

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL  
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

TÍTULO: "ENSAIOS DE TRATABILIDADE DE RESÍDUO SÓLIDO INDUSTRIAL - AREIA  
FENÓLICA: ISOLAMENTO, IDENTIFICAÇÃO E SELEÇÃO DE FUNGOS  
FILAMENTOSOS".

CLÁUDIA ECHEVENGUÁ TEIXEIRA 5/235  
ORIENTADOR: PROF. DR. LUIZ MÁRIO QUEIROZ LIMA t

Dissertação apresentada à Faculdade de  
Engenharia Civil da Universidade  
Estadual de Campinas, para obtenção do  
Grau de Mestre em Hidráulica e Sanea-  
mento.

*Atesto no este documento o original  
revisado.*

*[Handwritten Signature]*  
Campinas - SP

1993

## SUMÁRIO

Dedicatória.....	i
Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Lista de figuras.....	vi
Lista de tabelas.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	04
3. GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NOS PROCESSOS PRODUTIVOS INDUSTRIAIS.....	05
4. PROCESSO PRODUTIVO DE FUNDIÇÃO.....	10
4.1. Areias de fundição.....	12
4.1.1. Processos de moldagem a verde - Areia aglomerada com argila....	15
4.1.2. Processo de moldagem em casca ("Shell Molding") - Areia aglomerada com resina fenólica.....	16
4.1.3. Moldagem pelo processo CO <sub>2</sub> e silicato de sódio.....	19
4.1.4. Moldagem através de resinas sintéticas.....	19
5. GERAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO <u>AREIA FENÓLICA</u> .....	21
6. GERENCIAMENTO DE RESÍDUO SÓLIDO <u>AREIA DE FUNDIÇÃO</u> .....	28
7. TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS PERIGOSOS.....	35
7.1. Considerações gerais sobre fungos filamentosos.....	37
7.2. Os fungos filamentosos como possíveis degradadores de resíduo sólido <u>Areia fenólica</u> .....	45
8. METODOLOGIA.....	51
8.1. Material.....	51

8.1.1. Equipamentos.....	51
8.1.2. Vidraria e outros materiais.....	51
8.1.3. Meios de cultura e soluções.....	52
8.2. Métodos empregados.....	54
8.2.1. Inventário do resíduo sólido <u>areia de fundição</u> .....	54
8.2.2. Escolha da empresa para coleta das amostras.....	55
8.2.3. Caracterização e classificação do resíduo sólido <u>areia fenólica</u> .....	55
8.2.3.1. Amostragem.....	55
8.2.3.2. Ensaio de lixiviação e solubilização.....	55
8.2.3.3. Análises físico-químicas.....	56
8.2.4. Seleção de fungos filamentosos.....	57
8.2.4.1. Isolamento a partir do teste de lixiviação e dire- tamente do resíduo.....	58
8.2.4.2. Identificação taxonômica dos fungos isolados.....	59
8.2.4.3. Seleção dos fungos em relação à "Reação de Bavendamm".....	60
8.2.4.4. Ensaio de crescimento dos fungos em meio de resí- duo <u>areia fenólica</u> .....	60
9. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
9.1. Inventário do resíduo sólido <u>areia de fundição</u> .....	63
9.2. Características do processo de fundição da empresa escolhida.....	71
9.3. Caracterização e classificação do resíduo sólido <u>areia fe- nólica</u> .....	73
9.4. Isolamento de fungos filamentosos.....	80
9.5. Identificação taxonômica dos fungos isolados.....	80
9.6. Seleção dos fungos em relação à "Reação de Bavendamm".....	86

9.7. Ensaio de crescimento dos fungos em meio de residuo <u>areia</u> <u>fenólica</u> .....	87
10. CONCLUSÃO.....	94
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

Dedicado ao Grupo de Resíduos Sólidos da  
Universidade de Caxias do Sul na pessoa  
da amiga, colega e incentivadora Profa.  
SUZANA MARIA DE CONTO MANDELLI.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Luiz Mário Queiroz Lima, pela orientação.
- À Prof.<sup>a</sup> MSc. Suzana Maria De Conto Mandelli, por tudo...
- À colega e amiga Prof.<sup>a</sup> MSc. Anna Célia Arruda, pela colaboração nas análises de fenol.
- À Fundação Rio Branco, na pessoa do Sr. Pedro Finkler, pela credibilidade e auxílios prestados.
- À FRAS-LE S/A, nas pessoas do amigo Nélio Enderle e de Vera Boff, pela colaboração nas análises de metais e crescimento dos fungos.
- Às demais empresas que participaram do inventário de resíduos.
- Ao Prof. Dr. Pedro Magalhães Lacava, pela colaboração na taxonomia dos fungos.
- Aos queridos estagiários Carlos Toigo, Ana Cristina dos Santos e Marisa Slompo, pela amizade e auxílio no laboratório e computador.
- Ao amigo Cláudio Perottoni, pela permanente colaboração.
- À querida amiga Maria Eugênia Turra Gastaldello, pelas produtivas e agradáveis trocas de idéias.
- Ao colega Marcelo Rossato, pelas fotos e "slides".
- Ao Instituto de Biotecnologia da UCS, nas pessoas dos professores Aldo Dillon, Neiva Monteiro de Barros e Sérgio Echeverigaray, pela assistência em biotecnologia.
- Às amigas Vania Schneider e Neide Pessin, por segurarem a minha barra e pelas dicas entrópicas.
- Aos amigos e colegas de Campinas: Rogério Campos, Virgínia Harris, Verônica de Castro Lemos, Luiz Carlos Costa Couto, Glacir Fricke, Rinaldo Giacon, Leda Teixeira e Prof. Eglé Novaes Teixeira, pelo companheirismo e bons momentos na UNICAMP.

- À Kátia Tannous, pelo auxílio na organização da apresentação oral do trabalho.
- À Débora Balsemão Oss, pela sempre amizade e elaboração do "abstract".
- Ao Departamento de Ciências Biológicas da UCS, nas pessoas do Prof. Gilberto Gollin Grazziotin e Ronaldo Wasum, pelos préstimos técnicos em sua área.
- À professora Rosana Filomena Vazzoler, pelo incentivo.
- Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP, pela oportunidade e bolsa do CNPq concedida.
- À Universidade de Caxias do Sul, por viabilizar a execução deste trabalho.
- À FAPERGS - Fundação Estadual de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - pelo auxílio concedido para a montagem do Laboratório de Saneamento da Universidade de Caxias do Sul.

## RESUMO

O resíduo sólido industrial areia de fundição é gerado na etapa de desmoldagem de peças metálicas em processos de fundição. Em particular, as areias fenólicas requerem cuidados especiais, em função da presença de resina fenólica na composição, que pode conferir a este resíduo uma potencial periculosidade em relação à toxicidade.

A metodologia desenvolvida neste trabalho compreendeu inventário do resíduo areia de fundição do pólo metal-mecânico de Caxias do Sul (RS); caracterização e classificação do resíduo areia fenólica da empresa escolhida; ensaios de tratabilidade através de isolamento de fungos a partir do resíduo e do teste de lixiviação; identificação dos fungos a nível de gênero; e seleção através de crescimento em meio sólido de resíduo e "Reação de Bavendamm".

O resíduo sólido areia fenólica representa 20% do total do resíduo areia de fundição gerado no município, cerca de 73 t/mês. O mesmo não vem sendo inserido no processo produtivo de origem, como também não vem recebendo tratamento e disposição adequada.

O resíduo coletado num período de cinco meses foi classificado como Classe II - não inerte (ABNT, 1987a). Contudo, convém ressaltar que houve variações de sua composição neste período, provavelmente em função das flutuações do processo produtivo.

A partir dos ensaios realizados, foram isoladas 22 (vinte e duas) cepas de fungos filamentosos, principalmente a partir do teste de lixiviação. Foram identificadas como pertencentes aos gêneros *Mucor*, *Penicillium*, *Sporendonema*, *Aspergillus*, *Geotrichum*, *Paecilomyces*, *Fusarium*, *Dematium*, *Monilia*, *Alternaria*, *Cephalosporium*, *Homodendrum* e *Trichoderma*. Dentre estes destacam-se oito cepas dos gêneros *Mucor*, *Paecilomyces*, *Dematium*, *Monilia*, *Homodendrum*, *Geotrichum* e *Alternaria*, por apresentarem resultado positivo na "Reação de Bavendamm" e crescimento no meio de resíduo.



## ABSTRACT

The industrial solid waste foundry sand is generated in the demolding step of metallic parts in the foundry process. Particularly, the phenolic sand require special care due to the presence of phenolic resin in its composition, which can give this waste a potential hazardous regarding toxicity.

The methodology developed in this work regarded inventory of the waste foundry sand in the Caxias do Sul(RS) metal-mechanic field; characterization and classification of the waste called phenolic sand, of the chosen company; essays of treatbility through fungus isolation from the waste and the leaching test; identification of the fungus at genus level; and screening through growing in a solid waste cultural medium and "Bavendamm reaction".

The solid waste phenolic sand represents 20% of the total waste sand in foundry generated in Caxias do Sul. Its figure is of approximately 73 ton/month. It has not been included in its production process of origin, as well as it has not been receiving adequate treatment and disposal.

The collected waste within a five months period of time was classified as Class II (non-inert) (ABNT,1987a). Although it is important to mention that there were variations in its composition during the mentioned period of time, probably due to the floating of the productive process.

From the essays carried out there were twenty two (22) filamentous fungus strains, specially after the leaching test. Such fungus were identifies *Mucor*, *Penicillium*, *Sporendonema*, *Aspergillus*, *Geotrichum*, *Paecilomyces*, *Fusarium*, *Dematium*, *Monilia*, *Alternaria*, *Cephalosporium*, *Homodendrum* e *Trichoderma*. Among these there are eight strains from the genera *Mucor*, *Paecilimyces*, *Dematium*, *Monilia*, *Homodendrum*, *Geotrichum* and *Alternaria*, for having presented positive results in the "Bavendamm Reaction" as well as growth in the waste medium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Ciclo global dos materiais.....	08
Figura 4.1 - Seqüência das operações na fundição de um metal em molde de areia.....	13
Figura 4.2 - Reação de síntese de resina fenólica.....	17
Figura 5.1 - Fluxograma para classificação de resíduos - listagens N <sup>o</sup> -1 a 8.....	25
Figura 6.1 - Fluxo de tipo "mão única" de areias em fundição.....	30
Figura 6.2 - Recuperação de areia em fundição.....	33
Figura 8.1 - Fluxograma de isolamento de fungos.....	62
Figura 9.1 - Composição das areias de fundição utilizadas no Pólo Metal-Mecânico de Caxias do Sul - RS.....	66
Figura 9.2 - Composição do resíduo sólido <u>areia de fundição gerado</u> no Pólo Metal-Mecânico de Caxias do Sul - RS.....	68
Figura 9.3 - Foto do resíduo sólido <u>areia fenólica</u> antes e depois da moagem.....	74
Figura 9.4 - Foto do fungo <i>Aspergillus sp.</i> Conidióforo (C). Vesícula globosa (VG) e conídios (CO) x 450.....	82
Figura 9.5 - Foto do fungo <i>Trichodërma sp.</i> Conidióforo com globos de esporos (E) x 450.....	82
Figura 9.6 - Foto do fungo <i>Mucor sp.</i> Esporângio (E) e Micélio (M) x 450.....	83
Figura 9.7 - Foto do fungo <i>Geotrichum sp.</i> Micélio em fragmentação x 450.....	83
Figura 9.8 - Foto do fungo <i>Alternaria sp.</i> Esporos septados (E) x 1000....	84
Figura 9.9 - Foto do fungo <i>Dematium sp.</i> Micélio (M) x 1000.....	84
Figura 9.10 - Foto do fungo <i>Sporendonema sp.</i> Endósporo (E) e micélio (M) x 1000.....	85
Figura 9.11 - Foto do fungo <i>Penicillium sp.</i> Estrutura do conidióforo (EC) e conídio (C) x 1000.....	85
Figura 9.12 - Foto do comparativo de três resultados na "reação de Bavendamm".....	87
Figura 9.13 - Crescimento radial dos fungos CT2, CT10, CT12 e CT13 em meio de resíduo (área em mm <sup>2</sup> ).....	88
Figura 9.14 - Crescimento radial dos fungos CT6, CT20, CT18 e CT22 em meio de resíduo (área em mm <sup>2</sup> ).....	89

Figura 9.15 - Foto do crescimento do fungo CT 02 - <i>Mucor</i> - sp. em meio de resíduo.....	91
Figura 9.16 - Foto do crescimento do fungo CT 10 - <i>Paecilomyces</i> sp. - em meio de resíduo.....	91
Figura 9.17 - Foto do crescimento do fungo CT 16 - <i>Homodendrum</i> sp. - em meio de resíduo.....	92
Figura 9.18 - Foto do crescimento do fungo CT 20 - <i>Geotrichum</i> sp. - em meio de resíduo.....	92
Figura 9.19 - Foto do crescimento do fungo CT 22 - <i>Alternaria</i> sp. - em meio de resíduo.....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 7.1 - Principais classes dos fungos de solo de acordo com a classificação de Ainsworth (1966).....	44
Tabela 9.1 - Relação entre matéria-prima e produtos gerados nas fundições do município de Caxias do Sul.....	64
Tabela 9.2 - Valores do grau de umidade, do teor de sólidos voláteis e pH das amostras de resíduo sólido - areia fenólica.....	75
Tabela 9.3 - Distribuição granulométrica do resíduo <u>areia fenólica</u> após processo de moagem.....	75
Tabela 9.4 - Concentração de fenol nos estratos, lixiviado, solubilizado e massa bruta.....	76
Tabela 9.5 - Concentrações de K, Na, Mg, Zn e Ca no extrato solubilizado.....	77
Tabela 9.6 - Concentrações de K, Na, Mg, Zn e Ca no extrato lixiviado.....	77
Tabela 9.7 - Identificação dos fungos isolados a nível de gênero.....	81
Tabela 9.8 - Comportamento dos fungos na "Reação de Bavendamm".....	86

## 1. INTRODUÇÃO

A geração de resíduos sólidos nos centros urbanos está relacionada principalmente com o aumento populacional e com a intensificação dos processos de industrialização. Atualmente, os fatores que dizem respeito à origem, produção, processamento, tratamento e destino final de resíduos sólidos estão sendo intensamente discutidos, podendo ser considerados como um dos problemas e desafios da sociedade moderna.

O desenvolvimento industrial, fruto de avanços científicos e tecnológicos, tem contribuído para o aumento da qualidade de vida. Contudo, também tem gerado diferentes problemas ambientais. Os processos de transformação para a produção de bens físicos a partir de recursos naturais, com a utilização de fontes energéticas, geram além dos produtos, uma variedade de resíduos; entre estes, os sólidos.

Dentro do processo de degradação ambiental, os resíduos sólidos, de um modo geral, e os industriais, em particular, perfazem um contingente qualitativo e quantitativo expressivo, principalmente pela falta de tecnologias disponíveis para o processamento e tratamento dos mesmos, como também pela escassez de recursos humanos especializados sobre o assunto. Os processos produtivos industriais, de um modo geral, não dispõem de sistemas para o gerenciamento de resíduos sólidos, no sentido de minimizar a geração e organização a partir da origem (sistemas de segregação), além de tratamento e disposição. Este aspecto de gerenciamento é importante pela energia agregada desperdiçada, além dos impactos ambientais que estes resíduos podem causar quando dispostos inadequadamente. Desta forma, pode-se considerar que a geração de resíduos sólidos é conseqüência da falta de racionalização e conscientização no que tange à utilização das matérias-primas, bem como da energia empregada nos

processos produtivos.

Os resíduos sólidos industriais considerados Classe I - perigosos, apresentam periculosidade em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, podendo colocar em risco a saúde pública e o meio ambiente. As características que conferem periculosidade aos resíduos são inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade (ABNT, 1987a). Os resíduos sólidos tóxicos podem ser constituídos de diferentes substâncias, como cianetos, metais pesados, fenóis, bifenilas policloradas, muitas das quais são substâncias químicas sintéticas com toxicidade maior que seus precursores de origem natural. Estes resíduos, como os demais, devem ser criteriosamente caracterizados e identificados, visando proporcionar um adequado destino para evitar impactos ambientais.

Neste trabalho de pesquisa, foi estudado o resíduo sólido areia fenólica, gerado durante a etapa de desmoldagem de peças metálicas em processos produtivos de fundição, que apresenta na sua composição resina fenólica. Este constituinte confere ao referido resíduo uma periculosidade em potencial, devido à possível presença de teores de fenol livre passíveis de ser lixiviados e causar problemas ambientais. Isto é preocupante, pelo fato de que as areias fenólicas, bem como outros resíduos sólidos, via de regra, após sua geração, não são recuperadas, tratadas ou convenientemente dispostas, sendo disseminadas de forma descontrolada no meio ambiente e sujeitas às condições adversas.

A partir do procedimento de caracterização e classificação do resíduo, foi desenvolvida uma metodologia visando verificar a presença e isolar fungos filamentosos, os quais poderão ser utilizados como indicadores de solução, no que diz respeito à possibilidade de aplicação de tratamento biológico. Além disso, os fungos foram testados em relação a sua capacidade de desenvolver-se utilizando o resíduo como substrato. Os fungos atualmente encontram ampla aplicação na biotecnologia, quer seja na produção de substâncias químicas, como enzimas e antibióticos, quer seja para resolver problemas ambientais, como tratamento de resíduos e biorremediação de solos poluídos (WAINWRIGHT, 1990).

Este trabalho justifica-se pela necessidade de desenvolvimento de metodologias alternativas que possam auxiliar na solução

do problema e na seleção dos métodos de tratamento.

## 2. OBJETIVOS

- Estudar a geração do resíduo sólido areia fenólica;
- verificar e isolar fungos filamentosos diretamente do resíduo e a partir do teste de lixiviação;
- identificar os fungos isolados a nível de gênero;
- selecionar os fungos em relação à "Reação de Bavendamm";
- avaliar o crescimento radial dos fungos em meio sólido areia fenólica.



### 3. GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NOS PROCESSOS PRODUTIVOS INDUSTRIAIS

No Brasil, as estratégias de desenvolvimento adotadas desde os anos 50 se caracterizam pelo anseio de crescimento econômico a curto prazo, mediante a modernização maciça e acelerada dos meios de produção. Este modelo tem produzido impactos negativos no ambiente, os quais se manifestam de forma variada, tais como a exploração de recursos naturais, a poluição do ar, da água e do solo, problemas de erosão e assoreamento de cursos d'água e o desmatamento indiscriminado, entre outros (MONOSOWSKI, 1989). ENNES (1987) complementa este pensamento quando diz que "o desenvolvimento pressupõe equilíbrio, sendo falsa a idéia do desenvolvimento avaliado só à base da expansão da riqueza material, que neste sentido é crescimento econômico". O desenvolvimento implica mudanças sociais sucessivas e profundas, acompanhando inevitavelmente as transformações do contorno natural (Castro apud ENNES, 1987).

Peiree apud MAGLIO (1991) afirma que "os impactos do sistema econômico no ambiente, pelo uso de recursos naturais, pela emissão de resíduos, pela mudança das funções do ambiente natural, e construído pela alteração global dos sistemas de suporte à vida de que todos dependemos, constituem o novo desafio ambiental para o século XXI".

Visando alterar este quadro, vem sendo discutida outra estratégia de desenvolvimento, denominado "auto-sustentado", ou "ecodesenvolvimento", o qual objetiva um modelo integrado, cuja perspectiva é estabelecer relações balanceadas entre meio ambiente e desenvolvimento (Secretaria do Meio Ambiente, 1987) (SACHS, 1986), ou seja, buscam-se políticas públicas gerais que levam em conta os limites colocados pela renovação dos recursos naturais, considerados em sua totalidade, onde, segundo BRANCO (1989), os padrões ambientais são estabelecidos a partir de

um enfoque holístico. Esse conceito parte do princípio de que o uso dos recursos ambientais deve respeitar a manutenção dos processos vitais dos ecossistemas, em benefício das gerações atuais e futuras. Ao mesmo tempo em que se baseia nas potencialidades e vocações naturais dos ecossistemas, pressupõe uma distribuição equitativa do "crescimento econômico" (DIEGUES, 1989). O Brasil, atualmente, ainda apresenta modelo de desenvolvimento atenuado, ou subdesenvolvimento, segundo MAGLIO (1989).

Os processos produtivos industriais, embasados no atual modelo de desenvolvimento brasileiro, ao produzirem bens físicos como conseqüência da transformação de recursos naturais, com a utilização de fontes de energia, geram resíduos sólidos (LEAL, 1989). Segundo SANTOS (1992), 30% de toda a matéria-prima utilizada nos processos produtivos são perdidos na forma de refugo de produtos acabados, em função de o controle de qualidade ser realizado no produto e não no processo de fabricação. Conforme este autor, "se o controle fosse feito na linha de produção, os prejuízos nesta área diminuiriam consideravelmente". Assim caracterizado, este processo contextualiza-se dentro de uma sociedade altamente entrópica.

SILVEIRA (1993) apresenta uma extrapolação à Segunda Lei da Termodinâmica nos sistemas de produção, onde os insumos utilizados não são completamente transformados em produtos, havendo uma parcela de "perda" na forma de resíduos, análoga à energia num sistema mecânico, onde uma parcela não se transforma em trabalho, sendo liberada na forma de calor.

LIMA (1991) apresenta o modelo "descarga zero", que tem como fundamento a reciclagem, a inertização dos resíduos e a minimização dos impactos ambientais, a nível de solo, ar e recursos hídricos. Desta forma, as medidas de ação deveriam seguir uma seqüência hierárquica, ou seja, não gerar, diminuir a geração, recuperar, tratar e dispor (TCHOBANOGLUS, THEISEN & ELIASSEN, 1977).

GANDOLLA (1983) afirma que não existem tecnologias que permitam a eliminação ou reciclagem total dos resíduos. A existência de um local destinado à disposição final de, no mínimo, parte do resíduo é inevitável. Um tratamento ou pré-tratamento para a redução da quantidade ou volume (incineração, compostagem, separação ou recuperação, entre outros) deve preceder a disposição final.

Esta "escassez" de tecnologia para a transformação e inserção dos resíduos gerados nos processos de produção pode ser fruto da falta de "previsão" do que fazer com o bem de consumo após o término da vida útil, quando se desenvolvem novos materiais e novas tecnologias, conforme pode ser verificado no fluxograma apresentado na Figura 3.1.

A ciência e engenharia dos materiais transformam a matéria bruta oriunda da natureza em matéria-prima básica, que através dos processos gera um bem material, o qual, após seu uso ou desempenho, transforma-se em resíduo sólido. Este resíduo, segundo a Figura 3.1, pode ser reciclado ou descartado no ambiente. Contudo, grande parte destes resíduos recebem o segundo destino.

O resíduo, quando descartado, pode ser "assimilado" através dos processos de transformação passíveis de ocorrer no ambiente, como fotodecomposição, conversão química e microbiológica, dependendo de sua natureza (MACKAY & BETTS, 1991). Contudo, vários resíduos podem provocar efeitos pronunciados e prolongados nos ecossistemas, principalmente as substâncias químicas "novas" para o ambiente (ODUM, 1985). Tais substâncias são denominadas de "xenobióticos", ou seja, compostos orgânicos fabricados pelo homem, com estruturas químicas, para as quais os decompositores, principalmente microrganismos, não foram expostos no curso de evolução (FEWSON, 1988), podendo permanecer num ambiente por muito tempo sem sofrerem alteração de sua estrutura, ou seja, ser recalcitrantes e capazes de bioacumular-se nos níveis tróficos superiores de uma rede alimentar (Gosset et al 1983 apud BARTHA, 1990).

Diante do exposto, é possível supor que existe uma dissociação entre as ciências dos materiais e as ciências do ambiente, no sentido que novas substâncias vêm sendo geradas e, após seu descarte, podem causar várias perturbações no ambiente, pela escassez de conhecimento científico e tecnológico e também de recursos humanos que desenvolvam formas de processamento na mesma "velocidade" que as novas substâncias são geradas. Desta forma, "fechar o ciclo", considerando uma escala em poucos anos, é uma tarefa difícil. Neste sentido, a produção maciça de compostos e a falta de previsão no que diz respeito ao destino podem ser consideradas um proceso entrópico.

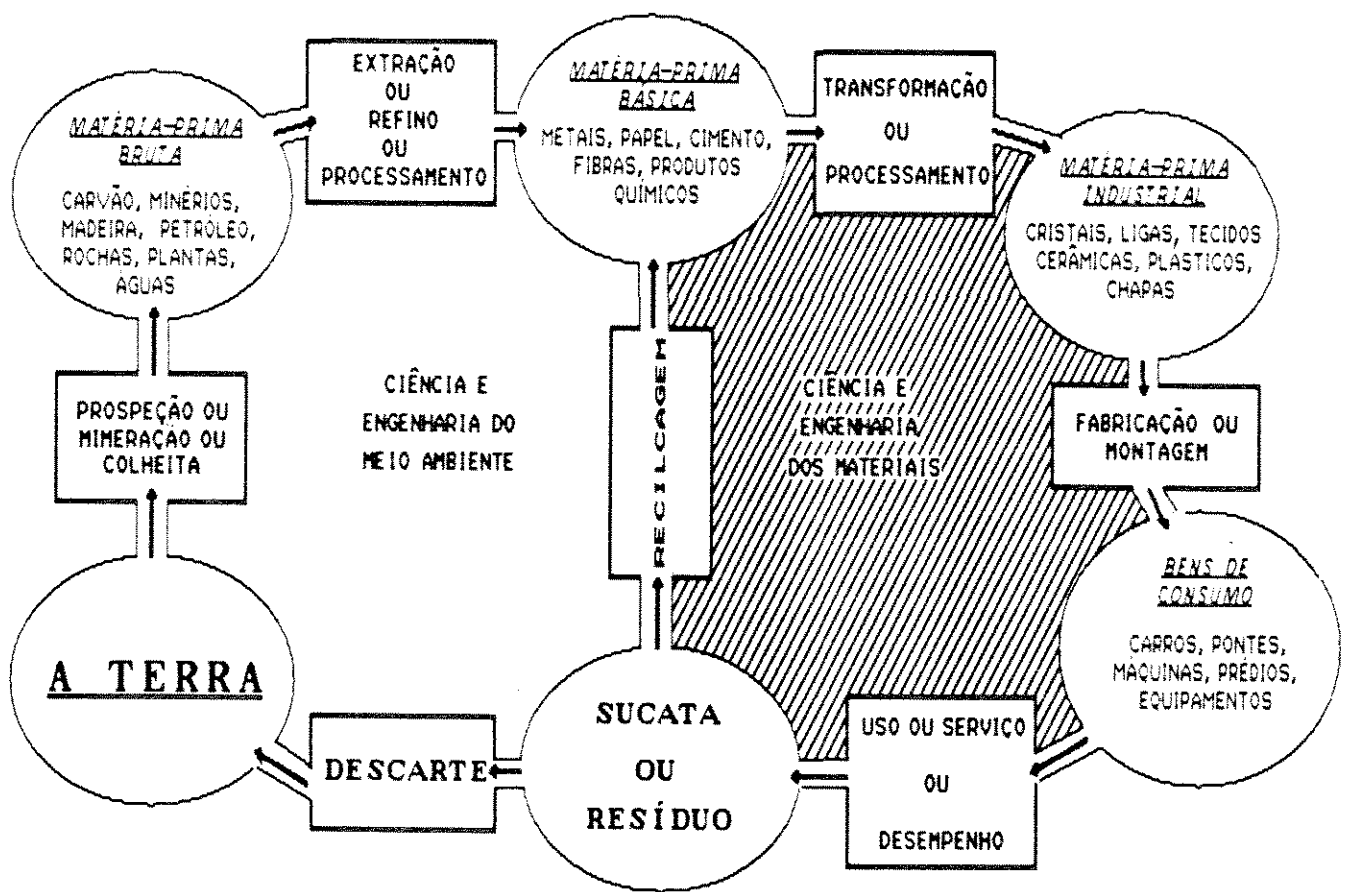


Figura 3.1 - Ciclo global dos materiais  
 Fonte: DA SILVA (1986)

Segundo Rosnay (1975) apud BRANCO (1989), "o fluxo irreversível que atravessa o sistema econômico (...) circula na forma de bens, de serviços e de trabalho, e sai na forma de calor irrecuperável e de resíduos não-reciclados; em outras palavras, em forma de entropia". Segundo ODUM (1985), "embora a entropia, no sentido técnico, refira-se à energia, a palavra é usada num sentido mais amplo, para se referir à degradação de materiais. Uma civilização altamente entrópica caracteriza-se por energia degradada, maquinaria enferrujada, encanamentos podres e solos erodidos".

Segundo BRANCO (1989), "ao longo de todo o processo de industrialização há geração de entropia, uma vez que o processo se apóia, por definição, na realização de trabalho a partir de aplicação de energia, desde o processo de extração de matérias-primas, de industrialização, das atividades de mercado, dos bens e dos serviços gerados; nos processos de consumo e na eliminação de resíduos resultantes. Em cada uma destas etapas há perdas de energia na forma de calor dissipado e na eliminação de subprodutos". Este autor considera que a redução de entropia pode ser obtida através da redução da quantidade de energia e de matéria necessária à produção dos objetos em circulação, aumento da vida útil dos objetos e reciclagem de detritos, sendo princípio de uma "economia conservativa".

Sob estes aspectos, faz-se necessária uma estratégia política de gerenciamento de resíduos sólidos industriais, desde a extração da matéria prima ao retorno dos materiais para o ambiente, sendo elas pertencentes aos ciclos biogeoquímicos, naturais ou não. Para tal, é imprescindível uma análise de custo-benefício que não leve apenas em conta o componente econômico, mas que contemple de forma integrada a questão, considerando os aspectos sociais e ambientais, visando à melhoria da qualidade de vida.

#### 4. PROCESSO PRODUTIVO DE FUNDIÇÃO

A indústria de fundição é de importância relevante para o desenvolvimento industrial de um país. A fabricação dos mais diferentes tipos de máquinas e equipamentos depende da disponibilidade de peças metálicas, produzidas em processos de fundição (SIEGEL, 1978a).

A fundição é um processo que consiste em aquecer o metal ou liga até que ele funda e se transforme num líquido homogêneo. Em seguida, o metal líquido é vazado em moldes; e ao solidificar adquirirá a forma da peça definida no molde (BRADASCHIA, 1974a e SIEGEL, 1978a).

Conforme o fluxograma apresentado na Figura 4.1, podem ser observadas as etapas envolvidas na produção de peças metálicas em fundição, que podem ser descritas resumidamente como segue:

- **Modelação** - De um modo geral, são todos os requisitos necessários para a confecção de um corpo chamado modelo, com a finalidade de ser obtida, a partir deste, a reprodução de peças fundidas, conforme a idéia expressa em projeto (MICHELINI, 1974). O modelo é uma peça feita de madeira, metal ou outro material adequado, como cera, poliestireno ou resina epóxi, de acordo com o desenho da peça (MORAES, 1978c).

- **Moldagem** - O molde é confeccionado em material refratário moldado sobre o modelo; quando extraído, deixa uma cavidade correspondente à peça a ser fundida. Os processos básicos de fundição são caracterizados pelo sistema de moldagem empregado (SIEGEL, 1978b). Segundo BRADASCHIA (1974b), os processos de fundição de acordo com o molde podem ser classificados em fundição em areia, fundição em casca, fundição em molde semipermanente, fundição em molde permanente por gravidade, fundição sob pressão, fundição

em molde permanente com solidificação incompleta, fundição por centrifugação, fundição de precisão, fundição em moldes especiais e fundição contínua. A moldagem em areia é o processo com maior emprego para a obtenção de peças fundidas (SIEGEL, 1978b e LO RÉ, 1978a).

- **Macharia** - O corpo denominado macho é toda a porção de areia aglomerada, que após moldagem se apresenta consistente, por secagem ou como consequência do próprio processo de fabricação. Os machos são colocados nos moldes para compor as partes internas das peças. Também são empregados para conformar as partes externas e reentrantes. Entre os processos para a confecção dos machos, os mais utilizados são o de secagem manual e a máquina (MORAES, 1978a).

- **Fusão** - Nesta etapa, é obtido o metal no estado líquido com a utilização de fornos de fusão, como forno de cadinho, rotativo a óleo, cubilô, entre outros (MORAES, 1978b). Os metais são fundidos em contato com a atmosfera e com outros gases resultantes da combustão nos fornos. Os metais tendem a reagir com o meio gasoso que os circunda, resultando em oxidação parcial, a qual provoca perdas durante a fusão e o vazamento (BRADASCHIA, 1974d). Para o tratamento do metal antes que este seja despejado nos moldes, podem ser seguidas algumas, ou todas, as etapas seguintes, conforme RECUSANI FILHO (1974), a saber: oxidação, dessulfurização, desoxidação, desgaseificação, escrumação, tomada de temperatura, resfriamento, tomada de temperatura e, por fim, vazamento.

- **Vazamento** - Após o processo de fusão, o metal no estado líquido é vazado no molde à temperatura adequada e, quando possível, com vazão controlada. A técnica de vazamento consiste na colocação da borda do cadinho ou da panela o mais próximo possível do canal de entrada do molde, diminuindo a distância de queda do metal através do ar. A temperatura adequada de vazamento é aquela que permita preencher completamente o molde e garanta o tempo necessário para a completa alimentação (RECUSANI FILHO, 1974).

- **Desmoldagem** - Depois que o metal é vazado, a peça sofre processo de solidificação no molde e, após período de resfriamento (que depende do tipo de peça, do tipo de molde e de metal), ocorre o processo de desmoldagem, que tem por finalidade separar a areia dos fundidos (LOEB, 1978a). Segundo RECUSANI FILHO (1974), existem vários métodos para remover os fundidos do molde. Um método comum é levantar a caixa de moldar superior por meio de

uma talha e bater na mesma com marreta ou martelo. Outro é sacudir o fundido sobre uma grade vibratória, através da qual passará a areia. Para a remoção de machos, é possível usar também o processo de vibração, fixando no fundido um vibrador, operado por cilindro de ar, que remove os machos por meio de vibrações. Outros métodos manuais ou mecânicos poderão ser utilizados nas fundições modernas e principalmente naquelas que produzem grandes quantidades de peças fundidas, sendo usados equipamentos vibradores mecânicos, localizados no final de um sistema de transportadores.

- **Limpeza e Rebarbação** - A seqüência de operações nesta etapa do processo, segundo LOEB (1978a), seria limpeza grosseira (remoção de canais), limpeza de superfície (no interior e exterior do fundido), remoção de rebarbas, acabamento final e inspeção.

Desta forma, segundo o fluxograma apresentado na Figura 4.1, é possível distinguir duas séries diferentes de operações durante o processo de fundição: uma relacionada com a produção dos moldes e machos e outra, com a fusão e vazamento do metal. Após a solidificação e resfriamento do metal no molde, ocorre o processo de desmoldagem da peça, que pode ser mecânico ou manual. É nesta etapa, dependendo do processo e do tipo de areia de moldagem utilizada, que ocorre a geração do resíduo sólido areia de fundição.

#### 4.1 - Areias de fundição

Segundo MARIOTTO (1974), o conceito de areia de moldagem vem sofrendo modificações ao longo do tempo, desde a época em que essa designação era aplicada apenas às terras de moldagem naturais. Com o início da utilização de areias sintéticas, o termo passou a ser empregado para designar os materiais de moldagem à base de areia e aglomerantes. Atualmente, numa mesma fundição e até num mesmo molde, são utilizados materiais de moldagem diversos, cujo ponto em comum é o material-base, ou seja, a areia. Segundo LO RÉ (1978a), a designação areias de moldagem está consagrada, embora ainda sejam utilizados os termos terras de fundição e areias de fundição, sendo este último o termo adotado neste trabalho.



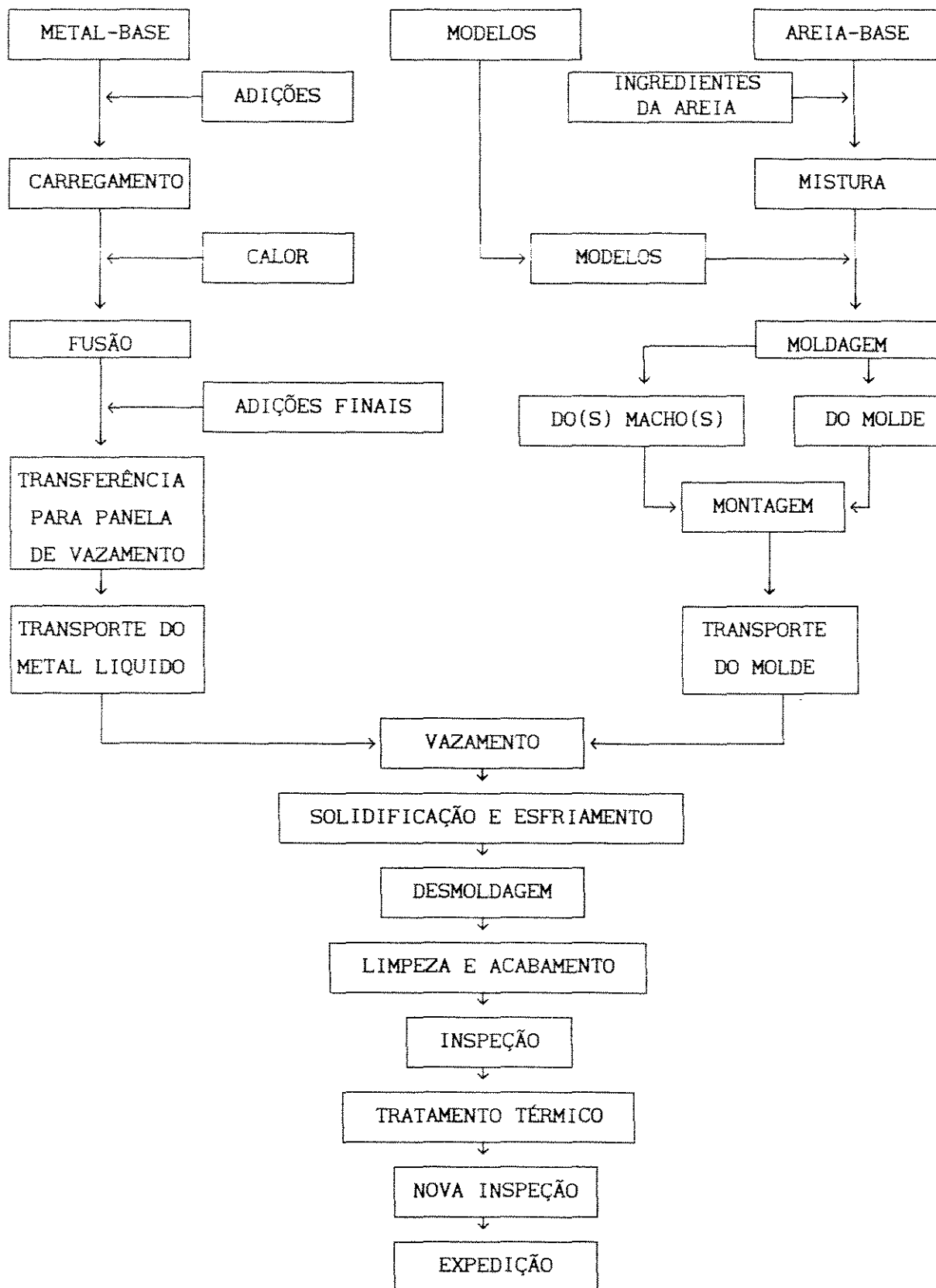


Figura 4.1: Seqüência das operações na fundição de um metal em molde de areia. Fonte: BRADASCHIA (1974c).

Segundo Brosch (1952) apud LO RÉ (1978a), as areias de fundição podem ser classificadas em função da origem, do uso, do emprego na caixa de fundição e da qualidade do metal.

Em relação à origem, as areias de fundição podem ser naturais, semi-sintéticas e sintéticas (BRADASCHIA, 1974b). As areias naturais são oriundas de depósitos provenientes de arenito de cimento argiloso ou da alteração de rochas feldspáticas (saibros), caracterizadas pela presença de grãos de sílica envolvidos por argila. São utilizadas diretamente na moldagem em fundição, sofrendo apenas correção de umidade. As areias semi-sintéticas são resultantes de modificações introduzidas nas areias naturais por meio de adições que visam corrigir as propriedades da areia. As areias sintéticas são obtidas através da mistura da areia-base e aglomerantes, em proporção adequada e umidade determinada.

As areias de fundição quanto ao uso são designadas areia nova, quando está sendo utilizada pela primeira vez no processo de fundição; e areia usada, quando sofre recuperação a partir de fundições anteriores (LO RÉ, 1978a).

As areias de fundição quanto ao emprego na caixa de moldagem podem ser: areia de faceamento (parte da areia que fazia o modelo e que entra em contato com o metal no vazamento); areia de enchimento (parte da areia que constitui o restante da caixa de moldagem); e areia de macho (aquela destinada ao preparo dos machos). Em relação ao estado de umidade, são denominadas areia verde ou úmida, quando não sofrem cozimento e a umidade é a mesma utilizada no preparo; e areia estufada, quando é preparada e sofre um cozimento em estufa antes do vazamento (LO RÉ, 1978a).

A classificação das areias em relação à qualidade do metal são denominadas areias para metais ferrosos e para metais não-ferrosos (LO RÉ, 1978a).

As areias de fundição são um sistema heterogêneo, constituído essencialmente de um elemento granular refratário que representa a base, geralmente areia de sílica; um elemento aglomerante, que permite ligar entre si os grãos de areia, e que pode ser mineral (argila ou cimento) ou orgânico (óleos, farinhas de cereais e resinas); e elementos aditivos. Estes, tais como pó de carvão mineral, palha e produtos amiláceos, são

utilizados para melhorar as propriedades mecânicas da areia (LO RÉ, 1978a e SENAI, 1987).

Dentre os processos de moldagem em areia, destacam-se: moldagem a verde (areia aglomerada com argila), moldagem estufada, moldagem em casca "shell molding" (areia aglomerada com resina fenólica), moldagem com silicato de sódio e gás carbônico, moldagem aglomerada com cimento, moldagem aglomerada com resinas sintéticas, entre outras (Guimarães & Lo Ré, 1961; American Foundryme's Society, 1962 apud LO RÉ, 1978a).

A seguir serão discutidos e apresentados os processos de moldagem a verde, moldagem em casca ("shell molding"), moldagem com silicato de sódio e gás carbônico e moldagem aglomerada com resinas sintéticas.

#### 4.1.1 - Processo de moldagem a verde - Areia de fundição aglomerada com argila.

Segundo SENAI (1987), o processo de moldagem através de areias aglomeradas com argila responde pela maior parcela de peças fundidas produzidas em todo o mundo, sendo que no Brasil cerca de 80% das fundições utilizam tais areias.

As areias aglomeradas com argila são constituídas essencialmente por areia, argila e água, podendo conter agentes modificadores e aditivos. Embora toda areia aglomerada com argila seja moldada no estado úmido e, portanto, "a verde", costuma-se empregar o termo moldação em areia verde quando os moldes não sofrem secagem antes do vazamento (MARIOTTO, 1974 e SENAI, 1987).

O preparo de areia é feito através de misturadores que realizam o processo de homogeneização da mistura dos componentes e o envolvimento dos grãos de areia pelo aglomerante. Uma vez realizada esta fase, observado pelo aspecto da mistura, ocorre o processo de umedecimento da areia. A quantidade de água a ser adicionada é calculada partindo-se dos materiais secos e correspondente à umidade determinada em laboratório (LO RÉ, 1978a).

Os moldes em areia podem ser executados manualmente ou mecanicamente. A moldagem consiste em duas operações básicas - compactação

e manuseio do molde. A compactação se efetua pelo processo de compressão da areia do molde, o qual é manuseado durante a moldagem para extração do modelo, inversão, fechamento, entre outros, antes do processo de vazamento (SIEGEL, 1978c).

#### 4.1.2 - Processo de moldagem em casca ("shell molding") - Areia aglomerada com resina fenólica.

A moldagem em casca é um processo no qual os moldes e machos são formados a partir da mistura de areia e uma resina fenólica termoestável, como aglomerante, a qual é colocada contra um modelo metálico aquecido (FINARDI, 1974), cuja temperatura é mantida entre 230 e 250 °C (MUKHERJEE & TOMÉ, 1989). Este processo de aquecimento permite a cura da resina e conseqüente aglomeração dos grãos de areia. Após ter sido a casca curada e extraída do modelo, os machos requeridos são posicionados, as metades dos moldes são ligadas, sendo o molde colocado em caixa-suporte, estando pronto para o processo de vazamento. O processo de fundição em casca é utilizado na produção de peças em ligas de alumínio para obtenção de maior precisão dimensional (FINARDI, 1974).

A obtenção desta areia de fundição pode ser através da mistura da areia seca com resina em pó. Este processo pode causar segregação da areia e resina durante a operação de moldagem. Para evitar este problema, pode ser feita uma cobertura dos grãos de areia com resina. Os métodos principais de cobertura de areia é com resina líquida, com resina em pó e um solvente e com areia quente e resina em escamas (FINARDI, 1974).

Segundo KINOP & PILATO (1985), a quantidade de resina necessária para obtenção desta areia de moldagem varia entre 3 e 4%.

As resinas fenólicas utilizadas como aglomerantes de areia de fundição são resinas sintéticas poliméricas produzidas pela reação de fenol com formaldeído, na maioria das vezes auxiliada por catalisadores, dispersos em água (MILES & BRISTON, 1975; KNOP & PILATO, 1985 e MUKHERJEE & MOTHÉ, 1989).

O tipo de polímero tridimensional caracterizado pela reação entre fenol-formaldeído apresenta comportamento termofixo, ou seja,

após a cura completa não expande sob a ação do calor e é insolúvel em solventes (MILES & BRISTON, 1975). Na Figura 4.2 pode ser observada a equação representativa da reação de fenol, monômero de funcionalidade (f) maior que dois, com o formaldeído, monômero de funcionalidade (f) igual a dois, formando o polímero resina fenólica.

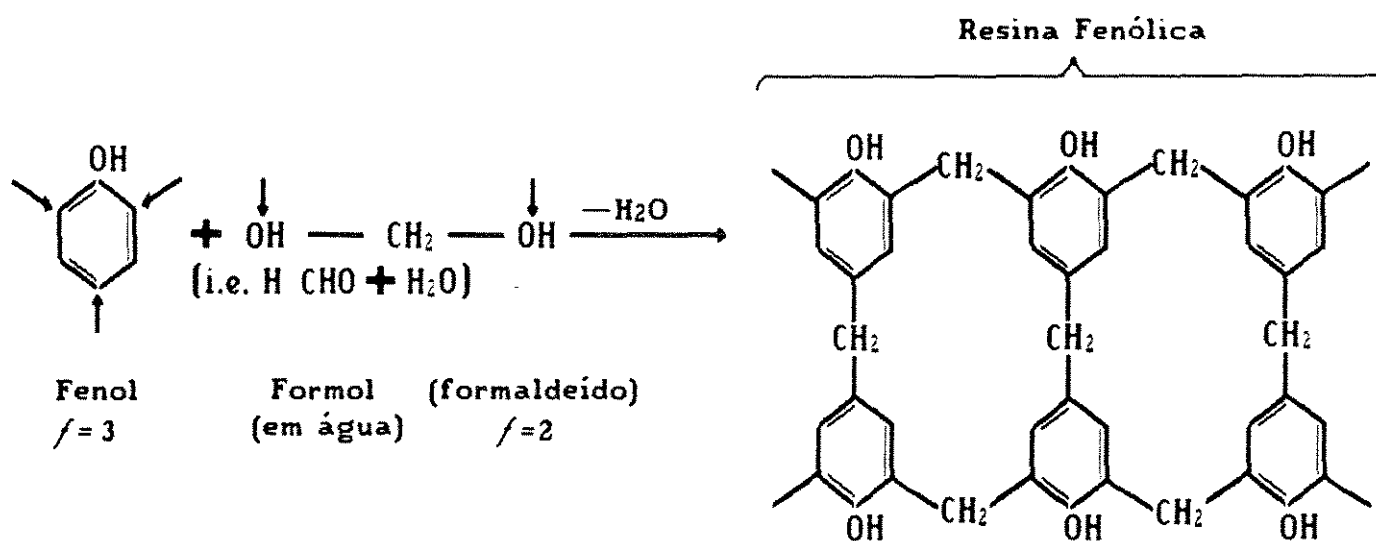


Figura 4.2 - Reação de síntese de resina fenólica.

Fonte: MILES & BRISTON (1975).

O fenol é matéria-prima para a produção de resinas fenólicas conjuntamente com o formaldeído. Os fenóis fazem parte da família de compostos aromáticos, em que pelo menos um grupo hidroxil encontra-se ligado diretamente ao anel benzênico. O mesmo possui comportamento de ácido fraco e se dissolve em meios polares, mas são pouco solúveis em hidrocarbonetos alifáticos (THURMAN, 1982). Os fenóis são sólidos pouco coloridos, com exceção de alguns alquilfenóis (KNOP & PILATO, 1985).

Os fenóis fazem parte da composição de substâncias naturais, como antocianinas, antoxantinas, ácidos hidrobzócios, tirosina (aminoácido), estradiol (ferormônio) e a tetraciclina (antibiótico) (THURMAN, 1982). O fenol ocorre no alcatrão da hulha e, até certa época, esta fonte satisfaz a demanda comercial existente. Atualmente, menos de 3% da produção mundial de fenol é obtido a partir das fontes naturais (MUKHERJEE & MOTHÉ, 1989).

Diversos métodos são usados para sintetizar fenóis. É estimado que a produção de compostos fenólicos é maior que 3 milhões de toneladas anuais (THURMAN, 1982 e MUKHERJEE & TOMÉ, 1989). Dentre os vários métodos, o processo de produção a partir do hidróxido de cumeno é o mais utilizado (THURMAN, 1982; Jordan et al 1979, apud KNOP & PILATO, 1985).

Os compostos fenólicos são muito importantes nos processos industriais e servem de matéria-prima para um vasto número de produtos comerciais, desde a aspirina até uma variedade de plásticos (THURMAN, 1982). Para a preparação de resinas sintéticas, o fenol é normalmente usado em forma de mistura contendo 80-90% de fenol e 20-10% de *o*-cresol (MILES & BRISTON, 1975).

As resinas fenólicas podem ser divididas, de uma forma geral, em dois grandes grupos: resol e novolaca (MILES & BRISTON, 1975; KNOP & PILATO, 1985 e MUKHERJEE & MOTHÉ, 1989). As resinas do tipo resol são oriundas de processos alcalinos através de reação catalisada por hidróxido de potássio (LEVERET, 1990). A razão molar fenol:formol é 1:1 ou 1:3, isto é, há um excesso de formol em relação ao fenol. A cura do polímero ocorre em altas temperaturas (KNOP & PILATO, 1985), acima de 130 °C (GIANINI, 1989). Existe um grupo especial de resinas alcalinas, no qual a cura ocorre "a frio", através de endurecedores à base de ésteres, e também

utilizadas no processo de moldagem em areia (HYDE, 1978; LEMON, 1986; GIANNINI, 1989 e LEVERET, 1990).

As resinas do tipo novolaca são produzidas por processos ácidos e possuem um excesso de fenol em relação ao formol. A relação molar fenol:formol é 1:0,75 e 1:0,85 (KNOP & PILATO, 1985).

Segundo GIANNINI (1989), "tanto as resinas fenólicas tipo resol como as novolacas encontram largo emprego como aglomerantes de areia, bem como para a preparação de revestimentos de machos e moldes em fundição".

#### 4.1.3 - Moldagem pelo processo CO<sub>2</sub> e silicato de sódio.

O processo de CO<sub>2</sub> pode ser resumido na utilização em moldes do tipo convencional de areias aglomeradas com silicato de sódio (SIEGEL, 1978c). Este processo emprega misturas de areia-base com cerca de 4% de silicato de sódio (MARIOTTO, 1974). Após a compactação pelos métodos normais, os moldes são submetidos a um tratamento com gás carbônico (CO<sub>2</sub>), provocando a passagem de uma corrente de gás através do molde. Devido à reação entre o gás e o silicato de sódio, forma-se sílica-gel, carbonato de sódio e água, resultando no endurecimento do molde em poucos minutos (SIEGEL, 1978c).

#### 4.1.4 - Moldagem com resinas sintéticas

Resina sintética é um termo genérico de uma classe de compostos que possuem química complexa, alto peso molecular e ponto de fusão indeterminado. Estes compostos apresentam a propriedade de polimerização ou cura, isto é, fusão de várias moléculas para formar longas cadeias moleculares. Ao se polimerizarem, as resinas sintéticas endurecem, formando blocos de material sólido e quimicamente inerte. A reação de polimerização é normalmente desencadeada por certos reagentes químicos, como ácidos fortes, ésteres, ou por condições físicas, como calor ou radiação (GIANNINI, 1989).

As matérias-primas empregadas na produção de resinas sintéticas para moldagem em areia são basicamente metanol, formaldeído, fenol, uréia e álcool furfurílico (GIANNINI, 1989).

As resinas sintéticas são normalmente utilizadas em machos que requerem um ciclo rápido de cozimento. As mais comuns são do tipo fenólico e do tipo uréia-formaldeído (LO RÉ, 1978a). Também as resinas do tipo alquídica à base de óleo autopolimerizante são utilizadas como aglomerantes de areia em fundição, não necessitando de secagem. Sua composição baseia-se na presença de um aglutinante, catalisador líquido e acelerador que provoca o endurecimento.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Dado obtido no catálogo da empresa Ashland



## 5. GERAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO AREIA FENÓLICA

O resíduo sólido areia fenólica é gerado durante a etapa de desmoldagem de peças metálicas, em processos industriais de fundição. Esta geração é consequência de vários fatores, alguns inerentes ao próprio processo de fundição, outros relacionados com a abordagem apresentada no item 3. O conhecimento do processo gerador auxilia na identificação das características do resíduo, visando proporcionar um destino adequado, seja recuperação ou tratamento.

Em 1987 foi homologado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) um conjunto de normas que padronizou procedimentos para a caracterização e classificação de resíduos sólidos, que atualmente se encontram em vigência no país.

Segundo a NBR 10004 - Resíduos Sólidos - Classificação (ABNT, 1987a), os resíduos sólidos podem ser classificados em Classe I - perigosos; Classe II - não inertes; e Classe III - inertes.

Através das referidas normas, os resíduos são classificados em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas e na identificação de contaminantes presentes em sua massa. Segundo a CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (1985), essa identificação "é bastante complexa ou até impossível, em inúmeros casos, face às limitações existentes nos laboratórios nacionais". Por isso e, também, por causa das listagens, um conhecimento prévio do processo industrial facilitará sobremaneira a classificação, podendo-se inferir quais substâncias estarão presentes no resíduo e se este será reconhecidamente perigoso. Neste sentido, é importante realizar um "inventário de resíduos". Segundo LIMA (1991), esse inventário envolve um levantamento preliminar

qualitativo e quantitativo dos resíduos industriais, bem como outras informações sobre as fontes geradoras e produtos utilizados, formas de armazenamento, transporte, transbordo, acondicionamento, tratamento e disposição final, entre outros.

Segundo a CETESB (1985), "as decisões técnicas e econômicas tomadas em todas as fases do trato dos resíduos sólidos industriais - manuseio, acondicionamento, armazenagem, coleta, transporte, tratamento e disposição final - deverão estar fundamentadas na classificação dos mesmos. Essa classificação condicionará a necessidade de serem adotadas medidas especiais para todas as fases, influenciando decisivamente em uma elevação dos custos".

A metodologia a ser utilizada para a classificação de um resíduo pode ser observada no fluxograma apresentado na Figura 5.1.

Através de um conhecimento prévio do processo produtivo gerador do resíduo areia fenólica, os passos para classificação, segundo o fluxograma referido, podem ser descritos como segue: resíduo de origem conhecida; não é resto de embalagens; não é produto ou subproduto fora de especificação; não está na listagem 1 e 2; contém substâncias de listagem 4 (fenol e formaldeído); análise de periculosidade (potencial de periculosidade em relação à toxicidade); se constatada a toxicidade, é Classe I; se não, realizar teste de solubilização (com base na listagem 8), verificando se o resíduo é Classe II ou III).

Desta forma, observando uma seqüência hierárquica, uma das primeiras etapas do procedimento de classificação é verificar se o resíduo é Classe I - perigoso. As características que conferem periculosidade a um resíduo são: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, segundo NBR (10004) (ABNT, 1987a).

Segundo a Norma NBR (10004) (ABNT, 1987a), Resíduos Sólidos - Classificação - "um resíduo é considerado como tóxico se uma amostra representativa, obtida segundo (NBR 10007) - Amostragem de Resíduos (ABNT, 1987a) - apresentar uma das seguintes propriedades: possuir, quando

testada, uma DL50 oral<sup>2</sup> para ratos menor que 50 mg/kg, ou CL50-inalação<sup>3</sup> para ratos menor que 2 mg/l, ou uma DL50 dérmica<sup>4</sup> para coelhos menor que 200 mg/Kg, quando o extrato obtido desta norma, segundo (NBR 10005) - Lixiviação de Resíduos (ABNT, 1987b) - contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes na Listagem N<sup>o</sup> 7; possuir uma ou mais substâncias da Listagem N<sup>o</sup> 4; apresentar periculosidade; for constituído por restos de embalagens contaminadas com substâncias da Listagem N<sup>o</sup> 5; e for resíduo de derramamento ou produtos fora de especificação.

A possível toxicidade do resíduo sólido areia fenólica, é justificada pela presença de resina fenólica, a qual pode conter teores de fenol livre após o processo de cura (KNOP & PILATO, 1985 e LEMON, 1988) e contaminantes metálicos. Estes últimos dependem, basicamente, do tipo de metal utilizado para a produção de peças em fundição.

O fenol consta no Anexo D, Listagem N<sup>o</sup> 4 - Substâncias que Conferem Periculosidade aos Resíduos - e é considerado tóxico segundo o Anexo F, Listagem n<sup>o</sup> 6 - Substâncias Tóxicas da NBR 10004 (ABNT, 1987a). Contudo, a presença de fenol não implica necessariamente a classificação do resíduo como perigoso. Segundo a referida norma, outros fatores devem ser considerados para avaliação da periculosidade, como, por exemplo, a concentração do constituinte no resíduo; a potencialidade que o mesmo constituinte tem de migrar do resíduo para o ambiente sob condições impróprias de manuseio; e sua capacidade, ou o produto de sua degradação, de bioacumular nos ecossistemas (ABNT, 1987a).

Estes fatores não estão acompanhados de parâmetros de comparação, tornando difícil a avaliação da periculosidade em função dos

---

<sup>2</sup> Dose letal para 50% da população de ratos testada, quando administrada por via oral.

<sup>3</sup> Concentração de uma substância que, quando administrada por via respiratória, acarreta a morte de 50% da população exposta.

<sup>4</sup> Dose letal para 50% da população de coelhos testada, quando administrada através do contato com a pele.

mesmos (TEIXEIRA, NUNES & OLIVEIRA, 1991). Em relação aos testes da toxicidade DL50 e CL50, a norma não é clara quanto ao procedimento a ser adotado, ficando difícil a realização destes testes.

Referentemente à toxicidade, os fenóis mononucleares são considerados de toxicidade moderada e alta, capazes de causar degeneração protéica e corrosão de tecido (THURMAN, 1982). Segundo BRANCATO (1982), a quantidade de fenol ingerida oralmente pelo homem, necessária para causar dores abdominais, aumento da irritabilidade, dores de cabeça, ausência de reflexos da córnea, colapso, convulsões, bem como a morte, é relativamente pequena, sendo que uma ingestão de 4,8 g de fenol puro causa morte em 10 min (Anderson, 1969 apud BRANCATO, 1982).

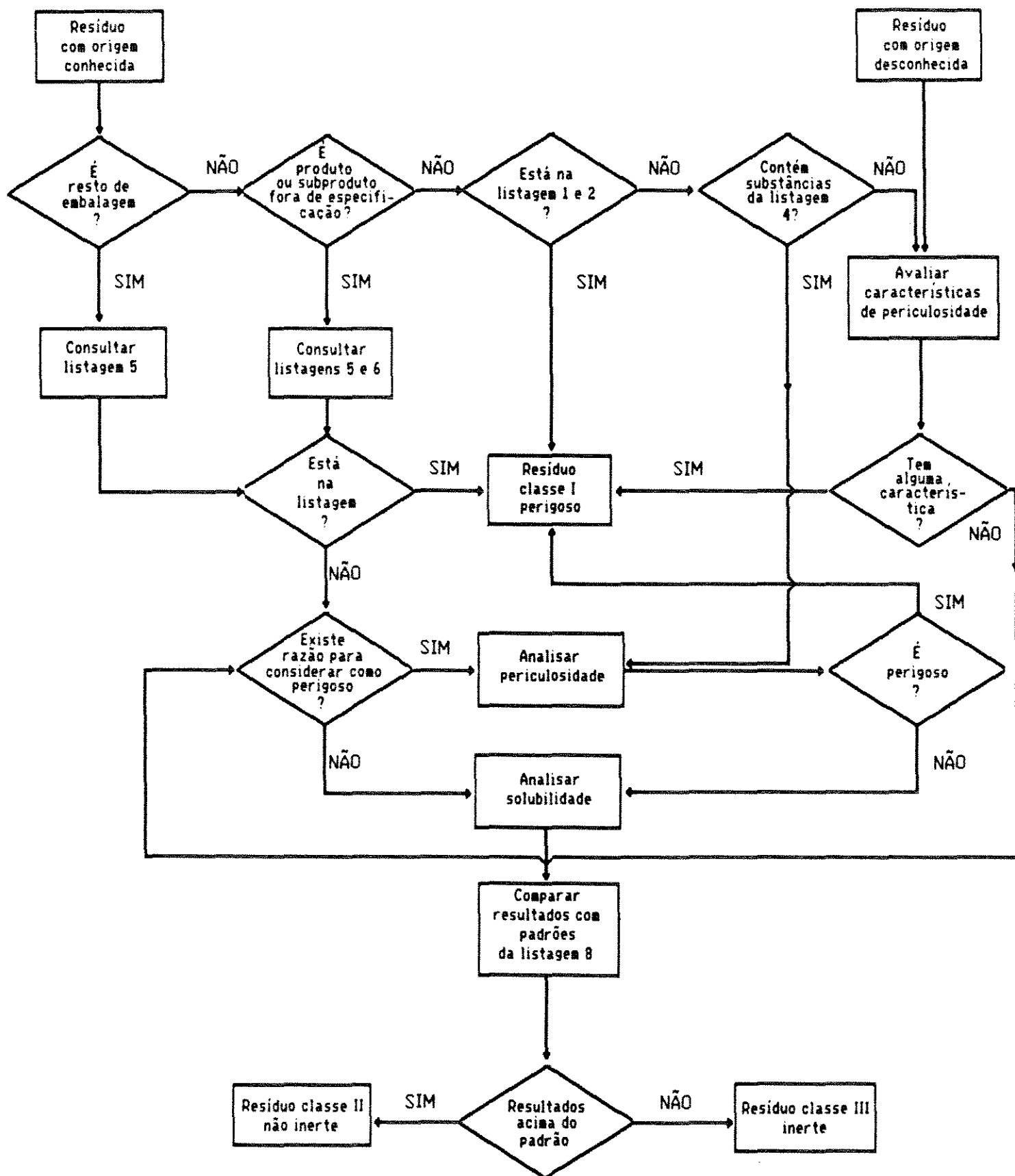


Figura 5.1 - Fluxograma para classificação de resíduos - Listagens N<sup>o</sup> 1 a 8

Fonte: CETESB (1985)

Conforme Sax (1975) apud KNOP & PILATO (1985), o valor da DL50 de fenol para ratos é de 530 mg/Kg. O valor da CL50 de fenol para peixes é 5000 µg/l (Dietz & Traud, 1978 apud KNOP & PILATO, 1985).

Os fenóis em águas cloradas levam à formação de clorofenóis, os quais dão gosto e odor às águas de abastecimento (APHA, 1989).

KNOP & PILATO (1985) afirmam que as resinas fenólicas contendo mais que 5% de fenol livre são consideradas "venenosas". Estas não são consideradas tóxicas, se a quantidade de fenol livre estiver abaixo de 0,2%.

O fenol não consta no Anexo G, Listagem nº 7 - Concentração - Limite Máximo no Extrato Obtido no Teste de Lixiviação da NBR 10004 (ABNT, 1987a). Porém, convém ressaltar que o referido constituinte encontra-se no Anexo I, Listagem Nº 9 - Concentrações Máximas de Poluentes na Massa Bruta de Resíduos - que são utilizadas pelo Ministério de Meio Ambiente da França como parâmetro indicativo à classificação do resíduo como perigoso. Contudo, a citada norma não descreve a metodologia para realizar o ensaio na massa bruta.

Declaram TEIXEIRA, NUNES & OLIVEIRA (1991): "O teste de lixiviação isoladamente não é suficiente para caracterizar um resíduo, prática que se tem adotado atualmente, como não-tóxico ou não-perigoso (o que seria mais enganoso ainda, pois ter-se-ia que verificar também as características de inflamabilidade, corrosividade, patogenicidade e reatividade)".

Após verificação de todos estes itens, se o resíduo for considerado não perigoso, deverá ser realizado o teste de solubilização, conforme NBR 10006 - Solubilização de Resíduos (ABNT, 1987c) - para verificar se o resíduo é Classe II ou III. Quanto ao fenol, caso o resíduo apresente concentrações inferiores a 0,001 mg/l, será Classe III - inerte; caso contrário, será Classe II - não-inerte.

Com base em alguns laudos de caracterização e classificação de resíduos sólidos, realizados para empresas paulistas, as areias fenólicas de duas empresas do tipo "shell molding" foram classificadas como Classe II - não-inerte, sendo que a areia fenólica do tipo "cura éster" foi

classificada como Classe I - perigoso, em relação à concentração de fenol.<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup> Laudos emitidos pelas empresas Sistemas de Proteção Ambiental (1989) e Progel - Projetos, Engenharia e Construção Ltda (1990).

## 6. GERENCIAMENTO DE RESÍDUO SÓLIDO AREIA DE FUNDIÇÃO

Segundo TCHOBANOGLIOUS, THEISEN & ELIASSEN (1977), gerenciamento de resíduos sólidos pode ser definido como as etapas associadas ao controle da geração, armazenamento, coleta, transferência e transporte, processamento e disposição, dos mesmos. Estas etapas devem estar de acordo com os melhores princípios de saúde pública, de economia, de engenharia, de conservação, de ética e outras considerações ambientais; e que também venha ao encontro das atividades públicas. Neste escopo, estão incluídas todas as funções administrativas, financeiras, legais e de planejamento, envolvendo complexas relações interdisciplinares de várias áreas do conhecimento, como política, planejamento urbano e regional, geografia, economia, saúde pública, sociologia, demografia, comunicações e também engenharia e ciência dos materiais.

A etapa denominada de processamento inclui técnicas voltadas ao aumento da eficiência das operações, para recuperar recursos, energia e produtos de conversão. De acordo com a AMNIUP (1988), a recuperação compreende operações de reciclagem, reutilização e/ou reemprego. A reciclagem é a recuperação de materiais com sucessivos reinserimentos diretamente num mesmo ciclo de produção do qual provieram como, por exemplo, cacos de vidro utilizados na produção de outros objetos de vidro. O reemprego é a recuperação do objeto através do reinserimento no ciclo de uso originário como, por exemplo, garrafas de vidro vazias. A reutilização é a recuperação do material através da sua introdução em outro ciclo de trabalho, para produzir diferentes materiais. O mesmo pode ser utilizado misturado ou como carga, por exemplo, caco de vidro misturado com betume para produção de asfalto. O autor salienta que estas definições não são universais.



Conforme a CETESB (1985), tratamento de resíduo pode ser definido "como qualquer processo que altere suas características, composição ou propriedades, de maneira a tornar mais aceitável sua disposição final ou simplesmente sua destruição. Esses métodos se processam por uma ou mais das seguintes formas: convertendo os constituintes agressivos em formas menos perigosas ou insolúveis; destruindo quimicamente produtos indesejáveis, separando da massa de resíduos os constituintes perigosos, com a conseqüente redução de volume a ser disposto e alterando a estrutura química de determinados produtos, tornando mais fácil sua assimilação pelo meio ambiente".

Considerando as definições acima e levantamento bibliográfico, as areias de fundição, basicamente, podem sofrer recuperação por meio de reciclagem e tratamento, visando à disposição no ambiente.

Segundo Umweltschutz (1991) apud JANSOHN (1991), as areias provenientes do processo de desmoldagem em fundição, atualmente apresentam o fluxo do tipo "mão única", conforme fluxograma apresentado na Figura 6.1.

Neste fluxo, as areias provenientes do setor de macharia, restos de areia e refugo de machos, bem como areia usada na forma de areia de transbordo, areia grudada, quebra de machos, finos e pós, teriam como destino o descarte.

JANSOHN (1991) diz que, para diminuir os altos custos do descarte deste resíduo na Alemanha e para evitar o pagamento de multas impostas pelo governo, foi necessário o desenvolvimento de sistemas de recuperação de areia usada mista, visando o retorno desta ao processo produtivo, conforme pode ser observado no fluxograma apresentado na Figura 6.2.

Desta forma, a maior parcela de areia usada seria inserida novamente no processo, diminuindo o volume de resíduo a ser descartado.

Segundo LOEB (1978), para uma recuperação satisfatória de areia, o sistema deveria: aplicar sobre os grãos individuais de areia usada uma quantidade uniforme e controlada de trabalho (para quebrar os grupamentos de grãos, remover ou reduzir a casca de aglomerantes e restaurar as dimensões físicas originais dos grãos); submeter a massa de

areia a um processo de separação e classificação para remoção dos detritos de aglomerantes e outros finos gerados durante a limpeza dos grãos; e devolver o produto recuperado com uma distribuição granulométrica que se aproxime daquela da areia nova ou do arranjo desejado pelo sistema. Afirma este autor que a eficiência do processo de recuperação varia de 75 a 95%, dependendo sobretudo do tipo de areia.

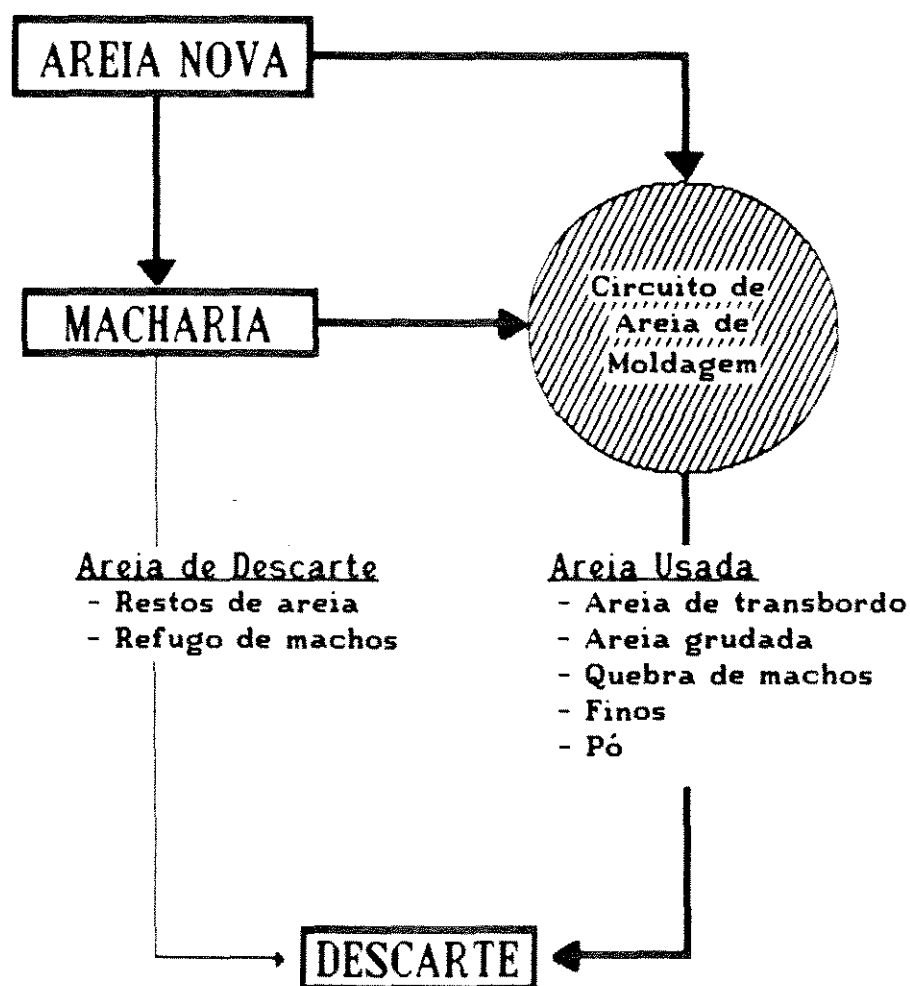


Figura 6.1 - Fluxo do tipo "mão única" de areias em fundição

Fonte: Umweltschutz (1991) apud JANSOHN (1991)

Segundo o SENAI (1987), para o retorno da areia ao processo produtivo de fundição são necessárias duas atividades básicas: a recuperação e a regeneração da areia. A recuperação compreende operações como a desmoldagem, eliminação de resíduos magnéticos e não-magnéticos, desagregação de torrões, resfriamento e despoeiramento. A regeneração consiste em reintroduzir na areia a parcela de constituintes perdida durante seu uso, através da dosagem deles, mistura e aeração.

As areias de moldagem aglomeradas com argila são normalmente recuperadas após cada fundição e reutilizadas na seguinte, depois de se proceder a adição de areia nova, argila, água ou outros componentes perdidos parcialmente num ciclo de fundição. As principais perdas são de areia e argila. A areia que fica aderida às peças é retirada propositadamente do sistema para possibilitar a renovação. A argila é perdida por desidratação a altas temperaturas ou removida em exaustor de finos (LOEB, 1978b).

Para LOEB (1978b) existem três processos de recuperação de areia: via úmida, térmica e pneumática. O processo por via úmida consiste no emprego de um classificador de areia para a remoção de finos antes do lavador que desprende as camadas do material aglomerante do grão, por ação da fricção ou choque dos grãos arremessados por impulsor rotativo contra os grãos mais lentos da periferia do lavador. No processo térmico, é utilizado um forno vertical de soleira com temperaturas em torno de 600°C, o qual permite a combustão dos aglomerantes carbonáceos, principalmente as resinas. O processo pneumático é usado para areias aglomeradas por produtos argilosos. As areias recuperadas por este processo são destinadas para faceamento, enchimento, areias de macho aglomeradas por óleos, resinas e CO<sub>2</sub>. O equipamento é constituído de uma célula, para o fundo da qual escoam a areia que é separada verticalmente por um jato de ar proveniente de um soprador rotativo, com pressão variável de 0,17 a 0,28 Kg/cm<sup>2</sup>, através de um tubo vertical, contra um alvo de forma cônica, de modo tal que sempre se encontra protegido por uma camada de areia, fazendo que o material soprado para cima se choque contra outros grãos, eliminando a camada que os envolve.

JANSOHN (1991), levando em conta o atual estado da arte, afirma que somente um processo térmico/mecânico pode ser considerado na recuperação de areia, tendo em vista que, após a inertização da quantidade

total de areia na fase térmica, a limpeza final da superfície dos grãos de areia seja efetuada em tratamento mecânico subsequente. Neste processo, chamado "pressão de vapor", as areias verdes e resinosas são umedecidas e introduzidas numa câmara turbulenta em alta temperatura. A água evapora espontaneamente, gerando um vapor superaquecido, que arrebenta as camadas que recobrem os grãos de areia, os quais são liberados. As resinas e o carbono são queimados na câmara turbulenta. A areia tratada em 800°C é resfriada numa segunda câmara turbulenta subsequente, onde os restos de camadas soltas são removidos do grão. Os componentes inorgânicos não-combustíveis são removidos da areia regenerada através de peneiramento, separação pneumática e separação magnética. O gás de escape, segundo o autor, encontra-se dentro dos limites permitidos pelas leis de proteção ambiental da Alemanha. No Anexo I, encontra-se o leiaute do processo apresentado por JANSOHN (1991).

SANTUCCI (1991) considera a recuperação térmica de areia o sistema mais vantajoso e apresenta um processo termomecânico para a recuperação de areias aglomeradas com resinas. Contudo, o equipamento denominado forno recuperador de areia não apresenta, na sua descrição, dispositivos para o tratamento dos gases gerados durante a oxidação da resina.

As areias de fundição aglomeradas com resina fenólica, via de regra, não são recondicionadas ou recuperadas segundo as metodologias descritas acima, sendo consideradas resíduo sólido industrial. Segundo PINATTI (1991)<sup>6</sup>, existem duas dificuldades técnicas para a larga aplicação de processos de recuperação de areia. As areias das pequenas fundições necessitam ser coletadas pelos fornecedores de areias virgens, reprocessadas e redistribuídas, e as grandes fundições podem dispor de equipamentos próprios. Mas, para isso é necessária fortíssima legislação ambiental e ainda não foram elaboradas as normas técnicas de utilização das areias recuperadas. Este trabalho está em andamento na ABIFA (Associação Brasileira de Fundição).

Segundo a CETESB (PROTEÇÃO, 1991), as areias de fundição

---

<sup>6</sup> Comunicação pessoal.

deveriam ser reprocessadas ou dispostas em aterro municipal ou aterro industrial.

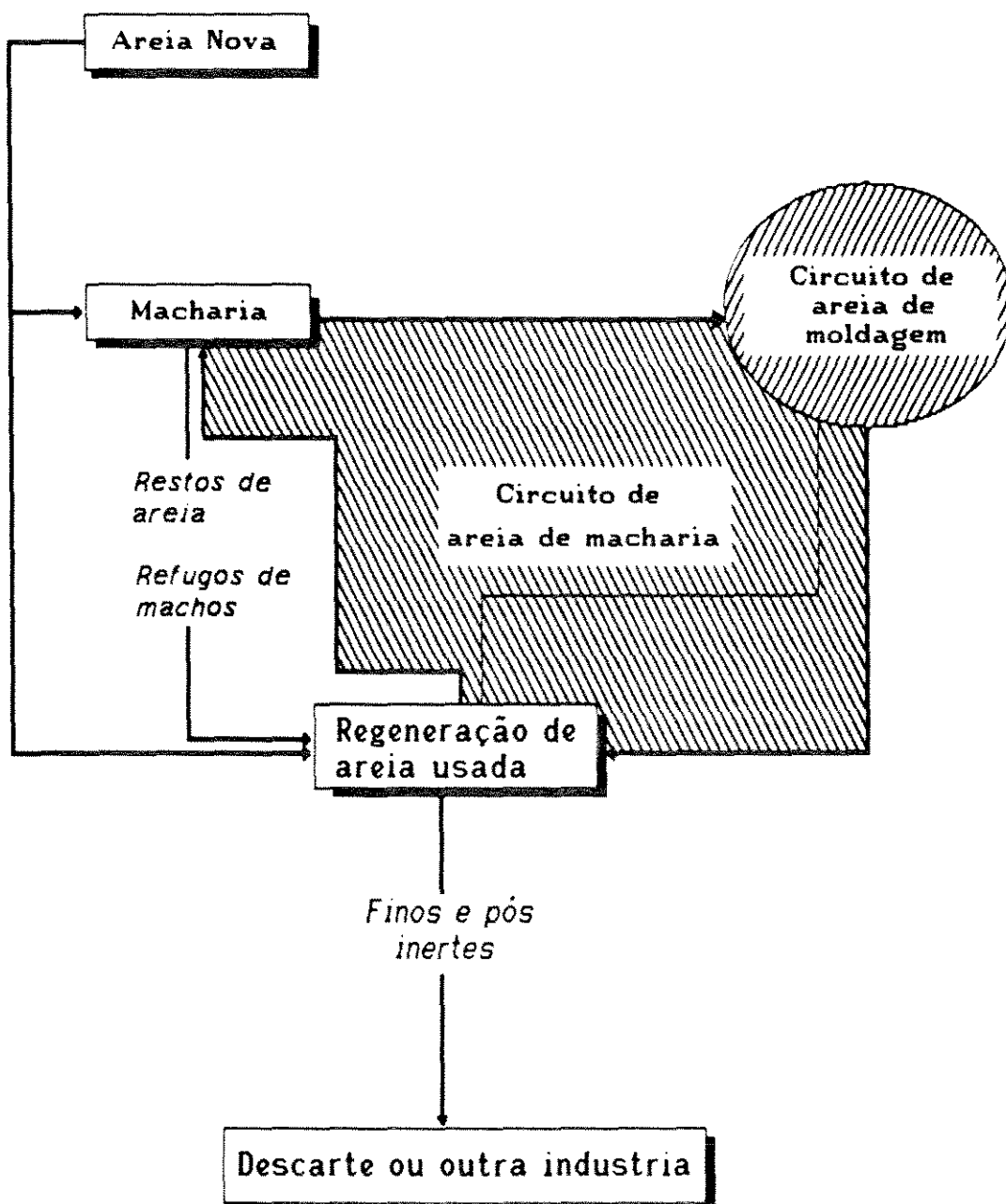


Figura 6.2 - Recuperação de areias em fundição

Fonte: JANSOHN (1991)

LEVERET (1990) afirma: "Assim como as areias dos demais sistemas aglomerantes, as resinas fenólicas alcalinas podem ser despejadas com o lixo doméstico e devem ficar longe de cursos d'água, uma vez que pode haver presença de materiais lixiviáveis".

Segundo TIBBLES & BAECKER (1989), a co-disposição de resíduos fenólicos industriais ácidos em aterro sanitário doméstico deve ser evitada. A co-disposição de resíduos fenólicos alcalinos deve ocorrer quando o pH do aterro for menor que 6,0.

Para a CETESB (1991)<sup>7</sup>, a co-disposição de resíduos sólidos fenólicos em aterro sanitário é possível se eles estiverem sob forma de resinas polimerizadas ou com teores de fenóis lixiviáveis inferiores a 15 mg/l.

Como pode ser observado, não há um procedimento-padrão para tratamento e disposição de resíduo fenólico. A seleção de um processo viável e adequado requer análises individualizadas, considerando, por exemplo, o tipo e a quantidade do agente poluente, bem como a avaliação experimental em testes de laboratório, sendo possível a combinação de diferentes processos. KNOP & PILATO (1985) dizem que estes processos seriam degradação microbiológica, combustão térmica, lavagem físico-química, oxidação química, métodos de adsorção, entre outros.

---

<sup>7</sup> Dado fornecido pela Companhia de Desenvolvimento de Limeira.

## 7. TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS PERIGOSOS

Os processos utilizados para reduzir os efeitos poluidores de resíduos industriais apresentam grande diversidade frente aos numerosos tipos de indústrias de transformação de matérias-primas. Para cada resíduo são indicados métodos de tratamento específico, que exigem um suporte de pesquisas básicas, principalmente se o tratamento for biológico, envolvendo: seleção de microrganismos degradadores, manutenção das culturas preservando sua estabilidade genética, estudo das condições ótimas do crescimento microbiano, competição entre populações, estudos relativos à nutrição e fisiologia dos microrganismos biodegradadores, cinética de crescimento e biodegradação, produção do inóculo e inoculação (FEWSON, 1988), além de adequar o processo aos parâmetros tecnológicos e econômicos. O exposto releva a complexidade para obtenção de processos biológicos que solucionem plenamente o problema.

Desde longa data em publicações nacionais, FARIA (1934) e posteriormente BRANCO & HESS (1975) denunciaram que a solução mais cômoda e mais empregada para o descarte dos resíduos industriais é disseminá-los no ambiente (ar, solo ou água), demonstrando desconhecimento sobre os riscos de desastres ecológicos.

Outro aspecto que não pode passar despercebido é o fato de que o processo biológico envolve a transformação do substrato orgânico e mineral, através do metabolismo microbiano de síntese celular e obtenção de energia. Desta forma, os resíduos devem ser biodegradáveis ou bioassimiláveis. Nos processos que envolvem o metabolismo de microrganismos quimi-

organotróficos, há geração de CO<sub>2</sub>, normalmente descartado, e a outra fração permanece no sistema sob forma de biomassa microbiana, à qual deve ser dado um destino (SCHROEDER, 1977 e DICK, 1978).

No contexto dos estudos ambientalistas de biodegradação, é consenso que esta seja definida em diferentes níveis, os quais são caracterizados, principalmente, pela metodologia analítica empregada para o acompanhamento do processo. Nesse sentido, as definições elaboradas por um comitê do "Standard of the Water Control Federation" (SMC, 1977), tem sido largamente aceitas. Segundo este, a biodegradação pode ser definida em três níveis, a saber: biodegradação primária, que é uma degradação numa extensão mínima, porém suficiente para alterar a identidade química original da substância em estudo; biodegradação aceitável, na extensão mínima capaz de remover as propriedades indesejáveis da substância; e biodegradação total, que é a completa conversão da substância a dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa.

Os avanços tecnológicos têm levado à produção de resíduos contendo vários elementos tóxicos, dentre os quais ácidos e bases fortes, cianetos, fenóis, metais pesados, entre outros, exigindo formas de tratamento diretamente ligadas às características de cada resíduo, a fatores econômicos e à qualidade requerida do resíduo tratado, para sua disseminação no ambiente (KLECKA, 1985 e FEWSON, 1988).

No tocante à presença microbiana, os sistemas convencionais de tratamento biológico de resíduos industriais envolvem uma população extremamente variada de microrganismos, responsável por complexas relações sinérgicas e antagônicas entre seus representantes (BARTHA, 1990 e BEWLEY, SLEAT & REES, 1991).

A estabilidade nesses processos pode ser atingida pela obtenção e adaptação de microrganismos pré-selecionados e reintroduzidos no sistema sob a forma de inóculo. Vários autores (CHURCH, 1973; MORRIS et al, 1973; SAVAGE, 1973; MACRIS & KOKKE, 1978; METZ & KOSSEN, 1878 e EIRA, 1981) estudaram a utilização de fungos no tratamento de diferentes resíduos industriais, nas condições descritas. Distinguem-se vários gêneros de



fungos filamentosos, tais como *Fusarium*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Dematium*, *Trichosporum*, *Cladosporium*, *Mucor*, *Trichoderma*, *Rhizopus*, *Cladosporium*, *Absidia*, *Acremonium*, *Sporotrichum*, *Paecilomyces*, *Cunninghamella* e *Botrytis*.

Segundo BECKER et al (1985), o tratamento biológico é um processo capaz de reduzir os impactos causados por resíduos perigosos. O referido autor apresenta um método que considera vários aspectos, para determinar a viabilidade de utilização do tratamento biológico de resíduos perigosos. Levando em conta os critérios deste método, as areias fenólicas, teoricamente, poderiam ser tratadas biologicamente via biodegradação de fenol ou até mesmo da própria resina.

#### 7.1 - Considerações gerais sobre fungos filamentosos

HERRERA & ULLOA (1990), citando ALEXOPOULOS (1977) e outros autores, afirmam que os organismos agrupados no "Reino Fungi" apresentam as características descritas a seguir, de forma total ou parcial:

- nível de organização unicelular, pluricelular ou dimórfico;
- um corpo vegetativo chamado talo, na maioria dos casos filamentosos, constituído por filamentos denominados de hifas, onde o conjunto recebe o nome de micélio;
- talos com paredes celulares bem definidas, constituídas principalmente por quitina, em combinação com diversos polissacarídeos (por exemplo, hemicelulose e pequenas quantidades de lipídeos);
- as substâncias de reserva são geralmente glicogênio e lipídeos;
- em geral a estrutura das células dos fungos é semelhante à de plantas vasculares, por apresentarem parede celular estratificada, núcleo eucariótico, mitocôndrias, retículo endoplasmático, dictiossomas, vacúolos e ribossomas, diferindo destas pela ausência de cloroplastos, na química da parede celular e nas substâncias de reserva;
- os fungos não possuem cloroplastos, mas pigmentos que lhes proporcionam colorações variadas, como rosa, amarelo, laranja, branco, azul, violeta, verde, preto, cinza, com todas as tonalidades intermediárias possíveis;
- o talo micelial pode ser septado e/ou asseptado;

- divisão do núcleo por mitose e meiose;
- respiração fundamentalmente aeróbia, ainda que muitos fungos sejam microaerófilos ou anaeróbios facultativos;
- nutrição heterotrófica através de osmose;
- reprodução assexuada, sexual e parassexual;
- distribuição geralmente cosmopolita.

A taxionomia dos fungos baseia-se primariamente nas características dos esporos sexuais e dos corpos de frutificação presentes durante as etapas sexuais de seus ciclos vitais (ALEXOPOULOS & MIMS, 1979).

Os ciclos vitais dos fungos são extremamente variados e freqüentemente muito complexos (LACAZ et al, 1970; HUDSON, 1986).

Os fungos considerados verdadeiros, ou *Eumycota*, encontram-se distribuídos em quatro subdivisões, a saber: *Mastigomycotina*, *Zigomycotina*, *Ascomycotina* e *Basidiomycotina*, podendo ser considerada uma quinta subdivisão, a *Deuteromycotina*. Esta subdivisão se caracteriza como um grupo taxionômico provisório (HUDSON, 1986).

Os *Mastigomycotina* são fungos de micélio contínuo, multinucleado, geralmente intercelular com haustórios, desprovidos de grampos e esclerócios; reproduzem-se agamicamente por esporos endógenos e sexualmente por heterogamia. Esta subdivisão enquadra espécies parasitas e saprófitas. As espécies parasitas possuem hábitos aquáticos e terrestres, sendo agentes de doenças conhecidas pelos nomes vulgares de queima (espécies da família *Peronosporaceae*) e ferrugem branca (*Albuginaceae*) (SILVEIRA, 1981).

Os *Zigomycotina* são fungos com micélio desprovido de septos, com os núcleos distribuídos irregularmente ao longo da hifa (cenocítico), que se reproduzem agamicamente por esporos endógenos e sexualmente por isogamia. Os *Zigomycotina* da ordem Mucorales são saprófitas, vivendo sobre plantas mortas, detritos vegetais ou sobre excrementos. Mas muitas espécies são capazes de sintetizar produtos industriais que são utilizados em benefício do homem como espécies do gênero *Rhizopus*, usados na produção de

ácido láctico. Na sacarificação do amido para a produção de álcool etílico são utilizados *Rhizopus oryzae*, *R. japonicus*, *R. tonkinensis* e *Mucor rouxii* (SILVEIRA, 1991).

Os *Ascomycotina* são fungos de micélio bem desenvolvido, tipicamente septado, com células uninucleadas, reproduzindo sexualmente por esporos endógenos (ascósporos), originados no interior de ascas e agamicamente por esporos exógenos (conídios) (SILVEIRA, 1981). São cosmopolitas e constituem o maior grupo de fungos, pois englobam numerosos gêneros e espécies, vivendo nos mais diversos meios, como saprófitos, parasitas e simbióticos, conferindo a estes uma enorme importância científica e prática (HERRERA & ULLOA, 1990). Os *Ascomycotina* e os *Deuteromycotina* são utilizados na produção de enzimas, ácidos orgânicos, alimentos (fermentação de bebidas, produção de álcool etílico e do pão), no controle biológico de infecções de plantas causadas por insetos, fungos, ervas daninhas, entre outros (SEIFERT, 1990). Além dos aspectos benéficos, do ponto de vista econômico, estes são capazes de contaminar diversos alimentos, causando desintegração e decomposição, inutilizando-os para a alimentação. Este é um problema para o homem: como conservar os alimentos livres de contaminação por estes fungos. Além dos alimentos, podem desenvolver-se na madeira, pele, papel e em outros substratos de que se alimentam (HERRERA & ULLOA, 1990).

Os *Basidiomycotina* são fungos de micélio septado, que se reproduzem por esporos exógenos (basidiósporos) formados sobre uma hifa especial denominada basídio (SILVEIRA, 1981). Englobam os cogumelos comestíveis e são utilizados na produção de enzimas, na biopolpação, no bioalveijamento, na formação de ectomicorrizas (*Homobasidiomycotina*), como também no controle biológico de ervas daninhas (*Heterobasidiomycotina*) (SEIFERT, 1990).

Os *Deuteromycotina* são fungos de micélio septado, bem desenvolvido. Reproduzem-se agamicamente por esporos exógenos, formados sobre ramificação do micélio (conidióforos) ou no interior de corpos frutíferos denominados acérvulos e pecnídios (SILVEIRA, 1981). Estão incluídos nesta subdivisão todos os fungos nos quais não se formam zigotos,

ascósporos ou basidiósporos, em qualquer das fases conhecidas de seu desenvolvimento. São os fungos em que a "fase perfeita" não foi observada, ou falta, também chamados "*Fungi imperfecti*" (SMITH, 1955). A fase imperfeita destes fungos é muito semelhante à fase conidial de muitos *Ascomycotina*. Desta forma, é suposto que estes sejam *Ascomycotina*, cujo estágio ascígeno é raramente formado, ou que tenham perdido a capacidade de se reproduzir sexualmente (LACAZ, 1970; ALEXOPOULOS & MINS, 1979 e HERRERA & ULLOA, 1990).

A grande maioria dos fungos *Deuteromycotina* são terrestres, ainda que existam aquáticos tanto marinhos como dulcícolas. A maioria é saprófita ou parasita de plantas (HERRERA & ULLOA, 1990).

Vários pesquisadores realizam extensivos estudos sobre gêneros e espécies de fungos que predominam nos solos sob diferentes circunstâncias ecológicas. Embora a totalidade da população fúngica dominante não esteja bem definida, muitos fungos considerados habitantes permanentes do solo já se encontram caracterizados.

Na Tabela 7.1, estão representadas as principais classes e gêneros dos fungos de solo, conforme ALEXANDER (1980), de acordo com a classificação de AINSWORTH (1966).

Os fungos ocupam uma ampla variedade de habitats e nichos. Desta forma, eles são encontrados na água, no ar, no solo, sobre os animais e vegetais, na madeira apodrecida e decomposta, nos produtos alimentícios e industriais. Os fungos saprófitas são encontrados em ambientes temperados, tropicais, desérticos, aquáticos e marinhos. Além destes, destacam-se os fungos simbióticos, como as micorrizas e os parasitas que absorvem nutrientes das plantas, insetos, peixes e mamíferos, incluindo o homem (SEIFERT, 1990).

A abundância e a atividade fisiológica da população fúngica em diferentes habitats variam consideravelmente, dependendo da capacidade dos microrganismos de sobreviver, de adaptar e estabelecer em um determinado habitat (ALEXANDER, 1980). As principais condições ambientais

às quais os fungos estão sujeitos seriam: fontes nutricionais, pH, aeração, temperatura, umidade, toxicidade, iluminação e relação com outros microrganismos (ALEXANDER, 1980; SILVEIRA, 1981).

Os fungos são microrganismos heterotróficos; nem a luz, nem a oxidação de substâncias inorgânicas fornecem a energia necessária para o crescimento; a distribuição dos fungos é conseqüentemente determinada pela capacidade de oxidação dos substratos orgânicos. Normalmente o número de fungos filamentosos no solo varia diretamente com o conteúdo de matéria orgânica utilizável, embora estejam presentes em substratos com baixa taxa de matéria orgânica (ALEXANDER, 1980). A incorporação de fontes de carbono altera o tamanho da população fúngica e, segundo ALEXANDER (1980), a relativa dominância de espécies dos gêneros *Penicillium*, *Trichoderma*, *Aspergillus* e *Fusarium* é marcadamente afetada.

Os elementos não-metálicos essenciais para os fungos são o carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. Já os elementos metálicos essenciais são: potássio, magnésio, ferro, manganês, zinco, cobre e boro (LACAZ et al., 1970; ALEXOPOULOS & MINS, 1979).

A maioria dos fungos pode tolerar uma ampla variação de valores de pH (ALEXANDER, 1980 e SILVEIRA, 1981). As condições favoráveis para o desenvolvimento dos mesmos encontram-se em meios ácidos (ALEXANDER, 1980; SILVEIRA, 1981 e ALEXOPOULOS & MIMS, 1979), sendo o valor de pH aproximadamente igual a 6,0 considerado ótimo para a maioria das espécies investigadas, segundo ALEXOPOULOS & MINS, 1979.

Os fungos, como todos os seres vivos, necessitam de água para sobreviver, apesar de poderem persistir em condições relativamente semi-áridas e ser metabolicamente ativos em ambientes com baixo teor de umidade (ALEXANDER, 1980).

A maioria das espécies de fungos crescem em faixas de temperaturas variáveis entre 0° e 35°C, sendo que a faixa ideal está compreendida entre 20 e 30°C (ALEXOPOULOS & MINS, 1979), caracterizando uma mesofilia, apesar de existirem fungos termófilos que se desenvolvem

acima de 50°C (ALEXANDER, 1980). Entre os termofílicos terrestres estão espécies dos gêneros *Aspergillus*, *Chaetominium*, *Humicola* e *Mucor*. Sob baixas temperaturas, principalmente em culturas "in vitro", espécies dos gêneros *Cladosporium*, *Mucor*, *Penicillium* e *Cylindrocarpon* têm sido mencionadas desde longa data.

Em relação ao ótimo de temperatura deve-se levar em consideração as fases de desenvolvimento dos fungos filamentosos, pois nem sempre uma dada temperatura é a ótima para as três fases (germinação do esporo, desenvolvimento do micélio e formação de novos esporos), como assinala SILVEIRA (1981), referindo-se ao fungo *Helminthosporium sativum*, que possui como ótimas as seguintes temperaturas: para germinação, 22°C, crescimento, 28°C e formação de novos esporos, 24°C.

Os fungos possuem várias estruturas que possibilitam a sobrevivência da população, quando as condições ambientais são desfavoráveis para a atividade metabólica. Algumas vezes são as próprias hifas que permitem a uma espécie suportar a adversidade, mas freqüentemente estruturas especializadas estão associadas com a persistência da população. As estruturas especializadas incluem clamidósporos, esclerócios e rizomorfias (ALEXOPOULOS (1987)). A longevidade de algumas estruturas no solo é bastante significativa; por exemplo, clamidósporos sobrevivem por mais de cinco anos e esclerócios, por mais de 14 anos (ALEXANDER (1980)).

As técnicas básicas para o isolamento de fungos filamentosos são o isolamento direto através dos esporos ou tecidos do corpo de frutificação; e o isolamento indireto pelo crescimento de hifas em substratos (SEIFERT, 1990).

Vários meios de cultura sólidos (com ágar) são utilizados para o isolamento e manutenção de culturas de fungos filamentosos. Os fungos geralmente crescem melhor em meios que são ricos em carboidratos e com pH levemente ácido. Muitos meios seletivos ou semi-seletivos vêm sendo desenvolvidos para o isolamento de espécies individuais ou grupos de fungos. Esses meios geralmente empregam substâncias químicas que inibem o crescimento de alguns fungos, mas não inibem o fungo de interesse. Outros

meios incluem fontes seletivas de carbono e nitrogênio, e estes são particularmente úteis em estudos sobre uma particular capacidade enzimática. Também são utilizados inibidores bacterianos, pois bactérias frequentemente ocupam alguns substratos de fungos, sendo utilizados antibióticos químicos em meios de cultura (SEIFERT, 1990).

Tabela 7.1 - Principais classes e gêneros dos fungos de solo de acordo com a classificação de Ainsworth (1966)

Divisão	Subdivisão	Classe	Gêneros
I. Eumycota	1. Mastigomycotina	1. Chytridiomycetes	[ <i>Olpidium</i> <i>Cladochytrium</i> <i>Rhizophlyctis</i> <i>Pythium</i> <i>Phytophthora</i>
		2. Oomycetes	
	2. Zygomycotina	Zygomycetes	[ <i>Absidia</i> <i>Cunninghamella</i> <i>Mortierella</i> <i>Mucor</i> <i>Rhizopus</i> <i>Phycomyces</i>
	3. Ascomycotina	Pyrenomycetes	[ <i>Chaetomium</i> <i>Thielavia</i> <i>Neurospora</i> <i>Sordaria</i>
	4. Basidiomycotina	Hymenomycetes	[ <i>Agaricus</i> <i>Amanita</i> <i>Boletus</i>
5. Deuteromycotina ( <i>fungi imperfecti</i> )	1. Coelomycetes	[ <i>Phoma</i> <i>Coniothyrium</i> <i>Aspergillus</i> <i>Alternaria</i> <i>Botrytis</i> <i>Cladosporium</i> <i>Curvularia</i> <i>Cylindroscarpon</i> <i>Fusarium</i> <i>Geotrichum</i> <i>Helminthosporium</i> <i>Humicola</i> <i>Metharrhizium</i> <i>Monilia</i> <i>Paecilomyces</i> <i>Penicillium</i> <i>Rhizoctonia</i> <i>Trichoderma</i> <i>Verticillium</i>	
	2. Hyphomycetes		
II. Myxomycota		Acrasiomycetes	[ <i>Dictyostelium</i> <i>Polyphondylium</i>

Fonte: Alexander (1980)



## 7.2 - Os fungos filamentosos como possíveis degradadores do resíduo sólido areia fenólica.

Os fungos, de uma maneira geral, desempenham um papel indispensável nas transformações cíclicas da matéria orgânica, não somente na decomposição de substâncias, mas também na síntese de compostos orgânicos complexos. WAINWRIGHT (1990) cita novas aplicações dos fungos, tais como biotecnologia ambiental; tratamento de resíduos líquidos e biorremediação de solos poluídos; mineralogia e bioidrometalurgia; produção de biomassa, incluindo proteínas comestíveis; e tecnologia de combustíveis, particularmente a solubilização do carvão.

Através do desenvolvimento científico foram descobertos vários processos artificiais, capazes de sintetizar numerosos compostos orgânicos, incluindo agrotóxicos, drogas, solventes, compostos aromáticos, detergentes, entre outros. Estes compostos xenobióticos vêm sendo disseminados amplamente nos ecossistemas terrestres e aquáticos, sendo muitos recalcitrantes, ou seja, resistentes à biodegradação (KLECKA, 1985; FEWSON, 1988 e BARTHA, 1990).

Os fungos degradadores de lignina, principalmente os causadores da decomposição branca da madeira, estão sendo indicados como hábeis biodegradadores de uma ampla variedade de compostos orgânicos, incluindo alguns organopoluentes persistentes no meio ambiente (BUMPUS, 1987); no tratamento de efluentes industriais (ERIKSSON, 1988) e na biorremediação de solos poluídos (WAINWRIGHT, 1990).

Para ERIKSSON (1981), os fungos da decomposição branca da madeira pertencem a um grupo heterogêneo de organismos, os quais têm em comum a capacidade de degradar lignina, bem como outros componentes da madeira, além de produzir enzimas extracelulares catalisadoras de oxidações de compostos fenólicos associados à lignina.

Segundo Ander & Eriksson (1978) apud GUTIERREZ (1990), fenol-oxidase é um nome genérico para designar três tipos de enzimas: lacase, peroxidase e tirosinase. As enzimas lacase e tirosinase possuem cerca de quatro átomos de cobre na molécula e não requerem peróxido de

hidrogênio; a peroxidase contém ferro na molécula e requer peróxido. As lacases catalisam a oxidação de *o*-difenoil e *p*-difenoil, de compostos fenólicos e da própria lignina. As tirosinases catalisam a oxidação de fenol e *o*-difenoil, e em geral são intracelulares. As peroxidases, como a lacase e peroxidase, não são muito específicas quanto ao substrato e catalisam a oxidação de diversos compostos fenólicos.

Bavendamm (1928) apud KÄÄRIK (1965); HARKIN & OBST (1973); ANDER & ERIKSSON (1976); ERIKSSON (1981); HEDGER (1982) e NISHIDA et al (1988), desenvolveu um teste para detectar a produção de fenol-oxidases por fungos em meio ágar, com 0,5% de ácido gálico ou tânico. A reação positiva é indicada pela formação de uma zona colorida marrom em torno do micélio fúngico. Este teste é clássico, conhecido pela denominação de "Reação de Bavendamm".

Desde os estudos de Bavendamm, segundo ERIKSSON (1981), vem sendo discutido o envolvimento das fenol-oxidases na degradação de lignina.

Nesse sentido, ANDER & ERIKSSON (1976) estudaram três diferentes tipos de *Sporotrichum pulverulentum* (*Phanerochaete chrysosporium*). Um "selvagem", um mutante deficiente em fenol-oxidase, obtido por irradiação UV, e um mutante revertente fenol-oxidase positivo. Os autores verificaram que o mutante deficiente em fenol-oxidase não degradou lignina e nenhum outro componente da madeira e o mutante revertente degradou os componentes da madeira, incluindo lignina, como o tipo selvagem. O mutante deficiente em fenol-oxidase, após a adição de lacase purificada em placas de ágar lignina Kraft, pôde novamente degradar lignina tanto quanto o tipo selvagem, indicando que o gene que controla a síntese de fenol oxidase foi afetado pelo tratamento mutagênico.

KÄÄRIK (1965) testou a produção de enzimas oxidantes por fungos degradadores de madeira pela adição de gotas de diferentes compostos fenólicos sobre o micélio. Caso o composto fenólico fosse oxidado na presença de determinada enzima, uma reação de cor, específica para a substância testada, surgia imediatamente ou após algumas horas. Os testes foram conduzidos com 587 espécies pertencentes aos grupos *Agaricaceae*,

*Corticaciae*, *Stereaceae* e *Polyporaceae* e utilizando diferentes substâncias fenólicas, entre estas fenol, pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, pirogalol, guaiacol, ácido gálico, tanino,  $\alpha$ -naftol, *p*-quinona, tirosina e *p*-cresol. Dentre esses reagentes, alguns são oxidados somente por tirosinase, como o *p*-cresol e a tirosina; outros somente por lacase ou por ambas. O autor fez algumas considerações sobre os fatores que podem influenciar nesse tipo de teste, entre estes o substrato, a temperatura, o pH do meio, a idade do micélio e variações entre diferentes isolados de uma espécie de fungo.

HARKIN & OBST (1973) desenvolveram outro teste para detectar fenol-oxidases em culturas microbianas com a utilização do reagente siringaldazina. Quando o reagente é adicionado sobre a cultura em meio sólido ou líquido, alguns organismos produzem uma cor púrpura intensa quase imediatamente, ou formam a cor lentamente e menos intensa, ou não formam. Segundo os autores, a intensidade da cor e a rapidez com que se forma são indicativos grosseiros da quantidade de lacase presente. Caso a cor púrpura não se desenvolva, a enzima lacase está ausente e pode ser adicionado peróxido de hidrogênio, para verificar a presença de peroxidase.

Os autores realizaram um extenso programa de testes com fungos da decomposição branca e parda da madeira, comparando os resultados obtidos na "Reação de Bavendamm" e no teste com siringaldazina para lacase e peroxidase. A maioria dos fungos testados, entre estes o *Coriolus versicolor*, *Dichomitus squalens*, *Polyporus giganteus*, *Poria subvermispora*, *Aporpium caryae* e *Coriolus biformis*, apresentaram reação positiva em ambos os testes. Também a maioria dos fungos que apresentaram resultado negativo, entre estes *Gloeophyllum trabeum*, *Lentinus lepidens*, *Serpula pinastri* e *Poria spissa*, tiveram o mesmo comportamento em ambos os testes. Entretanto, algumas exceções foram observadas, entre elas o fungo *Phebia radiata*, que apresentou resultado positivo no "Teste de Bavendamm" e negativo no teste com siringaldazina.

HEDGER (1982) apresentou alguns resultados obtidos na "Reação de Bavendamm" com fungos da decomposição branca e parda e fungos não-celulolíticos. Entre os fungos testados em meio de ácido gálico, os da

decomposição branca, *Armillaria mellea*, *Coriolus versicolor*, *Ganoderma applanatum*, *Heterobasidion annosum*, *Stereum hirsutum*, apresentaram resultados positivos; e o *Xylaria polimorpha*, negativo. Os fungos da decomposição parda, *Coniophora cerebella* e *Piptoporus betulinus*<sub>2</sub> apresentaram resultado positivo; e os fungos *Daedalea quercina* e *Piptoporus betulinus*<sub>1</sub>, negativo. Os fungos não-celulolíticos testados, *Mortierella isabellina* e *Mucor mucedo*, apresentaram resultado negativo.

NISHIDA et al (1988) desenvolveram outro teste em placa para "screening" de fungos lignolíticos, através da utilização de meio ágar pó de madeira contendo 0,01% de guaiacol. Também é observada nos testes positivos a formação de uma zona colorida em torno do micélio, indicativa da produção de fenol-oxidases. Segundo os autores, foi encontrada uma boa relação entre a formação da zona colorida e a atividade lignolítica dos fungos testados, em relação à "Reação de Bavendamm".

Segundo CRAWFORD & CRAWFORD (1984), os avanços no entendimento da bioquímica e dos mecanismos enzimáticos da biodegradação da lignina envolvem principalmente o *Basidiomycotina Phanerochaete chrysosporium* e o *Actinomycete Streptomyces viridosporus*.

ANSELMO & NOVAIS (1984) isolaram microrganismos pelas técnicas de cultura enriquecida e por filtração de um efluente industrial contendo de 10 a 100 ppm de fenol. Os autores selecionaram doze microrganismos resistentes a fenol numa concentração acima de 1.000 ppm. Contudo, quando as culturas foram cultivadas isoladamente em meio contendo fenol como fonte de carbono, somente dois microrganismos foram capazes de crescer: a bactéria identificada como *Acinetobacter sp* e o fungo *Fusarium flocciferum*.

KUMARAM & PARHAD (1984) isolaram pela técnica de membrana filtrante o fungo *Candida tropicalis* e realizaram estudos em quimiostato, para determinar as condições ideais requeridas pelo microrganismo para a máxima utilização de fenol.

ANSELMO & NOVAIS (1992) realizaram estudos comparando a

capacidade do fungo *Fusarium flocciferum* de degradar fenol quando na forma livre e imobilizado em poliuretana. Os autores concluíram que, em termos de aplicação industrial, o sistema que utiliza uma estrutura-suporte para a biomassa é mais estável, possibilitando determinar parâmetros relevantes ao reator. Porém, verificaram que os fungos filamentosos não são adaptados em culturas submersas contínuas. Mas, considerando a importância crescente desses microrganismos na biotecnologia ambiental, os autores ressaltam a relevância de estudos sobre a fisiologia das células imobilizadas e o binário suporte/reator.

AITKEN et al (1989) estudaram a capacidade do fungo *Phanerochaete chrysosporium* de degradar poluentes fenólicos. Verificaram que a enzima ligninase catalisou a oxidação de vários fenóis na presença de peróxido de hidrogênio, embora somente a remoção de compostos-padrões tenha sido observada nos testes preliminares. Inúmeros testes subseqüentes foram conduzidos para melhorar a remoção dos compostos-alvos, usando o-cresol como substrato-padrão. A remoção do o-cresol foi acentuada pelo aumento da concentração da enzima ligninase.

Segundo BARTHA (1990), o isolamento de microrganismos é um dos componentes de estudo do destino de um composto xenobiótico, permitindo uma compreensão detalhada das rotas metabólicas, das enzimas envolvidas, dos intermediários da degradação e produtos.

FEWSON (1988) destaca a importância do desenvolvimento de pesquisas visando à biodegradação de compostos recalcitrantes, considerando necessário o isolamento de mais organismos úteis, como fungos, anaeróbios, "extremófilos" e "consortia", melhoramento genético, estudo dos processos enzimáticos não-específicos, avaliação da possibilidade de combinação entre processos químicos, biológicos e fotoquímicos, entre outros.

O desenvolvimento de uma estratégia de tratamento em microbiologia depende da adoção de um critério metodológico. Para BEWLEY, SLEAT & REES (1991), um programa típico envolve o isolamento de microrganismos degradadores de um poluente específico a partir do sítio contaminado, otimização de sua atividade em ensaios laboratoriais, testes

de campo e finalmente a reintrodução dos microrganismos no local, através de condições apropriadas definidas por sistemas de engenharia.

## 8. METODOLOGIA

### 8.1 - Material

#### 8.1.1 - Equipamentos

- espectrofotômetro de absorção atômica PERKIN-ELMER 5000
- espectrofotômetro UV-visível VARIAN 634-S
- analisador de imagem OPTOMAX V-AMS acoplado a um microcomputador PS-2
- câmara de fluxo laminar TROX
- medidor eletrométrico de pH DIGIMED DMPH-2
- microscópio acoplado com máquina fotográfica arca Carl Zeissjena Modelo Geneval
- microscópio estereoscópio Aus Jena
- multiagitador TECNAL TE-260
- aparelho extrator Soxhlet
- jogo de peneiras Tyler

#### 8.1.2 - Vidrarias e outros materiais

- placas de Petri
- cilindro de vidro com êmbolo de diâmetro aproximado de 6mm<sup>8</sup>
- micropipetas de 100 e 1000 microlitros com ponteira plástica
- sistema de filtração Millipore e membranas de 0,45 µm
- agulha e alça de inoculação
- alça de Drigalsky

---

<sup>8</sup> Confeccionado pela Universidade de Caxias do Sul - Oficina de Vidros

- coletor de areia
- sacos plásticos de polipropileno
- vidraria de uso comum em laboratório

### 8.1.3 - Meios de cultura e soluções

#### a) Meio de Martin

- dextrose 10 g
- peptona 5 g
- diidrogenofosfato de potássio 1 g
- sulfato de magnésio heptaidratado 0,5 g
- rosa bengala 0,05 g
- ágar 18 g
- água destilada 1000 ml
- pH 6,0

#### b) Meio ágar Sabouraud dextrose (DIFCO, 1984)

- neopeptona 10 g
- dextrose 40 g
- ágar 15 g
- pH 5,6  $\pm$  0,2 a 25 ° C

#### c) Meio completo modificado (PONTECORVO et al, 1953)

- nitrato de sódio 6 g
- fosfato diidrogenado de potássio 1,5 g
- sulfato de magnésio heptaidratado 0,52 g
- cloreto de potássio 0,52 g
- sulfato de ferro 0,01 g
- sulfato de zinco 0,01 g
- glicose 10 g
- ágar 15 g
- peptona 2 g
- caseína hidrolisada 1,50 g
- extrato de levedura 0,50 g
- solução de vitaminas 1 ml
- água destilada 1.000 ml
- pH ajustado para 6,8 com NaOH 1N



## d) Meio Czapek (DIFCO, 1984)

- nitrato de sódio            3 g
- fosfato de dipotássio    1 g
- sulfato de magnésio      0,50 g
- cloreto de potássio      0,50 g
- sulfato ferroso            0,05 g
- sacarose                    30 g
- ágar                         15 g
- pH 6,6

## e) Meio ácido gálico

- extrato de malte          15 g
- ágar                         20 g
- ácido gálico                5 g
- água                         1.000 ml

f) Meio extrato de areia fenólica com azul de bromocresol

- solução extrato de areia            1000 ml
- ágar                                    20 g
- solução de corante azul de bromocresol    5 ml
- pH 6,0 corrigido com ácido acético 0,5 N

## g) Solução de lactofenol (para fixação das estruturas fúngicas)

- cristais de fenol                    10 g
- ácido láctico                        10 g
- glicerina                            20 g
- água destilada                      10 ml

## h) Solução azul de lactofenol (coloração de estruturas fúngicas)

- cristais de fenol                    20 g
- ácido láctico                        20 ml
- glicerol                             40 ml
- azul de algodão                      0,05 g
- água destilada                      20 ml

## i) Solução de Vitaminas

- biotina	0,2 mg
- ácido <i>p</i> -amino benzóico	10 g
- tiamina	50 g
- piridoxina	50 mg
- ácido nicotínico	100 mg
- riboflavina	100 mg
- água destilada	1000 ml

## f) Solução Extrato de Areia

- areia fenólica	500 g
- água destilada	1200 ml

## 8.2 - Métodos empregados

8.2.1 - Inventário do resíduo sólido areia de fundição

No presente trabalho foi realizado um inventário de resíduo sólido industrial areia de fundição no Município de Caxias do Sul - RS.

O levantamento e a identificação das fundições de Caxias do Sul foi realizado junto à CIC - Câmara de Indústria e Comércio. Os dados foram obtidos nas empresas, de agosto de 1991 a setembro de 1992.

As informações solicitadas, em linhas gerais, foram:

- caracterização sucinta dos processos produtivos
- matérias-primas (quantidade/mês)
- produtos produzidos (quantidade/mês)
- areias de fundição, composição qualitativa e quantitativa (quantidade/mês)
- resíduo sólido (caracterização, classificação, manejo, reciclagem, recuperação e transporte)
- tratamento e destino final dos resíduos gerados.

Cabe ressaltar que os dados referentes ao inventário foram obtidos através das informações fornecidas pelas empresas, como também pelas visitas técnicas *in loco*. Na medida do possível, houve sugestões

visando um maior controle do processo de geração e quantificação dos resíduos gerados através de pesagem.

#### 8.2.2 - Escolha da empresa para a coleta das amostras

Foi escolhida apenas uma empresa com o fim de coletar as amostras do resíduo sólido areia fenólica, para posterior caracterização e classificação. O critério de escolha foi embasado nos seguintes aspectos:

- facilidade de acesso e permissão por parte da empresa
- separação do resíduo na fonte
- permanência do resíduo nas dependências da empresa

#### 8.2.3 - Caracterização e Classificação do Resíduo Sólido - Areia Fenólica

A caracterização e classificação do resíduo foram realizadas através de ensaios na amostra bruta, extrato lixiviado e solubilizado de todas as amostras coletadas de areia fenólica, conforme as normas NBR 10004, 10005, 10006 e 10007 (ABNT, 1987a,b,c,d).

##### 8.2.3.1 - Amostragem

A amostragem do resíduo areia fenólica realizou-se num período de cinco meses consecutivos, com uma coleta por mês.

As amostras foram coletadas utilizando-se um amostrador de areia, segundo o proposto pelo SENAI (1987), em tambor de armazenamento, conforme método descrito na norma NBR 10007 - Amostragem de Resíduos (ABNT, 1987d). Em média coletaram-se 3Kg de resíduo por amostra, sendo acondicionados em sacos plásticos de polipropileno. A quantidade média estimada de amostra foi definida em função da massa necessária para cada análise.

No laboratório, as amostras permaneceram em refrigeração a 4°C, processadas, no máximo, 24 horas após a coleta.

##### 8.2.3.2 - Ensaios de lixiviação e solubilização

A metodologia para os ensaios de lixiviação e solubilização

encontra-se descrita na NBR 10005 - Lixiviação de Resíduos e NBR 10006 - Solubilização de Resíduos (ABNT, 1987b,c), respectivamente.

A lixiviação e solubilização foram feitas em triplicata, com a respectiva prova em branco. A quantidade de amostra para o ensaio de lixiviação foi de 100 g para cada réplica.

A agitação foi procedida com agitador Tecnal TE-260, de quatro provas, a 180 rpm em média.

Os ensaios de lixiviação e solubilização foram efetuados no Laboratório de Saneamento da Universidade de Caxias do Sul.

#### 8.2.3.3 - Análises físico-químicas

As amostras coletadas do resíduo sólido areia fenólica foram caracterizadas através da determinação da granulometria, coloração e aspecto, teor de sólidos voláteis, teor de umidade, pH, metais e determinação de fenol, conforme metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1989).

Esta etapa desenvolveu-se no Laboratório de Saneamento da UCS, com a colaboração do Laboratório de Pesquisa do Departamento de Engenharia de Desenvolvimento da empresa FRAS-LE S/A, de Caxias do Sul, no que tange à determinação de metais.

As concentrações de ferro, alumínio, zinco, cobre, manganês, magnésio, cromo, chumbo, níquel, potássio, cálcio, sódio e estanho foram determinadas a partir do extrato lixiviado e solubilizado, segundo STANDARD METHODS (APHA, 1989), através de um espectrofotômetro de absorção atômica PERKIN - ELMER 5000.

As concentrações de chumbo e cromo total foram usadas como parâmetro de classificação do resíduo em relação ao teste de lixiviação, conforme Anexo G - Listagem N<sup>o</sup> 7, da norma NBR 10004 (ABNT, 1987a).

As concentrações de chumbo, cromo total, alumínio, cobre,

ferro, manganês, sódio e zinco serviram como parâmetro de classificação do resíduo em relação ao teste de solubilização, conforme Anexo H - Listagem N<sup>o</sup> 8, da norma NBR 10004 (ABNT, 1987a).

A determinação de fenol livre presente na massa de resíduo foi conseguida através de extração, segundo o Método 3540 - Extração "SOXHLET", descrito no SW - 846 Test Methods for Evaluating Solid Waste (USEPA, 1986) e a quantificação, segundo o método colorimétrico com o reagente de Folin Ciocalteu, descrito no STANDARD METHODS (APHA, 1989), através de um espectrofotômetro UV-visível da marca VARIAN, modelo 634 - S.

A concentração de fenol presente na massa bruta foi utilizado como parâmetro de classificação, conforme Anexo I, Listagem N<sup>o</sup> 9, da norma NBR 10004 (ABNT, 1987a).

A quantificação de fenol no extrato lixiviado e solubilizado foi obtida segundo o mesmo método empregado na determinação da concentração na massa bruta. Utilizou-se a concentração de fenol no extrato solubilizado como parâmetro de classificação, em relação ao Teste de Solubilização.

#### 8.2.4 - Seleção de fungos filamentosos

Os ensaios de tratabilidade, assim denominados nesta pesquisa, primeiramente compreenderam o conhecimento do processo gerador e das principais características do resíduo, classificação e desenvolvimento de metodologia, visando isolar, identificar e selecionar fungos filamentosos, dando aos ensaios enfoque biológico.

Esta etapa do trabalho consistiu na verificação da presença de fungos filamentosos a partir do teste de lixiviação e diretamente do resíduo, através da técnica de espalhamento em placa de alíquotas dos extratos em meios de cultura. Na primeira amostragem foram utilizados os meios Sabouraud, Martin e Czapek; na segunda, o meio completo de Pontecorvo (1953). Para as três últimas amostragens, foi escolhido o meio de Martin. As colônias que se desenvolveram foram isoladas e purificadas em meio ágar Sabouraud e meio completo. Os fungos foram identificados a nível de gênero

e selecionados em relação a sua capacidade de se desenvolver em meio de resíduo como substrato e em relação à "Reação de Bavendamm".

Os meios foram preparados através de técnicas convencionais. Aos meios de cultura foi adicionado o antibiótico cloranfenicol na concentração de 200 ppm, visando inibir o crescimento bacteriano. Os meios de cultura foram esterilizados por autoclavagem a 120°C em 1 atm por 30 minutos e estocados após plaqueamento em temperatura ambiente.

#### 8.2.4.1 - Isolamento a partir do teste de lixiviação e diretamente do resíduo

Os ensaios visando verificar a presença de fungos filamentosos durante o ensaio de lixiviação e diretamente do resíduo foram realizados segundo fluxograma apresentado na Figura 8.1.

Após o término da lixiviação e antecedendo a filtração, alíquotas de 0,1 ml de cada réplica da lixiviação foram inoculadas em placas com os meios de cultura e espalhadas com alça de Drigalsky. Além disso, 1 ml de cada réplica foi diluído em solução Tween 80 (0,1%) e, após agitação, 0,1 ml das suspensões também foi inoculado em placas com meio e espalhado com alça de Drigalsky. Para cada uma das duas diluições foram processadas cinco réplicas.

As placas foram incubadas a 30°C, num período mínimo de 72 horas, tendo havido, na medida do possível, acompanhamento diário.

O ensaio visando isolar fungos diretamente do resíduo consistiu na adição de 10 g de resíduo areia fenólica moída em três frascos contendo 90 ml de água autoclavada, em ambiente asséptico. Os frascos foram agitados por 20 minutos. Após este período, adicionou-se uma alíquota de 10 ml em solução Tween 80 (0,1%), e os possíveis esporos foram desagregados através de agitação. Uma alíquota de 0,1 ml desta suspensão foi inoculada em placas de Petri contendo os meios de cultura, havendo posterior espalhamento com alça de Drigalsky. Além disso, retiraram-se alíquotas de 0,1 ml diretamente dos frascos que receberam o mesmo procedimento descrito acima, também com cinco réplicas. As placas foram incubadas a 30 °C por 72

horas.

Após o período de incubação e constatada a presença de colônias de fungos provenientes de ambos os ensaios, estas foram contadas, e as identificadas como diferentes morfologicamente, repicadas isoladamente para placas de Petri contendo meio completo (Pontecorvo, 1953). Realizaram-se repiques sucessivos para obtenção de colônias visualmente puras.

Os fungos isolados foram preservados e conservados a 4 °C em tubos com meio completo inclinado com tampa parafinada e sob óleo mineral, para posteriores estudos de tratabilidade de resíduos.

#### 8.2.4.2 - Identificação taxônomica dos fungos isolados

As observações microscópicas das estruturas fúngicas foram efetuadas através do cultivo em lâmina, com a utilização de conjuntos de placas de Petri contendo bastões de vidro com aproximadamente 6cm de comprimento em forma de V, suportando as lâminas. Colocaram-se no fundo de cada placa 10 ml de uma solução de glicerina aquosa a 20% esterilizada. No centro de cada lâmina, adicionou-se uma gota de meio ágar Sabouraud ou meio completo liqüefeito, que por intermédio de um bastão de vidro foi espalhado de maneira a formar uma película uniforme. Com o meio solidificado, procedeu-se a inoculação do fungo objeto de estudo.

A incubação das placas aconteceu a 30°C, com observações sem a retirada das tampas das placas até o estágio desejado de desenvolvimento do fungo. A seguir, a lâmina com a cultura foi transferida para outra placa em condições idênticas à anterior, contendo formalina. No ambiente formalizado durante algumas horas, obteve-se uma parcial fixação do fungo. As observações microscópicas foram feitas a seco ou com adição da solução de lactofenol ou coloração com azul de lactofenol.

Além da técnica de cultivo em lâmina, procedeu-se a observação microscópica direta das estruturas fúngicas. Para esta técnica colocou-se uma gota de lactofenol no centro da lâmina. Com uma agulha de inoculação esterilizada por flambagem, foi retirada uma pequena porção da cultura de fungos e transferida para a gota do líquido; em seguida,

colocada a laminula e feita a observação microscópica das estruturas presentes.

A identificação dos fungos isolados baseou-se nas estruturas morfológicas, com auxílio de chaves sistemáticas.

Esta etapa teve a colaboração do Prof.Dr. Pedro Magalhães Lacava, Universidade Estadual Paulista, Departamento de Bioquímica - Campus de Araraquara - SP.

#### 8.2.4.3 - Seleção dos fungos em relação a "Reação de Bavendamm"

Os fungos foram selecionados segundo a "Reação de Bavendamm", e produção de fenol-oxidases em meio seletivo ácido gálico a 0,5%.

Cada fungo foi repicado para o meio sólido Sabouraud e incubado a 22°C até a colônia atingir um tamanho em torno de 5cm. Através de um cilindro de vidro com êmbolo foi cortado um disco de ágar de 6mm da margem da colônia e inoculado no centro das placas com o meio seletivo. As placas foram incubadas a 22°C por sete dias (HEDGER, 1982). Visando confirmar resultados, repetiu-se este procedimento três vezes em duplicata.

Avaliaram-se os fungos em relação a sua capacidade de crescer neste meio e produzir uma zona colorida em torno da colônia indicativa de excreção de fenol-oxidases.

#### 8.2.4.4 - Ensaio de crescimento dos fungos em meio areia fenólica

Realizou-se este ensaio com o intuito de avaliar a capacidade de crescimento dos fungos em meio sólido contendo extrato de areia fenólica como substrato.

O meio de cultura "extrato de areia fenólica" foi preparado da seguinte forma: em frascos de 2.000 ml foram adicionados 500 g do resíduo moído e 1.200 ml de água destilada. Os frascos foram fechados e agitados por 4 horas ininterruptamente. Após este período, o extrato foi filtrado em membrana 0,45 µm. Utilizou-se um volume de 1.000 ml do filtrado



para a preparação do meio. Neste volume foram adicionados 20 g de ágar e feita correção de pH para 6,0 com ácido acético 0,5 N. Também adicionaram-se 5 ml de uma solução do corante azul de bromocresol.

Os fungos isolados e revigorados, após o período de incubação em meio completo, foram repicados por ponto, com o auxílio de agulha de inoculação no centro das placas com meio de resíduo e incubadas a 30°C num período de 15 dias. Após este período, mediu-se o tamanho da colônia de fungos, ou seja, a área em mm<sup>2</sup>. A partir destas mesmas placas, os fungos foram novamente repicados para o meio de resíduo, sendo que realizou-se a medição de três em três dias, num período de 15.

Fez-se mais um ensaio, utilizando-se, neste último, o meio de resíduo com corante, através do procedimento descrito acima.

A medição do tamanho da área fúngica foi obtida com a utilização de um analisador de imagem Optomax V-AMS, acoplado a um microcomputador PS-2 IBM. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Pesquisa do Departamento de Engenharia de Desenvolvimento da Empresa FRAS-LE S.A.. Tentou-se fazer uma correlação entre as cepas fúngicas em função da " Reação de Bavendamm" e o crescimento no meio de resíduo.

Em paralelo, foi preparado um meio de cultura de resíduo conforme procedimento descrito; contudo, a extração foi realizado a quente em autoclave. Os fungos também foram repicados neste meio segundo o procedimento referido e inoculados a 30°C num período de 15 dias.

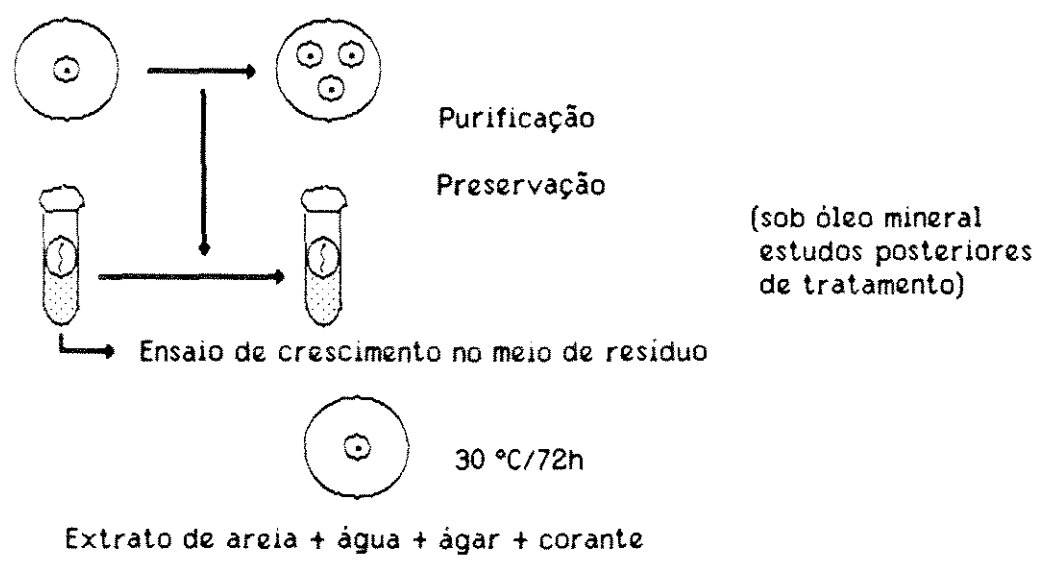
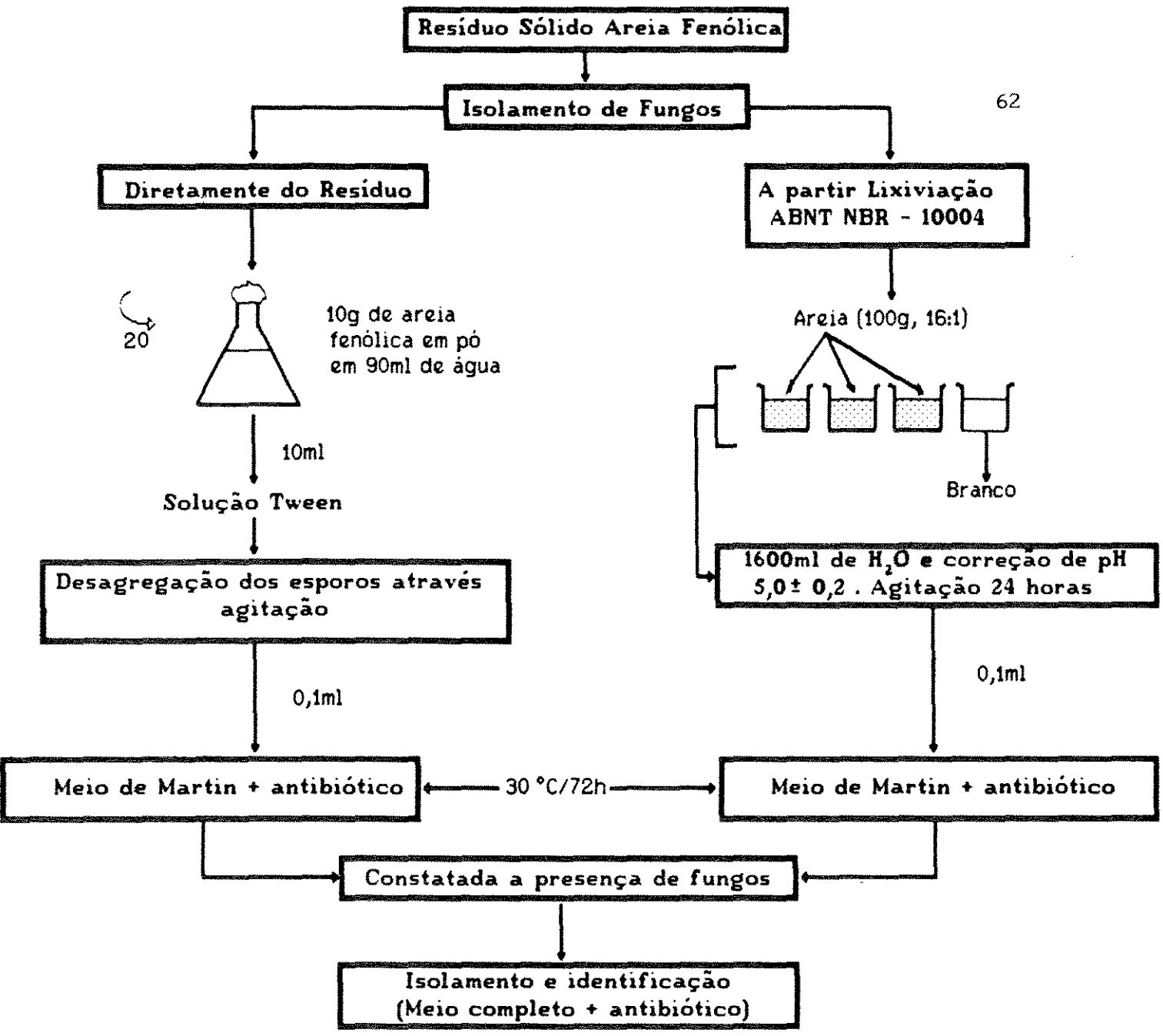


Figura 8.1 - Fluxograma de isolamento dos fungos

## 9. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 9.1 - Inventário de resíduo sólido areia de fundição

Segundo levantamento junto à CIC - Câmara de Indústria e Comércio - foram identificadas 10 (dez) indústrias que desenvolvem processos de fundição no Pólo Metal-Mecânico de Caxias do Sul. Pelas informações da Câmara de Indústria e Comércio, considerando o porte e o número de funcionários, cinco indústrias seriam uma amostra representativa deste universo.

No presente estudo foram inventariadas oito empresas, incluindo as cinco indicadas pela CIC.

Após a identificação das indústrias, realizaram-se contatos visando à permissão para visitas. O recebimento do convite para a participação da pesquisa foi diversificado, em relação ao grau de questionamento por parte da indústria sobre o objetivo do estudo. Os questionamentos foram devidamente respondidos, e todas as empresas convidadas aceitaram e participaram da pesquisa. Sempre se esclareceu que os nomes das empresas não seriam divulgados nem as informações usadas como forma de denúncia ou represália.

Como resultado de caráter mais subjetivo, foi salutar poder contar com a credibilidade da indústria, tentando cada vez mais, de alguma forma, estreitar os laços entre a Universidade e o meio industrial no Município de Caxias do Sul. Os contatos e as visitas às empresas caxienses permitiram verificar, naquele momento, a importância e o grau de interesse apresentado em relação aos resíduos sólidos gerados.

Na Tabela 9.1, podem ser conhecidas as informações sobre os metais utilizados na produção, tipos de peças produzidas e aspectos quantitativos.

Tabela 9.1 - Relação entre matéria-prima e produtos gerados nas fundições do Município de Caxias do Sul

Empresas	Matéria-prima	Quantidade (t/mês)	Produto	Quantidade de peças (un/mês)
A	Sucata de Al Latão	10 2	autopeças	35.000 4.500
B	Ferro gusa Sucata de aço Ferro-ligas Grafite Estanho	nf	autopeças agrícolas e mecânicas	1.200 t
C	Ferro gusa Sucata de ferro fundido Sucata de aço Ferro - liga	800	tambores de freio	9.000
D	Ferro branco Ferro nodular Ferro cinzento	300	implementos agrícolas e automobilísticos	30.000
E	Ferro cinzento Ferro branco Ferro modular Sucata de aço Sucata de ferro fundido	148	produtos de garimpo, bombas, dragas, moinhos, trituradores	10 t
F	Cobre Alumínio Estanho Chumbo (liga)	3,250	peças automotivas e para manutenção de máquinas	nf
G	Ferro gusa cinzento Ferro gusa modular Aço Elementos de ligas	nf	implementos agrícolas e automobilísticos	nf
H	Alumínio	2,5	autopeças	nf

nf: dado não fornecido

As fundições produzem peças a partir de sucata de alumínio, ferro de vários tipos de ligas e cobre, entre outros. As rebarbas de ferro e alumínio (sucatas da metalurgia), e também as latas de refrigerante e cerveja em alumínio, são utilizadas como matéria-prima.

As peças produzidas são basicamente implementos agrícolas e automobilísticos. Alguns dados não foram fornecidos, pois são considerados "segredo industrial", ou seja, a relação quantidade de matéria-prima e quantidade de peças fabricada. Cabe ressaltar que, destas empresas, apenas uma produz um único tipo de produto, no caso, tambores de freio, dando características peculiares ao processo produtivo.

A produção destas peças faz-se basicamente através de processos de moldagem em areia, com associação de vários tipos, muitas vezes, para produzir uma única peça. Os processos de moldagem em areia desenvolvidos nas indústrias caxienses são moldagem em areia verde, moldagem em casca ("shell molding"), moldagem em areia natural, moldagem pelo processo  $\text{CO}_2$  e moldagem com resinas sintéticas. A porcentagem de cada tipo de areia utilizada no universo estudado pode ser verificada na Figura 9.1.

## Areia de Fundição - Matéria-Prima

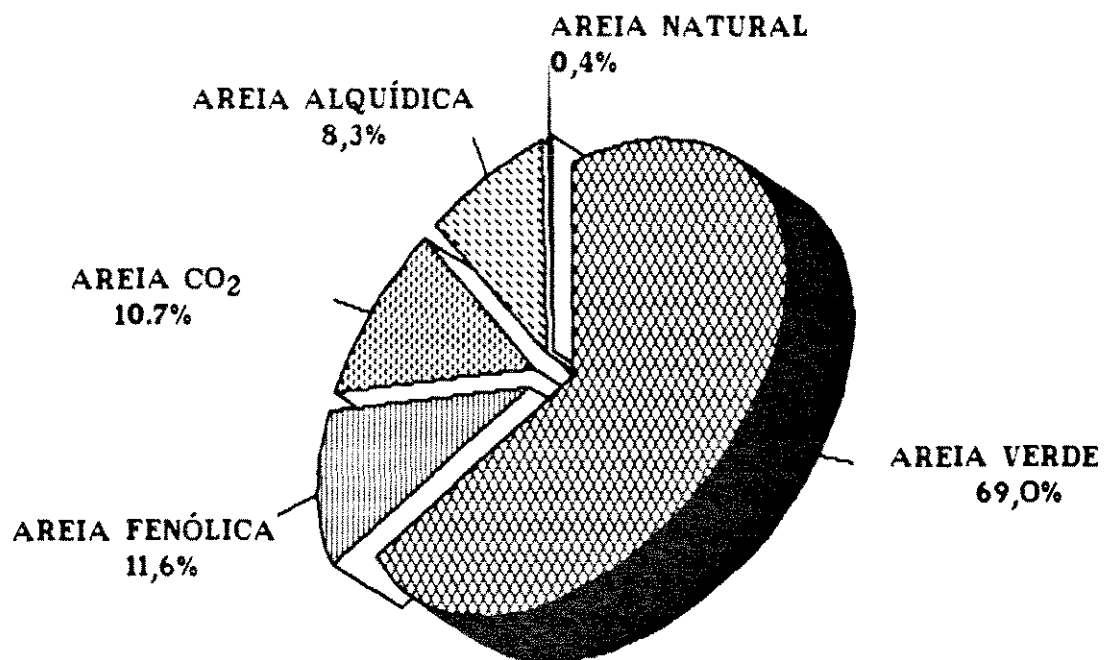


Figura 9.1 - Composição da matéria-prima areia de fundição do Pólo Metal-Mecânico de Caxias do Sul.

A areia com maior emprego é a verde, representando 69% da totalidade, sendo tendência nacional, conforme o SENAI (1987). Apenas 20% das empresas não utilizam esta areia, em virtude de usarem areias naturais, que do total representam 0,4%. As indústrias informaram que estas areias *in natura*, chamadas "terra dos palmares", estão sendo substituídas por sintéticas (verdes), em vista da proibição de extração nas reservas do Rio Grande do Sul. A empresa que tem como produto o tambor de freio utiliza apenas areia verde no processo produtivo.

As areias fenólicas possuem o segundo maior emprego, representando 11,6%. Esta areia é empregada para a produção de machos e moldes de peças metálicas maiores. As areias utilizadas são do tipo "shell molding" (resina fenólica, cura a quente) e cura éster (resina fenólica, cura a frio).

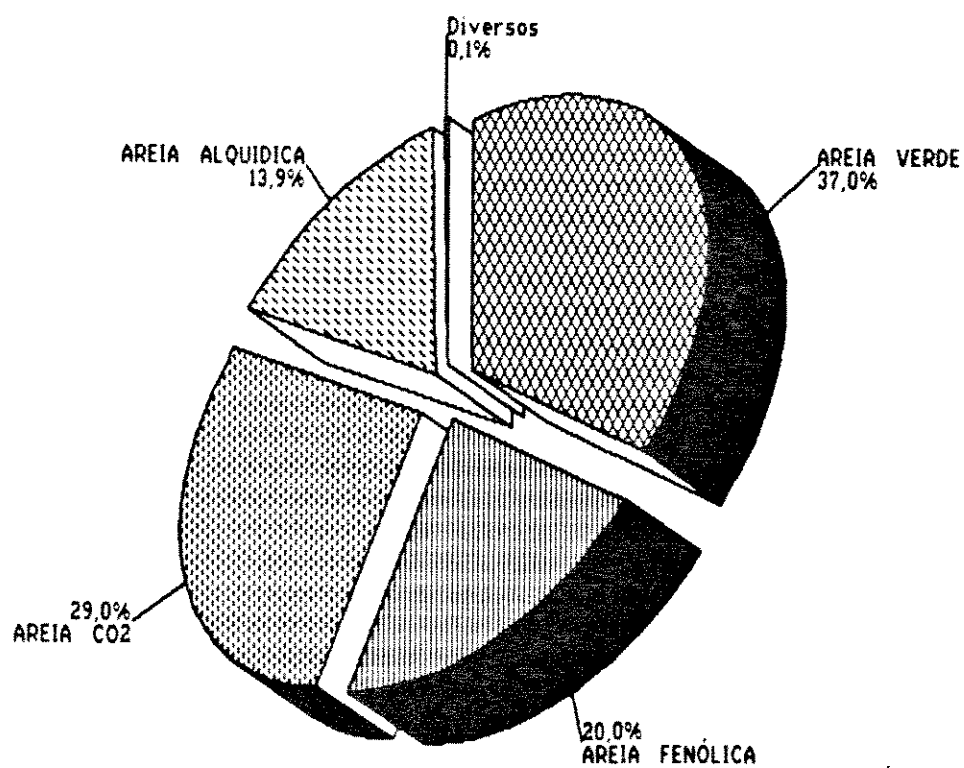
As areias do processo  $\text{CO}_2$  praticamente possuem o mesmo percentual de emprego que a areia fenólica, ou seja, 10,7%. MARIOTTO (1974) afirmou que "o silicato de sódio e as resinas sintéticas são os dois aglomerantes de areia utilizados em fundição cujo emprego mais expandiu nos últimos anos".

Em relação às areias aglomeradas com resinas, obteve-se um percentual de 8,3% de areia do tipo alquídica.

Como já mencionado, o resíduo sólido areia de fundição é gerado no processo de desmoldagem das peças metálicas. Segundo o SENAI (1987), a desmoldagem desempenha uma função preliminar na reobtenção de condições de uso da areia já processada.

Na Figura 9.2, pode ser observado o percentual de cada tipo de areia de fundição transformado em resíduo sólido, no Pólo-Metal Mecânico de Caxias do Sul.

## Areia de Fundição - Resíduo Sólido



Diversos:  
AREIA NATURAL - 0,1%

Figura 9.2 - Composição do resíduo sólido areia de fundição do Pólo Metal-Mecânico de Caxias do Sul.



Entre as areias discriminadas, verificou-se que apenas as sintéticas e naturais possuem um efetivo retorno ao processo produtivo. Basicamente, o manejo deste resíduo, visando à reciclagem, inicia após a desmoldagem, com a eliminação de resíduos magnéticos, peneiramento, correção de umidade e transporte, etapas descritas pelo SENAI (1987). Cabe ressaltar: cada indústria possui distinções em seus sistemas de recuperação e regeneração desta areia. Assim, verificou-se que coexistem no Pólo Metal-Mecânico de Caxias do Sul processos artesanais e manuais, como também processos de tecnologias sofisticadas e automatizados, dependendo disso a maior ou menor eficiência. Apesar de esta areia ser reinserida no processo, representa 37% do total do resíduo areia de fundição, sendo a maior geração em vista de possuir também o maior emprego. A eficiência média do processo considerado pela indústria é de 90%, tendo deste modo uma perda na forma de resíduo de 10%. Dependendo do processo, esta perda pode ser menor do que 10% e chegar até 30%, conforme informações do setor. A empresa que utiliza só este tipo de areia apresentou a maior perda, apesar de possuir sistema de recuperação. A justificativa para este fato é que há sempre uma reincorporação de areia nova e parte da areia reciclada é retirada do sistema. A nível de massa, a geração do resíduo areia verde é, em média, de 136 t/mês.

A areia silicato de sódio, que representa o terceiro maior emprego, tem a segunda maior geração de resíduo, com 29%, ou seja, 108 t/mês. Isto se deve ao fato que 90% das indústrias não possuem sistemas de reciclagem desta areia. Apenas 10% possuem um equipamento de moagem. Segundo informações da indústria, este equipamento foi projetado para ter 100% de eficiência, mas, devido a suas limitações, processa apenas 35% da areia; o restante é descartado como resíduo sólido.

As areias fenólicas constituem 20% do total do resíduo areia de fundição, quantidade inferior ao sistema de silicato de sódio, apesar de possuir maior emprego. Justifica-se essa porcentagem pelo fato que 20% das empresas consideram uma incorporação da areia fenólica ao sistema verde. Provavelmente, com a oxidação térmica da areia de faceamento e de machos, haja liberação dos grãos de areia. Este processo de reincorporação foi considerado de 68% e 80%, pertencendo estas empresas ao grupo das cinco maiores; desta forma, têm os maiores volumes de uso desta areia. A geração do resíduo sólido areia fenólica é de 73 t/mês.

A areia alquídica também apresenta esta característica - reincorporação ao sistema verde - gerando 50 t/mês.

Em relação às formas adotadas no processamento do resíduo sólido areia de fundição, pode-se resumir como segue:

- areia verde: 85% de recuperação através de reciclagem;
- areia fenólica: 53% de reincorporação ao sistema verde;
- areia de silicato de sódio e CO<sub>2</sub>: 25% de reincorporação ao sistema verde após moagem;
- areia alquídica: 55% de reincorporação ao sistema verde;
- areia natural: 90% de recuperação através de reciclagem.

O total de resíduo areia de fundição no Pólo Metal-Mecânico de Caxias do Sul, que não sofre processamento, e é descartado, chega a 367 t/mês.

No que diz respeito aos aspectos de gerenciamento, o resíduo sólido areia de fundição enquadrou-se, naquele momento, no cenário brasileiro, quanto à falta de informação e relevância dada à questão, de um modo geral.

Os dados e informações obtidos sobre este tópico podem ser resumidos como segue:

- 100% das empresas desconheciam as normas para classificação e caracterização de resíduos sólidos (ABNT, 1987 a,b,c e d);
- 100% do resíduo areia de fundição, portanto, está sem classificação;
- tratamento: 100% sem qualquer processo de tratamento antes do destino final;
- destino final: 100% disseminado no ambiente, aterrado nas dependências da empresa ou em locais variados.

A partir de junho de 1992, visando alterar este quadro, a CIC (Câmara de Indústria e Comércio) criou a Fundação Ambiental Sul, com o objetivo de promover a coleta, reciclagem, armazenamento, tratamento e destino final dos resíduos sólidos industriais gerados no Pólo Metal-Mecânico de Caxias do Sul (CIC, 1992). Para dar início ao processo,

foi contratada uma empresa que estudaria a escolha da área, faria o inventário de resíduos, etc., visando à implantação de uma central de tratamento de resíduos sólidos industriais e hospitalares. Atualmente, os resíduos caracterizados e classificados estão sendo armazenados em módulos (CSD-GEOKLOCK, 1993).

No inventário realizado pela empresa contratada em 1992, estimou-se uma geração de 218 t/mês de resíduo sólido areia de fundição, sendo que neste estudo a quantidade foi de 367 t/mês. Contudo, este inventário trabalhou com quatro das oito empresas pesquisadas neste trabalho. Fazendo uma comparação dos inventários para estas quatro empresas, foi obtido uma geração de 257 t/mês, havendo uma diferença de 39 toneladas em relação ao inventário da CIC. Está previsto em projeto que este resíduo será disposto na futura Central de Tratamento e Disposição de Resíduos, provavelmente em aterro industrial.

#### 9.2 - Características do processo de fundição da empresa escolhida

Com base no critério de escolha adotado, a empresa denominada A foi a eleita para a coleta de areia fenólica e para ser estudado de forma mais acurada o processo de geração desse resíduo.

A empresa A, conforme Tabela 9.1, produz peças automobilísticas e acessórios para ônibus em alumínio e latão, tais como cabos de bateria, mecanismos, braços de espelhos, sapatas, trinco e tampas, entre outros. O alumínio é obtido a partir de sucatas de chapas, perfis, pistões, peças de máquinas e motores, latas, acompanhadas de impurezas.

O preparo da matéria-prima para a fusão e vazamento pode ser resumidamente descrito como segue: o metal é fundido em forno elétrico por resistência, com cadinho de carbureto de silício. Ao material fundido é adicionado primeiramente um escorificante, objetivando separar as impurezas (escória) do metal. Este produto é uma composição de sais, como cloreto de potássio e sódio, e recebe o nome técnico de "coveral". Após ocorrida a reação, forma-se na superfície uma "espuma", que é retirada, sendo este o resíduo sólido chamado escória de forno. Em seguida, adiciona-se outro produto químico, o hexacloretano, com a finalidade de eliminar gases presentes no material fundido. Finalizado este procedimento, o metal está pronto para o vazamento. O alumínio possui ponto de fusão em torno de 700°C

e o latão, 1.200°C, sendo vazados, portanto, em temperaturas próximas a estas. Paralelamente ao processo de fusão, desenvolve-se o de moldagem e macharia.

Os moldes são confeccionados com a areia natural denominada "terra dos palmares" e os machos, com areia fenólica (processo "shell molding"). Nas caixas de moldagem com o formato da peça a ser produzida, é colocada a terra dos palmares, que formará o "negativo" da peça, e são posicionados os machos previamente confeccionados, os quais formarão as partes ocas e reentrantes. Assim que o molde está pronto, ocorre o processo de vazamento. O metal é vazado através do canal de alimentação existente no molde. Após o período de resfriamento, realiza-se a desmoldagem. São retirados os machos, e a terra dos palmares retorna ao processo produtivo.

A terra dos palmares é utilizada *in natura*, com correção do teor de umidade. Esta areia é recuperada através de reciclagem depois de cada fundição. A empresa tem um equipamento para desagregação dos torrões, o qual possui basicamente um transportador de correia e palhetas. A areia a ser desagregada é projetada pelas palhetas sobre um anteparo e as paredes do equipamento, caindo em seguida sobre a mesma correia, que a transporta para fora. Efetua-se este procedimento duas vezes com correção de umidade. A quantidade total desta areia utilizada no processo é de 2 t/mês, com perda de 10%. Desta forma, não se transforma em resíduo sólido numa quantidade e qualidade consideráveis, circulando sempre a mesma areia no sistema, fazendo-se a complementação da perda mensalmente.

A areia fenólica é adquirida de terceiros já elaborada. Conforme informações do fabricante, ela é composta de 3% de resina fenólica e grão de sílica (malha 100). Solicitaram-se maiores informações sobre o processo de fabricação, contudo, pouco acréscimo foi alcançado. A resina fenólica é do tipo resol (processo alcalino), com catalisador à base de estearato de cálcio. Informações, como teor de fenol livre após o processo de cura e concentração de nitrogênio, não foram fornecidas, alegando-se desconhecimento. Mas garantiu-se que, além da resina fenólica, não se adiciona outra substância. Os grãos de areia são cobertos pela resina com cura parcial, formando uma mistura seca. O tamanho médio do grão de areia é de 0,251mm. Para a produção dos machos utilizam-se modelos em alumínio com os formatos dessas peças. Os moldes são preenchidos com areia fenólica e,

através de uma chapa de aquecimento, ocorre a cura da resina e o "endurecimento" do macho. Este pode ter várias formas e tamanhos, dependendo do tipo da peça. Neste procedimento observa-se a liberação de gases.

A empresa usa mensalmente em torno de 1 (uma) tonelada desta areia. Após o processo de desmoldagem, parte recebe recuperação por reemprego; o restante é descartado.

Em torno de 25% da areia fenólica é retirada do setor de desmoldagem, ainda na forma de machos, para receberem moagem por tamboreamento, sendo utilizados seixos (pedras) como elemento de moagem. Esta areia, após moagem, é empregada no jateamento das peças metálicas. Os 75% restantes são descartados no pátio da empresa.

### 9.3 - Caracterização e classificação do resíduo sólido areia fenólica

A caracterização da areia fenólica considerou a classificação da mesma, através das normas da ABNT (1987 a,b,c,e d). A seguir, os resultados das análises físico-químicas e discussão.

Coloração e aspecto - O resíduo, após o processo de desmoldagem, encontra-se na forma de blocos e grãos, com tonalidades que variam do amarelo ao mostarda, e em determinadas regiões observam-se tons mais escuros, com aspecto de queimados. Este resíduo, ao passar por processo de moagem, retorna ao formato granular, tendo composição aparentemente homogênea. Na Figura 9.3 pode ser observado o aspecto do resíduo antes e após o processo de moagem.



Figura 9.3 - Foto do resíduo sólido areia fenólica antes e depois da moagem

Teor de umidade - a umidade encontrada foi de 0,0%, ou seja, o resíduo segundo a metodologia adotada, apresentou-se desidratado, conforme a Tabela 9.2. Este fato se justifica na geração do resíduo, pois os machos, durante o processo de vazamento, são sujeitos a altas temperaturas. Além disso, durante o manejo, o resíduo não entra em contato com possíveis fontes de hidratação, no que diz respeito, principalmente, ao resíduo que sofreu moagem.

Tabela 9.2 - Valores do grau de umidade, do teor de sólidos voláteis e pH das mostras de resíduo sólido areia fenólica.

Amostra	Umidade (%)	Sólidos Voláteis (%)	pH
1	0,0	1,03	8,7
2	0,0	1,12	7,1
3	0,0	1,11	7,2
4	0,0	1,35	7,0
5	0,0	1,02	7,1
X <sup>+</sup> S	0,0	1,13 <sup>+</sup> 0,12	

Granulometria - o resíduo, após processo de moagem, apresentou as distribuições granulométricas conforme a Tabela 9.3. Cabe ressaltar que esta análise foi realizada para os três últimos meses de amostragem. O diâmetro médio das partículas variou entre 0,251 e 0,355 mm.

Tabela 9.3 - Distribuição granulométrica do resíduo após processo de moagem

Diâmetro médio da partícula (mm)	Fração Ponderal (% em peso)		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
0,711	0,67	0,17	0,17
0,442	0,45	0,85	0,97
0,503	1,56	3,23	2,64
0,355	9,35	55,39	54,04
0,251	50,33	34,31	35,49
<0,104	37,64	6,05	6,70

Teor de sólidos voláteis - os teores de sólidos voláteis encontrados nas amostras do resíduo estão apresentados na Tabela 9.2, sendo que o teor médio encontrado foi de 1,13%. Através do estudo da composição da areia fenólica, conforme descrito no item 9.2, a única fonte oxidável de carbono presente no resíduo é oriunda da resina fenólica. Provavelmente este teor esteja diretamente relacionado à oxidação térmica da resina durante o processo de vazamento (degradação termoquímica). Contudo, devido à transferência de calor nos machos, a oxidação da resina é parcial, visto que o teor inicial é de 3%. Segundo KNOP & PILATO (1985), a decomposição do

polímero inicia a 300 °C, porém permanece praticamente intacto. A partir de 300 até 600 °C, são emitidos compostos gasosos, como monóxido e dióxido de carbono, metano, fenol, cresol e xilenol; e acima de 600 °C ocorre a completa oxidação do polímero. Provavelmente a decomposição termoquímica da resina presente na areia ocorra nas partes do macho que entra em contato com o metal fundido durante o vazamento (areia de faceamento), talvez porque no interior do macho a temperatura não seja suficiente para a ocorrência deste fenômeno. A diferença de cor observada nos pedaços de macho, conforme se apresenta na Figura 9.3, ilustra tal possibilidade. Desta forma, o teor de resina fenólica e de fenol depende das características do processo, como tipo de metal e tamanho e posição de machos, podendo sofrer variações em cada ciclo de produção.

pH - os valores de pH estão expressos na Tabela 9.2. O pH do resíduo praticamente apresentou-se próximo da neutralidade, apesar de que no primeiro mês esteve acima de 8,0.

Fenol - os teores de fenol encontrados nos extratos lixiviados, solubilizados e a partir da massa bruta, estão registrados na Tabela 9.4.

Tabela 9.4 - Concentrações de fenol nos extratos lixiviado, solubilizado e massa bruta

Amostras	Fenol		
	Lixiviado (ppm)	Solubilizado (ppm)	Massa Bruta (mg/Kg)
1	1,59	0,20	29,10
2	0,50	0,61	9,53
3	0,13	0,55	6,42
4	0,43	0,85	3,80
5	0,85	1,80	7,50
X ± S	0,70 <sup>±</sup> 0,50	0,80 <sup>±</sup> 0,54	11,21 <sup>±</sup> 9,14



Metais - primeiramente realizou-se uma análise qualitativa, para identificar os sais de metais presentes nas amostras, através de um recurso existente no equipamento. A partir dessas análises, verificou-se que os elementos presentes eram K, Na, Mg, Zn e Ca, tanto no extrato lixiviado, como no solubilizado. Neste, serviram de parâmetro de classificação apenas o sódio e o zinco no ensaio de solubilização (ABNT, 1987c).

Tabela 9.5 - Concentrações de K, Na, Mg, Zn e Ca no extrato solubilizado

Metais (ppm)					
Amostra	K	Na	Mg	Zn	Ca
1	1.030	7.943	2.480	ND	10.897
2	1.440	3.850	766	ND	14.367
3	257	405	595	20	13.962
4	890	1.435	580	ND	12.350
5	533	579	347	273	10.104
Limite máximo		200		5.0	

Tabela 9.6 - Concentrações de K, Na, Mg, Zn e Ca no extrato lixiviado (ppm)

Metais (ppm)					
Amostra	K	Na	Mg	Zn	Ca
1	37.803	983	1.545	329	1.610
2	*	2.224	923	379	21.664
3	*	1.232	425	ND	20.747
4	845	264	688	145	16.731
5	510	14.853	635	356	257

\* Problema na leitura

A concentração destes elementos, tanto no extrato solubilizado como no lixiviado, apresentou-se bastante dispersa. É possível que esta variação esteja relacionada com o fluxo de produção, visto que as análises foram feitas em cinco meses distintos.

O resíduo sólido areia fenólica conforme apresentado no item 5, pode ser considerado potencialmente tóxico. A verificação da periculosidade do resíduo em relação à toxicidade mostrou-se limitada, conforme abordado por TEIXEIRA, NUNES & OLIVEIRA (1991). No que diz respeito a este tópico, para classificação do resíduo, pode-se concluir o que segue:

Testes DL50 e CL50 (doses e concentrações letais para ratos e coelhos) - Esses testes, como apresentados na norma, podem ser considerados mais de caráter "ilustrativo" do que "aplicativo", visto não estar explicitado, por exemplo, como deve ser preparada a amostra para a execução dos mesmos. Na prática, esses testes não são realizados para avaliar periculosidade de resíduo, sendo possível, para o resíduo areia fenólica, através de dados de literatura, obter-se indicativo da toxicidade de um componente, no caso o fenol, o qual tem sua toxicidade definida nesses testes. Segundo Sax (1975) apud KNOP & PILATO (1985), a DL50 de fenol para ratos é de 530 mg/Kg. Segundo a norma, a amostra do resíduo deve apresentar, quando testada, uma DL50 oral para ratos menor que 50 mg/Kg. Considerando apenas o fenol como constituinte, o resíduo pode ser considerado não-tóxico em relação a este parâmetro.

Teste e Lixiviação - O fenol não consta como parâmetro no teste de lixiviação, sendo este uma das formas de avaliar a toxicidade de um resíduo. Mas este constituinte consta na Listagem N<sup>o</sup> 9, que contém as concentrações máximas de poluentes na massa bruta de resíduo, utilizadas pelo Ministério do Meio Ambiente da França. A norma afirma: "Estes valores podem ser usados como parâmetros indicativos para classificação de um resíduo como perigoso". Desta forma, para classificar um resíduo como perigoso, em relação a fenol, a alternativa é realizar o ensaio na massa bruta. Entende-se como "massa bruta" uma amostra do resíduo "in natura". Contudo, a norma não descreve a metodologia para a realização deste ensaio. Partiu-se do pressuposto que o método apropriado seria aquele capaz de extrair o fenol presente na massa de resíduo, com a utilização de um

solvente eficaz para a extração. Sendo assim, foi escolhido um método descrito no "Test Methods for Evaluating Solid Waste" (USEPA, 1986), ou seja, método 3540 - extração Soxhlet com acetona. Esta referência é citada na Norma 10005 (1987b) "como norma e/ou documento complementar". Contudo, a norma não indica este documento como fonte de métodos para a determinação de substâncias na massa de resíduos. Assim, seria interessante a padronização de métodos de extração para a determinação de constituintes a partir da massa de resíduo.

O limite máximo de fenol no resíduo, segundo a Listagem nº 9, é de 10 mg fenol/Kg. Conforme a Tabela 9.4, a concentração de fenol na massa bruta, durante os cinco meses de amostragem, apresentou-se variável. No primeiro mês de amostragem a concentração foi de 29,1 mg fenol/Kg, acima do limite máximo. Considerando que as outras concentrações ficaram dentro do limite e que este valor passou da média, assumiu-se o resíduo como não sendo Classe I - perigoso. Deste modo, verifica-se a importância da caracterização do resíduo acompanhando o fluxo de produção, visto que a análise pontual, ou seja, uma única análise, pode não ser representativa da realidade.

Os metais em que as concentrações foram determinadas no extrato lixiviado não constam na Listagem Nº 7. Por isso, não foram utilizados como parâmetro para avaliar a toxicidade do resíduo.

Avaliação da periculosidade - A avaliação da periculosidade, segundo os fatores apresentados na alínea C do item 4.1.4, Toxicidade (ABNT, 1987a), é de difícil realização por falta de parâmetros de comparação (TEIXEIRA, NUNES & OLIVEIRA, 1991).

Conforme o acima exposto, a determinação da toxicidade do resíduo areia fenólica, de acordo com as normas da ABNT, ficou limitada à concentração de fenol na massa bruta.

O resíduo foi classificado como Classe II - não inerte por ter apresentado durante o período de amostragem concentrações de fenol, sódio e zinco no extrato solubilizado, acima dos limites máximos que constam na Listagem Nº 8, conforme indicam as Tabela 9.4 e 9.5,

#### 9.4 - Isolamento de fungos filamentosos

O desenvolvimento desta metodologia teve como princípio buscar indicadores de solução no próprio resíduo, durante o procedimento de classificação. Na verdade, partiu-se do pressuposto que seria possível encontrar neste procedimento fungos filamentosos, os quais pudessem se desenvolver no resíduo e posteriormente ser aplicados em tratamento biológico.

Passado o período de incubação, foi constatado o desenvolvimento de fungos filamentosos nos ensaios realizados, tanto a partir do resíduo, como do teste de lixiviação.

O número de colônias desenvolvidas no ensaio a partir do resíduo foi muito reduzido, sendo maior a partir do ensaio de lixiviação.

Como demonstrado no item 9.3, o resíduo areia fenólica apresentou-se desidratado. A água é uma necessidade fisiológica para todos os seres vivos e pode ser considerada, do ponto de vista ecológico, um fator limitante (ODUM, 1988). Pode-se supor que os esporos presentes na massa de resíduo após o contato com o meio aquoso por 30 minutos em agitação, possibilitaram germinar, mas não reproduzir a ponto de aumentar o número de colônias desenvolvidas. A lixiviação, por apresentar agitação contínua por 24 horas, com o resíduo em solução talvez tenha permitido um "melhor" desenvolvimento dos esporos.

BÔAS (1990) salienta a grande tendência dos microrganismos de se fixar em superfícies sólidas para crescerem, dando condições de supor a possibilidade de adesão dos fungos no resíduo.

Apesar da baixa densidade populacional, as colônias desenvolvidas apresentaram-se distintas morfologicamente, permitindo o isolamento de 22 cepas de fungos filamentosos, identificadas pelos códigos CT1 a CT22.

#### 9.5 - Identificação taxonômica dos fungos isolados

As vinte e duas cepas isoladas foram identificadas e

distribuídas entre treze gêneros distintos, como se pode observar na Tabela 9.7.

Tabela 9.7 - Identificação dos fungos isolados a nível de gênero

Cepa	Gênero	Subdivisão
CT1 - CT2 - CT14	<i>Mucor</i>	<i>Zygomycotina</i>
CT3 - CT7 - CT9	<i>Penicillium</i>	<i>Deuteromycotina</i>
CT5 - CT6 - CT8	<i>Aspergillus</i>	<i>Deuteromycotina</i>
CT13 - CT18	<i>Monilia</i>	<i>Deuteromycotina</i>
CT12 - CT17	<i>Dematium</i>	<i>Deuteromycotina</i>
CT15 - CT21	<i>Cephalosporium</i>	<i>Deuteromycotina</i>
CT4	<i>Sporendonema</i>	<i>Deuteromycotina</i>
CT10	<i>Paecilomyces</i>	<i>Deuteromycotina</i>
CT11	<i>Fusarium</i>	<i>Deuteromycotina</i>
CT16	<i>Homodendrum</i>	<i>Deuteromycotina</i>
CT19	<i>Trichoderma</i>	<i>Deuteromycotina</i>
CT20	<i>Geotrichum</i>	<i>Deuteromycotina</i>
CT22	<i>Alternaria</i>	<i>Deuteromycotina</i>

A maioria dos fungos isolados pertencem a gêneros da subdivisão *Deuteromycotina*, sendo apenas o gênero *Mucor* pertencente a subdivisão *Zygomycotina*.

Nas fotos apresentadas nas Figuras 9.4, 9.5, 9.6, 9.7, 9.8, 9.9, 9.10 e 9.11, podem ser observadas as estruturas morfológicas analisadas que permitiram a identificação dos fungos nos gêneros *Aspergillus*, *Trichoderma*, *Mucor*, *Geotrichum*, *Alternaria*, *Dematium*, *Sporendonema* e *Penicillium*, respectivamente.

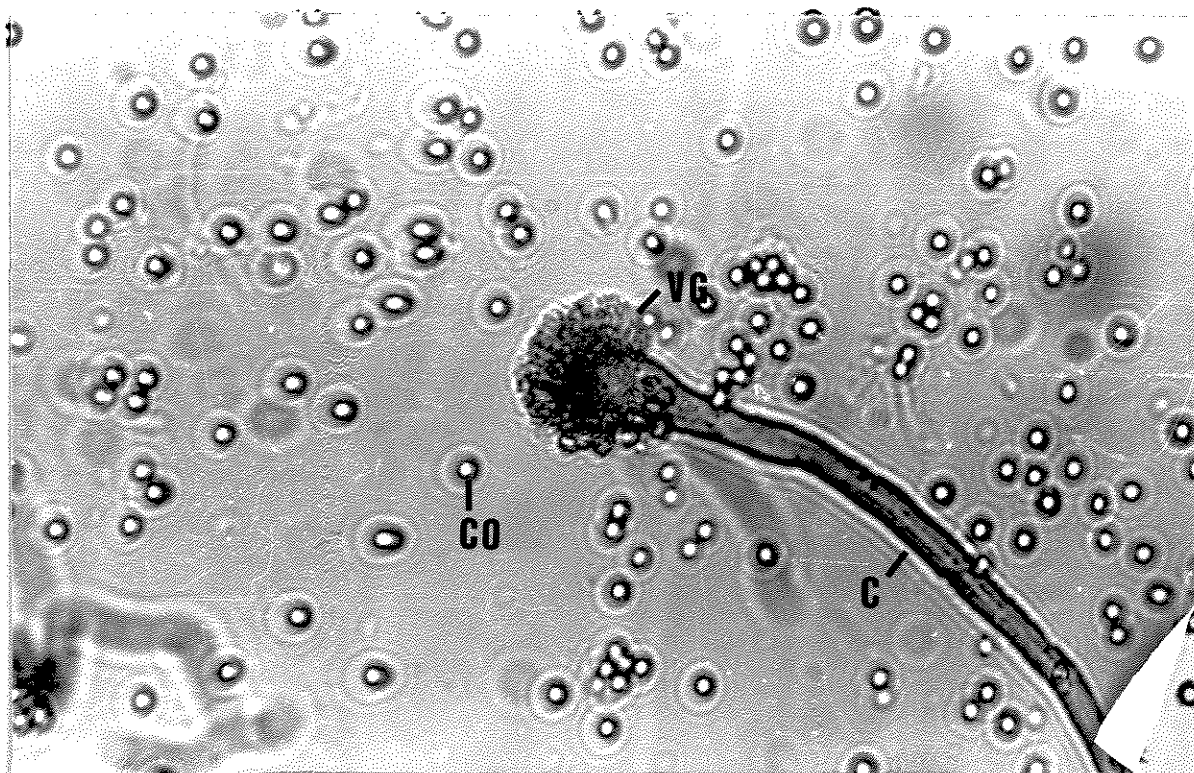


Figura 9.4 - Foto do fungo *Aspergillus* sp. Conidióforo (C), vesícula globosa (VG) e conídios (CO). X 450

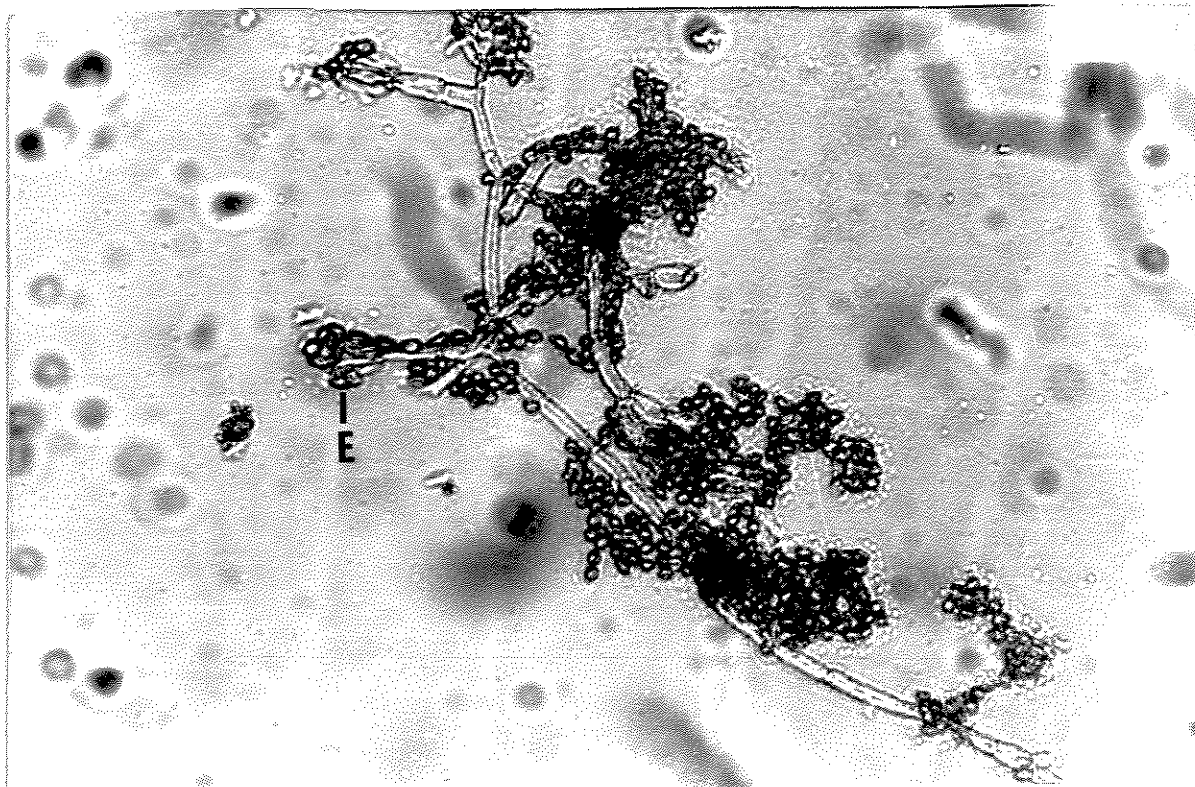


Figura 9.5 - Foto do fungo *Trichoderma* sp. Conidióforo com globos de esporos (E). X 450

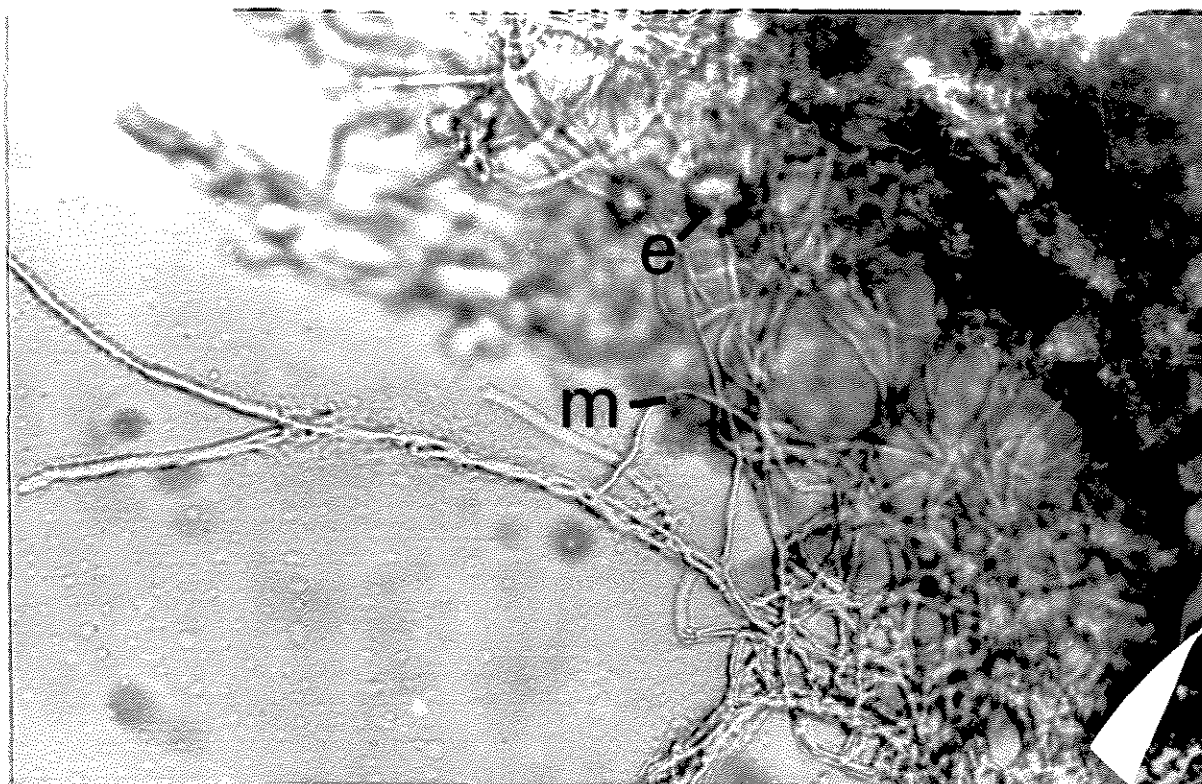


Figura 9.6 - Foto do fungo do gênero *Mucor* sp. Esporângio (e) e micélio (m)  
X 450

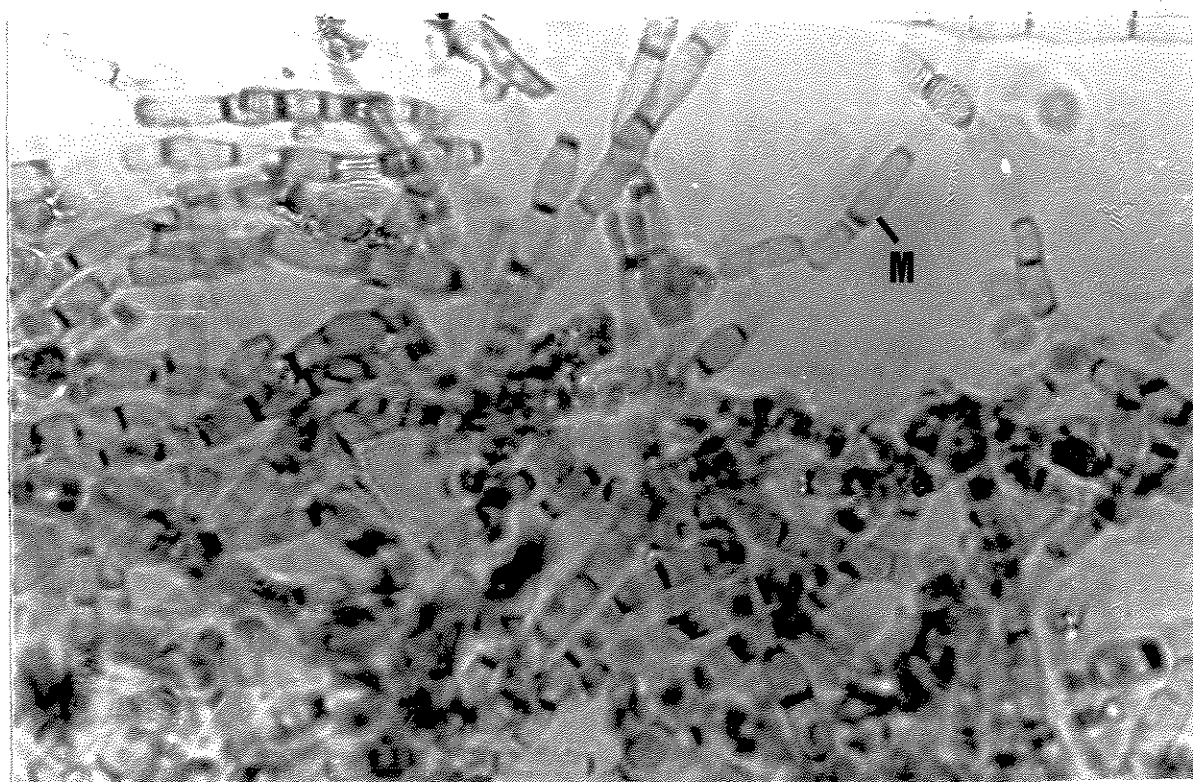


Figura 9.7 - Foto do fungo *Geotrichum* sp. Micélio em fragmentação (M). X 450

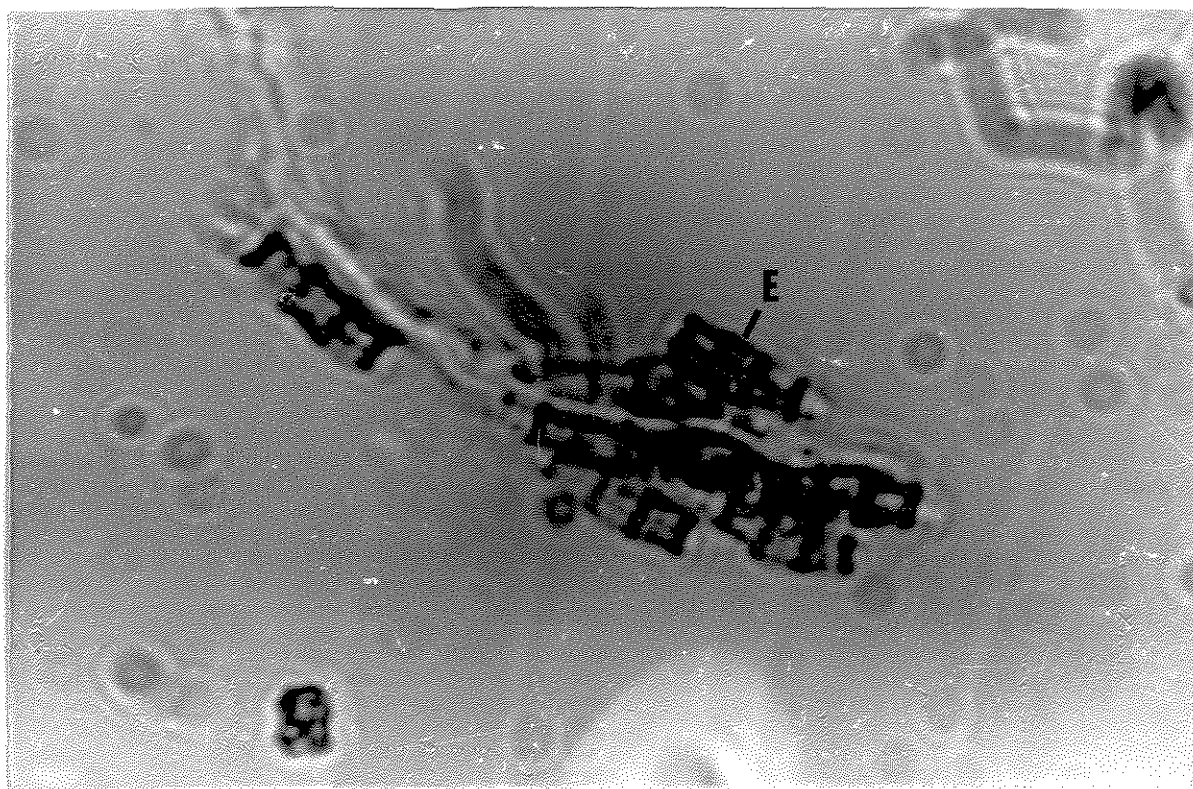


Figura 9.8 - Foto do fungo *Alternaria* sp. Esporos septados (E) X 1000

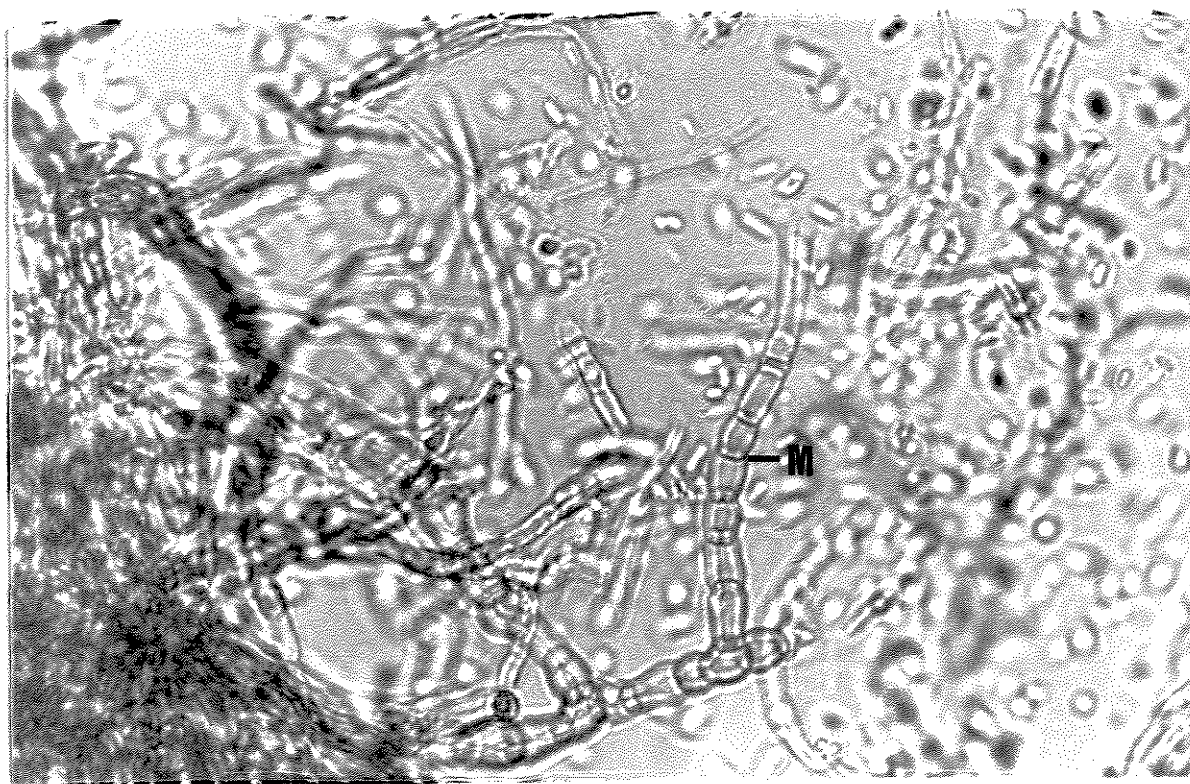


Figura 9.9 - Foto do fungo *Dematium* sp. Micélio (M) X 1000





Figura 9.10 - Foto do fungo *Sporendonema* sp. Endósporo (E) e micélio (M)  
X 1000

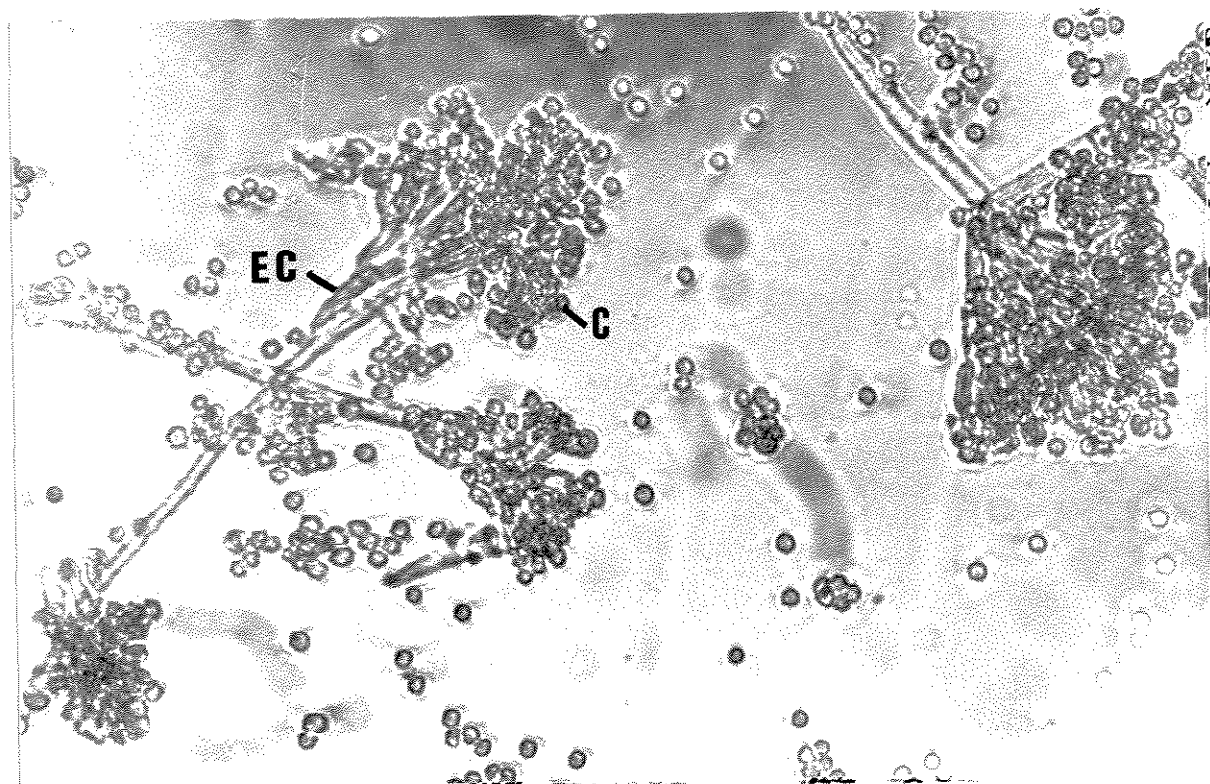


Figura 9.11 - Foto do fungo *Penicillium* sp. Estrutura do conidióforo (EC) e conídio (C) X 450

### 9.6 - Seleção dos fungos em relação à "Reação de Bavendamm"

Este teste foi realizado como forma de selecionar os fungos de interesse, sendo um indicativo da possibilidade dos de serem os fungos capazes de causar transformação no agente poluente, conforme o item 7.2.

Na Tabela 9.8, podem ser observados os resultados obtidos neste ensaio.

Apresentaram resultado positivo a cepa CT2, pertencente ao gênero *Mucor*; a cepa CT10, pertencente ao gênero *Paecilomyces*; a cepa CT12, pertencente ao gênero *Dematium*; as cepas CT13 e CT18, pertencentes ao gênero *Monilia*; a cepa CT16, pertencente ao gênero *Homodendrum*; a cepa CT20, pertencente ao gênero *Geotrichum*; e a cepa CT22, pertencente ao gênero *Alternaria*. As cepas pertencentes aos gêneros *Penicillium*, *Aspergillus*, *Sporendonema*, *Fusarium*, *Cephalosporium* e *Trichoderma* apresentaram resultados negativos.

Tabela 9.8 - Comportamento dos fungos na "Reação de Bavendamm"

Fungos	Reação de BAVENDAMM	Crescimento em meio ácido gálico (0,5 %)	Gênero
CT1	N	+	<i>Mucor</i>
CT2	P	+	<i>Mucor</i>
CT3	N	+	<i>Penicillium</i>
CT4	N	-	<i>Sporendonema</i>
CT5	N	+	<i>Aspergillus</i>
CT6	N	+	<i>Aspergillus</i>
CT7	N	+	<i>Penicillium</i>
CT8	N	+	<i>Aspergillus</i>
CT9	N	+	<i>Penicillium</i>
CT10	P	-	<i>Paecilomyces</i>
CT11	N	-	<i>Fusarium</i>
CT12	P	+	<i>Dematium</i>
CT13	P	+	<i>Monilia</i>
CT14	N	+	<i>Mucor</i>
CT15	N	-	<i>Cephalosporium</i>
CT16	P	+	<i>Homodendrum</i>
CT17	N	+	<i>Dematium</i>
CT18	P	+	<i>Monilia</i>
CT19	N	+	<i>Trichoderma</i>
CT20	P	+	<i>Geotrichum</i>
CT21	N	-	<i>Cephalosporium</i>
CT22	P	+	<i>Alternaria</i>

P = positivo      + = cresceu  
N = negativo      - = não cresceu

Na Figura 9.12, podem ser observados dois fungos com resultado positivo na "Reação de Bavendamm" e um negativo.

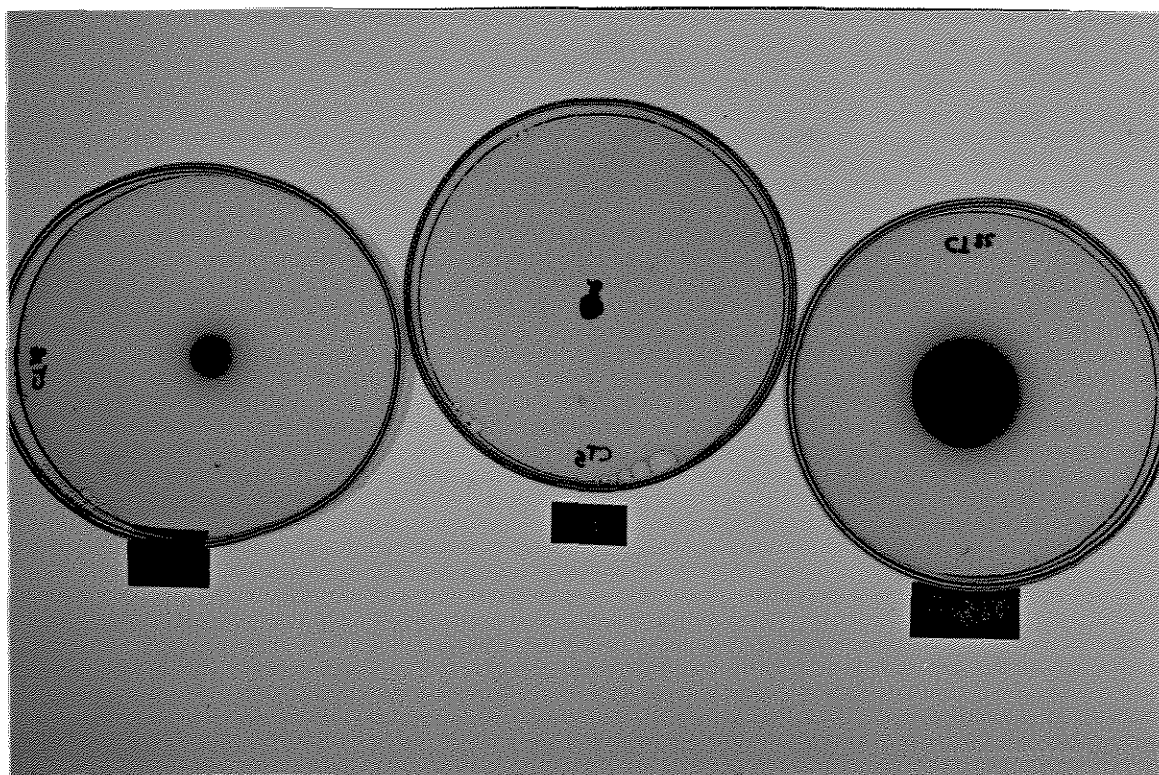


Figura 9.12 - Foto do comparativo de três resultados na "Reação de Bavendamm"

#### 9.7 - Ensaio de crescimento dos fungos em meio de resíduo areia fenólica

Das vinte e duas cepas, foram considerados de interesse os fungos CT2, CT10, CT12, CT20, CT13, CT18 e CT22, por apresentarem resultado positivo na "Reação de Bavendamm" e terem crescido no meio de resíduo. Nas Figuras 9.13 e 9.14, pode-se observar o aumento do tamanho das colônias fúngicas durante o período de incubação.

Os fungos mostraram colônias bem desenvolvidas a nível de área, porém estas apareceram pouco densas, comparando-se com o crescimento em meio completo e de Martin. Apesar de se supor este crescimento como residual, os fungos apresentaram a capacidade de se desenvolver no meio de resíduo como substrato, uma vez que foram realizados repiques sucessivos e os fungos mantiveram o mesmo comportamento de crescimento.

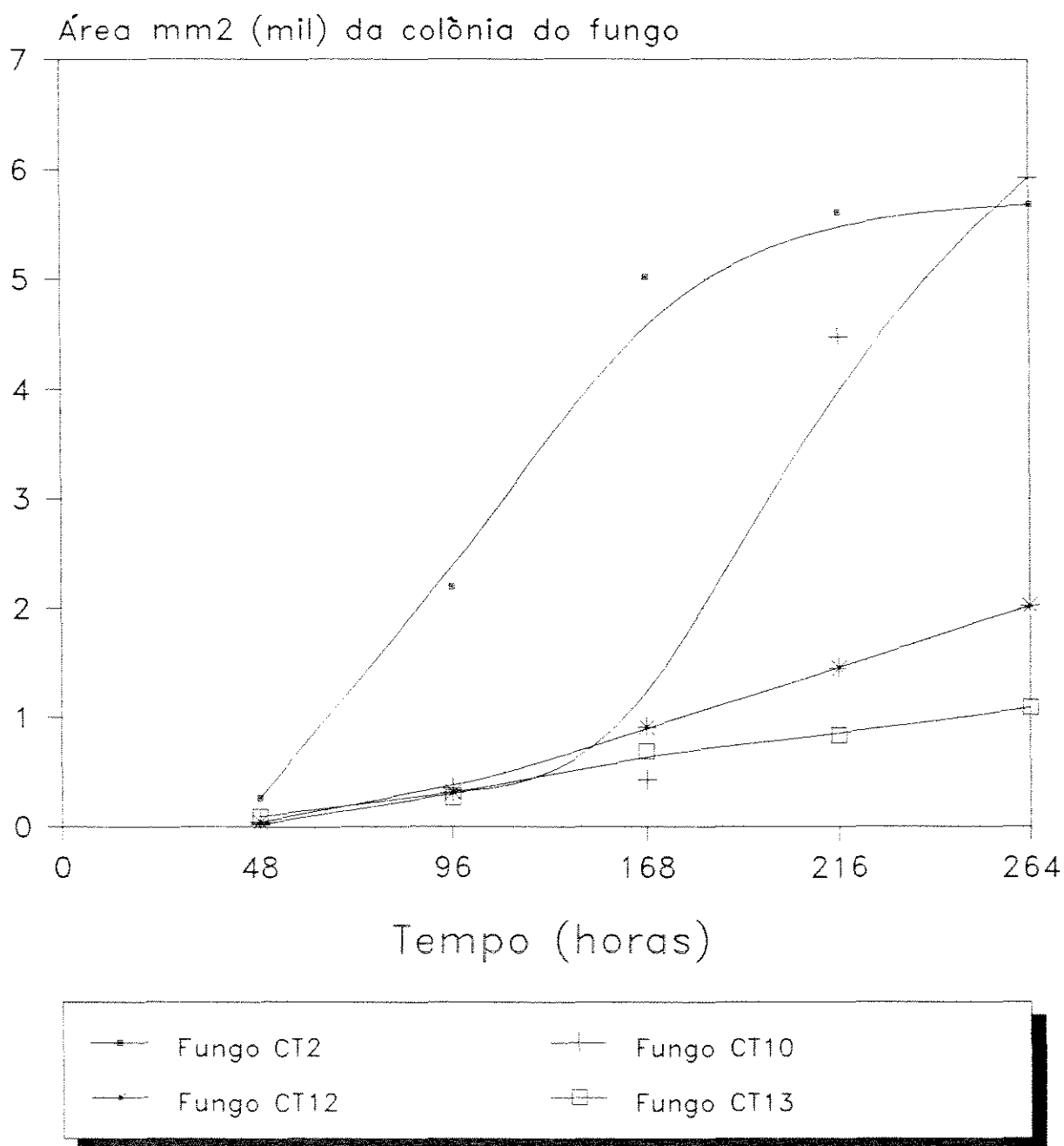


Figura 9.13 - Crescimento radial dos fungos CT2, CT10, CT12, CT13 em meio de resíduo (área em mm<sup>2</sup>).

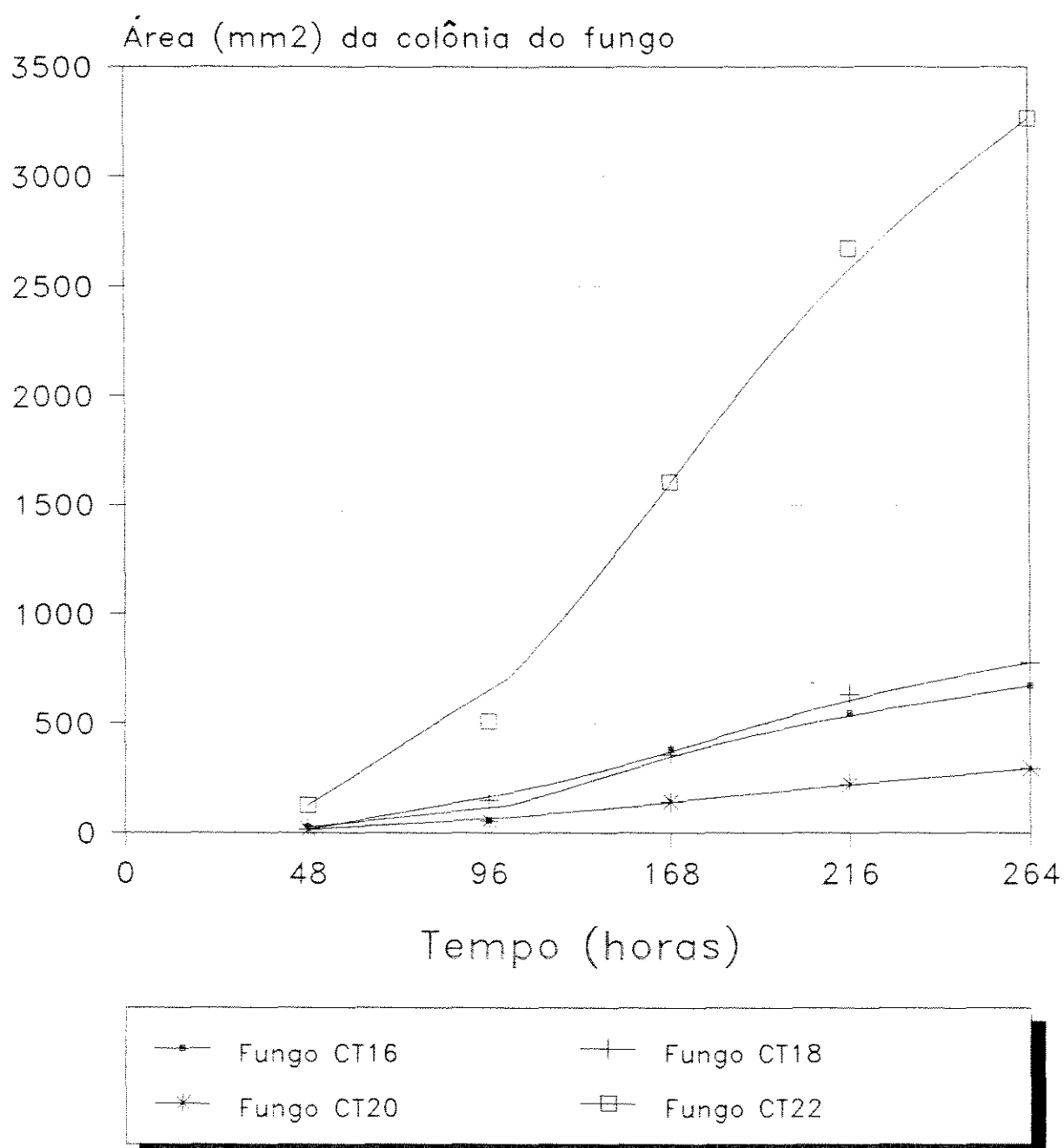


Figura 9.14 - Crescimento radial dos fungos CT16, CT18, CT20 e CT22 em meio de resíduo (área em mm<sup>2</sup>).

Também verificou-se que o crescimento dos fungos em meio de resíduo com extração a quente, através do aspecto das colônias, foi melhor. É possível que com este processo tenha havido melhor solubilização dos nutrientes presentes no resíduo.

Convém ressaltar que este substrato "extrato de areia" não é ideal para uma cultura fúngica. Provavelmente tenha deficiências nutricionais, uma vez que não foram determinadas as concentrações, por exemplo, de fósforo e nitrogênio. Outro aspecto é a possibilidade de ação de componentes da areia como agentes tóxicos.

Desta forma, os resultados obtidos indicam a possibilidade de aplicação dos fungos isolados no tratamento de resíduos, sendo necessários estudos adicionais.

Nas figuras 9.15, 9.16, 9.17, 9.18 e 9.19, pode-se observar o crescimento em meio de resíduo das colônias dos fungos CT2, CT10, CT16, CT20 e CT22, respectivamente.

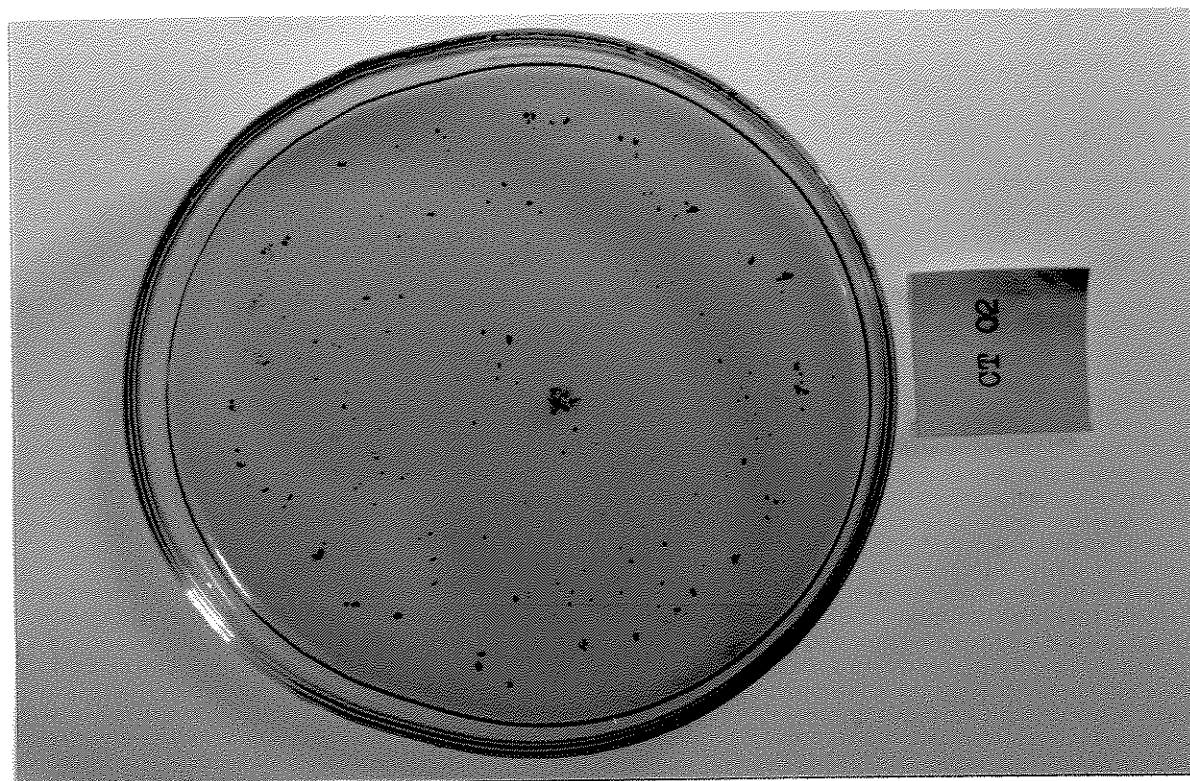


Figura 9.15 - Foto do crescimento do fungo CT2 - *Mucor sp* - em meio de resíduo

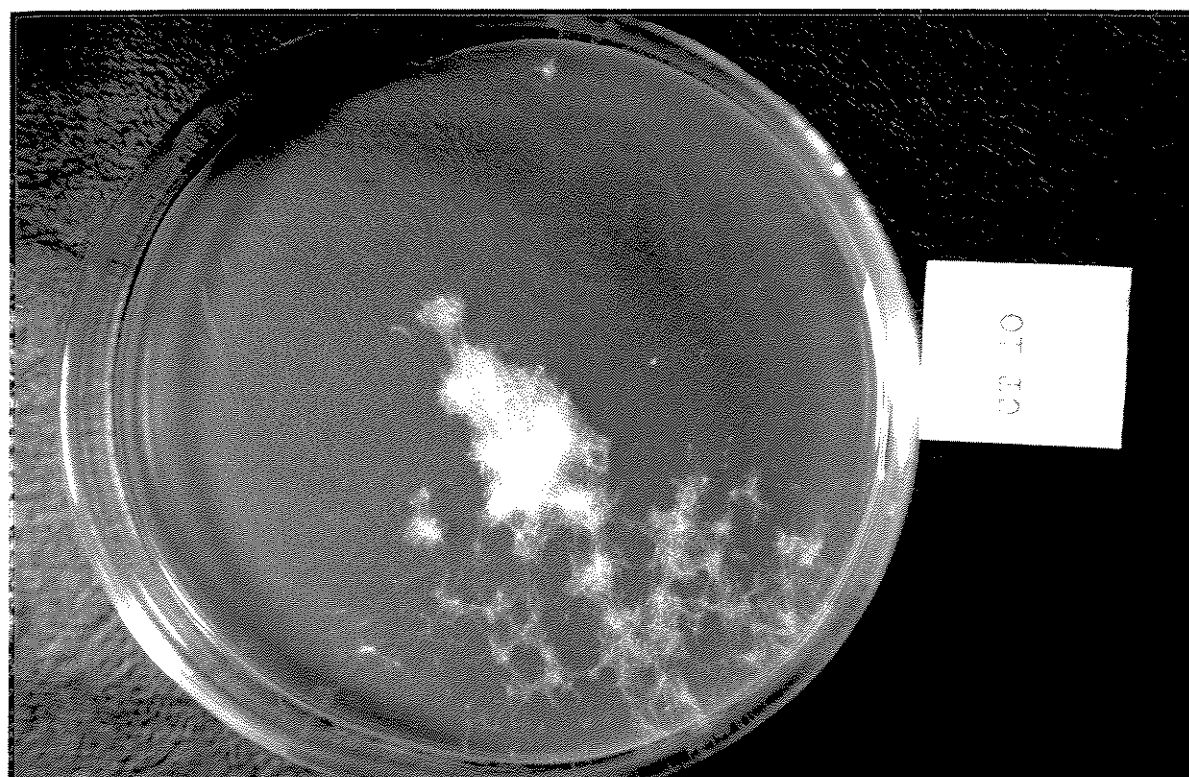


Figura 9.16 - Foto do crescimento do fungo CT10 - *Paecilomyces sp* - em meio de resíduo

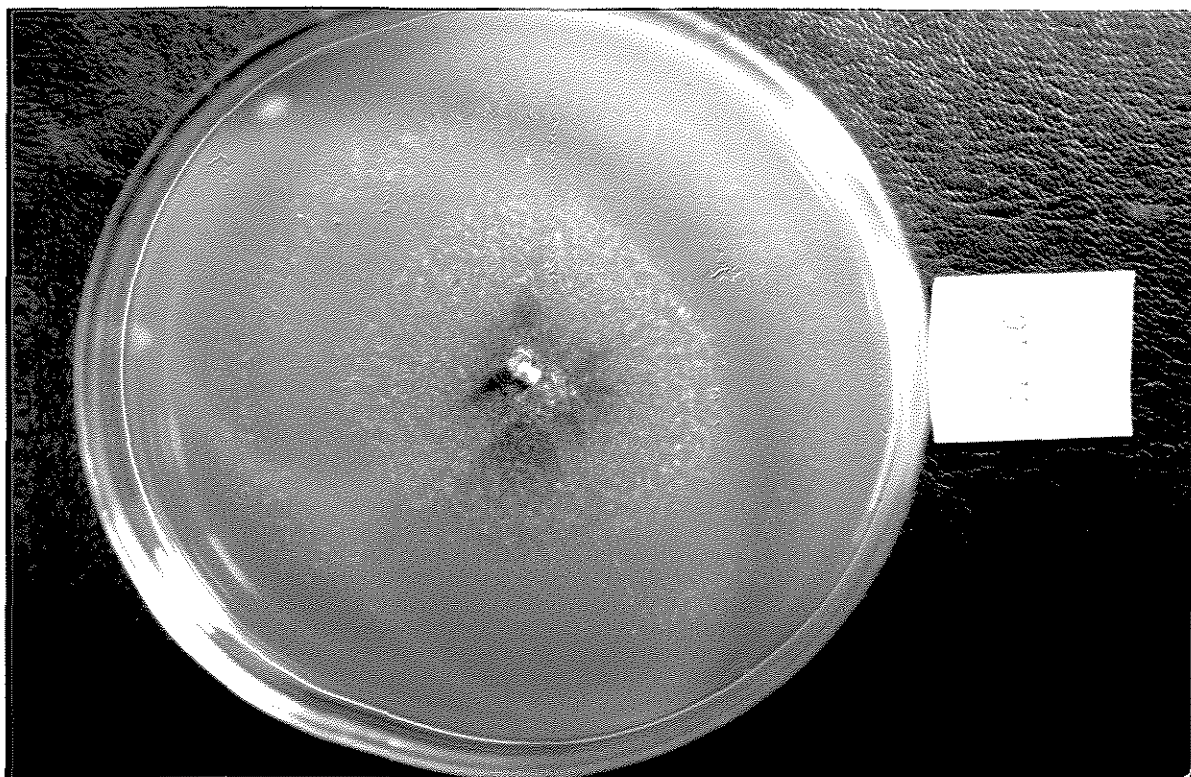


Figura 9.17 - Foto do crescimento do fungo CT16 - *Homodendrum sp* - em meio de resíduo

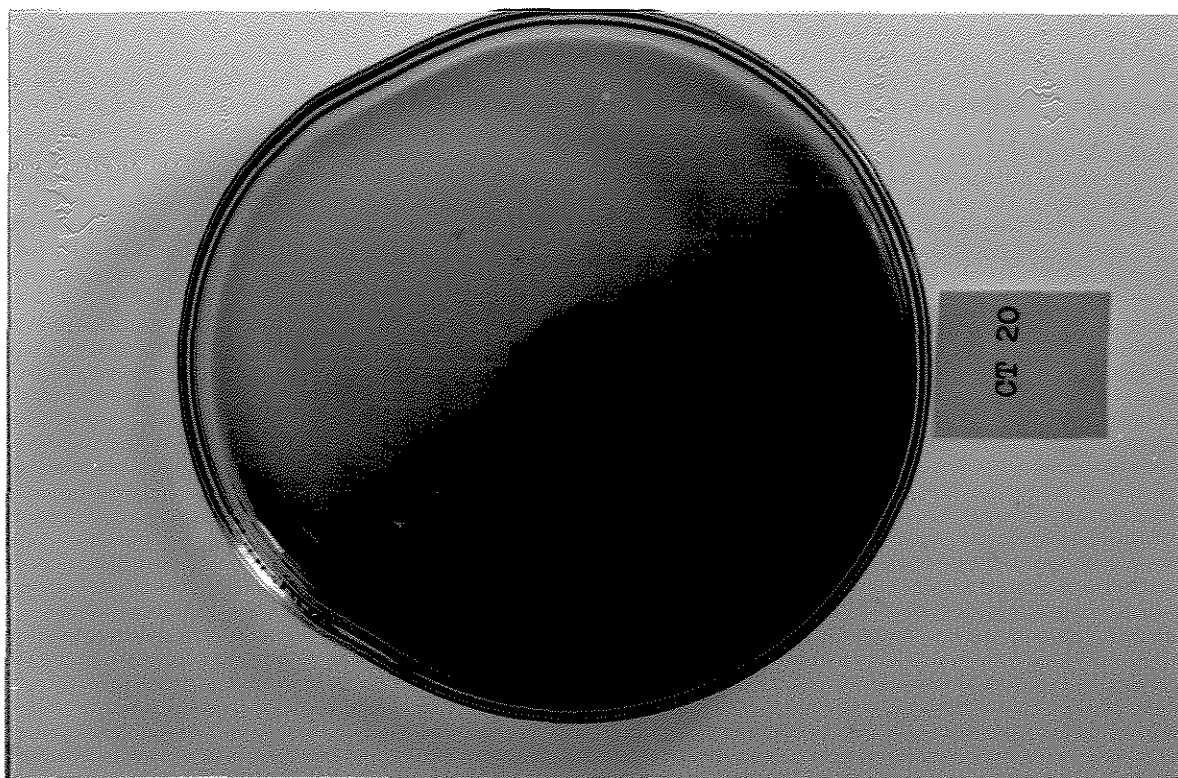


Figura 9.18 - Foto do crescimento do fungo CT20 - *Geotrichum sp* - em meio de resíduo



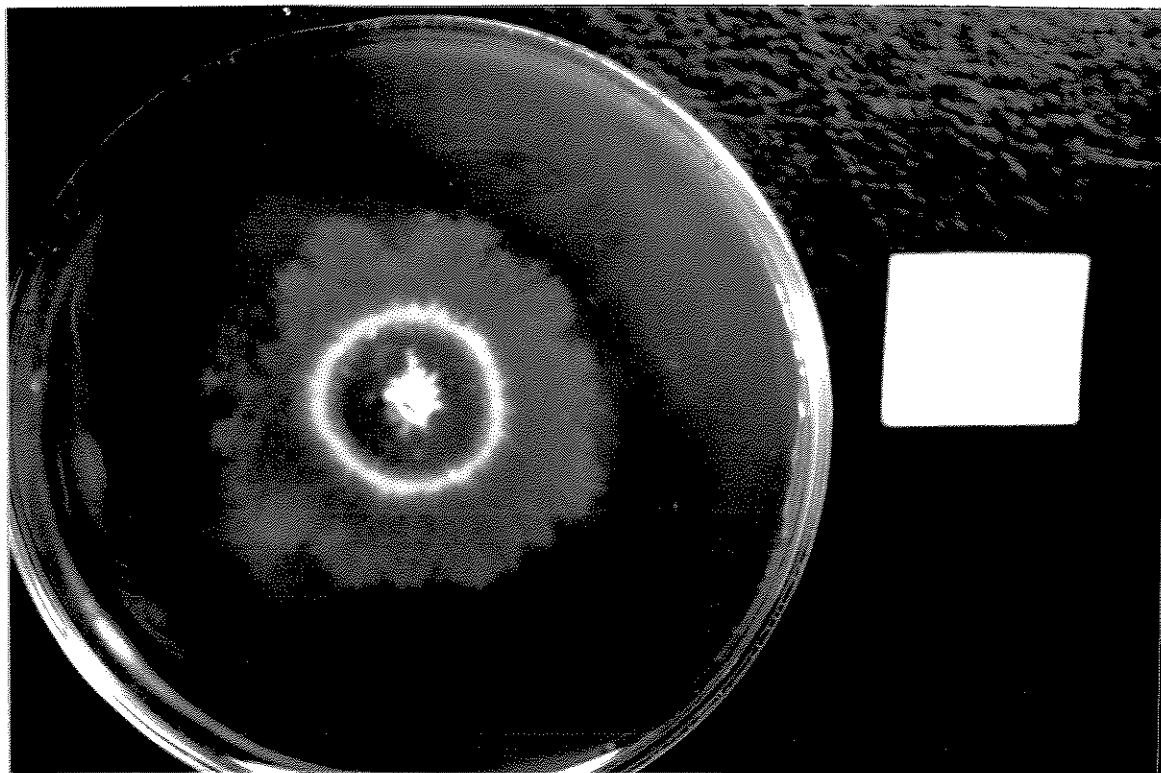


Figura 9.19 - Foto do crescimento do fungo CT22 - *Alternaria sp* - em meio de resíduo

A metodologia desenvolvida neste trabalho, que incluiu o isolamento de fungos filamentosos durante o procedimento de classificação de resíduos, foi considerada promissora. É um indicativo da necessidade de caracterização de resíduos, não apenas em relação a seus aspectos físico-químicos, mas também microbiológicos, visando auxiliar na tomada de decisão, quanto ao método de tratamento a ser adotado.

A metodologia de seleção dos fungos, em ensaios através do crescimento em meio de resíduo e "Reação de Bavendamm", foi considerada como indicadora da possibilidade de se utilizar futuramente os fungos selecionados, sendo necessário o desenvolvimento de testes de biodegradação.

## 10. CONCLUSÃO

- Caracterização e classificação de resíduo sólido industrial areia fenólica. A avaliação da periculosidade deste resíduo, em relação à toxicidade, apresentou-se limitada. Recomenda-se que o item toxicidade da Norma NBR 10004 - Resíduos Sólidos - Classificação - seja reformulado, através da definição de teste para ensaios na massa bruta de resíduo, implementação dos parâmetros constados na Listagem N<sup>o</sup> 7 - Teste de Lixiviação - e substituição dos testes de concentração letal e dose letal (CL50e DL50) para ratos e coelhos por testes de toxicidade utilizando microrganismos. Recomenda-se que a caracterização de resíduo sólido industrial seja realizada acompanhando o fluxo de produção, pois apenas uma amostragem pode não corresponder à realidade. Sugere-se utilizar amostra composta.

- O isolamento de fungos filamentosos durante a metodologia de classificação do resíduo foi oportuno, para auxiliar na escolha de possíveis métodos de tratabilidade. Recomenda-se que sejam incluídos parâmetros microbiológicos, não somente o aspecto de patogenicidade, mas a presença de microrganismos adaptados e que porventura estejam colonizando a massa de resíduo, como forma de caracterização e classificação. Sugere-se análise microscópica direta dos extratos obtidos a partir da massa de resíduo e teste de lixiviação, para observação de estruturas microbianas. Para o isolamento dos microrganismos a partir do resíduo, recomenda-se sejam utilizadas no interior dos frascos pérolas de vidro, como propõe BÔAS (1990), para evitar que microrganismos fiquem aderidos à massa de resíduo.

- A partir da metodologia proposta foram isoladas 22 (vinte e duas) cepas de fungos filamentosos, sendo consideradas de interesse oito cepas

pertencentes aos gêneros *Mucor*, *Paecilomyces*, *Dematium*, *Monilia*, *Homodendrum*, *Geotrichum* e *Alternaria*. Recomenda-se o desenvolvimento de pesquisas voltadas para estudos relativos à nutrição e fisiologia dos microrganismos como degradadores do resíduo; cinética de crescimento e biodegradação; produção de inóculo; competição entre populações; entre outros.

- A utilização de um analisador de imagens acoplado em microcomputador para a medição de área de colônia fúngica, mostrou ser um método rápido e de precisão.

10 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AITKEN, M. D., VENKATADRI, R., IRVINE, R. L. Oxidation of phenolic pollutants by a lignin degrading enzyme from the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. Water Research, 23 (4): 443-450, 1989.

ALEXANDER, M. Introducción a la Microbiología del Suelo. Traduzido por Q.B.P. Juan José Peña Cabriaes. AGT EDITOR, S.A., 491 p., 1980.

ALEXOPOULOS, C. J., MIMS, C. W. Introductory Micology. Third edition. John Wiley & Sons, 632 p, 1979.

AMNIUP. Racolta differentiata sperimentale bottiglie in plastica. Relazione . Padova, Itália, 1988.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for Examination of Water and Waste-Water. 17 ed., New York, APHA, AWWA, WPCF, 1268 p., 1989.

ANDER, P., ERIKSSON, K.E. The importance of phenol oxidase activity in lignin degradation by the white-rot fungus *Sporotrichum pulverulentum*. Archives of Microbiology, 109: 1-8, 1976.

ANSELMO, A. M., NOVAIS, J. M. Isolation and selection of phenol - degrading microorganisms from an industrial effluent. Biotechnology Letters 6 (9): 601-606, 1984.

- ANSELMO, A.M., NOVAIS, J.M.. Biological treatment of phenolic wastes: comparison between free and immobilized cell systems. Biotechnology Letters, 14 (3): 239-244, 1992.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 10004-Resíduos Sólidos - Classificação. 33 p, 1987a.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 10005-Lixiviação de Resíduos. 10 p, 1987b.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 10006 - Solubilização de Resíduos. 2 p, 1987c.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 10007-Amostragem de Resíduos. 25 p, 1987d.
- BARTHA, R. Isolation of microorganisms that metabolize xenobiotic compounds. In: LABEDA, D.P. Isolation of Biotechnological Organisms from Nature. 284-307 p, 1990.
- BECKER, C. D., NEITZEL, D.A., ROGERS, J.E. Evaluating hazardous materials for biological treatment. Nuclear and Chemical Waste Management. 5: 183-192, 1985.
- BEWLEY, R.J.F., SLEAT, R. & REES, J.F. Waste treatment and pollution clean-up. In: MOSES, V., CAPE, R.E. Biotechnology. The Science and the Business. Harwood Academic Publishers, 507 - 509 p, 536 p, 1991.
- BRADASCHIA, C. Apanhado histórico do desenvolvimento de fundição de metais e ligas não ferrosas, sua importância atual no Brasil e no mundo. Aula N<sup>o</sup> 2. In: Curso de Fundição de Ligas Não-Ferrosas. Associação Brasileira de Metais-ABM, 3<sup>a</sup> Edição, São Paulo, 1974a.
- BRADASCHIA, C. Uma análise geral dos processos de moldagem e de suas aplicações às ligas consideradas. Aula N<sup>o</sup> 11. In:

Curso de Fundição de Ligas Não-Ferrosas. Associação Brasileira de Metais-ABM, 3ª Edição, São Paulo, 1974b.

BRADASCHIA, C. Métodos usuais de se dar formas aos metais. Importância relativa da fundição, suas peculiaridades, vantagens e desvantagens. Aula N<sup>o</sup> 1. In: Curso de Fundição de Ligas Não-Ferrosas. Associação Brasileira de Metais-ABM, 3ª Edição, São Paulo, 1974c.

BRADASCHIA, C. Algumas propriedades dos metais líquidos que interessam à técnica de fundição. Aula N<sup>o</sup> 8. In: Curso de Fundição de Ligas Não-Ferrosas. Associação Brasileira de Metais-ABM, 3ª Edição, São Paulo, 1974d.

BRANCATO, D. J. Recognizing potential toxicity of phenol. Vet. Hum. Toxicol. 24 (1): 29-30, 1982.

BRANCO, S.M. Ecossistêmica - Uma Abordagem Integrada dos Problemas do Meio Ambiente, Editora Edgard Blücher, 141 p, 1989.

BRANCO, S.M. & HESS M. L. Tratamento de Resíduos. IN: AQUARONE, E.; W. BORZANI & V.A. LIMA. 1975 Biotecnologia. Tópicos de Microbiologia Industrial. Ed. Edgard Blucher & Ed. USP, S. Paulo, 2: 47-76, 1975.

BUMPUS, J.A., AUST, S.D. Biodegradation of environmental pollutants by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*: involvement of the lignin degrading system. BioEssays, 6(4): 166-170, 1987.

CDS - GEOCLOCK "Central de Tratamento de Resíduos Industriais e Hospitalares de Caxias do Sul/ RS". Termo de Referência/ FEPAM - SSMA, Porto Alegre/ RS. Volume I e II, março de 1993.

CRAWFORD, R. L., CRAWFORD, D. L. Recent advances in studies of the mechanisms of microbial degradation of lignins. Enzyme Microbiology Technology. 6: 434-442, 1984.

- CETESB. Resíduos Sólidos Industriais Vol.1. São Paulo:CETESB/ACETESB. Série Atas, 182 p., 1985.
- CHURCH, B.D. Application of fungi imperfecti for treatment of cereal processing wastes. USDA, N. Star. Res. Dev. Inst., Washington, 4<sup>th</sup> Quarterly Rep., 32 fls. (mimeo), 1973.
- CHURCH, B.D.; E.E. ERICKSON & C.M. WIDMER. Fungal digestion of food processing wastes. Fd. Technol., Champaign, 27(2): 36-42, 1973.
- DA SILVA, J.R.G. A ciência e a engenharia de materiais. Ciência e Cultura, 38 (1): 93-99, 1986.
- DICK, R.I. Sludge treatment, utilization, and disposal. J.Wat. Poll. Control Fed., Washington, 50(6): 1096-1131, 1978.
- DIEGUES, A.C. Desenvolvimento sustentado, gerenciamento geoambiental e o de recursos naturais. IN: Cadernos FUNDAP - Planejamento e Gerenciamento Ambiental. Ano N<sup>o</sup> 9, N<sup>o</sup> 16, 33-45 p., 1989.
- EIRA, A.F. Utilização de fungo micelianos no tratamento de efluentes da indústria de chapas de fibras da madeira de eucalipto. Teses de Livre-Docência. F.C.A. - UNESP, Botucatu, 182 p., 1981.
- ENNES, Y.M. A teoria do campo evolutivo aplicado ao saneamento. Engenharia Sanitária, 26 (1): 91-96, 1987.
- ERIKSSON, K-E. Fungal degradation of wood components. Pure & Applied Chemistry, 53: 33-43, 1981.
- ERIKSSON, K-E. Recent developments in biotechnology in the pulp and paper industry. Biomass 15: 117-119, 1988.
- FARIA, A. Os resíduos industriais e a contaminação das águas interiores. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional da

- Produção Animal. Serviço de Caça e Pesca, 15 p., 1934.
- FEWSON, C. A. Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: the causes of recalcitrance. TIBTECH 6: 148-153, 1988.
- FINARDI, J. Técnica de fundição em casca. IN: Curso de Fundição de Ligas Não Ferrosas. 3ª edição. Associação Brasileira de Metais-ABM, São Paulo, Aula nº 16, 1974.
- FINCHAN, J.R.S., DAY, P.R. & RADFORD, A. Fungal Genetics. Botanical Monographs. Volume 4, fourth edition, Blackwell Scientific, 635 p, 03-47p, 1979.
- Fundação Ambiental Sul - Ambientasul. Escritura Pública de Constituição da Fundação Ambiental Sul - Ambientasul. Número 12.911. Data: 01/06/1992.
- GANDOLLA M. Proposals for future optimizations of sanitary landfills for urban refuse. Consorzio per l'Eliminazione dei Rifiuti del Luganese (CER) Bioggio, Swiss, 1983.
- GIANNINI, R. A. Resinas sintéticas para aglomeração de areia. Mineração Metalurgia 53 (504): 20-21, 1989.
- GUTIERREZ, J.P.R. Estudo do sistema ligninolítico do ascomiceto *Chrysonilia sitophila*. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 119 p., 1990.
- HARKIN, J.M., OBST, J.R. Syringaldazine an effective reagent for detecting laccase and peroxidase in fungi. Experientia 29(4): 381-387, 1973.
- HEDGER, J.N. Degradation of lignin by fungi. In: PRIMOROSE, S.B., WARDLAW, A.C. Sourcebook of Experiments for the Teaching of Microbiology. Academic Press, 776 p, 620-625 p, 1982.



- HERRERA, T. & ULLOA, M. El Reino de los Hongos: Micología Básica y Aplicada. Universidad Nacional Autónoma de México & Fondo de Cultura Económica. México, 552 p., 1990.
- HUDSON, H.J. Fungal Biology. Contemporary Biology. Edward Arnold, 285 p, 1986.
- HYDE, C.E. Resinas de cura a frio. FUND, 1 (3): 25-28, 1978.
- JANSOHN, K. Regeneração de Areia usada de Fundição. Processo a Pressão de Vapor. KÜTTNER DO BRASIL, 23 p, 1981.
- KÄÄRIK, A. The identification of the mycelia of wood-decay fungi by their oxidation reactions with phenolic compounds. Studia Forestalia Suecia, n.31, 80 p, 1965.
- KLECKA, Gary M. Biodegradation. Environmental Exposure from Chemicals vol 1. Neely, W.B. & Blau, C.E. CRC PRESS, chapter 6: 109-155, 1985.
- KNOP, A. & PILATO, L. A. Phenolic Resins - Chemistry, Applications and Performance, Future Directions. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 313 p, 1985.
- KUMARAN, P. & PARHAD, N.M. Biodegradation of phenol by *Candida tropicalis*. Indian Journal Environmental 26(2): 123-135, 1984.
- LACAZ, C. da S., MINAMI, P.S., PURCHIO, A. O Grande Mundo dos Fungos. Editora da Universidade de São Paulo e Editora Polígono, 248 p., 1970.
- LEAL, J. A gestão do meio ambiente na América Latina: problemas e possibilidades. IN: Cadernos FUNDAP - Planejamento e Gerenciamento Ambiental. Ano N<sup>o</sup> 9, N<sup>o</sup> 16, 07-14 p., 1989.

- LEMON, P.H.R.B. AlpHaset - um novo conceito em resinas de cura a frio. Mineração Metalurgia, 50 (477): 72-75, 1986.
- LEVERET, D. Uma abordagem prática das resinas fenólicas alcalinas de cura ao ar para indústria de fundição. Fundição e Matérias-Primas, 12 (103): 62-69, 1990.
- LIMA, L.M.Q. Tratamento de resíduos sólidos industriais. In: MADELLI, S.M.De C. et all. Tratamento de Resíduos Sólidos - Compêndio de Publicações, Universidade de Caxias do Sul, 291 p, 169-181 p, 1991.
- LOEB, M. Desmoldagem. Rebarbação. Limpeza e acabamento. Operação de desmoldagem, equipamento mais empregado. Operações de rebarbação, corte de canais, limpeza e rebarbação propriamente dita. Equipamento mais empregado em cada caso e para cada tipo de metal. Aula N<sup>o</sup> 18. In: Fundição, SIEGEL coord., 10<sup>a</sup> edição. Associação Brasileira de Metais-ABM, São Paulo, 1978a.
- LOEB, M. Preparo, acondicionamento e recuperação de areias de fundição, desmoldadores, alimentadores, acondicionamento da areia. Recuperação da areia de fundição, peneiramento, mistura de areia, misturadores, arejamento, mecanização. Precauções sanitárias e de segurança. Aula N<sup>o</sup> 9. In: Fundição, SIEGEL coord., 10<sup>a</sup> edição. Associação Brasileira de Metais-ABM, São Paulo, 1978b.
- LO RÉ, V. Areias de fundição: generalidades, classificação, técnica de preparo, componentes. Tintas de revestimento, ensaios e controles. Composição e aplicação de areias e tintas. Aula N<sup>o</sup> 8. In: Fundição, SIEGEL coord., Associação Brasileira de Metais-ABM, 10<sup>a</sup> edição, 1978.
- MACKAY, M. & BETTS, W.B. The fate of chemicals in soil. In: BETTS, W.B. Biodegradation: Natural and Synthetic Materials. Springer - Verlag Lond. Limited, 89 -115 p, 238 p, 1991.

- MACRIS, B.J. & R. KOKKE. Continuous fermentation to produce fungal protein. Effect of growth rate on the biomass yield and chemical composition of *Fusarium moniliforme* - Biotechnol. & Bioeng., N.Y., 20: 1027-1035, 1978.
- MAGLIO, J.C. A política ambiental e o desenvolvimento. Ambiente (5) 1 : 41-46, 1991.
- MARIOTTO, L. C. Estudo das areias para confecção de moldes e machos: composições, propriedades, aplicações, métodos de ensaio, etc. Aula N° 13. IN: Curso de Fundição de Ligas Não-Ferrosas. 3ª edição. Associação Brasileira de Metais-ABM, São Paulo, 1974.
- METZ, B. & n.w.f. KOSSEN. Biotechnology review: the growth of molds in the form of pellets - a literature review. Biotechnol. & Bioeng., N.Y., 19: 781-799, 1977.
- MICHELINI, T.A. Estudo da técnica de modelação para fundição em areia, mostrando a importância do projeto da peça. Aula N° 12. IN: Curso de Fundição de Ligas Não-Ferrosas. 3ª edição. Associação Brasileira de Metais-ABM, São Paulo, 1974.
- MILES, D.C., BRISTON, J.H.. Tecnologia dos Polímeros. Editora da Universidade de São Paulo e Editora Polígono S.A., 573 p, 1975.
- MONOSOWSKI, E. Políticas ambientais e desenvolvimento no Brasil. IN: Cadernos FUNDAP - Planejamento e Gerenciamento Ambiental, Ano N° 9, N° 16: 15-24, 1989.
- MORAES, M. Machos, processos de confecção: a verde, a seco. Tintas para macho. Processos especiais. Execução de machos. Equipamentos empregados: "core blower", "core shooter". Máquinas de moldar macho, mecanização. Aula N° 12. In: Fundição, SIEGEL coord., 10ª edição. Associação Brasileira de Metais-ABM, São Paulo, 1978a.

MORAES, M. Fornos de fusão, generalidades. Estudo de fornos e combustível: fornos de cadinho, forno cubilô, princípios, dimensionamento e dados operacionais, fornos ruverneratórios, outros fornos. Aula N<sup>o</sup> 16. In: Fundição, SIEGEL coord., 10<sup>a</sup> edição. Associação Brasileira de Metais-ABM, São Paulo, 1978b.

MORAES, M. Conceitos de modelação: técnica para confecção de modelos. Equipamentos para modelação. Modelos de alumínio. Marcações de macho. Caixas de macho. Modelos em matéria plástica. Modelos de peças grandes. Aula N<sup>o</sup> 5. In: Fundição, SIEGEL coord., 10<sup>a</sup> edição. Associação Brasileira de Metais-ABM, São Paulo, 1978c.

MORRIS, G.G.; F.K.E. IMRIE & K.C. PHILLIPS. The production of animal feedstuffs by the submerged culture of fungi on agricultural wastes. IV GLOBAL IMPACTS. Appl. Microbiol., São Paulo, 2: 979-996, 1973.

MUKHERJEE, S. & MOTHÉ, C. G. Resinas Baseadas em Fenóis - Princípios e Aplicações. Curso de Extensão em Polímeros Fenólicos - EQO 647. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 158 p, 1989.

NISHIDA, T., KASHINO, Y., MIMURA, A., TAKAHARA, Y. Lignin biodegradation by wood-rotting Fungi I. Screening of lignin-degradind fungi. Mokuzai Gakkaishi, 34(6): 530-536, 1988.

ODUM, E.P. Ecologia. Christopher J. Tribe tradutor. Editora Guanabara Koogan S.A., 434, 1983.

PONTECORVO, G., ROPER, J.A., HEMMONS, L.M., McDONALD, K.D. & BUFTON, A.W.J. The genetics of *Aspergillus nidulans*. Advances in Genetics, 5: 141-238, 1953.

PROTEÇÃO. Um problema chamado resíduo sólido. 03 (13): 137-143, 1991.

- RECUSANI FILHO, A. Estudo das operações de vazamento. Desmoldagem e rebarbação (corte de canais, limpeza e acabamento). Aula N<sup>o</sup> 24. IN: Curso de Fundição de Ligas Não Ferrosas. Associação Brasileira de Metais-ABM, 3<sup>a</sup> Edição, São Paulo, 1974.
- SACHS, I. Espaços, Tempos e Estratégias de Desenvolvimento. Vértice Sul. São Paulo, 1986.
- SANTOS, J.J. Fim do desperdício é caminho para lucratividade. Embalagem, (50): 50-51, 1992.
- SANTUCCI, M. Recuperação de Areias Aglomeradas com Resinas. INDUFOR - Equipamentos a Indução, 7 p, 1991.
- SAVAGE, J.; W.A. MAXWELL; T. CHASE & J.D. MACMILLAN. Microbiological conversion of swine waste to single-cell protein. IV Global Impacts Appl. Microbiol., São Paulo, 2: 967-977, 1973.
- SCHROEDER, E.D. Water and Wastewater Treatment. Mc Graw-Hill, New York, 370 p, 1977.
- SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE. Política Ambiental do Meio Ambiente, S.P., 19p., 1987.
- SENAI - Departamento Regional de Minas Gerais. Areias de Fundição Aglomeradas com Argila. 2 ed., Belo Horizonte. vol.: I, II, III, IV, 1985.
- SILVEIRA, V.D. Micologia. 4. ed., Editora Interamericana, 332 p. 1981.
- SILVEIRA, G.T.R. Metodologia de Caracterização dos Resíduos Sólidos, como base para uma gestão ambiental. Estudo de caso: entulhos de construção civil em Campinas - São Paulo. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 177 p., 1993.

- SMITH, G.M. Botânica Criptogâmica. Algas e Fungos. Vol 1, 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian/Lisboa, capítulo 14, 527 p, 494-495 p, 1955.
- STANDARD METHODS COMMITTEE - Subcommittee on Biodegradability. Required characteristics and measurement of biodegradability. Journal Water Pollution Control Federation, 39(7): 1232-1235, 1977.
- SEIFERT, K. A. Isolation of filamentous fungi. In: LABEDA, D. P. Isolation of Biotechnological Organisms from Nature. 284-307 p, 1990.
- SIEGEL, M. Métodos de dar forma aos metais. A fundição: suas peculiaridades e vantagens, histórico de seu desenvolvimento e importância. Aula N° 2. In: Fundição, SIEGEL coord., 10ª edição. Associação Brasileira de Metais-ABM, São Paulo, 1978a.
- SIEGEL, M. Processos de fundição: generalidades, considerações gerais sobre a escolha do processo, importância relativa dos diversos processos. Aula N° 7. In: Fundição, SIEGEL coord., 10ª edição. Associação Brasileira de Metais-ABM, São Paulo, 1978b.
- SIEGEL, M. Processo de moldagem em areia (quanto ao molde): moldagem a verde, moldagem a seco em areia estufada, areia de macho, areia-cimento, etc. Peculiaridades do processo CO<sub>2</sub>. Aula N° 10. In: Fundição, SIEGEL coord., 10ª edição. Associação Brasileira de Metais-ABM, São Paulo, 1978c.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; ELIASSEN, R. Solid Wastes: Engineering Principles and Management Issues. McGraw-Hill, Inc., 621 p., 1977.
- TEIXEIRA, E. N., NUNES, C. R., OLIVEIRA, S. DE. Análise crítica das normas de resíduos. Parte I. Saneamento Ambiental, (16): 28-30, 1991.
- THURMAN, C. Phenol. In: Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 17, 377 p, J. Wiley & Sons, N.Y., 1982.

TIBBLES, B. J., BAECKER, A. A. W. Effect of pH and inoculum size on phenol degradation by bacteria isolated from landfill waste. Environmental Pollution, 59: 227-239, 1989.

USEPA. SW- 846. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3540-Extraction Soxlet, 1986.

WAINWRIGHT, M. Novel uses for fungi in biotechnology. Chemistry & Industry, (15): 31-34, 1990.

Anexo I - Processo "Pressão de Vapor" proposto por JANSOHN (1991)

