

DEGRADAÇÃO BACTERIANA DA RESINA FENÓLICA QUE CONSTITUI NA AGLOMERAÇÃO DA AREIA DE FUNDIÇÃO*

Viviane Sardilli Rodrigues¹

Bruno Karolski²

Denise Croce Romano Espinosa³

Jorge Alberto Soares Tenório⁴

Resumo

A areia de fundição com resina fenólica é sempre necessária para ser regularmente descartada em aterros industriais, e de acordo com a legislação é classificada como não inerte, pois contém derivados fenólicos. Além da preocupação com os contaminantes que estão na areia, existe também o problema de locais adequados como aterros controlados até o descarte, por causa dos descartes clandestinos que ocorrem e vão diretamente para o solo, causando grande impacto ambiental. Este estudo visa a degradação bacteriana do contaminante presente na areia para minimizar problemas ambientais e uma possível reutilização na cadeia produtiva.

Palavras-chave: Areia de fundição; Biodegradação; Resina fenólica

BIODEGRADATION OF RESIN PHENOLIC IN FOUNDRY SAND

Abstract

Foundry sand with phenolic resin is always necessary to be regularly disposed in industrial landfills, and according to legislation is classified as non-inert because it contains phenolic derivatives. Besides the concern with the contaminants that are in the sand, there is also the problem of suitable places as controlled landfills to disposal, because of that clandestine discards occur and goes directly to the ground, causing great environmental impact. This study aims at the bacterial degradation of the contaminant present in the sand to minimize environmental problems and a possible reutilization in the productive chain.

Keywords: Foundry sand; Biodegradation; Phenolic resin

¹ Engenheira Química, mestranda, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

² Biólogo, doutor, pesquisador, Centro de Pesquisa em Meio Ambiente – CEPEMA, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Cubatão, SP, Brasil.

³ Engenheira Metalurgista, doutora, professora associada, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

⁴ Engenheiro Metalurgista, doutor, professor titular, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Uma das indústrias mais antigas da humanidade é a fundição, que é um exemplo de fabricação e proficiência de novos produtos. O principal fundamento para este setor é a precisão das peças de metal. A área de fundição tem um papel crucial no crescimento da economia mundial, produzindo lucros para muitos países. Enquanto impacto negativo no ambiente (Beeley 2001), (Krishnaraj 2015), (Penkaitis e Sígolo 2012).

Processos de usinas siderúrgicas geram resíduos em várias formas que afetam o ar, a água e o solo; este último é especificamente afetado pela fundição (Siddique, Schutter e Noumowe, 2009).

As areias de fundição são basicamente grãos de sílica (SiO_2) que possuem granulometria variando de 0,05 a 3,00 mm e são utilizados moldes para produção de peças metálicas. Deve ser um material inerte e refratário, para suportar a alta temperatura do metal derretido (Siddique, Schutter e Noumowe, 2009).

Em processos que requerem condições térmicas particularmente altas, como acima de 3000°C , geralmente usam areias com maior ponto de fusão do que o quartzo (areia comum). Entre as areias especiais estão o silicato de zircônio, areia de olivina e areia de cromita (Fonseco 2000).

A areia de cromita é um material não silicatado, pois não contém sílica em sua composição química.

A síntese da areia de cromita é o processo de britagem das rochas de cromita e ferro ($\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$). Sua aparência física é preta brilhante com contatos angulares. Possui boa resistência à penetração de metais, alta condutividade térmica e densidade específica, promovendo um resfriamento uniforme e acentuado (Fonseco 2000).

Naturalmente, os grãos de areia quando secos são separados uns dos outros e a indústria de fundição precisa de moldes feitos por areias de arenito.

O método de aglomeração é geralmente realizado com adição de algumas resinas sintéticas termofixas, suportando temperaturas em torno de 3000°C , outras capacidades das resinas são de resistência mecânica, não inflamável e é o isolante térmico e elétrico (Gardziella, Pilato e Knop 2000).

As resinas mais comumente usadas são fenólicas classificadas como termofixas e têm capacidade de polimerizar ou curar em altas temperaturas (acima de 130°C) e a reação de polimerização é induzida por catalisadores como ácidos, ésteres e hidróxidos, ou por indução física, como calor ou radiação (Gardziella, Pilato e Knop 2000), (Bitencourt e Pandolfelli 2013).

Geralmente, as resinas fenólicas são compostas por formaldeído e fenol. Concentração igual ou em excesso de formaldeído torna a resina alcalina, chamada resol. Os catalisadores básicos utilizados são o hidróxido de sódio, potássio e bário. Quando o excesso é a quantidade de fenol, o nome desse tipo de resina é novolaca, uma resina ácida (Bitencourt e Pandolfelli 2013).

Matérias-primas dessas resinas tóxicas antes e depois do uso. O formaldeído é um importante contaminante ambiental dos solos e da água e, quando em contato com seres humanos, causa irritações nos olhos, pele, nariz e garganta. O mesmo vale para os fenóis, mas eles são menos voláteis, o que significa que os fenóis são capazes de contaminar mais e mais áreas quando estão no ambiente e é reconhecido como sendo cancerígeno (Gardziella, Pilato e Knop, 2000).

Pouco se sabe sobre a resina após o uso, mas a legislação nacional e internacional tem regras restritas para descartar a sandália em aterros industriais controlados para

evitar o risco de impacto ambiental (ABNT 2004a, 2004b). O potencial inerente da contaminação ambiental das areias de fundição torna este resíduo muito importante uma vez que as areias tendem a se acumular em áreas restritas aumentando as possibilidades de contaminação do meio ambiente. A maior parte das pesquisas já realizadas está relacionada à reciclagem no setor de construção, mas nem toda construção é capaz de utilizar a areia por causa dos resíduos contaminantes.

O objetivo deste trabalho é compreender a areia de fundição após seu uso e identificar seu potencial de contaminação ambiental através da análise de compostos aromáticos presentes no sistema utilizando microorganismos capazes de metabolizar cadeias de carbono aromáticas como fonte de energia, esperando um tratamento biológico da areia e possível reutilização na indústria de fundição.

1. MATERIAL E MÉTODOS

1.1. Análise dos contaminantes

Para analisar a presença de substâncias orgânicas aromáticas na areia de fundição, a extração foi realizada misturando metanol (60mL) com areia de fundição rejeitada (100 gramas). O metanol foi adicionado até cobrir todo o volume de areia. Esta mistura foi agitada num frasco aberto com o auxílio de um agitador magnético (IKA® C-MAG HS 4) durante 5 dias. Foram tomadas alíquotas (T1, T2, T3 e T4 no 1º dia, T5 e T6 no 2º dia, T7 no 3º dia, T8 no 4º dia e T9 no 5º dia) para análise dos compostos orgânicos e suas respectivas concentrações.

As identificações dos aromáticos foram realizadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Alíquotas de 1mL foram filtradas em filtros de seringa PTFE de 0,22µm (Millipore) e submetidas ao sistema de HPLC (Shimadzu SPD-20A) com detecção UV-VIS a 254nm em coluna (C 18 ACE 121-2546, 250x4,6 mm) tendo como fase móvel um gradiente de acetonitrila e água a um caudal de 0,8mL por minuto. O gradiente utilizado foi de 22% de acetonitrila (0 a 3 minutos); acetonitrila a 50% (3 a 5 minutos e 5 a 10 minutos); e 22% de acetonitrila (10 a 12 minutos e 12 a 14 minutos). Como uma curva de quantificação, uma mistura de fenol (1000ppm), meta-cresol (400ppm) e orto-cresol (200ppm) e diluições de 1: 100 foi usada; 1:50; 1:20; 1:10 e 1: 1 e a solução 100%. Para a *identificação de contaminantes por HPLC* As identificações das substâncias aromáticas orgânicas provenientes da extração por metanol das areias de fundição foram realizadas por Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC, sigla em inglês). Para isso, uma alíquota da extração (1mL) foi filtrada em filtros de seringa PTFE de malha 0,22 µm (Millipore) e submetidas ao sistema de HPLC (Shimadzu SPD-20A) com detecção UV-VIS em 254nm em uma coluna de fase reversa (C 18 ACE 121-2546, 250x4,6 mm) tendo como fase móvel um gradiente acetonitrila e água a um fluxo de 0,8mL por minuto. O gradiente utilizado foi 22% acetonitrila (0 a 3 minutos); 50% acetonitrila (3 a 5 minutos e de 5 a 10 minutos); e 22% de acetonitrila (10 a 12 minutos e 12 a 14 minutos). Como curva de quantificação foi utilizada uma mistura de fenol (1000ppm), meta-cresol (400ppm) e orto-cresol (200ppm) e diluições de 1:100; 1:50; 1:20; 1:10 e 1:1 e a solução 100%.

1.2. Teste preliminar de biodegradação

A tentativa de biodegradação foi realizada com areia rejeitada. Para tanto, utilizou-se 50mL de mineral mínimo (MM) em meio de cultura contendo 20,9 g / L de Na₂HPO₄; 10,6 g / l de KH₂PO₄; 5 g / l de NH₄Cl; 0,28 g / l de FeSO₄; 246 g / L de MgSO₄,

147 g / L de CaCl_2 e suplementado com 10 gramas de amostra de sílica envolvida com a resina fenólica como única fonte de nutrientes e energia para as bactérias. Neste meio foi adicionado 1mL de inoculo da bactéria isolada de um resíduo industrial de petróleo, capaz de degradar o fenol como única fonte de carbono. Esta cultura permaneceu por 7 dias em temperatura constante e agitação, respectivamente 28°C e 180 rpm em agitador (infors HT, Suíça). No dia 1, 3 e dia 7, alíquotas de $20\mu\text{L}$ foram coletadas e inoculadas em placa de Petri com MM e 400ppm de fenol. As placas foram incubadas a 28°C durante 3 dias. A segunda amostra foi diluída 1000 vezes para crescer colônias isoladas.

2. RESULTADO E DISCUSSÃO

2.1. Extração dos contaminantes

O método de extração poderia identificar 3 substâncias orgânicas na areia de fundição: fenol (pico A, Figura 1), meta - cresol (pico B, Figura 1) e orto - cresol (pico C, Figura 1), de acordo com o controle. Nossos resultados mostram que, mesmo após a fundição de fenol e outros derivados como meta e orto cresol, permanecem presentes na areia. Os valores preliminares obtidos foram calculados em comparação com a curva de concentração e as concentrações reais são mostradas na Tabela 1.

A análise revelou concentrações muito altas de todos os contaminantes, especialmente o fenol, que é a matéria-prima da resina. Essas concentrações apresentadas justificam o armazenamento adequado da areia de fundição após seu uso, devido ao seu grande potencial de contaminação ambiental.

Sobre o meta-cresol e orto-cresol, essas substâncias se assemelham ao fenol; a diferença é um grupo metil ligado ao carbono 2 (orto) e 3 (meta). Embora nenhum destes hidrocarbonetos seja utilizado na composição da resina, eles podem ser formados pela reação de fenol e formaldeído na resina. Esses dois hidrocarbonetos são considerados ainda mais problemáticos do que o fenol (Gardziella, Pilato e Knop, 2000) (Babich e Davis, 1981). A concentração encontrada na areia de fundição é muito maior do que a permitida para descarte (Krishnaraj 2015) confirmando a preocupação com este resíduo.

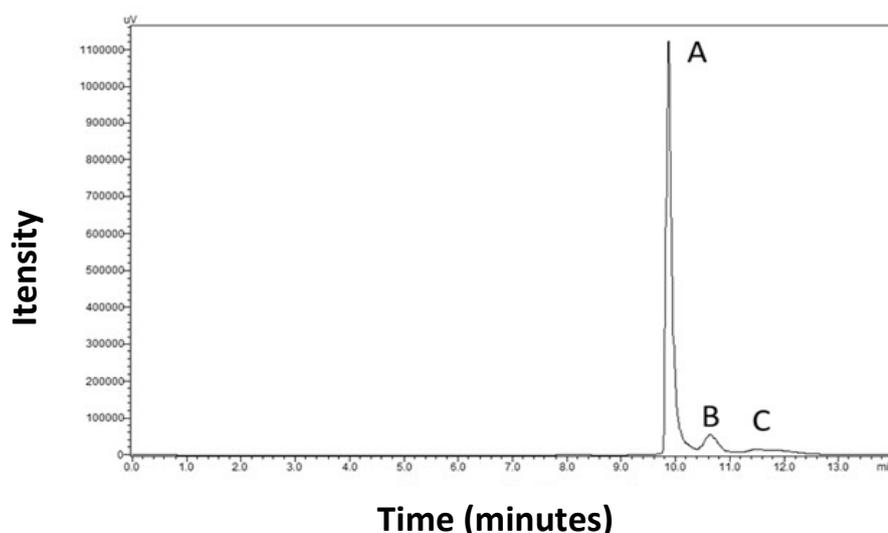


Figura 1: Gráfico mostrando a determinação dos contaminantes presentes na areia de fundição após o uso

Tabela 1: Concentração de contaminantes identificados na areia de fundição após o uso

<i>Pollutants</i>	<i>Concentration (ppm)</i>
	Foundry sand after casting
<i>Phenol</i>	2656,1656
<i>Metha - cresol</i>	602,0685
<i>Ortho - cresol</i>	161,6555

2.2. Teste de biodegradação

Analizamos o crescimento das bactérias visualmente, estando atentos ao aumento de colônias na placa de Petri. Esses microrganismos foram expostos ao crescimento em meio mineral mínimo mais fenol para verificar a atividade de bactérias em contato com a areia.

Após um dia de cultivo, numerosas bactérias poderiam ter crescido na placa e não poderíamos ver colônias isoladas (Figura 2-B). Após 3 dias, a cultura foi diluída 1000 vezes para facilitar a visualização das colônias (Figura 3-B), aumento do crescimento observado após 72 horas. Na amostragem final, após 7 dias (Figura 4-B), as bactérias estavam vivas na cultura.

Todos os resultados foram otimistas, mostrando que os microrganismos estão de alguma forma sobrevivendo e talvez usando o contaminante como fonte de carbono, que neste caso são os compostos fenólicos presentes na areia da fundição. Placas de Petri com meio negativo (Figuras 2-A, 3-A e 4-A).



Figura 2: Placas com meio mínimo e 20 μ L de fenol (sem diluição) no horário de início (t0) - A - Areia queimada a menos que bactérias; B - Areia queimada com bactérias

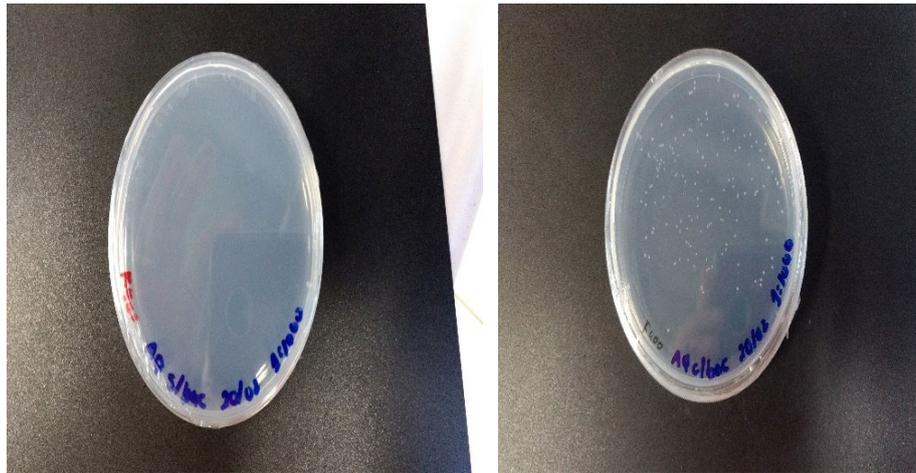


Figura 3: Placas com meio mínimo e 20µL de fenol (diluição 1: 1000) a 72 horas (t1) - A - Areia queimada a menos que bactérias; B - Areia queimada com bactérias

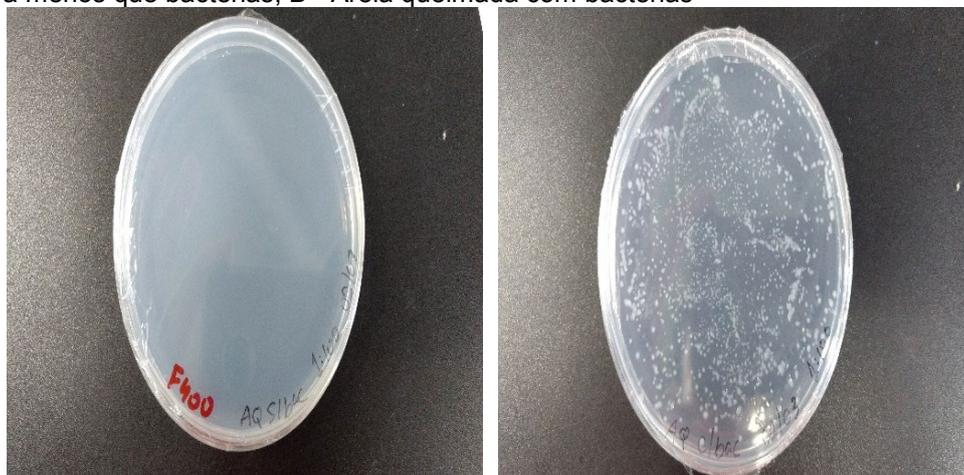


Figura 4: Placas com meio mínimo e 20µL de fenol (diluição 1: 1000) às 168 horas (t2) - A - Areia queimada a menos que bactérias; B - Areia queimada com bactérias

3. CONCLUSÃO

A caracterização do substrato facilitou o meio para o tratamento, uma vez que ficou evidente que os derivados fenólicos estão presentes na fundição em areia, principalmente após o processo de fundição que é destinado aos aterros industriais. Meta-cresol e orto-cresol também estavam presentes, substâncias altamente tóxicas ao meio ambiente.

O método utilizado para viabilizar o crescimento bacteriano nos ajudou a continuar os estudos com as mesmas bactérias, pois elas são adaptadas em meio fenólico, evidenciando a degradação do fenol. A técnica que utiliza seres microscópicos tem sido cada vez mais utilizada no tratamento de resíduos industriais para eliminar contaminantes que impactam o ecossistema, e às vezes minimizando o risco, ou até mesmo reutilizando o material recuperado no mesmo processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e

Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) processo nº 2012/51871 – 9 e nº 2014/13351–9).

REFERÊNCIAS

- ABNT (2004). 'NBR 10.004 - Resíduos sólidos - Classificação', Rio de Janeiro.
- ABNT (2004). 'NBR 10.007 - Amostragem de resíduos sólidos', Rio de Janeiro.
- Babich H. and Davis D. L. (1981). Phenol: A Review of Environmental and Health Risks, Elsevier, New York, 90 – 109.
- Beeley, P. (2001). Foundry Technology.
- Bitencourt C. S. and Pandolfelli V. C. (2013). Resinas termofixas e a produção de refratários contendo carbono: base teórica e insights para futuros desenvolvimentos, Cerâmica, vol. 59.
- Foseco, S. Foundryman's handbook
- Gardziella A., Pilato L. A. and Knop A. (2000). Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology.
- Gracioso L. H., Avanzi I. R., Baltazar M. P.G., Pinheiro M. M., Karolski B., Mendes M. A., Menck C. F. M., Nascimento C. A. O. and Perpetuo E. A. (2012). Proteome Analysis of Phenol-Degrading *Achromobacter* sp. Strain C-1, Isolated from an Industrial Area.
- Krishnaraj R. (2015), Control of pollution emitted by foundries, Environ. Chem. Lett., vol. 13, no. 2, 149–156.
- Penkaitis G. and Sígolo J. B. (2012). Waste foundry sand. Environmental implication and characterization, Geol. USP - Ser. Cient., vol. 12, no. 3, 57–70.
- Pribulová A., Futáš P. and D. Baricová (2016). Processing and utilization of metallurgical slags, 2–5.
- Siddique R., Schutter G. and Noumowe A. (2009). Effect of used-foundry sand on the mechanical properties of concrete, Constr. Build. Mater., vol. 23, no. 2, 976–980.