturais disponíveis;

c) de resposta, que mostram os esforços desenvolvidos pelas comunidades para contraporem-se às alterações do estado do meio ambiente, buscando sua melhoria ou a mitigação de sua degradação.

A Norma ISO 14.031 foi formulada com o objetivo de estabelecer avaliações de desempenho ambiental para empresas. Esta avaliação é um processo de gestão interna à empresa, constituindo-se em ferramenta destinada a prover a gestão da empresa com informações reais e mensuráveis em relação a uma base e/ou a critérios estabelecidos, que mostrarão se, ao longo do tempo, o desempenho ambiental da empresa está indo ao encontro desses parâmetros.

Os indicadores de desempenho ambiental sintetizam as informações quantitativas e qualitativas que permitem a determinação da eficiência e efetividade da empresa, de um ponto de vista ambiental, em utilizar recursos disponíveis.

Para que haja um plano de gestão eficiente, é necessária a presença de indicadores ambientais. Este plano deve apresentar *base científica*, ou seja, dados comprobatórios da necessidade de sua implantação, *apresentando modelos* já utilizados, satisfatoriamente, e *temáticas* que não fujam à realidade do seu local de implementação, *sensibilização* de todos os envolvidos, para que haja um pleno funcionamento do projeto, assim como *monitoramento constante*, para que futuros problemas possam ser *previstos e corrigidos*, devendo também apresentar *tecnologia a baixo custo* ⁽¹⁴⁾.

Mesmo na construção de um plano gestor que incorpore a idéia de indicadores ambientais faz-se necessário o cuidado para não cair em armadilhas, que levem ao *excesso de agregação de informação* ou dados, o que pode levar ao *desvio de atenção*, mudando o enfoque do projeto, gerando também *falsificação deliberada* de informações, fazendo com que seja *medido o que é fácil e não o que é importante*, gerando um *excesso de confiança* que pode levar a um *modelo não adequado* ⁽¹⁴⁾.

Todavia, deve-se ter em mente que mesmo com a construção dos indicadores, ainda se faz necessário enfrentar alguns desafios, como *alcançar setores diversos da sociedade; estabelecendo objetivos e metas; integrando dados; engajando e ampliando setores; e construindo, implementando e acompanhando indicadores de interesse local* ⁽¹⁴⁾.

Um exemplo de gestão e gerenciamento de resíduos é o que é usado do Laboratório de Resíduos Químicos campus USP – São Carlos (LRQ – São Carlos). Sua concepção iniciou-se uma década atrás, a partir da constante procura dos professores do IQSC por um local onde pudessem dispor dos resíduos produzidos naquele instituto ⁽¹⁵⁾.

O LRQ – São Carlos foi inaugurado em 13 de outubro de 1997, iniciando suas atividades práticas em 1998.

Atualmente, o LRQ – São Carlos atende a 100% dos laboratórios geradores de resíduos químicos perigosos. Além do tratamento dos resíduos químicos coletados dos laboratórios que solicitam sua retirada, o LRQ – São Carlos desempenha as seguintes funções ⁽¹⁵⁾:

- ↳ pesquisa bibliográfica para obtenção de material sobre tratamento de resíduos químicos;

- ↪ elaboração de normas para o recolhimento e rotulagem dos resíduos;
- ↪ estabelecimento de procedimentos e normas gerais para o tratamento desses resíduos;
- ↪ execução de processos de tratamento de resíduos;
- ↪ desenvolvimento de tecnologias no tratamento dos resíduos químicos;
- ↪ associação com o ensino de graduação;
- ↪ conscientização das instituições de ensino e do setor produtivo para a prevenção da geração de resíduos químicos.

Outro papel ativo do LRQ – São Carlos, em sua constante tentativa de promoção do desenvolvimento sustentável, no tocante aos resíduos químicos, está em atender às seguintes situações: envio de material para incineração, reciclagem e também no atendimento de emergências, quando presta auxílio em caso de derramamentos ou vazamentos de produtos químicos. Neste último caso, o atendimento é realizado no local do acidente, sendo acompanhada a retirada do produto e a descontaminação do local.

3 – PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Foi o método utilizado, neste trabalho, no tratamento dos resíduos químicos.

Um dos grandes problemas enfrentados pela população mundial consiste no tratamento da água e de efluentes industriais, para isso utilizam-se

métodos convencionais, tais como; adsorção com carvão ativado, air stripping, tratamento biológico e incineração, entre outros. Mas, como todo processo apresenta vantagens e desvantagens, faz-se necessário, antes de iniciar o tratamento de qualquer tipo de resíduo, levar em conta parâmetros como: eficiência, segurança, facilidade de utilização, entre outros⁽¹⁶⁾.

Muito da poluição ocorrida atualmente em nossas águas é gerada por atividades humanas.

Em geral, a remoção de poluentes orgânicos envolve muitas técnicas básicas, tais como: oxidação química, extração líquido – líquido, adsorção, osmose, ultrafiltração e biodegradação. A escolha de um método depende, principalmente, do custo do processo e de outros fatores, tais como, concentração e volume do efluente.

Entre estas técnicas, os processos oxidativos avançados, POA, são adequados para a degradação de poluentes tóxicos em meio aquoso. Os POAs são caracterizados por sua capacidade de oxidação total ou parcial do poluente, resultando, em último caso, na redução do conteúdo orgânico e/ou melhora na sua biodegradabilidade.

De todos os possíveis agentes oxidantes, flúor, cloro, ozônio, entre outros, o peróxido de hidrogênio, geralmente, é escolhido devido ao seu baixo custo e alto poder oxidante. Ele pode ser facilmente manuseado e não gera subprodutos. Sua escolha também se dá devido à baixa cinética de oxidação, alta reatividade e geração de radicais hidroxila, que são os agentes oxidantes. Este pode ser usado em qualquer uma das técnicas conhecidas.

Um dos principais objetivos desses processos tem sido melhorar a biodegradabilidade de efluentes tóxicos para uma possível associação do POA com um processo de tratamento convencional ⁽¹⁷⁾.

O estudo dos processos oxidativos passou por quatro etapas de desenvolvimento. De 1976 a 1985 foram encontrados poucos trabalhos científicos e não se via uma aplicação concreta desses processos. Na segunda etapa, por volta de 1985 até o início da década de 90, notou-se uma preocupação crescente da comunidade científica internacional por temas relacionados ao meio ambiente e, com o êxito das primeiras experiências, um grande número de estudiosos vêem esses processos como um método universal para a degradação de contaminantes orgânicos. Na terceira etapa, entre o meio e o final da década de 90, ocorreu uma grande disseminação de resultados contraditórios, levando à discussão sobre a limitação da técnica e seus inconvenientes. Finalmente, na quarta etapa, ou seja, atualmente, caracteriza-se por uma visão mais realista das possibilidades de aplicação dessa tecnologia, pois adequadamente empregado pode resultar em uma aplicação viável e competitiva economicamente ⁽¹⁸⁾.

Em 1998, a USEPA ⁽¹⁹⁾ publicou o Handbook of Advanced Oxidation Process, reconhecendo sua importância, proporcionando, assim, um acentuado desenvolvimento na área.

Nos últimos 20 anos tem-se testemunhado um conhecimento crescente do frágil estado dos recursos hídricos na maior parte do planeta. Para enfrentar o crescimento da poluição da hidrosfera, programas educacionais e legislativos estão sendo inicialmente implementados e duas estratégias principais de tratamento de água estão sendo aplicadas: (1) tratamento químico de águas

potáveis, de superfície e subterrâneas; (2) tratamento químico de águas residuárias que contenham compostos biodegradáveis e biocidas⁽²⁰⁾.

A oxidação de poluentes orgânicos por combinação de luz ultravioleta e oxidantes (O₃, H₂O₂ etc.) implica, na maioria dos casos, na geração e subsequente reação de radicais hidroxila.

Os potenciais de oxidação para oxidantes habituais são listados na Tabela 1, podendo ser visto que o oxidante mais poderoso logo após flúor é o radical hidroxila.

Tabela 1: Potencial de oxidação de alguns oxidantes^(20,21).

Espécies	Potencial de oxidação (V)
F	3,03
.OH	2,80
O ₂	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,78
ROO [·]	1,70
Mn ₂ O ₅ ²⁻	1,68
Cl	1,36
Br	1,09
I	0,54

O radical hidroxila é um agente oxidante extremamente forte, capaz de oxidar compostos orgânicos por retirada de hidrogênio (eq. 1). A reação gera radicais orgânicos, os quais, por adição de oxigênio molecular, produzem radicais peroxil (eq. 2). Estes intermediários participam da reação de degradação oxidativa, levando, finalmente, a dióxido de carbono, água e sais inorgânicos⁽²⁰⁾.



Após a retirada do hidrogênio, a transferência do elétron do radical hidroxila (eq. 3) constitui outro mecanismo de degradação oxidativa.

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como o ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e radiação ultravioleta (UV). Os processos que têm a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos⁽²¹⁾.

Os sistemas dos POA podem ser divididos em: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Sistemas Típicos de Processos Oxidativos.

COM IRRADIAÇÃO	Sistemas homogêneos
	O_3/UV
	H_2O_2/UV
	Feixe de elétrons
	Ultra Som (US)
	H_2O_2/US
	UV/US
	Sistemas heterogêneos
	$TiO_2/O_2/UV$
	$TiO_2/ H_2O_2/UV$
SEM IRRADIAÇÃO	Sistemas homogêneos
	O_3/ H_2O_2
	O_3/HO^\bullet
	H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)
	Sistemas heterogêneos
Elétron – Fenton	

Nos sistemas homogêneos a degradação pode ser feita de duas maneiras⁽²¹⁾:

a) fotólise direta com UV, em que a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente;

b) geração de radical hidroxila, que tem alto poder oxidante e é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de fortes oxidantes, como H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação.

Os sistemas heterogêneos são classificados devido à presença de catalisadoras semicondutores, que são substâncias que aumentam a velocidade da reação.

O peróxido de hidrogênio é muito usado no branqueamento de papel, na indústria têxtil, na produção de água potável, na manufatura de alimentos e nas indústrias petroquímica, eletrônica, de produção de energia e metalúrgica, entre outras. Além disso, tem sido usado na remediação de solos contaminados e no tratamento de efluentes perigosos. O peróxido de hidrogênio, na maioria das vezes, é adicionado ao sistema reacional, em concentrações que variam de 35% a 70% m/m.

O processo de degradação é um processo limpo e não seletivo, podendo degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros. A destruição pode ocorrer em compostos orgânicos em fase aquosa, fase gasosa ou até mesmo adsorvidos numa matriz sólida⁽²¹⁾.

A grande utilização dos POAs deve-se ao fato desse processo apresentar inúmeras vantagens, tais como: mineralização do poluente, não apenas o transferindo de fase; transformação de certos produtos em compostos biodegradáveis com cinética de reação rápida; melhora nas propriedades organolépticas da água tratada; consumo, em alguns casos, de menos energia, o que leva um menor custo⁽²¹⁾.

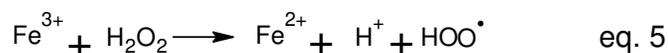
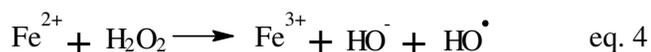
Nas reações de degradação envolvidas ocorre não apenas o desaparecimento dos contaminantes principais, mas a conversão de carbono orgânico em carbono inorgânico na forma de CO_2 . Para tanto é necessário assegurar a eficiência do processo que deve ser monitorado por análises que vão ser escolhidas de acordo com a necessidade e a estrutura disponível, assegurando que tanto o contaminante quanto os produtos formados tenham sido degradados⁽²¹⁾. O monitoramento pode ser feito pela determinação da demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT), oxigênio dissolvido (OD), cromatografia gasosa (CG), cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (CG/EM) e ultravioleta (UV).

4 – REAGENTE DE FENTON

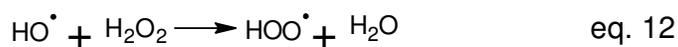
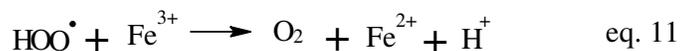
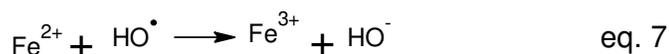
O reagente de Fenton é um dos processos oxidativos avançados que consiste em tratamento catalítico, sendo composto de uma solução de H_2O_2 que reage com um sal de Fe^{2+} ou Fe^{3+} , em meio ácido, produzindo radicais HO^\cdot .

O reagente de Fenton é utilizado na degradação de compostos orgânicos tóxicos como fenóis, p-aminofenóis, formaldeídos e pesticidas encontrados em solos contaminados ou em efluentes industriais, que podem ser lodos⁽²²⁾. A destruição desses poluentes orgânicos pode causar a redução da toxicidade, aumento da biodegradabilidade, mudanças nos parâmetros DQO e DBO, podendo, ainda, remover cor e odor⁽²³⁾.

O tratamento com reagente de Fenton é uma das mais eficientes tecnologias para a remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas⁽²⁴⁾. A decomposição da H₂O₂ catalisada pelo Fe gera o radical HO[•], como mostram as equações a seguir⁽²²⁾.



Além dessas outras reações de competição podem ocorrer⁽²²⁾.



A taxa de remoção de poluentes é baixa ao se utilizar o reagente Fe³⁺/H₂O₂, isso pode ser explicado pelo fato do íon Fe³⁺ ter baixa reatividade para o peróxido⁽²²⁾.

Como exemplos de aplicação com o reagente de Fenton, pode-se citar o uso de diferentes sistemas de Fenton no tratamento de tricloroetileno⁽²⁵⁾; pode ser adicionado no sistema reacional ou eletrogerado⁽²⁶⁾; pode ser usado para melhorar a biodegradabilidade de substâncias químicas orgânicas⁽²⁴⁾, na mineralização de anilina⁽²⁷⁾ e na oxidação de compostos fenólicos⁽²⁸⁾.

5 – REVELADOR FOTOGRÁFICO

A revelação é um processo que consiste no banho da emulsão fotográfica em uma solução especial, com a finalidade de transformar o brometo de prata em prata metálica. As substâncias capazes de reduzir o AgBr são chamadas agentes reveladores ou agentes redutores⁽²⁹⁾. A concentração de prata no revelador é de 26 mg L^{-1} , e sua concentração para descarte de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, segundo a Conama⁽³⁰⁾.

Entre os componentes dos reveladores, os mais importantes são:

- ↳ hidroquinona – que favorece os contrastes e altas densidades;
- ↳ metol – que favorece a separação de tonalidades e detalhamento nas sombras;
- ↳ alcalinizadores – que determinam, pelo pH, o vigor da revelação.

Entre outros possíveis componentes do revelador podemos encontrar: fenidona, p-aminofenol, glicina, pirogalol e amidol.

Entre as técnicas de revelação, está sendo bastante divulgada a de dois banhos. Esta técnica não requer o uso de nenhum revelador em especial e é bastante usada, por exemplo, em imagens com contraste difícil de ajustar. Esta técnica apresenta-se com duas variantes.

A técnica de dois banhos reveladores é utilizada quando se pretende aumentar o contraste sem reduzir os detalhes das zonas claras. Neste processo usam-se dois reveladores com características diferentes; um suave, à base de metol e outro de alto contraste à base de hidroquinona⁽³¹⁾.

Já a técnica do banho de água assemelha-se à anterior, contudo o segundo banho é constituído por água ou solução de carbonato de sódio a 10% e o efeito que se procura é a resolução do contraste⁽³¹⁾.

Os reveladores podem ser apresentados de duas maneiras: reveladores de película e reveladores de papel.

Os reveladores de película podem ser divididos em: *reveladores de alto ou baixo contraste*, que atuam ajustando as proporções relativas do metol e da hidroquinona, e o pH da solução. Os altos contrastes consegue-se aumentando o teor de hidroquinona, já os negativos de baixo contraste são produzidos com baixo pH do revelador. Alguns desses reveladores podem ser vistos na Tabela 04⁽³¹⁾.

Reveladores de alta energia são utilizados quando se pretende tirar o máximo da sensibilidade da película, ou em casos em que esta esteja sub-exposta. Normalmente, estes reveladores têm uma maior concentração de metol e de hidroquinona em meio alcalino^(29,31).

Nos *reveladores grão fino* procura-se tirar o maior proveito das emulsões preparadas a fim de reduzir a possibilidade de aglomeração dos grãos de prata. Para privilegiar a formação de grão fino, a exposição à luz não deve ser exagerada. Normalmente, os reveladores de grão fino apresentam um pH baixo e têm um teor elevado de sulfito de sódio, que atua como solvente de parte dos haletos de prata^(29,31).

Os *reveladores de alta definição* proporcionam um bom detalhe, com grande definição das arestas dos objetos que constituem a imagem. São preparados antes da utilização e servem, em geral, para uma única revelação⁽³¹⁾.

Tabela 03: Constituintes de reveladores de película⁽³¹⁾.

	Alto Contraste			Alta Energia	Grão Fino		
	Kodak D-8	Kodak D-163	Iiford ID-14		Kodak D-76	Kodak D-23	Iiford ID-68

Metol (g)	-	1,2	1,7	14	2	7,5	-
Sulfito de sódio anidro (g)	30	38	75	50	100	-	85
Hidroquinona (g)	15	8,4	12,5	14	5	100	5
Carbonato de sódio anidro (g)	-	33	37	-	-	-	-

A variedade de reveladores para papel não é tão grande quanto é a de reveladores de película, uma vez que os problemas existentes na revelação para papel podem ser contornados pela escolha do tipo de papel ou de uma correta exposição à luz, sendo que ao revelador só cabe a função de tirar o maior aproveitamento possível da opção tomada⁽³¹⁾.

Os reveladores de papel são: *reveladores universais* que são de uso geral e funcionam com qualquer tipo de papel, existem formulas especiais que permitem alguma margem no controle do contraste e da tonalidade das imagens. Esses reveladores são equivalentes aos usados para películas com a única diferença que usualmente são mais concentrados. Alguns desses reveladores podem ser vistos na Tabela 05⁽³¹⁾. A nomenclatura usada, D-73, D-166, D-155 e D-8, refere-se ao nome dado ao revelador, pela empresa fabricante.

Reveladores de alto contraste funcionam com qualquer papel, são normalmente bastante alcalinos e têm teor elevado de hidroquinona e de restridentes^(29,31).

Os *reveladores de tons quentes* só são eficientes com emulsões preparadas para este tipo de tonalidade. Normalmente tem baixo teor de metol e a hidroquinona é muitas vezes compensada pela glicina⁽³¹⁾.

Tabela 04: Constituintes de reveladores de papel⁽³¹⁾.

	Universais		Tons Quentes		Alto contraste
Focal	Kodak D-73	Kodak D-166	Kodak D-155	Kodak D-8	

Metol (g)	2	1,4	0,3	0,2	-	-
Sulfito de sódio anidro (g)	25	20	6,25	11	60	72
Hidroquinona (g)	6	5,4	2,1	2	30	8,8
Carbonato de sódio anidro (g)	40	37	6,25	9	-	50

6 – HIDROQUINONA

A hidroquinona foi inicialmente estudada por Wöhler (1844), quando ele adicionou hidrogênio a 1,4-benzoquinona. A hidroquinona é um derivado fenólico, possuindo os seguintes sinônimos: 1,4-diidroxibenzeno, 4-benzenodiol, p-benzenodiol, benzoidroquinona, 1,4-diidroxilbenzeno, quinol, hidroquinol, benzoquinol e ácido pirogênico. Tem fórmula molecular $C_6H_4(OH)_2$, é um composto aromático que contém dois grupos hidroxila na posição para⁽³²⁾.



FIGURA 01: Fórmula estrutural da hidroquinona

A hidroquinona é uma substância com leve odor, branca e cristalina, e quando pura é solúvel em água⁽³²⁾. Seus cristais podem se apresentar de três formas: α estável, cuja faixa de fusão vai de 173,8 a 174,8° C, sendo seus cristais em forma de agulhas hexagonais obtidos pela cristalização em água; β instável, em forma de agulhas ou prismas, obtida pela cristalização em metanol ou isopropanol; e γ instável, cujo ponto de fusão é 169° C, seus cristais prismáticos são obtidos via sublimação⁽¹⁾. A hidroquinona possui massa molar de 110,1g, ponto de ebulição de 285 °C, pka_1

9,91, pK_{a2} 12,04, densidade relativa de 1,36 a 20,4°C, também é solúvel em álcool e clorofórmio^(33,34). Outras propriedades da hidroquinona podem ser observadas na Tabela 03⁽³⁴⁾:

Tabela 03: Propriedades físico-químicas da hidroquinona⁽³⁴⁾.

Ponto de ebulição	287°C
Ponto de fusão	172°C
Temperatura de autoignição	515°C
Inflamabilidade	Combustível quando pré-aquecido
Limite de explosão	Ligeiro quando exposto ao calor; reativo em alta temperatura ou pressão.
Pressão de vapor	$2,4 \times 10^{-3}$ Pa ($1,8 \times 10^{-5}$ mmHg) a 25°C
Gravidade específica	1,3 a 15°C
Densidade de vapor	$3,81 \text{ g mL}^{-1}$
Solubilidade em água (a 25° C)	70 g L^{-1}
Solubilidade em solventes orgânicos (v/v a 25° C)	
Etanol/água	57%
Acetona	20%
Metil isobutil cetona	27%
2 – etilhexanol	12%
acetato de etila	22%

A hidroquinona encontra-se na natureza nas folhas de diversas plantas, tais como: uva-ursi e algumas variedades de pera, sendo freqüentemente associada ao seu éter-metílico (metilbutamina)⁽³³⁾.

A hidroquinona é produzida industrialmente em alguns países, sendo extensivamente usada como agente redutor em reveladores fotográficos, antioxidante para alguns produtos, estabilizadora ou inibidora de polimerização para certos materiais que polimerizam na presença de radicais livres e como intermediária para a produção de antioxidantes, agroquímicos e polímeros, além de ser usada em cosméticos, tinturas de cabelo e preparações médicas^(32,34).

Não há dados de concentrações de hidroquinona no ar, solo ou água. Entretanto, a hidroquinona tem sido encontrada em fumaça de cigarro sem filtro em

quantidades variando de 110 a 300 µg por cigarro e em plantas derivadas de produtos alimentícios como germe de trigo, bebidas contendo café ou chás⁽³⁴⁾.

A EPA⁽³⁵⁾ classifica a hidroquinona como um poluente orgânico, este faz parte de uma série homóloga dos dióis – hidroquinona, catecol e resorcinol, que quando presentes em grandes quantidades nas águas reduzem a quantidade de oxigênio, sendo prejudiciais para microrganismos participantes do tratamento de águas residuárias. Devido à grande utilização destes compostos e à dificuldade de degradá-los em biodigestores, faz-se necessário o emprego de um pré-tratamento antecedendo o descarte⁽³²⁾.

Ao ser exposta ao ar a hidroquinona é facilmente oxidada, sendo este processo acelerado na presença de soluções alcalinas, conforme mostra a Figura 02⁽³⁷⁾.

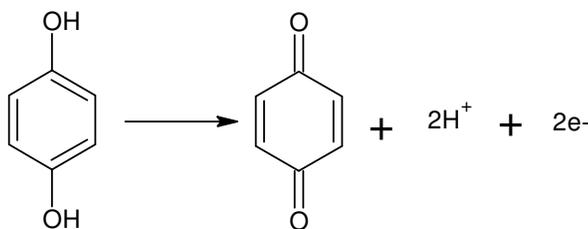


Figura 02: reação de oxidação da hidroquinona

Quando em solução aquosa, seu estado de ionização é atenuado pela mudança do pH da solução, devido à falta de elétrons livres na hidroquinona. Devido a este fato, a oxidação da hidroquinona é melhor descrita pela Figura 03⁽³⁷⁾.

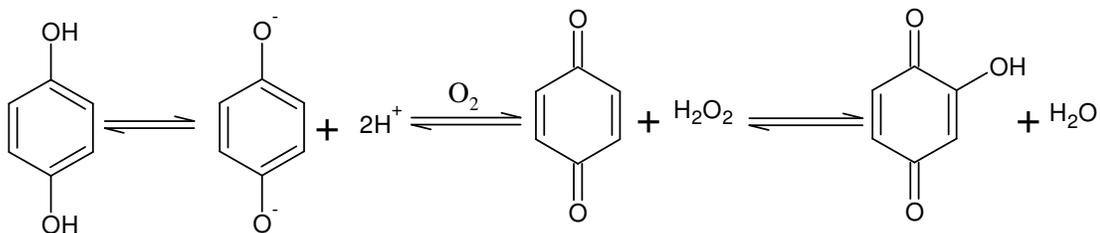


Figura 03: reação de oxidação da hidroquinona em solução

A cinética de oxidação da hidroquinona parece depender da concentração de quinona, um produto intermediário da reação que catalisa a oxidação. A quinona reage com o diânio da hidroquinona para formar um radical semi-quinona instável, o qual reage rápida e espontaneamente com o oxigênio, formando duas moléculas de quinona e peróxido de hidrogênio, ou formando um dímero estável, como mostra a Figura 04⁽³³⁾.

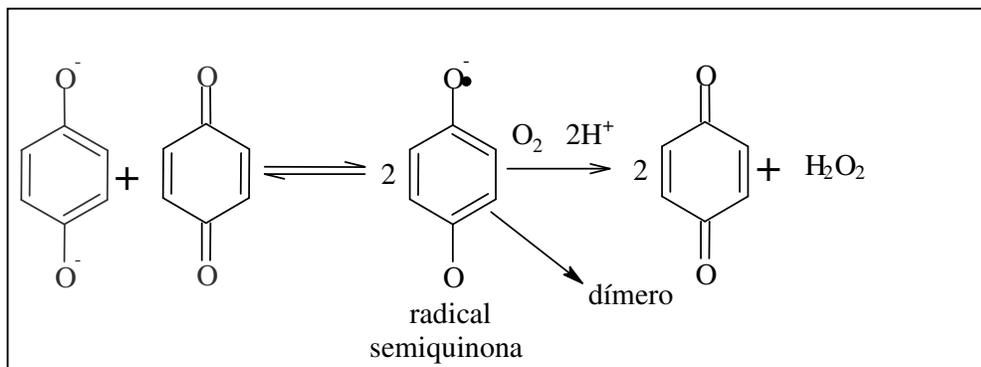


Figura 04: Reação de oxidação da hidroquinona em presença da quinona.

A hidroquinona apresenta vários processos para a sua produção, entre os quais se encontram três processos utilizados em escala industrial, que são eles: hidroperoxidação de *p*-diisopropilbenzeno, hidroxilação do fenol, oxidação da anilina.

Hidroperoxidação de p-diisopropilbenzeno

O *p*-diisopropilbenzeno (*p*-DIPB) é transformado em diidroxiperoxido (DHP) por oxidação do ar em condições levemente alcalinas, a 80° - 90° C, sendo o DHP separado da mistura dos produtos por extração ou cristalização, e transformado em hidroquinona e acetona por catálise ácida com o reagente de Hock (ácido sulfúrico 0,2 – 1,0%, a 60° – 80° C). Em seguida, a hidroquinona é cristalizada e isolada, tendo um rendimento de ~80%⁽³⁹⁾. Essa reação pode ser observada na Figura 05⁽³⁷⁾.

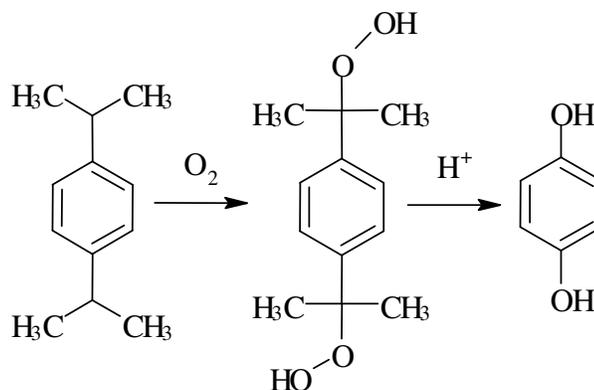


Figura 05: Síntese da hidroquinona mediante a hidroperoxidação de p-diisopropilbenzeno

Hidroxilação do fenol

A hidroxilação do fenol é catalisada por peróxido de hidrogênio a 70% e a 80°C, produzindo uma mistura de hidroquinona e catecol. A catálise pode ser feita com um ácido mineral forte, sais de ferro(II) ou cobalto(II). Dependendo do catalizador utilizado, a proporção de catecol e hidroquinona pode variar de 3:1 a 0,1:1,0, sendo, na prática, a proporção de 1,5:1,0, na qual o catecol é o produto em maior quantidade⁽³⁷⁾. Essa reação pode ser observada na Figura 06⁽³⁷⁾.

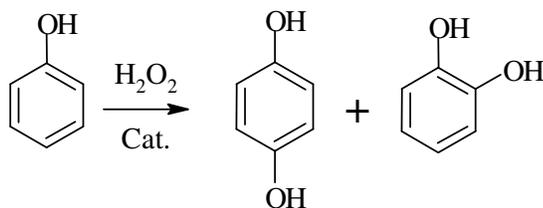


Figura 06: Síntese da hidroquinona por hidroxilação do fenol.

Oxidação da anilina

A oxidação da anilina é o processo mais antigo utilizado para a produção de hidroquinona. A anilina é oxidada com dióxido de manganês (15 – 20% de excesso) em ácido sulfúrico mantido em temperatura de 0 – 15°C. Esta reação produz p-benzoquinona, que é removida da mistura por destilação.

A hidroquinona é obtida da p-benzoquinona, mediante a redução com Fe a 55° - 65°C ou por catálise com hidrogênio. O produto é cristalizado e isolado do fluido

aquoso por centrifugação e secado a vácuo, sendo seu rendimento de $\approx 85\%$ ⁽³⁷⁾. Essa reação pode ser observada na Figura 07⁽³⁷⁾.

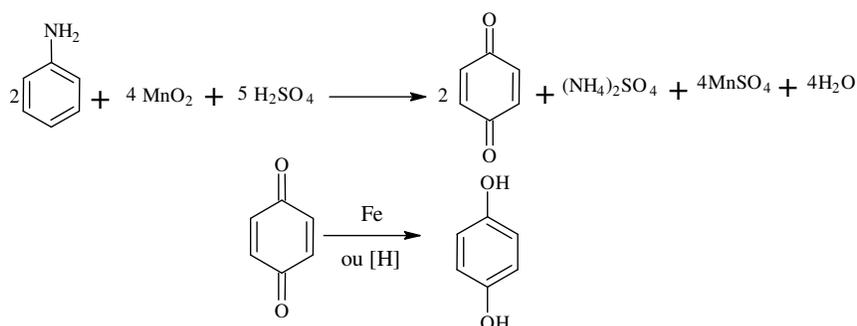


Figura 07: Síntese da hidroquinona mediante a oxidação da anilina.

De acordo com a FISPQ⁽³⁸⁾, Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos, a hidroquinona:

- ↳ pode causar, após inalação, irritação das mucosas, tosse e dificuldade de respirar, edema pulmonar;
- ↳ pode causar náusea, vomito, diarreia, dispnéia, cianose e colapso, após a ingestão;
- ↳ é nociva para organismos aquáticos.
- ↳

A classificação, dada à hidroquinona, segundo a NFPA⁽³⁹⁾, National Fire Protection Agency, mesmo sistema adotado pelo LRQ – São Carlos, que usa o diagrama de Hommel para determinar os seguintes fatores de periculosidade de um produto:

- ↳ Saúde 2;
- ↳ Inflamabilidade 1;
- ↳ Reatividade 0.

Todas essas variáveis vão de 0 a 4, sendo: 4 – Extremo, 3 – Alto, 2 – Moderado, 1 – Leve, 0 – Mínimo.

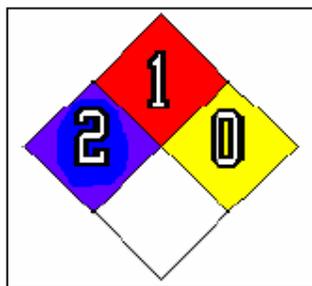


Figura 08: Diagrama de Hommel para a hidroquinona.

A legislação atual Conama 357⁽³⁰⁾ e RDC 306⁽⁴⁰⁾ proíbem o descarte de soluções de revelação no sistema de esgotos, sem um prévio tratamento, contudo até este momento não existe no Brasil uma legislação que contemple o descarte de hidroquinona.

7 – TÉCNICAS DE ANÁLISE

Neste capítulo são descritas as técnicas aplicadas neste trabalho.

7.1 – Cromatografia Gasosa

A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária e a fase móvel.

A amostra é transportada por uma corrente de gás através de uma coluna empacotada com um sólido recoberta com uma película de um líquido. Devido a sua simples, sensível e efetiva para separar os componentes de misturas, a cromatografia de gás é uma das ferramentas mais importantes em química. É amplamente usada para análises quantitativas e qualitativas de espécies químicas e para determinar constantes

termoquímicas tais como calores de solução e vaporização, pressão de vapor e coeficientes de atividade⁽⁴¹⁾.

O método consiste primeiramente na introdução da mistura de prova ou amostra em uma corrente de gás inerte, normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio, que atuará como gás de arraste. As amostras líquidas vaporizam-se antes da injeção no gás de arraste. O fluxo de gás passa pela coluna empacotada através da qual os componentes da amostra se deslocam a velocidades influenciadas pelo grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil. As substâncias que têm a maior interação com a fase estacionária são retidas por mais tempo e, portanto, separadas daquelas de menor interação. À medida que as substâncias eluem da coluna, podem ser quantificadas por um detector e/ou tomadas para outra análise⁽⁴¹⁾.

O esquema do cromatógrafo pode ser visto na Figura 09.

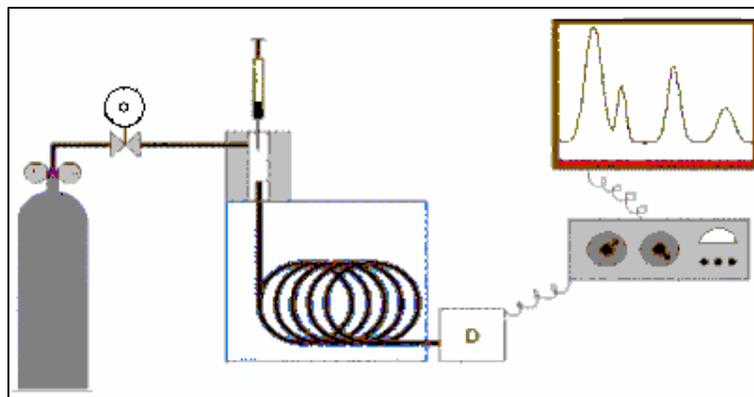


Figura 09: Esquema de um cromatógrafo a gás

Existem dois tipos de cromatografia a gás: cromatografia gás - sólido (CGS) e cromatografia gás - líquida (CGL). A cromatografia gás - sólida se baseia na base sólida estacionária, na qual a retenção das substâncias analisáveis é a consequência da absorção física. A cromatografia gás-líquida é útil para separar íons ou moléculas dissolvidas em um solvente. Se a solução

de amostra estiver em contato com um segundo sólido ou fase líquida, os diferentes solutos interagem com a outra fase em diferentes graus, devido a diferenças de adsorção, intercâmbio de íons, partição, ou tamanho. Estas diferenças permitem que os componentes da mistura se separem, devido aos diferentes tempos de retenção dos solutos através da coluna⁽⁴¹⁾.

7.2 – Espectrometria de Massa

A espectrometria de massas, dentre todas as técnicas analíticas disponíveis, é talvez, a de mais ampla aplicabilidade, no sentido que a técnica é capaz de fornecer informações sobre⁽⁴²⁾:

- ↳ Composição elementar da amostra;
- ↳ Estruturas de moléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas;
- ↳ Composição quantitativa e qualitativa de misturas complexas;
- ↳ Estrutura e composição de superfícies sólidas;
- ↳ Razões isotópicas de átomos nas amostras.

A espectrometria de massas (EM) utiliza o movimento de íons em campos elétricos e magnéticos para classificá-los de acordo com suas relações massa -carga. Desta maneira, a espectrometria de massas é uma técnica analítica por meio da qual as substâncias químicas se identificam, separando os íons gasosos em campos elétricos e magnéticos. Os instrumentos usados nestes estudos chamam-se espectrômetros de

massas, sob o princípio que os íons podem ser desviados a campos elétricos e magnéticos. O dispositivo que realiza esta operação e utiliza meios elétricos para detectar os íons classificados é conhecido como espectrômetro de massas⁽⁴²⁾.

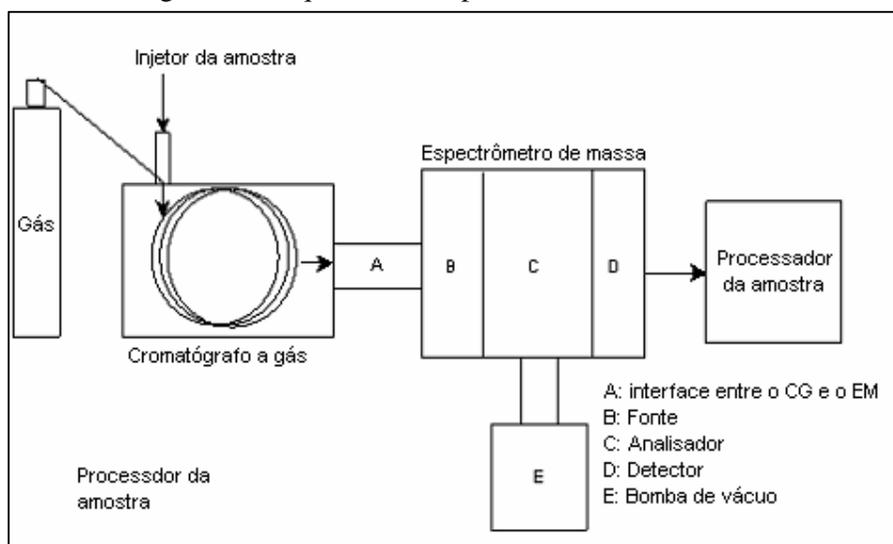
A EM oferece informação qualitativa e quantitativa sobre a composição atômica e molecular de materiais inorgânicos e orgânicos.

7.3 – Acoplamento cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

CG/EM é um método analítico razoavelmente barato e de fácil operação. Pode separar uma mistura de compostos e identificá-los sendo uma ferramenta extremamente poderosa, principalmente ao tratar compostos desconhecidos⁽⁴²⁾.

O esquema desse acoplamento pode ser visto na Figura 10.

Figura 10: Esquema de acoplamento CG/EM



7.4 – Carbono Orgânico Total

É definido como a soma de todos os carbonos ligados organicamente em espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas. Este parâmetro não fornece uma indicação qualitativa, e sim quantitativa, em relação à mineralização dos compostos orgânicos presentes. Para determiná-lo, as moléculas orgânicas são convertidas a $\text{CO}_2^{(21)}$.

7.4.1 Análise de Carbono Orgânico Total

Dois tipos de compostos de carbono estão presentes na água: carbono orgânico e carbono inorgânico. Carbono inorgânico (CI ou CIT) encontra-se principalmente na forma de carbonatos e bicarbonatos. As duas formas de carbono são referidas como carbono total (CT) e a relação entre elas é expressa como $\text{COT} = \text{CT} - \text{CI}$.

7.4.2 – Análise de carbono total (CT)

A amostra foi introduzida no tubo de combustão e oxidada cataliticamente a uma temperatura de 680°C. A amostra foi queimada no tubo de combustão e os componentes do carbono total foram convertidos a dióxido de carbono, que é purificado e então analisado por infravermelho (NDIR). O detector transfere o sinal na forma de um pico que é proporcional à concentração de carbono total presente na amostra. A calibração é feita usando padrão de carbono na forma de sacarose, construindo-se curvas de calibração.

7.4.3 - Análise de carbono inorgânico (CI)

Pela acidificação da amostra com uma pequena quantidade de ácido clorídrico, obtém-se pH menor que 3,0, onde todos os carbonatos são convertidos a dióxido de carbono (CO_2). O dióxido de carbono dissolvido é volatilizado pela aspersão de ar que não contém dióxido de carbono. Então todo o dióxido de carbono formado é analisado por infravermelho.

8 – JUSTIFICATIVA

Este trabalho tem como justificativa a necessidade de se implantar uma tecnologia para o tratamento de resíduos de reveladores fotográficos, de raios-X e odontológicos, pois os mesmos, além de apresentarem a prata, substância muito discutida em toda a legislação, possuem, também, a hidroquinona, que é uma substância altamente poluente, que pode causar sérios danos ao meio ambiente e que até o momento não é contemplada em nossa legislação, seja ela federal, estadual ou municipal.

Existem hospitais que contratam o serviço de uma empresa para fazer o tratamento de seus resíduos de revelador, fixador e água de lavagem, por meio de uma unidade eletrolítica. Contudo, no processo de tratamento destes resíduos existe uma fuga em seu tratamento, pois as empresas responsáveis pelo mesmo só se preocupam com a recuperação da prata existente no resíduo de fixador, liberando os outros resíduos para a rede de esgotos⁽⁴³⁾.

Não bastassem os problemas já citados, esse sistema oferecido pelas empresas utiliza Fe na recuperação da prata. Este ferro é precipitado na forma de uma borra que pode ser responsável pelo entupimento de toda a rede de esgotos do estabelecimento que o usar.

9 – OBJETIVOS

Neste trabalho têm-se como objetivo geral a aplicação de metodologia para destruição da hidroquinona presente no revelador fotográfico.

Como objetivos específicos, têm-se:

- ↳ destruir a hidroquinona presente nos reveladores fotográficos através do reagente de Fenton;
- ↳ otimização das condições experimentais.

Assim, após conclusão deste trabalho, sugere-se que a hidroquinona seja contemplada com uma resolução normativa, dentro da legislação ambiental.

10 – PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo é descrita a metodologia utilizada para a destruição da hidroquinona em solução aquosa e no revelador fotográfico, sendo descritos os

reagentes e o sistema utilizados neste ensaio experimental, que foi realizado no LRQ – São Carlos.

10.1 – Materiais e Reagentes

Os reagentes utilizados no presente trabalho foram de grau comercial:

- solução de resíduo de revelador fotográfico;
- peróxido de hidrogênio 10% (v/v);
- ácido sulfúrico;
- sulfato ferroso heptaidratado 99%;
- balão de três bocas;
- funil de separação.

10.2 – Procedimento Experimental

A 500mL de solução de hidroquinona, de concentração 1,173 g L⁻¹, acrescentaram-se 5g de Fe²⁺ e H₂O₂. A mistura foi submetida à agitação. Os ensaios estão sumarizados na Tabela 06.

Tabela 06: Parâmetros experimentais do processo de destruição da hidroquinona.

Experimento	Quantidade de Fe²⁺ (g)	Volume de H₂O₂ (mL)	Tempo de agitação (h)
01	5	400	2
02	5	400	2

03	5	150	12
04	5	150	12

A seguir serão descritos os experimentos para a destruição da hidroquinona no resíduo de revelador.

O sistema utilizado para a destruição da hidroquinona consta de um balão de três bocas, onde se processa a reação, um termômetro, para controle de temperatura, um funil de separação, que no experimento funciona como gotejador de H_2O_2 e também um condensador. Nestes experimentos com hidroquinona, foi adicionada solução de revelador juntamente com sulfato ferroso heptaidratado. O pH da solução foi ajustado entre 3 e 5, pela adição de ácido sulfúrico concentrado. Após o ajuste do pH, adicionou-se peróxido de hidrogênio por gotejamento. A solução fica sob agitação durante um período que variou de 12 a 24 h. Uma representação do sistema pode ser observada na Figura 11.



Figura 11: Sistema para a destruição da hidroquinona.

Foram utilizados 500mL de resíduo de revelador fotográfico, acrescentaram-se H_2SO_4 , para que o pH da solução ficasse entre 3 e 5, Fe^{2+} e H_2O_2 nas condições mostradas na Tabela 08. A mistura foi submetida à agitação, como também é mostrado na Tabela 07.

Tabela 07: Parâmetros experimentais de oxidação da hidroquinona, em resíduo de revelador.

Experimento	Quantidade de Fe^{2+} (g)	Volume de H_2O_2 (mL)	Tempo de agitação (h)
01	5	400	24
02	2,5	200	24
03	2,5	250	12
04	2,5	250	12

Como pode ser observado o sistema utilizado para a destruição da hidroquinona é um sistema simples, de fácil manipulação e não oneroso.

11 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

11.1 – Ultravioleta

Para calcularmos a concentração de hidroquinona na solução foi feita a curva analítica, Figura 12, com dados apresentados na Tabela 08.

Tabela 08: Dados para a construção da curva analítica da hidroquinona.

Concentração (mg/L)	Absorbância (nm)
1,006	0,02385
5,03	0,1025
10,06	0,2023
20,12	0,4072
30,18	0,6162
40,24	0,8081
50,3	1,0012
60,36	1,2158
70,42	1,3893
80,48	1,6028
90,54	1,7931
100,6	2,0231

A equação gerada pela curva foi: $C = -0,24077 + 50,26398A$, onde C é a concentração expressa em mg/L e A é a absorbância da solução no comprimento de onda de 288,8nm; O desvio-padrão foi de 0,50332 e R igual a 0,9999, o que confere às determinações boa confiabilidade.

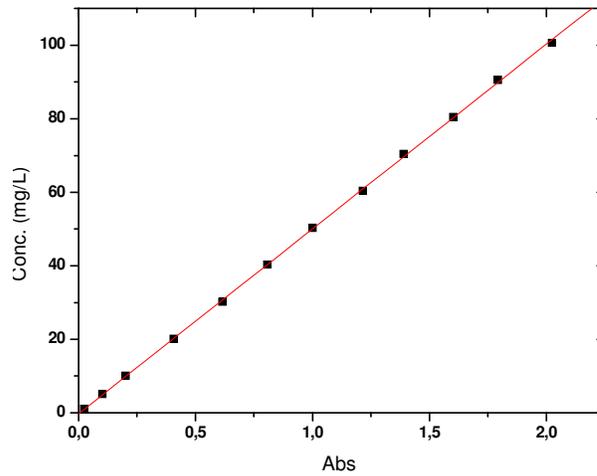


Figura 12: Curva analítica para hidroquinona.

Na Figura 13 pode ser observada a formação de um pico na região de 288,8 nm, que se refere à hidroquinona⁽⁴⁴⁾.

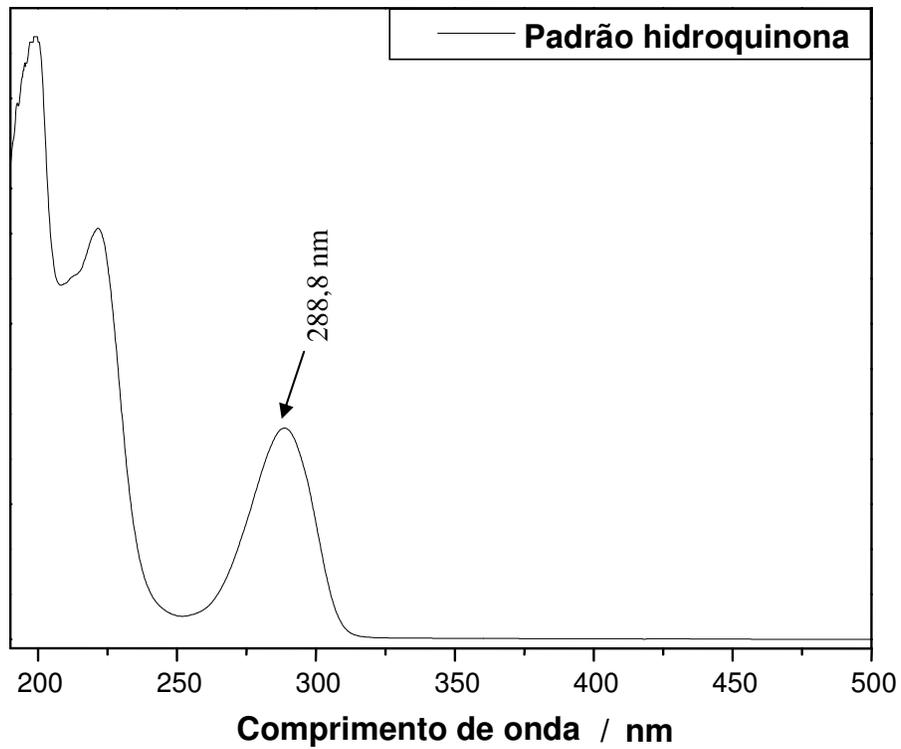


Figura 13: Espectro da solução padrão de hidroquinona na região do ultravioleta.

Com a aplicação do processo oxidativo avançado, a destruição da hidroquinona foi realizada satisfatoriamente. Contudo, com o objetivo de melhorar as condições, os seguintes parâmetros experimentais foram avaliados: a quantidade de H_2O_2 e o tempo de agitação da solução, conforme descrito na parte experimental.

O que se pode observar é que em todos os experimentos foram obtidos resultados satisfatórios, contudo nos dois últimos, mesmo utilizando-se um terço do volume de H_2O_2 , os resultados mostraram-se bem melhores, o que vem a demonstrar que o tempo de agitação da solução influencia em seu resultado final.

Como pode ser observado na Figura 10, a destruição da hidroquinona no experimento 04 apresentou uma redução de hidroquinona em mais de 99%.

Este cálculo pode ser feito da seguinte forma:

$$X = 100 \frac{C_f}{C_i}$$

(eq. 13)

$$X = (0,7645 \cdot 10^{-3} \times 100) / 1,173$$

$$X = 0,065\%$$

Onde:

C_i é a concentração inicial da solução;

C_f é a concentração final da solução;

X é a porcentagem de hidroquinona na solução destruída.

Este resultado é bem visível na Figura 14.

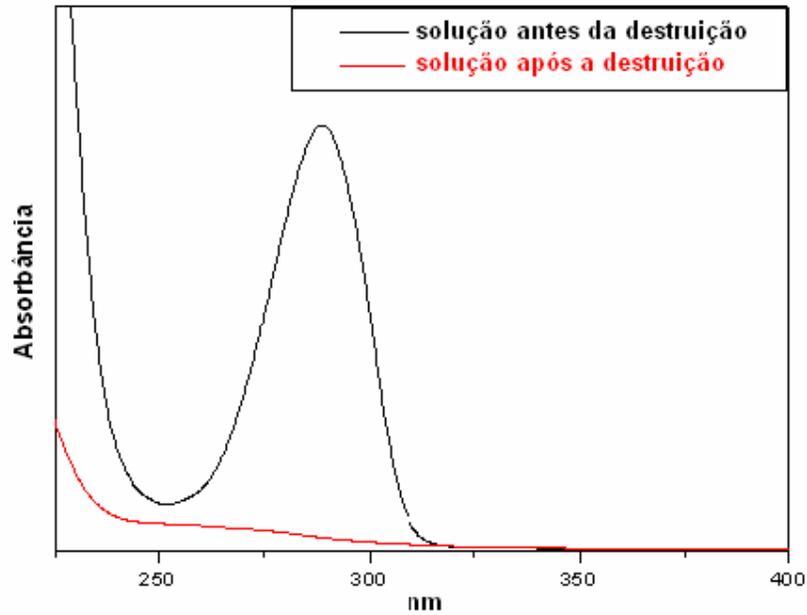


Figura 14: Espectro da solução de hidroquinona na região do ultravioleta, antes e após a oxidação.

Como mencionado anteriormente o reagente de Fenton mostrou-se bastante eficiente na destruição da hidroquinona.

11.2 – Carbono Orgânico Total

As análises de carbono orgânico total foram realizadas em equipamento Shimadzu TOC – V_{CPH}, os valores para esses ensaios podem ser observados na Tabela 09.

Tabela 09: Resultados da análise de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico.

	<i>Carbono Total (mg/L)</i>	<i>Carbono Inorgânico (mg/L)</i>	<i>Carbono Orgânico (mg/L)</i>
<i>Destruição 01</i>	15790	114,15	15675,85
<i>Destruição 02</i>	19920	100,8	19819,2
<i>Destruição 03</i>	14790	103,1	14686,9
<i>Destruição 04</i>	15570	125,25	15444,75
Resíduo de revelador	28470	3662	24808

O que se pode observar neste experimento é que a quantidade de carbono orgânico presente na solução apresentou uma queda de quase 50%.

Os resultados da determinação de carbono no resíduo de revelador podem ser maiores que os apresentados na Tabela 09. O laboratório de origem desse material misturou o resíduo de revelação, que é o que contém hidroquinona, com o resíduo de fixador, que não contém hidroquinona. Assim, houve uma diluição, o que pôde diminuir o valor das determinações, falsificando os resultados. Contudo, pode-se afirmar que houve uma diminuição da carga de carbono orgânico total em cerca de, pelo menos, 60%. Como o carbono orgânico total é um valor relacionado ao impacto da carga orgânica poluente no ambiente, uma redução de 60% é um bom indicativo da eficiência do processo de destruição da hidroquinona, aqui proposto.

11.3 – Cromatografia Gasosa.

Os cromatogramas relacionados nas Figuras 15 a 18 foram registrados em cromatógrafo HP 5890.

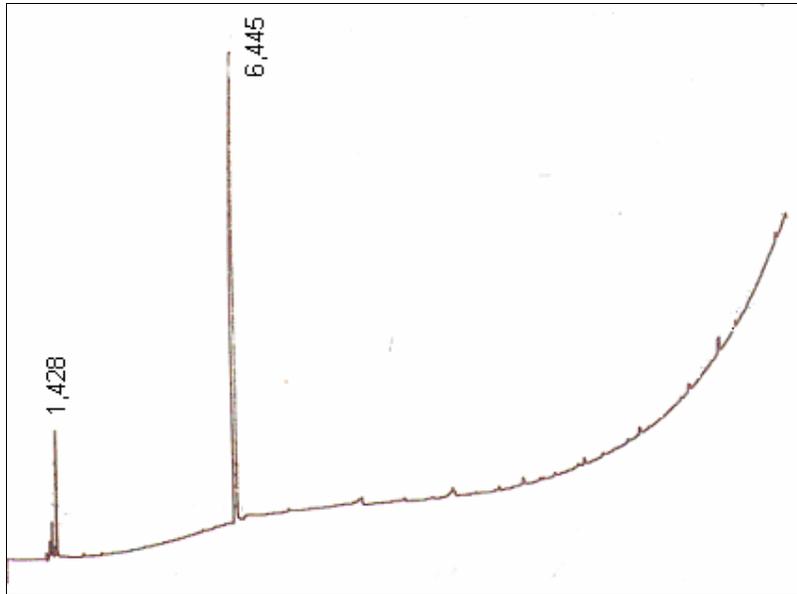


Figura 15: Cromatograma da solução padrão da hidroquinona.

O cromatograma da Figura 15 apresenta o pico da hidroquinona em aproximadamente 6 minutos, sendo que o pico correspondente ao tempo de 1,428 min. é referente ao metanol, utilizado durante a análise para diluir a solução.

Nas análises em cromatografia gasosa foi feito um cromatograma do resíduo de revelador, usado nas destruições, como mostra a Figura 16.

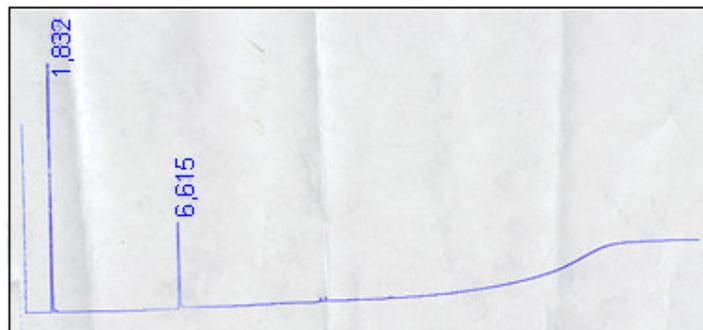


Figura 16: cromatograma do resíduo de revelador.

Na destruição do revelador fotográfico, como mostrado na Figura 17, é observada uma considerável redução em sua área do pico correspondente a 6 minutos, mostrando a eficácia da destruição da hidroquinona através do uso do reagente de Fenton.

Não foi possível quantificar a hidroquinona presente no resíduo de revelador, mas devido ao fato de as duas análises terem sido feitas na mesma escala pode-se comprovar que houve uma redução na quantidade de hidroquinona no resíduo de revelador oxidado.

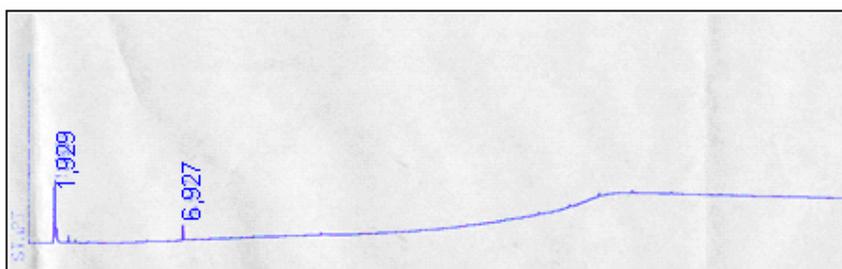


Figura 17: cromatograma da destruição do resíduo de revelador.

Levando em consideração a área do pico correspondente à hidroquinona, pode ser avaliada, em porcentagem a hidroquinona restante na solução, após a destruição. Assim:

$$X = 100 \frac{A_{des}}{A_{rev}} \quad (\text{eq. 14})$$

$$X = (2961 \times 100)/15440$$

$$X = 19,17\%$$

Onde:

A_{rev} . é a área da hidroquinona no resíduo de revelador;

A_{des} . é a área da hidroquinona após a destruição do resíduo de

revelador;

X é a porcentagem de hidroquinona presente na solução, após a destruição.

Como pode ser observado, o valor de hidroquinona restante em solução foi de 19,17%, ou seja, o processo consegue destruir mais de 80% da hidroquinona em solução.

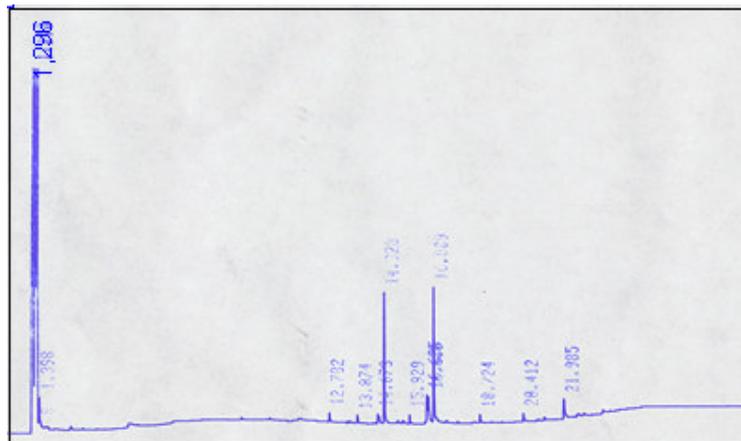


Figura 18: Cromatograma da destruição cinco meses após a destruição.

A Figura 18 mostra o cromatograma da destruição da hidroquinona em resíduo de revelador, cinco meses após a referida destruição. O pico correspondente à hidroquinona não aparece, o que comprova que a reação de Fenton continua ocorrendo, mesmo sem agitação, o que levou à total destruição do composto. Contudo, pode-se observar a formação de picos na região de 12 a 21 minutos, que podem ser atribuídos aos produtos de degradação,

11.4 – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa

Os cromatogramas e fragmentogramas foram registrados em aparelho de cromatografia gasosa HP 5890 acoplado a espectrômetro de massas MSD HP 5970. Neste ensaio foi feita uma análise do resíduo de revelador utilizado na destruição.

Essa análise, Figura 19, mostra a hidroquinona, inicialmente presente no revelador com uma abundância de $1,4 \times 10^5$.

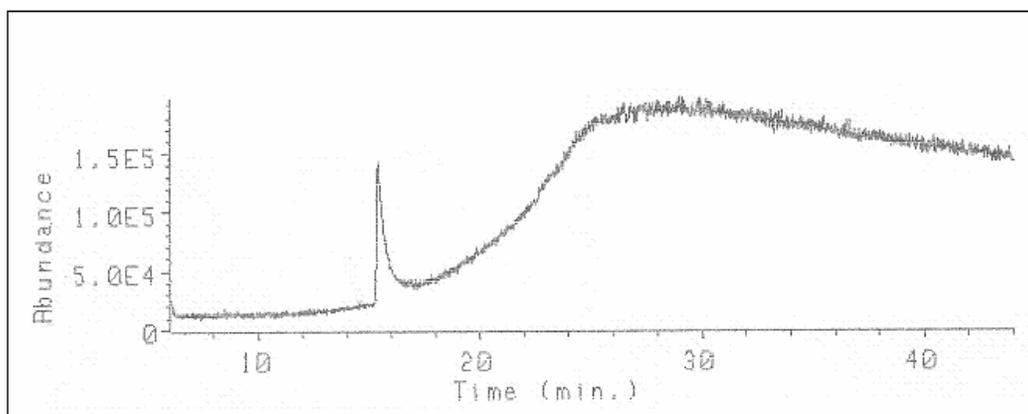


Figura 19: cromatograma do GG/EM para o resíduo de revelador.

A Figura 20 apresenta o fragmentograma do resíduo de revelador:

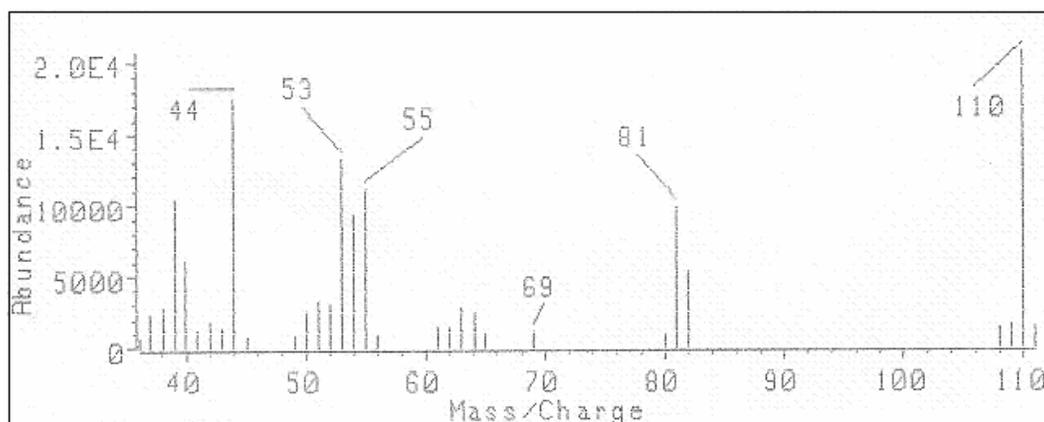


Figura 20: Fragmentograma do resíduo de revelador fotográfico.

O fragmentograma apresentado na Figura 20 mostra um pico de relação massa–carga em 110, que caracteriza a hidroquinona, que é formada por seis átomos de carbono, seis de hidrogênio e dois átomos de oxigênio.

O cromatograma da destruição do resíduo de revelador mostra a abundância, no pico correspondente à hidroquinona, $\sim 15\text{min}$, de 5×10^4 .

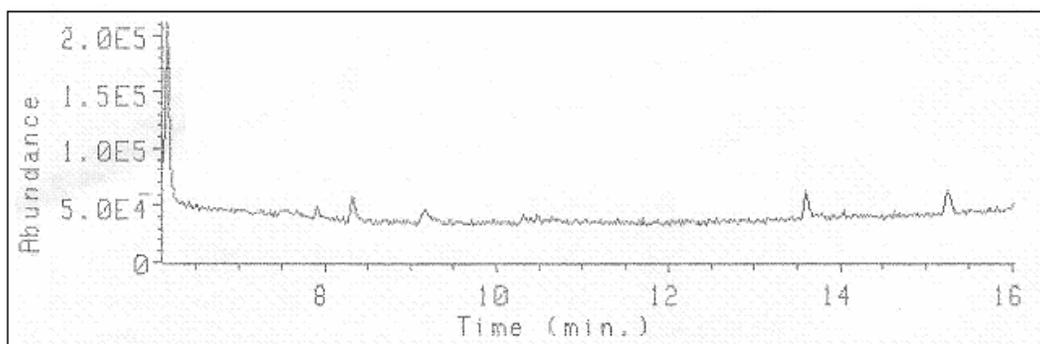


Figura 21: Cromatograma, CG/EM, da solução do revelador, após a destruição.

Fazendo–se uma regra de três simples, observa–se que a destruição da hidroquinona, no revelador, foi de mais de 60%. Os resultados não se mostraram muito precisos devido à potência do equipamento.

Os resultados de CG/EM são bem satisfatórios, se levarmos em consideração que as reações com Fenton continuaram a ocorrer, ou seja, esse valor de 60% aumenta com o tempo.

Ainda não existe nenhum estudo que aponte quais compostos são formados na oxidação da hidroquinona. Segundo Cominellis⁽⁴⁵⁾, após a hidroquixalação ocorre a abertura do anel aromático originando os intermediários alifáticos, seguida da completa mineralização, conforme se apresenta na Figura 22.

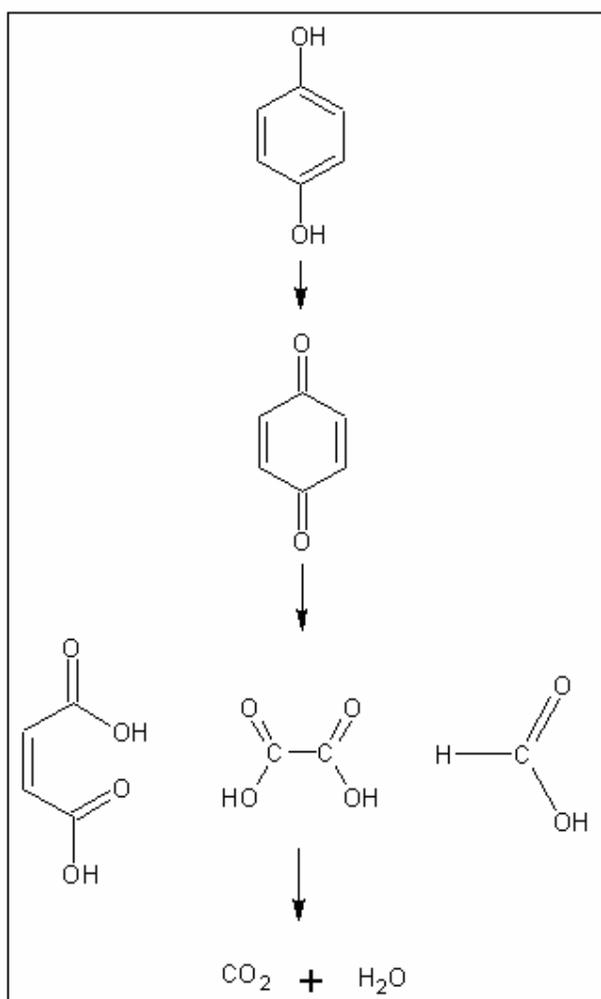


Figura 22: Possível reação de oxidação da hidroquinona⁽⁴⁵⁾.

Segundo Fukunaga⁽⁴⁶⁾, a seqüência de degradação para a hidroquinona ocorre como mostrado na Figura 23.

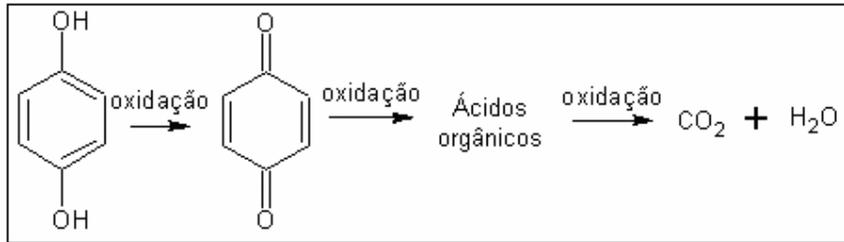


Figura 23: Apresentação esquemática da reação de degradação da hidroquinona⁽⁴⁶⁾.

Ainda segundo Fukunaga⁽⁴⁶⁾, os possíveis ácidos orgânicos formados são: ácido oxálico, ácido fumárico e ácido maleico, podendo logo, após as suas formações, mineralizarem-se completamente, ou seja, transformando-se em CO₂ e H₂O.

11. 6 – Indicadores ambientais

Um fato importante a se ressaltar é a periculosidade da hidroquinona para o meio ambiente, que pode ser demonstrado pelas Figuras 24 e 25, em que os indicadores ambientais da EPA⁽³⁵⁾ são apresentados para o benzeno e hidroquinona, respectivamente.

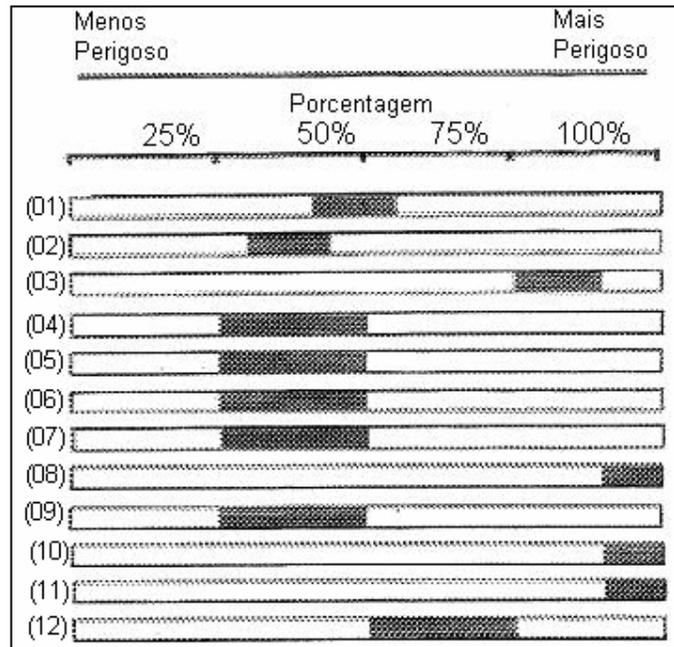


Figura 24: Indicadores ambientais da EPA para o benzeno⁽³⁵⁾.

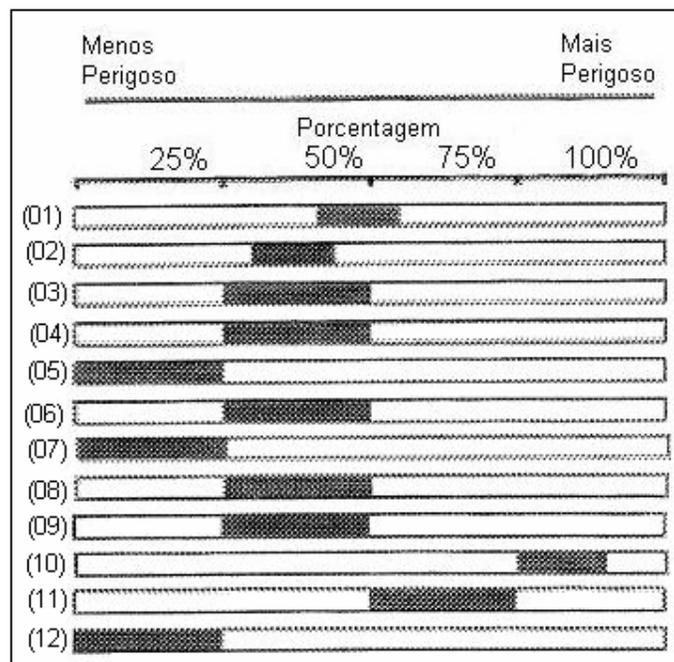


Figura 25: Indicadores Ambientais da EPA para o hidroquinona⁽³⁵⁾.

Cada número mostrado nas Figuras 24 e 25 representam um indicador, sendo:

- 01 – toxicidade ao ingerir;
- 02 – toxicidade ao inalar;
- 03 – efeito à saúde humana;
- 04 – risco de câncer por liberação do ar;
- 05 – risco de câncer por liberação aquática;
- 06 – risco de não ter câncer por liberação do ar;
- 07 – risco de não ter câncer por liberação aquática;
- 08 – risco de exposição do trabalhador;
- 09 – valor do efeito ecológico;
- 10 – valor do perigo ao meio ambiente;
- 11 – valor do perigo total;
- 12 – valor do perigo total.

Esses indicadores nos mostram o quão perigosa é a hidroquinona, e como seus parâmetros se assemelham aos do benzeno. Vale ressaltar, segundo a Conama 357⁽³⁰⁾, o limite permissível de benzeno é de 0,01 mg L⁻¹.

As principais semelhanças entre os indicadores da hidroquinona e do benzeno são em relação ao perigo ao meio ambiente. O benzeno tem uma periculosidade acima de 90% e a hidroquinona, entre de 75% e, aproximadamente, 90%, o que lhe confere um alto risco ao meio ambiente.

12 – CONCLUSÕES

A solução de hidroquinona foi submetida ao processo oxidativo avançado, via reagente de Fenton. Foram propostos quatro ensaios, alcançando resultados de destruição de 90%, o que foi comprovado por espectroscopia na região do ultravioleta.

Assim, os experimentos foram repetidos para a destruição da hidroquinona presente no revelador fotográfico.

Houve uma diminuição da carga orgânica, referenciada como carbono orgânico total, de cerca de 60% no revelador.

Os resultados obtidos por cromatografia gasosa demonstram uma diminuição de 80% referente à área do pico da hidroquinona. A comprovação da identificação da hidroquinona foi feita via solução padrão e detector de espectrometria de massas.

Pelos resultados aqui reportados, a metodologia proposta, processo oxidativo avançado, via reagente de Fenton, pode ser aplicada ao tratamento de resíduos de revelador que contenham hidroquinona.

Vale ressaltar que, atualmente, os tratamentos aos quais são submetidos os resíduos de revelador só têm por finalidade a recuperação da prata, negligenciando a hidroquinona.

Este trabalho, utilizando uma metodologia consagrada, é pioneiro na destruição de resíduos que contém hidroquinona.

13 – SUGESTÕES

Sugere-se que a hidroquinona seja contemplada na legislação ambiental, pois como foi comprovado neste trabalho a mesma é perigosa ao meio ambiente, que por consequência é perigosa à saúde humana.

Outra sugestão a ser considerada é que seja implantado um plano de gestão, gerenciamento, além de fiscalização adequada aos serviços que trabalham com os resíduos mencionados neste trabalho.

14 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Norma NBR 10004. Resíduos sólidos: classificação.** São Paulo, 1985.
- 2 – **CETESB.** www.cetesb.gov.br, acessado em 04/03/2005.
- 3 – BEL, D. D. **Gerenciamento de resíduos industriais e áreas contaminadas – panorama atual.** Congresso ICTR 2006. Gestão Ambiental e Desenvolvimento Sustentável. Resíduo: Desafio Brasileiro. São Pedro. 2006.
- 4 – JARDIM, W.F., MORAES, S.G., TAKIYAMA, M.M.K. **Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: toxicity of intermediates.** Waste Res. v.31, n 7, 1997. p. 1728–1732.
- 5 – Brasil. **Lei nº 9605** de 12 de fevereiro de 1998. República Federativa do Brasil.
- 6 – Brasil. Medida Provisória 2.163–41 de 23 de agosto de 2001. República Federativa do Brasil.
- 7 – JARDIM, A. **Políticas Públicas de Resíduos Sólidos no Estado de São Paulo.** Congresso ICTR 2006. Gestão Ambiental e Desenvolvimento Sustentável. Resíduo: Desafio Brasileiro. São Pedro. 2006.
- 8 – ALBERGUINI, L.B.A; Silva, L.C.; Rezende, M.O.O. **Laboratório de resíduos químicos do Campus de São Carlos – resultados da experiência pioneira em gestão e gerenciamento de resíduos químicos em uma instituição de**

- ensino superior.** Química Nova, 2003, vol.26, no.2, p.291-295.
- 9 – Organização Mundial das Nações Unidas. Relatório da Comissão Mundial de Meio Ambiente e Desenvolvimento. 1987.
- 10 – Conferência Mundial para o Meio Ambiente – Rio 92. **Agenda 21.** Brasil. 1992.
- 11 – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Normas de gestão da qualidade e garantia da qualidade – Diretrizes para seleção e uso. NB – 9000, ISO – 9000. São Paulo. 1990.
- 12 – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Normas de gestão da qualidade e garantia da qualidade – Diretrizes para seleção e uso. NB – 9000, ISO – 14.031. São Paulo. 1990.
- 13 – www.jornaldomeioambiente.com.br/gestaoambiental acessado em 14/06/2006.
- 14 – www.fsp.usp.br/siades, acessado em 14/06/2006.
- 15 - ALBERGUINI, L.B.A; Silva, L.C. e Rezende, M.O.O. **Tratamento de resíduos Químicos: guia prático para a solução dos resíduos químicos em instituições de ensino superior.** São Carlos: RiMa. 2005.
- 17 – SANZ,J.; Lombraña, J.J.; De Luis, A.M.;Ortueta,M.; Varona,F.. Microwave and Fenton´s reagent oxidation of wasterwater. Environ. Chem. Lett. 2003. 1, 45-50.
- 18 - GÁLVEZ, J.B.; Rodrigues, S.; Gasca, C.A.E.; Bandala, E.R.; Gelover, S.; Leal, T. **Purificacion de águas por fotocátalisis heterogênea: estado Del arte.** In **CYTED.** Eliminacion de contaminantes por fotocatalises heterogenea, 2001.
- 19 – U.S. Enviromental Protection Agency. **Handbook of advanced oxidation process.** Report. Cincinnati. 1998.
- 20 – LEGRINI,O; Oliveros,E.; Braum,M.. **Photochemical process for water treatment.** Chem.Rev. 1993. 93, 671-689.
- 21 - TEIXEIRA, C. Jardim, W. **Caderno Temático: processos oxidativos**

avanzados. Unicamp, vol. 3. 2004.

- 22 – GRISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando Reagente de Fenton.** Dissert. de Mestrado. Unicamp.2001.
- 23
<http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html>
acessado em 04/03/2005 às 14:30h
- 24 – CHAMARRO, E.; Marco, A; Esplugas, S. **Used of Fenton Reagent to improve organic chemical biodegradability.** Wat. Res. Vol. 35 n 4, p 1047 – 1051, 2001.
- 25 – TEEL,A.L; Warberg,C.R.;Atkinson,D.A.; Watts,R.J.. **Comparasion of mineral and soluble iron Fenton´s catalysts for the treatment of trichloroethylene.** Wat.Res. v 35, n 4, p. 977–984. 2001.
- 26 – PANIZZA, M; Cerizola, G. **Removal of organic pollutants from industrial wasterwater by eletrogenerated Fenton´s reagent.** Wat. Res., vol. 35, n 16, p 3987 – 3991, 2001.
- 27 – BRILLAS, E.; Mur, E.; Sauleda, R. Sanchez, L. **Aniline mineralization AOP´s: anodic oxidation photocatalysis, eletro – Fenton and photoelectro – Fenton processes.** Applied Catalysis B: Environmental 16, p 31 – 42, 1998.
- 28 – ALNAIZY, R. Akgerman, A. **Advanced oxidation of fenolic compounds. Advanced in Environmental Reserch** 4, 233 – 244.
- 29 – VIEBIG, R. **Formulário fotográfico.** Ed. Íris. 7ª edição. 1985.
- 30 – Conselho Nacional do Meio Ambiente–CONAMA, Resolução Nº 357 de 17 de março de 2005. República Federativa do Brasil.
- 31 – www.camaraescura.no.sapo.pt , acessado em 16/07/2006.
- 32 – **CETESB.** Manual de produtos químicos perigosos. São Paulo.
- 33 – GARCIA,P.L.. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de hidroquinona em cosméticos e medicamentos.** 2004. 100f.

Dissertação mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

34 – Hydroquinone health and safety guide, World Health Organization. Geneva 1996. nº 101. 170p.

35 – <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/hydroqui.html>, acessado em 16/07/2006.

36 – ONODY, P.V.; MALPASS, G.; MONTHEO, A.J.. Estudo voltamétrico de hidroquinona, catecol e resorcinol sobre Pt: efeito da variação da força iônica. Anais do XIII Simpósio Brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica. p 424-425.

37 – CONNORS, K. Chemical stability of pharmaceutical. 2 ed. New York. John Wiley, 1986, p. 82 – 114.

38 – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ, Hidroquinona. Merck. 2005.

39 – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ, Hidroquinona. Ipiranga. 2005.

40 – Resolução Anvisa RDC Nº 306/ 2004 - Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde.

41- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A. Princípios de análise instrumental. Bookman. 5ª ed. 2002.

42- SILVESTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Guanabara dois. 3ª ed. 1979.

43 – FERNADES, G.S.; AZEVEDO, A.C.P.; CARVALHO, A.C.P.; PINTO, M.L.C.. **Análise e gerenciamento de efluentes de resíduos de saúde**. Radiol. Bras. 2005. 38(5). 355–358.

44 – <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydroquinone> , acessado em 17/06/2006.

45 - COMNINELLIS, C. **Electrochemical treatment of waste water containing phenol**. Electrochemical Engineering and Environment 92, Institution of Chemical Engineers Symposium series Nº 127, p. 189-201, 1992.

46 – FUKUNAGA, M.T.. **Estudo da degradação de efluentes aquosos derivados**

da indústria produtora de fenol através de eletrólise fotoassistida.
2003.
Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade de
Campinas, São Paulo. 2003.