

DETERMINAÇÃO POR TERMOGRAVIMETRIA (TG) DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE EM AMOSTRA DE RESÍDUO SÓLIDO URBANO DE ATERRO SANITÁRIO: O CASO DE SÃO CARLOS

DETERMINATION OF ORGANIC MATTER PRESENT IN URBAN WASTE RESIDUE FROM A SANITARY LANDFILL USING THERMOGRAVIMETRIC CURVES: THE CASE OF SÃO CARLOS

Almeida, S.¹, Crespi, M. S.¹, Lima, E. N.¹; Schalch, V.²

¹Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rua Francisco Degni s/n, Bairro Quitandinha, CEP 14800-900 Araraquara SP, Brasil,

²Departamento de Hidráulica e Saneamento Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. Av. Trabalhador São-Carlense, 400, Caixa Postal 359, CEP 13560-970, São Carlos- SP, Brasil.

E-mail: avopsalmeida@ig.com.br

RESUMO

A quantidade excessiva de resíduo sólido domiciliar gerado pela população é em geral disposta em aterros sanitários. A maior parte desse resíduo é constituída de matéria orgânica seguido de papel e papelão, plástico, metal e outros. Após a cobertura do lixo com terra nos aterros, a matéria orgânica começa a se decompor gerando diversos compostos entre eles os ácidos orgânicos e acetatos. A Análise Térmica e a Espectrometria de Absorção Atômica, que são recursos da Química Analítica, bem como a análise de raios X método de pó foram usadas neste trabalho, visando identificar a quantidade de matéria orgânica, o tipo de resíduo final e a presença de metais em amostra retirada de aterro sanitário. O resultado da análise Termogravimétrica (TG) forneceu informações sobre a desidratação, estabilidade térmica, decomposição térmica e a quantidade de matéria orgânica presente no resíduo sólido urbano (RSU), após quatro anos de disposição no aterro sanitário de São Carlos, SP.

Palavras-chave: Matéria orgânica. Termogravimetria. Lixo. Aterro sanitário. Decomposição anaeróbica.

ABSTRACT

The excessive amount of household waste produced by the population is generally deposited in sanitary landfills. Most of this waste is composed of organic matter, followed by paper and cardboard, plastic, metal and others. After the waste is covered with soil in the landfill, the organic matter begins to decompose, producing several organic compounds, among them the organic acids and acetates. Thermal analysis and Atomic Absorption Spectrometry, which are Analytic Chemistry resources, as well as the dust x-rays method of analysis, were used in this study to identify the amount of organic matter, the kind of residue, and the metals present in a sample from a sanitary landfill. The results of the Thermogravimetric (TG) analysis curves generated information about dehydration, thermal stability, thermal decomposition, and the amount of organic matter present in urban solid waste that had been deposited in the landfill for four years.

Keywords: Organic matter. Thermogravimetric. Garbage. landfill. Anaerobic decomposition

1. INTRODUÇÃO

Inúmeros trabalhos reportados na literatura tratam das questões ambientais, principalmente dos problemas gerados pela disposição de resíduos sólidos domiciliares, tais como: a contaminação das águas, do solo e do ar, a utilização de grandes áreas para dispor o excesso de resíduos, bem como a possibilidade de disseminação de doenças e da proliferação de vetores por eles causada.

A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) divulgou em novembro de 2006 uma lista de áreas contaminadas no Estado de São Paulo, Brasil. Os postos de combustíveis são os que mais causaram contaminação afetando 1352 áreas. Em seguida vieram as indústrias com 279 áreas contaminadas, e depois, as contaminações por resíduos sólidos que ocorreram em 66 locais diferentes.

A produção diária de lixo urbano no Estado de São Paulo é aproximadamente de 28 mil toneladas, problema que envolve vários aspectos, como sanitários, ambientais e sociais. A disseminação de doenças, a contaminação do solo e das águas subterrâneas e superficiais e a poluição do ar são impactos ambientais causados pelo não tratamento desses resíduos e pela sua disposição final inadequada. Dados do inventário de 2005 mostram que 80,2% dos resíduos sólidos domiciliares gerados no Estado de São Paulo foram dispostos de forma adequada, 11,6% de forma controlada e 8,2% de maneira inadequada. (COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL, 2006).

A geração excessiva de resíduos sólidos urbanos (RSU) está diretamente relacionada com hábitos, costumes e poder aquisitivo das pessoas. O consumo

desenfreado de produtos, incentivado pela mídia, faz com que a quantidade de lixo aumente a cada dia. A aquisição de produtos retornáveis, a adoção da prática de seleção do lixo, associado às praticas de reutilização, redução e reciclagem de objetos, se implementada, poderia contribuir muito para a diminuição dos impactos negativos causados ao meio ambiente devido aos RSU.

O comportamento da população voltado para a diminuição da poluição causados pelos resíduos sólidos gerados nas residências poderia ser conseguido por meio de uma educação ambiental global.

A variedade de objetos encontrados no lixo é grande. A composição física varia de cidade para cidade, porém a matéria prima usada na confecção, por exemplo, desses objetos é praticamente a mesma. Na cidade de São Carlos (Brasil), a composição física do lixo realizada em 1988 foi de 56,7% de matéria orgânica, 21,3% de papel e papelão, 8,5% de plástico, 6,4% de metal, 3,4% de trapo, 2,3 % de borracha, 1,3% de inertes e de 1% de vidro (GOMES, 1989).

A fração maior presente no lixo é a matéria orgânica que, depois de recoberta com terra, sofre inicialmente decomposição aeróbia e a seguir anaeróbia, gerando gases como o CO₂, CH₄, H₂S e o vapor de H₂O. Durante o processo de decomposição, diversos produtos são formados, e com a ação da chuva, podem percolar entre os resíduos e contaminar o nível d'água subterrânea livre (BIDONE; POVINELLI,1999).

Os mais variados materiais metálicos como pilhas, baterias e utensílios diversos são depositados em aterros controlados, e a presença dos diferentes metais pode ser detectada no solo próximo à área do aterro bem como no sedimento da vala (SISINNO; MOREIRA, 1996).

Os diferentes resíduos dispostos em uma célula do aterro estão sob a influência de vários fatores, como chuva, temperatura, tipo de solo de cobertura, compactação etc., que podem acelerar a decomposição da matéria orgânica propiciando a lixiviação de compostos para o interior da célula (BIDONE; POVINELLI 1999).

O solo (terra) usado na cobertura do lixo ajuda manter as condições adequadas para a decomposição anaeróbia da matéria orgânica e ele se mistura com os produtos dessa decomposição nas diferentes fases em que ela ocorre. O solo é formado de partículas que são divididas em frações denominadas areia, siltre e argila (REICHARDT, 2004).

A matéria orgânica, não decomposta, permanece misturada com o solo e seus componentes. Há várias técnicas para determinação da matéria orgânica em líquidos e resíduos sólidos.

A demanda química de oxigênio DQO e a demanda bioquímica de oxigênio DBO são técnicas de análises muito utilizadas para verificar a presença de matéria orgânica em líquidos provenientes de aterros sanitários (IGLESIAS et. al, 1998, VAZOLLER et. al, 2001). A Térmogravimetria (TG) tem sido utilizada para estudar o comportamento térmico de resíduos provenientes da decomposição aeróbia de RSU (PIETRO; CASTALDI, 2004).

A literatura reporta que a decomposição térmica da matéria orgânica é completa entre 710 - 790°C, devido à decomposição do CaCO₃ presente na cinza da amostra do resíduo sólido urbano analisado (GARCIA et. al, 1995).

O presente trabalho tem a finalidade de determinar a quantidade de matéria orgânica presente, ainda, numa amostra de resíduo domiciliar, após quatro anos de confinamento no aterro sanitário de São Carlos, por meio da Termogravimetria (TG). Verificaram-se através da mesma técnica as temperaturas de início e término da decomposição do RSU, correlacionou-se a cinza gerada na análise térmica e os metais presentes na amostra.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

São Carlos é um município localizado próximo do centro geométrico do estado de São Paulo, Brasil, a uma distância rodoviária de 234 km da capital do estado. O município possui uma população de 218.702 habitantes, distribuídos numa área total de 1.141 km², sendo assim a 14^a maior cidade do interior paulista em número de habitantes. A cidade é um importante centro regional, compreendendo uma população em torno de 270 mil habitantes na sua região metropolitana, gerando 160 toneladas por dia de resíduo sólido domiciliar, que são dispostos em um aterro sanitário (SÃO CARLOS, 2007).

A localização de São Carlos no Estado de São Paulo pode ser vista pela Figura 1.

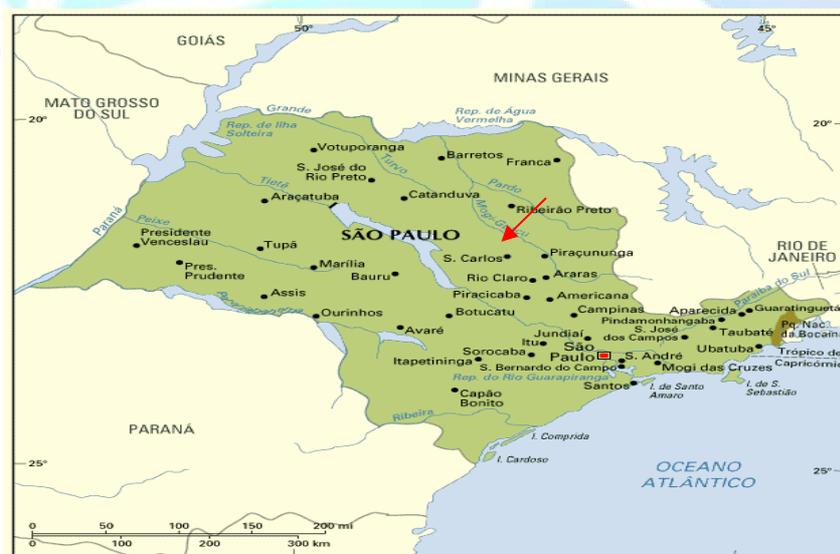


Figura 1. Mapa do Estado de São – Brasil. Fonte: MAPA...GuiaNet Brazil, 2007.

O esquema dos locais perfurados no aterro está representado abaixo através da Figura 4:

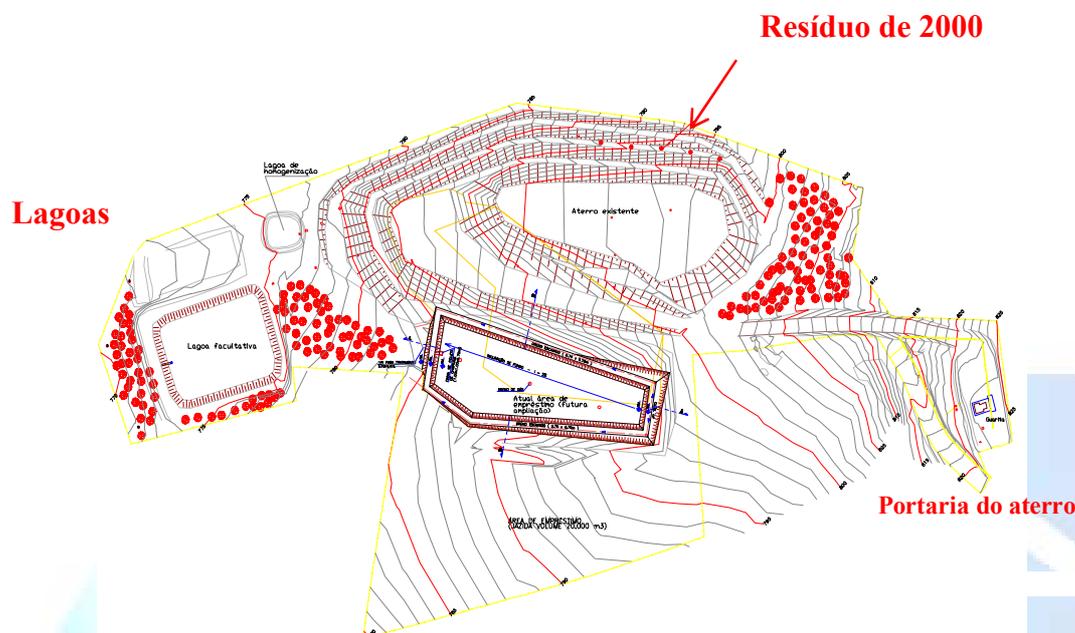


Figura 4. Planta do aterro indicando a localização dos furos para as amostragens dos resíduos sólidos dispostos no ano de 2000. Fonte: Prefeitura Municipal de (São Carlos, 2004).

A terra usada para cobertura dos resíduos foi recolhida, em vários pontos e várias profundidades, do local de onde ela é retirada para ser usada no recobrimento do RSU. O tratamento realizado para o solo foi igual ao descrito acima para o RSU.

As amostras foram secas, trituradas e peneiradas e acondicionadas num dessecador. A massa inicial para a análise térmica foi de 7 mg.

O equipamento usado para análise termogravimétrica foi SDT 2960-SIMULTANEOUS DTA-TGA (TA Instruments) do Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química – UNESP – Araraquara – SP – Brasil.

As curvas TG foram obtidas em atmosfera de N_2 , razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. As condições experimentais foram fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} ; temperatura inicial de $30\text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura final de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados encontram-se na Tabela 2.

Foram utilizadas as seguintes massas de 2 gramas para o RSU e 1 grama para a terra de cobertura para a análise de metais, o qual foi necessário fazer a digestão da matéria orgânica, utilizando HNO_3 e H_2O_2 como agentes oxidantes à temperatura de $140\text{ }^\circ\text{C}$, durante cinco horas. Após essa etapa, as soluções foram diluídas a 100 mL.

As concentrações dos seguintes metais Zn, Pb, Cd, Fe, Mn, Cu, Cr e Al foram determinados num Espectrômetro de Absorção Atômica- Perkin Elmer Analyst 300

| | |
|---|--|
| Recebido em: 14/11/2006 | <i>HOLOS Environment</i> , v.8 n.1, 2008 - P. 94 |
| Liberado para Publicação em: 27/04/2007 | ISSN:1519-8634 (ON-LINE) |

do Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química - UNESP - Araraquara - SP - Brasil.

As cinzas das amostras de terra e de RSU foram utilizadas na análise de raios X pelo método do pó. A amostra foi colocada num suporte de vidro, próprio do equipamento, e exposta à radiação ($5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$).

O Difratorômetro de raios X utilizado foi o da Siemens D 5000 – Radiação de CuK_{α} com filtro de níquel, intervalo de 2θ entre 4 – 100° . Laboratório de Físico-Química do Instituto de Química – UNESP – Araraquara – SP – Brasil.

3. RESULTADOS

Os resultados da análise de metais indicam um aumento das concentrações de Zn, Pb, Fe, Mn, Cr e Al, conforme Tabela 1, quando comparados com os valores encontrados para a terra de cobertura, e este fato se deve a diferentes objetos metálicos depositados no lixo domiciliar. Como o resíduo analisado permaneceu confinado no aterro durante quatro anos, seus valores obtidos para os metais deveriam ser menores que os encontrados nesta experiência, pois a água da chuva ao percolar pelos resíduos, arrasta as substâncias solúveis para o interior das células (chorume). Os metais em contato com a matéria orgânica na fase acidogênica de decomposição anaeróbia se solubilizam e percolam juntamente com outros componentes químicos e microbilógicos. É possível que a recirculação do chorume sobre a célula estudada possa ter influenciado nos resultados obtidos, pois ao retornar o chorume para o aterro todos os componentes contidos nele, como metais, matéria orgânica e microorganismos, também retornam para a massa de RSU da célula estudada, este fato foi observado por Schalch (1984), quando analisou alguns parâmetros do chorume recirculado.

Conforme a tabela 1, nota-se que as concentrações de Zn, Pb, Cr e Cd do RSD analisadas apresentaram seus valores inferiores aos recomendados pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, para composto de lixo (SILVA et.al., 2002). Os valores obtidos para o Zn, Pb e Cr são maiores que os valores orientadores para solo e para água subterrânea no Estado de São Paulo (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2005).

Tabela 1 - Concentrações de metais (mg/kg) de amostras do resíduo do aterro sanitário de São Carlos e da terra de cobertura, valores permitidos de metais em composto de lixo para uso na agricultura –EMBRAPA – Circular Técnica 03 e Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB).

| Amostras (mg/kg) | Zn | Pb | Fe(x1000) | Mn | Cr | Al (x1000) | Cd |
|--|--------------------|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Resíduo Sólido (S ₂) (2000) (média) | 97,8 ± 10,6 (3) | 97,8 ± 10,6 (3) | 44,3 ± 4,2 (3) | 320,4 ± 13,6 (3) | 46,5 ± 1,5 (3) | 17,1 ± 1,2 (3) | 0,3 ± 0,1 (3) |
| Amostra de Terra (média) | Nd | 26,7 ± 2,2 (3) | 15,5 ± 4,2 (3) | 28,9 ± 4,5 (3) | 4,3 (3) | 12,1 ± 0,3 (3) | 1,7 ± 0,2 (3) |
| EMBRAPA - Circular Técnica número 03 | 1500 | 500 | | | 300 | | 5 |
| CETESB (Valor de referência de qualidade) | 60 | 17 | | | 40 | | <0,5 |

S₂ é média de três alíquotas de uma mesma amostra. DP é desvio padrão. nd medidas abaixo do limite de detecção do aparelho

Através das curvas TG, traçadas para o RSU e para a terra de cobertura, verificam-se quatro regiões de perda de massa até 1105 °C. A primeira correspondente à desidratação da amostra, e as demais a decomposições da matéria orgânica, cujo valor foi de 6,80% para o resíduo retirado do aterro e de 1,50% para a amostra de terra de cobertura. A quarta perda de massa em torno de 1000 °C corresponde à decomposição da matéria inorgânica.

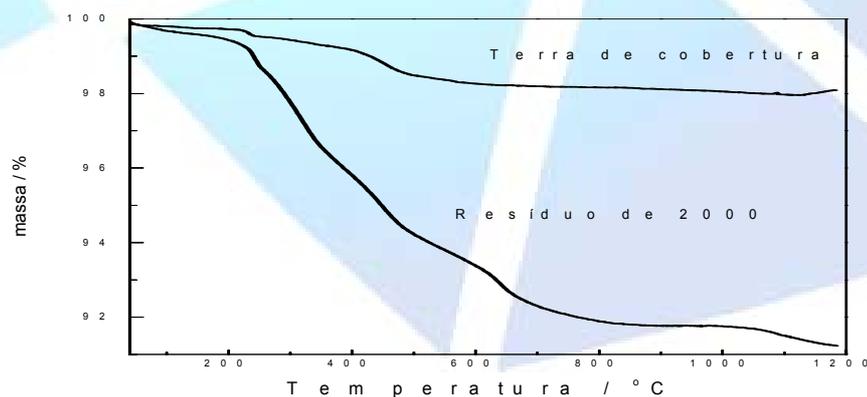


Figura 5. Curvas TG do resíduo do aterro e da terra de cobertura em atmosfera de nitrogênio a 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

Por meio das curvas TG, foi possível determinar a estabilidade térmica de uma amostra de resíduo sólido domiciliar, as temperaturas de início e término de

decomposição e a porcentagem do resíduo final até 1105°C, cujos valores são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Perda de massa (%), quantidade de matéria orgânica (%), massa residual (%) e intervalo de temperatura.

| Amostras | $\Delta T(^{\circ}C)$ | Perda de massa (%) | Perda da matéria orgânica (%) | Resíduo Final (%) |
|----------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------|
| RSD ano (2000) | 37-1100 | 8,25 | 6,80 | 91,75 |
| T (Terra) | 37-1100 | 1,94 | 1,50 | 98,06 |

Verificaram-se comportamentos semelhantes para as amostras analisadas (terra e RSD) até 600 °C, permitindo concluir que os constituintes das amostras são os mesmos variando na quantidade.

A curva TG em atmosfera de nitrogênio do composto de resíduo sólido urbano reportado na literatura apresenta até 600 °C o mesmo comportamento térmico (SILVA, 2004). A composição do produto gerado da decomposição térmica é basicamente sílica, óxidos metálicos e carbonatos nessa temperatura.

A análise de raios X confirmou a presença de sílica em grande quantidade, que é proveniente da terra usada para recobrir a massa de resíduo sólido domiciliar disposto em aterros. A comprovação por essa técnica da presença de óxidos metálicos não foi possível por estarem presentes nas cinzas em quantidades inferiores ao limite de detecção do equipamento. A Figura 5 refere-se ao difratograma obtido da amostra estudada.

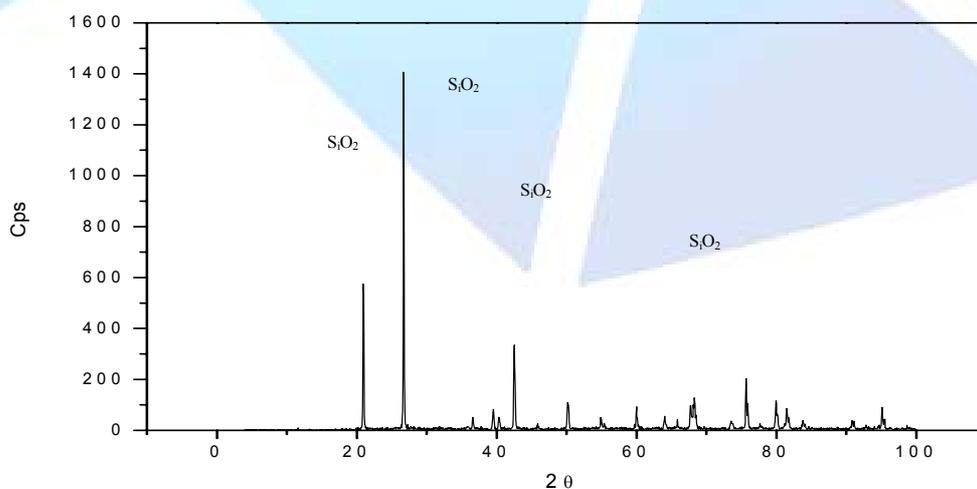


Figura 6. Difratograma de raios X obtido da amostra de resíduo sólido domiciliar disposto no ano de 2000 no aterro sanitário de São Carlos.

4. CONCLUSÃO

O método de análise térmica foi usado nesse trabalho para estudar o comportamento térmico de uma amostra de RSD indica que os constituintes do resíduo sólido domiciliar começam a se degradar em torno de 200 °C e terminam em torno de 1000 °C.

A quantidade de matéria orgânica presente na amostra de RSU disposto no aterro sanitário após 4 anos de confinamento foi de 6,80%, indicando que o resíduo está em degradação provavelmente na fase metanogênica. O resíduo após a análise térmica apresentou quantidade significativa de sílica e provavelmente óxidos metálicos. A quantidade de matéria orgânica presente na célula correspondente ao lixo disposto no ano de 2000, no aterro sanitário de São Carlos, indica que a recirculação do chorume sobre o local de amostragem pode ter influenciado no resultado.

As concentrações de íons dos metais Zn, Pb, Cr e Cd do RSD analisadas apresentaram seus valores inferiores aos recomendados pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA para composto de lixo. Os valores obtidos para o Zn, Pb e Cr são maiores que os valores orientadores para solo e para água subterrânea no Estado de São Paulo. A quantidade de metais também foi influenciada pela recirculação do chorume, pois essa técnica de tratamento permite o retorno da umidade, de microorganismos, de metais e da matéria orgânica para a massa de lixo.

Os resultados obtidos indicaram que o solo da área do aterro contém contaminantes metálicos que, como já consta da literatura, tornariam a área imprópria para o uso agrícola. Certamente, análises complementares, como a microbiológica, poderiam, indicar melhor o grau de contaminação de áreas pertencentes a um aterro.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química de Araraquara – UNESP e a Academia da Força Aérea - AFA - Pirassununga - SP.

6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007**: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.

| | |
|---|--|
| Recebido em: 14/11/2006 | <i>HOLOS Environment</i> , v.8 n.1, 2008 - P. 98 |
| Liberado para Publicação em: 27/04/2007 | ISSN: 1519-8634 (ON-LINE) |

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1999.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Áreas contaminadas no estado de São Paulo**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 23 fev. 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Decisão de Diretoria nº 195-2005 – E, de 23 de novembro de 2005**: valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 13 jun. 2006.

GARCIA, A. N.; MARCILA, A.; FONT, R. Termogravimetric kinetic study of the pyrolysis of municipal solid waste. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 254, p. 277-304, 1995.

GOMES, L. P. **Estudo da caracterização física e da biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários**. 1989. 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

IGLESIAS, J. R.; CASTRILLON, L.; MARANÓN, E; SASTRE, H. Solid-state anaerobic digestion of unsorted municipal solid waste in a pilot-plant scale digester. **Bioresource Technol.** Essex, 63 (1), p. 29–35, 1998.

MAPA DO ESTADO DE SÃO PAULO GuiaNet. **O Guia do Brasil: Mapa do Estado de São Paulo**. Disponível em: <http://www.guianet.com.br/sp/mapasp.html>. Acesso em: 15 fev. 2007.

PIETRO, M.; CASTALDI, P. Thermal analysis for evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 413, p. 209–214, 2004.

REICHARDT, K. **Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações**. Barueri: Manole, 2004.

SÃO CARLOS. Prefeitura Municipal de São Carlos. Secretaria Municipal de Desenvolvimento Sustentável, Ciência e Tecnologia. Departamento de Política Ambiental. **Planta baixa do aterro sanitário de São Carlos**. São Carlos, 2004.

SÃO CARLOS (São Paulo). **Wikipédia**: a enciclopédia livre. 2007. Disponível em:

| | |
|---|--|
| Recebido em: 14/11/2006 | <i>HOLOS Environment</i> , v.8 n.1, 2008 - P. 99 |
| Liberado para Publicação em: 27/04/2007 | ISSN:1519-8634 (ON-LINE) |

http://pt.wikipedia.org/wiki/S%C3%A3o_Carlos_%28S%C3%A3o_Paulo%29.
Acesso em: 15 fev. 2007.

SCHALCH, V. **Produção e características do chorume em processo de decomposição de lixo urbano**. 1984. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1984.

SILVA, A. R.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; OLIVEIRA, S.C.; SILVA, M.R.R.M.S. Kinetic of thermal degradation of residues from different kinds of composting. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 73, p. 401-409, 2004.

SILVA, F.C. da; BERTON, R.S.; CHITOLINA, J.C.; BALLESTERO, S.D. Recomendações técnicas para o uso agrícola do composto de lixo urbano no Estado de São Paulo. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, 2002. 17p. (Circular Técnica, 3).

SISINNO, C. L. S.; MOREIRA, J. C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 4, p. 515-523, 1996.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0102-311X1996000400010>

VAZOLLER, R. F.; GOMES, L. P.; BALDOCH, V. M. Z. et al. Biodegradability potencial of two experimental landfills in Brazil. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 87-92, 2001.
<http://dx.doi.org/10.1590/S1517-83822001000200003>