

SONIA DE ALMEIDA

**Estudo Térmico e Caracterização Química de Amostras de
Resíduos Sólidos de Aterro Sanitário**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do Título de
Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Marisa Spirandeli Crespi

Araraquara

Dezembro de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA

A447e Almeida, Sonia de
Estudo térmico e caracterização química de amostras de resíduos sólidos de aterro sanitário / Sonia de Almeida. -- Araraquara : [s.n], 2007
107 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marisa Spirandeli Crespi

1. Química analítica. 2. Termogravimetria. 3. Fração orgânica. 4. Efeito de compensação cinética. I. Título.

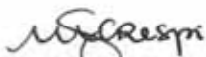
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

SONIA DE ALMEIDA

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em
Química.

Araraquara, 19 de dezembro de 2007.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Marisa Spirandeli Crespi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



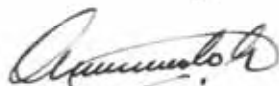
Profª Drª Mercedes de Moraes
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Fernando Luis Fertonani
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, São José do Rio Preto



Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro
Instituto de Química – USP, São Carlos



Prof. Dr. Valdir Schalch
Escola de Engenharia – USP, São Carlos

Curriculum Vitae

1 Dados Pessoais:

Nome: Sonia de Almeida

Data de Nascimento: 22/08/1953

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Solteira

2 Formação:

Graduação:

Bacharelado em Química pelo Instituto de Química – UNESP – Araraquara – SP.

Licenciatura em Química pela Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP –
Ribeirão Preto – SP.

Pós-Graduação:

Mestrado:

Início: 21 de janeiro de 2002

Término: 17 de dezembro de 2002

Instituto de Física da UNESP - Campus de Rio Claro

Orientação: Prof. Dr. Gerson Antonio Santarine

Doutorado:

Início: 02 de agosto de 2004

Término: 19 de dezembro de 2007

Instituto de Química da UNESP - Campus de Araraquara

Orientação: Prof^a. Dr^a Marisa Spirandeli Crespi

3 Curso de Extensão Universitária:

- *”Tópicos de Física Moderna”* – Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas/UNESP/Campus de Rio Claro, de 03 de fevereiro a 30 de abril de 2003.

Docente Responsável: Prof. Dr. Gerson Antonio Santarine.

- *”Sistemas de Gestão Ambiental: Primeiros Passos para a ISO 14001”* SENAC - Araraquara-SP, carga horária 24 horas. 2007.

- *”Especialização em Administração Avançada Ênfase em Gestão Pública – modalidade MBA”* – Fundação Armando Álvares Penteado (FAAP), de agosto de 2004 a março de 2006. Monografia: “Responsabilidade Social e Ambiental”.

4 Participação em congressos:

- IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria (IV CBRATEC) em Poços de Caldas – MG, no período de 11 a 14 de abril de 2004.

- I Simpósio sobre Compostagem (I SICOM) realizado na Faculdade de Ciências Agrônômicas- UNESP - Botucatu SP, nos dias 19 e 20 de agosto de 2004.

- Segunda Conferência Anual do Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável - ICTR “Resíduos Sólidos Urbanos” realizado na UFSCar no dia 30 de novembro de 2004.

- Seminário Nacional “Gestão de resíduos: valorização e participação” - realizado no IGCE – UNESP/ Rio Claro no dia 25 de agosto de 2004.

- I Jornada de Meio Ambiente e Direito Ambiental realizado de 13 a 17 de setembro de 2004, no Campus da USP/ Pirassununga. Evento promovido pela OAB Seção de São Paulo.

- Seminário: Reciclagem e Valorização de Resíduo Sólido, Coleta Seletiva e Inclusão Social realizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica. USP - São Paulo, no dia 18 de março de 2005.
- Seminário: Encontro de Análise Térmica realizado no Instituto de Química- USP- São Carlos, no dia 04 de Julho de 2005.
- XI Simpósio do curso de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental “SOCIEDADE: O ambiente em questão” EESC-USP realizado em São Carlos SP, nos dias 08 e 09 de dezembro de 2005. Apresentação em pôster do trabalho: “Decomposição da matéria orgânica de resíduos do aterro sanitário de São Carlos” de autoria de: Sonia de Almeida; Marisa S. Crespi e Valdir Schalech.
- XI Simpósio do curso de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental “SOCIEDADE: O ambiente em questão” EESC-USP realizado em São Carlos, SP, nos dias 08 e 09 de dezembro de 2005. Participação da oficina: Incorporações dos Princípios e Dimensões da sustentabilidade nas práticas.
- V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria realizado em Poços de Caldas, MG, no período de 02 a 05 de Abril de 2006. Apresentação em pôster do trabalho: “Determinação da matéria orgânica presente em amostra de resíduo sólido urbano proveniente de aterro sanitário por TG” de autoria de: Sonia de Almeida; Marisa S. Crespi; Evaneide Nascimento Lima e Valdir Schalech.
- XXXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, sessão de Física Atômica e Molecular (Espectroscopia de átomos e moléculas) em São Lourenço – MG, de 09 a 13 de maio de 2006. Apresentação oral do trabalho: Filtragem temporal para utilização em luminescência de autoria de Gerson Antonio Santarine e Sonia de Almeida.
- 4º International Symposium on Residue Management in Universities e 3º Encontro Nacional de Segurança em Química realizado no Instituto de Química, USP, São Carlos, SP, no período de 05 a 08 de novembro de 2006. Apresentação em pôster do trabalho: “Determinação por TG da quantidade de matéria orgânica presente em diversas células de

aterro sanitário” de autoria de: Sonia de Almeida; Marisa S. Crespi; Evaneide Nascimento Lima e Valdir Schalch.

- II Congreso Iberoamericano y IV Congreso Argentino de Química Analítica realizado em Bueno Aires, Argentina, no Período de 27 a 30 de agosto de 2007. Apresentação em pôster do trabalho: “Análise de resíduos do aterro sanitário de São Carlos - SP, Brasil” de autoria de: Sonia de Almeida; Marisa S. Crespi; Evaneide Nascimento Lima e Valdir Schalch.

- 14º Encontro Nacional de Química Analítica realizado em João Pessoa, PB, no período de 07 a 11 de outubro de 2007. Apresentação em pôster do trabalho: “Caracterização química de resíduos de aterro sanitário” de autoria de: Sonia de Almeida; Marisa S. Crespi; Clóvis A. Ribeiro e Valdir Schalch.

- **Seminário: ENCONTRO DE ANÁLISE TÉRMICA realizado no Instituto de Química-USP- São Carlos**, no dia 05 de novembro de 2007. Apresentação em pôster do trabalho: “Estudo Cinético de Resíduos Sólidos Urbanos provenientes de Aterro Sanitário” de autoria de: Sonia de Almeida; Marisa S. Crespi; Clóvis A. Ribeiro e Valdir Schalch.

- XV Encontro de Química da Região Sul (SBQ-Sul) – Química e a interdisciplinaridade no período de 15 a 17 de novembro de 2007-Ponta Grossa- PR. Apresentação em pôster do trabalho: “Determinação de metais em chorume de diferentes procedências” de autoria de: Evaneide N. Lima; Marisa S. Crespi; Marcelo Kobelnick, Clóvis A. Ribeiro e Sonia de Almeida.

4 Artigos submetidos e publicados:

- LIMA, E. N.; CRESPI, M.S.; RIBERO, C. A.; ALMEIDA, S. Non-isothermal kinetic for lyophilized leachate from sanitary landfill and composting usine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90 p. 823 - 826. 2007.

- LIMA, E. N.; CRESPI, M.S.; RIBERO, C. A.; ALMEIDA, S. Kinetic compensation effect on thermal decomposition of leachate and composted material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. Submetido em 21/11/ 2007.

- ALMEIDA, S.; CRESPI, M.S.; LIMA, E. N.; Schalch, V. Determination through thermogravimetrics curves of organic matter presents in urban residue from sanitary landfill: the case of São Carlos. **Holos Environment**. In press. 2007.
- CHIERECE, R. A.; ALMEIDA, S.; FERRARI, A. L.; COLABONE, R. O. Responsabilidade social e ambiental. **Holos Environment**. In press. 2007.
- ALMEIDA, S.; CRESPI, M.S.; RIBERO, C. A.; SCHALCH, V.; LIMA, E. N.; KOBELNICK, M. Thermal degradation kinetic parameters determination of urban solid waste. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. Submetido em 28/11/ 2007.

5 Experiência Profissional

- 1980 – 1982: Professora ACT de Química da Rede Pública do Estado de São Paulo.
- 1982 – : Professora de Química Aplicada e de Responsabilidade Social e Ambiental da Academia da Força Aérea.
- .

6 Participação em Banca para Provimento de Cargos

- Membro da Banca do Concurso Público de Provas e Títulos para provimento de cargos de Professor Assistente Nível I da carreira do Magistério da Aeronáutica – Junho de 2004.

Dedico aos meus pais, *in memoriam*, em especial à minha mãe, que quase conseguiu compartilhar comigo o fim de mais uma etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A

Deus.

Prof^a Dr^a Marisa Spirandeli Crespi pela orientação, ensinamentos, amizade e gentileza, que fez o nosso convívio muito agradável.

Professor Dr. Valdir Schalch, por ter confiado em mim e feito uma parceria na realização desta pesquisa.

Professor Dr. Clóvis Augusto Ribeiro pela valiosa colaboração a este trabalho.

Professores Dr^a. Mercedes de Moraes e Dr. Massao Ionashiro pelas valiosas sugestões dadas ao trabalho.

Biólogo Paulo José Penalva Mancini, diretor da Secretaria de Desenvolvimento Sustentável, Ciência e Tecnologia da Prefeitura de São Carlos, que permitiu as visitas ao aterro e as coletas de resíduos para esta pesquisa.

Adriana Antunes Lopes, doutora pela Escola de Engenharia de São Carlos - USP, pela amizade, apoio e valiosa colaboração a este trabalho.

Ronan Cleber Contrera, doutorando da Escola de Engenharia de São Carlos – USP, pela amizade, discussões que ajudaram na realização da pesquisa.

Evaneide Nascimento Lima doutoranda do IQ de Araraquara – UNESP, pela amizade e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

José Roberto Locatelli Fonseca, pelas discussões oportunas.

Diógenes, Luciana, Wander, José Antonio, Adriano, Cláudio, Gilbert e Marcelo pelas contribuições.

Meus amigos que estiveram comigo nos momentos difíceis.

Engenheiro Agamemnon Brunett Júnior, gerente de Operação do Gerenciamento de Resíduos Sólidos da Prefeitura Municipal de Araraquara.

Sr. Miguel Rogério Vendique, operador do aterro de São Carlos, pela disposição e apoio dado nos dias em que foram coletadas as amostras.

Ademir, Ricardo e Gaspar, pelo precioso apoio e colaboração.

Júlio e Paulo, técnicos do laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, USP, São Carlos, pelo apoio e amizade.

Maria Inêz, pela revisão.

Seção de Pós-Graduação, em particular a Patrícia, Sandra e Célia, pelo atendimento atencioso.

Bibliotecárias do Instituto de Química, pelo auxílio, sempre dispensado de maneira eficiente.

Instituto de Química da UNESP de Araraquara – São Paulo.

Comissão Permanente do Magistério da Aeronáutica, COPEMA, da Academia da Força Aérea, pelo apoio e pela dispensa semanal concedida para que este trabalho pudesse ser desenvolvido.

Agradeço

RESUMO

Os resíduos sólidos domiciliares são classificados como IIA de acordo com a ABNT (NBR 10004, 2004), que são resíduos não inertes.

A pesquisa de campo foi realizada no aterro sanitário de São Carlos, em duas etapas: a primeira, em 2004 e a segunda, em 2006, cujo objetivo central foi a amostragem de resíduos dispostos entre o anos de 1999 até 2006.

A fração orgânica dos resíduos domiciliares dispostos em aterros sanitários, sofre decomposição e gera o biogás e o chorume, que são fontes de poluição.

As amostras foram retiradas do aterro em várias células de diversos anos, que após tratamentos, foram submetidas à análise de metais, difratometria de raios X, determinação da Demanda Química de Oxigênio e a determinação dos parâmetros cinéticos utilizando o método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa e determinação da alcalinidade total.

As diferenças de alcalinidade encontradas nas amostras se devem às diferentes etapas de degradação da matéria orgânica presentes nos resíduos coletados no aterro sanitário.

As curvas termogravimétricas (TG) e as curvas termogravimétricas derivadas (DTG) obtidas nessa pesquisa, em atmosfera de nitrogênio, foram análogas as obtidas para composto de lixo e permitiram verificar que a decomposição térmica dos resíduos sólidos domiciliares ocorre em quatro etapas consecutivas. As curvas mostraram também certa tendência de aumento na porcentagem da matéria orgânica em função da idade dos resíduos.

A composição do produto gerado da decomposição térmica foi basicamente sílica e em menor quantidade de ZnO, NiO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Mn₃O₄, CuO ou Cu e Cr₂O₃, PbSO₄ e carvão.

As técnicas analíticas TG e DTG foram eficientes e rápidas no estudo da estabilidade térmica de amostras retiradas de aterro sanitário e permitiram realizar o estudo cinético. Esse estudo indicou que a reação de decomposição térmica analisada (desidratação) se deve a presença de componentes com mesma composição orgânica básica e que a diferença em energia de ativação obtida é provavelmente devido à presença de resíduos inorgânicos.

Foi verificada uma relação linear entre os dois parâmetros cinéticos ($\ln A$ e E), que a literatura denomina de Efeito de Compensação Cinética (ECC).

Palavras-chave:

Termogravimetria. Fração orgânica. Efeito de compensação cinética.

ABSTRACT

Domiciliary waste are classified as II A (non inert) according to the ABNT (NBR 10004, 2004).

The field research was carried out in São Carlos sanitary landfill, in two steps: the first in 2004 and the second one in 2006, whose central objective was the residue sampling disposition from 1999 until 2006.

The organic fraction of domiciliary residue disposition in sanitary landfills suffers decomposition and produces the biogas and the lixiviating, which are pollution sources.

The samples were collected from the landfill in several cells corresponding to different years, and after treatments, they were submitted to metal analysis, X ray diffractometry, COD determination and kinetic parameters determination by using the Flynn-Wall- Ozawa method.

TG/DTG curves of the samples, under nitrogen atmosphere, were similar to the waste composting come from urban solid residue and they allow verifying that the thermal decomposition occurs in four consecutive steps. The curves also show a tendency of increase in percent of organic matter in function of residue maturity.

The composition of the product originated from the thermal decomposition was basically silica and in smaller quantity, the ZnO, NiO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Mn₃O₄, CuO or Cu and Cr₂O₃, PbSO₄ and coal.

The kinetic study indicated that the analyzed thermal decomposition reaction is due to the presence of components with the same basic organic composition and is probably related with the presence of inorganic residue.

The result was the linear relationship between the two kinetic parameters (ln A and E), determined by the Flynn-Wall-Ozawa isoconversional method, which is known as kinetic compensation effect (KCE).

TG and DTG analytical techniques were fast and efficient in the study of stability thermal of samples from de sanitary landfill which showed that the reaction of thermal decomposition (dehydration) is caused by components that have the same basic organic composition. It also showed that the difference in the energy of activation in caused by the presence of inorganic residue.

Keywords:

Thermogravimetry. Organic fraction. Kinetic compensation effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de um aterro sanitário indicando os diversos setores (24)	29
Figura 2: Degradação anaeróbia da matéria orgânica (28)	32
Figura 3: Localização do aterro sanitário de São Carlos (9)	40
Figura 4: Principal via de acesso ao aterro de São Carlos	41
Figura 5: Planta do aterro indicando a localização dos furos para as amostragens dos resíduos sólidos dispostos nos anos de 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005 e 2006	42
Figura 6: Panorama do aterro sanitário de São Carlos, 2004	44
Figura 7: Vista do aterro indicando as células, onde foram realizadas as perfurações e retiradas de amostras	45
Figura 8: Sondagem a trado mecânico sobre a célula de 2002	45
Figura 9: Retirada dos resíduos do trado mecânico	46
Figura 10: Retirada dos resíduos do trado mecânico	46
Figura 11: Sondagem a trado manual sobre a célula de 2001	47
Figura 12: Recolhimento dos resíduos.	47
Figura 13: Ensacamento dos resíduos	48
Figura 14: Amostras de resíduos sólidos de 1999 retirada do aterro	49
Figura 15: Vista do aterro indicando os locais da segunda etapa de coleta de resíduos. 2006	50
Figura 16: Esquema dos locais e das etapas das coletas de resíduos no aterro sanitário	51
Figura 17: Fotos da sequência do tratamento dos resíduos: a) resíduos antes da retirada de alguns materiais desprezíveis; b) resíduos selecionados; c) mistura dos resíduos com auxílio de pequena pá; d) divisão dos resíduos em quatro partes iguais; e) resíduos após a secagem; f) resíduos acondicionados em vidros etiquetados	52
Figura 18: Esquema dos quarteamentos realizados para obtenção de uma amostra representativa Erro! Indicador não definido.	
Figura 19: Amostra S ₄ com ácido nítrico no bloco digestor	56
Figura 20: Amostra S ₄ após a abertura	56
Figura 21: Variação de DQO dos resíduos retirados do aterro em função do tempo de disposição	63
Figura 22: Valores de DQO dos resíduos retirados do aterro em função da variação do tempo	64
Figura 23: Difratoograma de raios X obtido da amostra de resíduo sólido domiciliar disposto no ano de 2000 no aterro sanitário de São Carlos	65
Figura 24: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S ₁	70
Figura 25: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S ₂	70
Figura 26: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S ₃	71
Figura 27: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S ₄	71
Figura 28: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S ₅	72
Figura 29: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S ₆	72
Figura 30: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S ₇	73
Figura 31: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S ₈	73
Figura 32: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra T	74
Figura 33: Curvas TG das amostras S ₁ , S ₂ e T a 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)	80
Figura 34: Curvas TG das amostras S ₃ , S ₄ e S ₅ a 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)	80
Figura 35: Curvas TG das amostras S ₆ , S ₇ e S ₈ a 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio (50 mL min ⁻¹)	81
Figura 36: Curvas TG das amostras S ₁ a 20°C/min, em atmosferas de nitrogênio e ar sintético (50 mL/min)	83
Figura 37: Curva DSC da amostra S ₂ em atmosfera de nitrogênio razão de aquecimento 10°C/min (50 mL/mi .	84
Figura 38: Curvas TG das amostras S ₁ nas razões de aquecimento 10, 15 e 25°C min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio (50 mL min ⁻¹) e massa ≈ 7 mg	85
Figura 39: Curvas DTG para a amostra S ₁ , em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)	86
Figura 40: Curvas DTG para a amostra S ₂ , em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)	86
Figura 41: Curvas DTG para a amostra S ₃ , em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)	87
Figura 42: Curvas DTG para a amostra S ₄ , em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)	87
Figura 43: Curvas DTG para a amostra S ₅ , em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)	88
Figura 44: Curvas DTG para a amostra S ₆ , em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)	88
Figura 45: Curvas DTG para a amostra S ₇ , em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)	89
Figura 46: Curvas DTG para a amostra S ₈ , em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)	89
Figura 47: Curvas de energia de ativação em função da fração decomposta α em intervalos de 0,1 a 0,90 das amostras S ₁ , S ₂ , S ₃ , S ₄ , S ₅ , S ₆ , S ₇ e S ₈	91
Figura 48: Curvas de lnA médio em função da energia de ativação média para as amostras S ₁ , S ₂ , S ₃ , S ₄ , S ₅ , S ₆ , S ₇ e S ₈	93

Figura 49: Alcalinidade em mg de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ kg}^{-1}$ de resíduo em função do ano de disposição no aterro 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de resíduos domiciliares gerados nas cidades de São Paulo (8) e Ribeirão Preto (2006), Bauru, São Carlos e Araraquara (2007)	26
Tabela 2: Composição Física do Resíduo Sólido Domiciliar da Cidade de São Carlos nos anos de 1989 e 2005	26
Tabela 3: Principais reações que ocorrem num conversor anaeróbico de matéria orgânica para metano ^a	34
Tabela 4: Reagentes, procedência e grau.....	39
Tabela 5: Massas das amostras, profundidade das perfurações, número de amostras, ano da disposição do resíduo a as respectivas siglas	51
Tabela 6: Limites de detecção e de quantificação do método empregando o Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer AAnalyst 300	57
Tabela 7 – Demanda Química de Oxigênio determinado em resíduos sólidos do aterro sanitário de São Carlos e do solo de recobrimento em mg/L e g/kg	62
Tabela 8:Concentrações dos metais (mg/kg) das amostras S ₁ , S ₂ , S ₃ , S ₄ , S ₅ , S ₆ , S ₇ , S ₈ e T e das referências.....	66
Tabela 9 Concentrações dos metais em mg/kg determinados no solo e nos resíduos sólidos (dispostos no Aterro Sanitário de São Carlos) após a calcinação a 950°C, durante 3 horas.....	69
Tabela 10: Dados obtidos na literatura da espectroscopia infravermelha de diversas amostras	75
Tabela 11: Dados da espectroscopia infravermelha das amostras. S ₁ , S ₂ , S ₃ , S ₄ , S ₅ , S ₆ , S ₇ , S ₈ e T	76
Tabela 12: Possíveis funções orgânicas presentes em todas as amostras	77
Tabela 13: Intervalo de temperatura das etapas de decomposição térmica dos resíduos sólidos retirados do aterro sanitário de São Carlos em atmosfera de nitrogênio	81
Tabela 14: Teor dos constituintes dos resíduos sólidos retirados do aterro sanitário de São Carlos em atmosfera de nitrogênio	82
Tabela 15: Razão de aquecimento, ΔT (variação de temperatura da etapa estudada), energia de Ativação média e $\ln A$ médio de todas as amostras retiradas do aterro sanitário de São Carlos	90
Tabela 16: Amostras, tempo de disposição no aterro, pH, alcalinidade dos resíduos em mg de ácido/kg de resíduo.....	94

SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas técnicas
AFA	Academia da Força Aérea
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CNEN	Conselho Nacional de Energia Nuclear
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
ECC	Efeito de Compensação Cinética
EMDURB	Empresa Municipal de Desenvolvimento Urbano e Rural de Bauru
FTIR	Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia Estatística
ICTAC	Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
IPT	Instituto de Pesquisa Tecnológica
IQ	Instituto de Química
MO	Matéria Orgânica
NBR	Norma Brasileira Registrada
RSD	Resíduo Sólido Domiciliar
RSU	Resíduo Sólido Urbano
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
UNESP	Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO.....	20
2 OBJETIVOS	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
4 PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1 Reagentes utilizados	39
4.2 Cidade de São Carlos.....	39
4.2.1 O aterro sanitário	40
4.2.2 Autorização para freqüentar o aterro e seleção dos locais a serem investigados	42
4.2.3 Orçamentos para realizar as sondagens nas áreas serem estudadas	43
4.2.4 Custo das coletas de amostras no aterro sanitário de São Carlos	43
4.2.5 Coleta de resíduos.....	43
4.2.6 Transporte dos resíduos	49
4.2.7 Preparação e conservação das amostras	51
4.2.8 Determinação da Demanda Química de Oxigênio.	54
4.2.9 Difratometria de raios X	55
4.2.10 Abertura das amostras de terra e resíduos do aterro.....	55
4.2.11 Determinação de metal total por espectrometria de absorção atômica	57
4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	57
4.4 Curvas TG/DTG	57
4.4.1 Estudo cinético	58
4.4.2 Efeito de compensação cinética.....	60
4.5 Identificação da presença de água de constituição nas amostras S ₁ - S ₈	60
4.6 Calorimetria exploratória diferencial.....	61
4.7 Alcalinidade.....	61
4.8 pH	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	62
5.2 Difratometria de raios X.....	65
5.3 Determinação de metal total por espectrometria de absorção atômica e de emissão atômica	66
5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	69
5.5 Curvas TG/DTG	79
5.5.1 Curvas DSC	84
5.5.2 Estudo Cinético	85
5.6 Alcalinidade total.....	94
6 CONCLUSÃO.....	96
Trabalhos Futuros.....	98
Descarte de Resíduos.....	98
7 REFERÊNCIAS	99

1 APRESENTAÇÃO

O problema ambiental tem ocupado, nos últimos anos, vastos espaços na mídia, porém observa-se pouco impacto na opinião pública inclusive à dos nossos políticos, o que verifica a necessidade de uma conscientização sobre a importância da preservação dos recursos naturais.

O respeito pelo meio ambiente inicia-se em casa e se estende ao nosso trabalho, a universidade, ao clube, as estradas, aos campos, as matas, enfim, onde estivermos somos responsáveis pelos nossos atos e pela repercussão nociva que eles podem causar ao meio ambiente.

Os diversos materiais por nós adquiridos, incluindo os medicamentos, móveis, equipamentos eletroeletrônicos, roupas, deveriam ser objeto de reflexão pelas autoridades e pelas indústrias, proporcionando uma orientação adequada no destino desses materiais após a vida útil deles, sem prejuízo ao meio ambiente.

A quantidade de resíduos sólidos gerados pela população é algo alarmante e preocupante, pouco esforço tem sido feito no sentido de conscientizar as pessoas para que esse quadro mude de cenário.

A quantidade de resíduo sólido gerada no Brasil em 2000, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia Estatística, foi em torno de 240 mil toneladas por dia, causando um grande impacto ambiental. Grandes áreas de terra são ocupadas e perdidas devido ao acúmulo de diversos resíduos nos aterros sanitários e em outros locais como nos lixões.

O Estado de São Paulo gerou em 2006, 28000 toneladas por dia de resíduos domiciliares, 50 % dessa massa é de matéria orgânica (MO), sendo a MO uma das grandes responsáveis pela contaminação das águas, dos solos e do ar.

Uma solução mais segura para disposição dos resíduos provenientes das residências é por meio dos aterros sanitários, locais pouco visitados, talvez por desinteresse ou descaso das pessoas.

Este trabalho dá continuidade à série de trabalhos realizados com resíduos retirados de aterros sanitários, aterros experimentais e usinas de compostagem, dos quais são citados no levantamento bibliográfico.

Os objetivos deste trabalho estão na Parte 2 e se referem a coleta de resíduos dispostos em vários anos no aterro sanitário de São Carlos, e ao estudo do comportamento térmico dos resíduos usando as técnicas termoanalíticas (TG/DTG e DCS). É também

objetivo do trabalho a caracterização dos resíduos (DQO, raios X, determinação de metais) bem como o estudo cinético (parâmetros cinéticos e efeito de compensação cinética).

Da Parte 3 consta a revisão bibliográfica, contendo vários trabalhos de pesquisas práticas das técnicas termogravimétricas, envolvendo a decomposição aeróbia de resíduos sólidos urbanos, resíduos de restaurante e da biomassa. Alguns trabalhos que versam sobre a degradação anaeróbia da matéria orgânica são citados, bem como estudo de lixiviados de aterros.

A Parte 4 destina-se à parte experimental. Nele estão descritos desde a coleta de resíduos no aterro até a obtenção de uma amostra representativa, a abertura das amostras para determinação de metais, a procedência dos reagentes utilizados, e os aparelhos usados para a obtenção dos dados, registro dos espectros de infravermelho, das difratometrias de raios X, pelo método do pó, além das curvas termogravimétricas.

Da Parte 5 constam os espectros na região do infravermelho, os difratogramas de raios X, as curvas TG/DTG e DSC, além da curva de basicidade.

Na Parte 6, está a conclusão do trabalho.

2 OBJETIVOS

Entre os objetivos deste trabalho estão:

- 1- estudo do comportamento térmico utilizando as técnicas termoanalíticas (TG/DTG e DSC);
- 2- análise dos resíduos da degradação térmica por difratometria de raios X;
- 3- determinação da DQO das amostras de diferentes anos;
- 4- determinação da concentração dos seguintes metais: Zn, Pb, Cd, Ni, Fe, Mn, Cu, Cr e Al;
- 5- determinação dos parâmetros cinéticos a partir das curvas TG/DTG, utilizando o método de Flynn-Wall-Ozawa;
- 6- estudo do Efeito de Compensação Cinética para os sistemas analisados;
- 7- determinação da alcalinidade das amostras de diferentes anos.

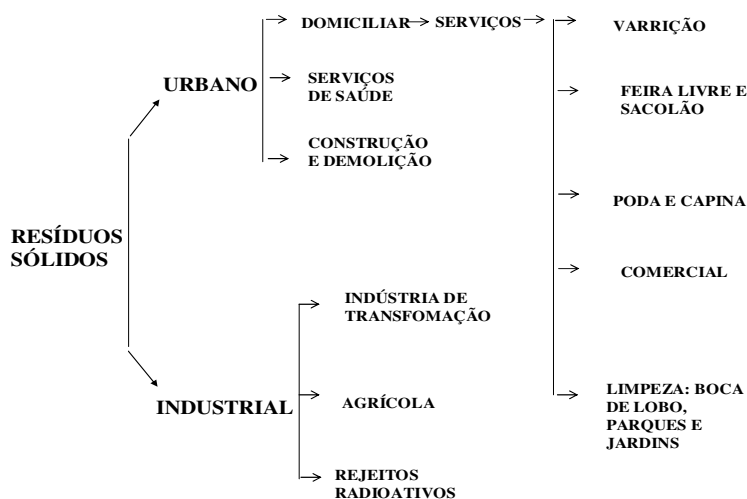
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos sólidos – Classificação

O grande volume de resíduos sólidos gerados nos grandes centros pode ser devido ao aumento populacional, ao avanço tecnológico, a melhoria no poder aquisitivo dos povos e o desenvolvimento dos meios de comunicação de massa.

O estilo de vida dominante nos últimos decênios, a utilização de bens de curta duração, a proliferação de embalagens não reutilizáveis e não degradáveis, a correria do dia-a-dia para aquisição do sustento conduziram a uma tendência de crescimento da produção e da geração de resíduos sólidos urbanos (RSU).

Os resíduos sólidos, baseados na Política Nacional do Meio Ambiente e Resíduos Sólidos, podem ser divididos¹ de acordo com a sua origem, em:



FONTE: SCHALCH (2003), Notas de aula

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são materiais heterogêneos, resultantes das atividades humanas e da natureza, os quais podem ser parcialmente aproveitados, gerando economia de recursos naturais (1).

Os resíduos sólidos domiciliares podem ser classificados quanto à degradabilidade em:

1. Facilmente degradáveis: restos de comida, sobras de cozinha, folhas de capim, cascas de frutas, animais mortos e excrementos;

¹ SCHALCH, V. Notas de aulas da disciplina: Resíduos Sólidos e Impactos Ambientais. 1º semestre de 2003. Disciplina curso de Pós-graduação em Ciências da Engenharia Ambiental no Centro de Recursos Hídricos e Engenharia Ambiental – CRHEA- Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo – São Carlos.

2. Moderadamente degradáveis: papel, papelão, e outros produtos celulósicos;
3. Dificilmente degradáveis: trapo, couro, pano, madeira, borracha, cabelo, pena de ave, osso, plástico (1).

Os resíduos sólidos devem ser gerenciados de maneira adequada para não causar riscos ao meio ambiente e à saúde pública. Para orientar a disposição adequada, a coleta e a obtenção dos extratos lixiviados e solubilizados de resíduos sólidos a Associação Brasileira de Normas Técnicas, (ABNT) por meio das Normas Brasileiras Registradas fixam os requisitos necessários para tais procedimentos.

A coletânea de normas de resíduos sólidos da ABNT é formada pelas seguintes Normas Brasileiras; a NBR 10004/2004 classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública; a NBR 10005/10004 fixa os procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos; a NBR 10006/10004 descreve os requisitos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos; e finalmente a 10007/10004 que orienta nos procedimentos exigíveis para amostragem de resíduos sólidos.

Os resíduos sólidos são aqueles que, no estado sólido e semi-sólido, resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços, de varrição, lodos das estações de tratamento de água, sólidos gerados por equipamentos de controle de poluição, líquidos que não podem ser lançados na rede pública de esgotos (2).

Os resíduos sólidos, de acordo com a NBR 10004, são classificados como:

- a) classe I – Perigosos;
- b) classe II – Não Perigosos.
 - II A – Não Inertes;
 - II B – Inertes.

Os resíduos de classe I (perigosos) são os que apresentam pelo menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, como por exemplo, solventes orgânicos não halogenados, substâncias aquosas de $\text{pH} \leq 2$ ou $\text{pH} \geq 12,5$, explosivos, cianetos, resíduos contaminados com microorganismos patogênicos, proteínas virais, organismos geneticamente modificados.

Os resíduos de classe IIA (não inertes) são os que podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. Papel, papelão, matéria orgânica apresentam essa classificação.

Os resíduos de classe IIB (inertes) são os que, quando submetidos a um contato estático ou dinâmico com a água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não têm

nenhum de seus componentes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, conforme anexo G da NBR 10004/2004. Podemos citar como exemplo a cerâmica, a terra, os tijolos, o vidro.

O Conselho Nacional de Energia Nuclear (CNEN) é responsável pelos resíduos radioativos que, por esse motivo, não entram na classificação acima.

O resíduo domiciliar, classificado como IIA de acordo com a NBR 10004/2004, é não inerte (2).

A literatura reporta inúmeros trabalhos usando o termo resíduo sólido urbano para referir-se aos resíduos sólidos domiciliares acrescidos de outros, não perigosos, como os de algumas indústrias, lodos da estação de tratamento de esgoto e de água, cinzas. Por esse motivo usarei, neste trabalho, os dois termos, de acordo com a necessidade.

3.2 Resíduos sólidos domiciliares – Geração e disposição

A geração excessiva de RSU se deve aos hábitos, costumes e poder aquisitivo das pessoas. O consumo desenfreado de produtos incentivado pela mídia faz crescer a quantidade de resíduos domiciliares. A aquisição de produtos retornáveis, a adoção das práticas de seleção do lixo, reciclagem, reutilização e redução poderiam contribuir muito para a diminuição dos impactos negativos causados ao meio ambiente por esses resíduos.

A produção em toneladas por dia (t/d) de resíduos sólidos urbanos na Europa em 2000 foi de 400.000 (4), no Brasil em 2002 de 242.000 (5), e na Rússia em 2004 de 102.740 (3-5).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia Estatística, IBGE, no Brasil, em 2000, 47,1% dos resíduos domiciliares eram dispostos em aterro sanitário, 22,3%, em aterros controlados e apenas 30,6%, em lixões (6).

A produção diária de resíduos sólidos urbanos no Estado de São Paulo é de aproximadamente, 28 mil toneladas, problema que envolve vários aspectos 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 pela disposição final inadequada desses resíduos. 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 (7).

As quantidades de resíduos domiciliares gerados em algumas cidades do Estado de São Paulo e da capital encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Quantidade de resíduos domiciliares gerados nas cidades de São Paulo (8) e Ribeirão Preto² (2006), Bauru³, São Carlos⁴ e Araraquara⁵(2007)

CIDADES	QUANTIDADE RSD (t/dia)
SÃO PAULO	18500
RIBEIRÃO PRETO	480
BAURU	200
SÃO CARLOS	150
ARARAQUARA	140

Os resíduos domiciliares são compostos de: matéria orgânica putrescível, plástico, papel/papelão, vidro, metal ferroso, metal não-ferroso, pano, trapo, couro, borracha, madeira, contaminantes biológicos e químicos, pedra, terra, cerâmica e outros.

3.3 Resíduos sólidos domiciliares – Composição física

A composição física dos resíduos domiciliares varia de cidade para cidade, porém a matéria prima usada na confecção desses objetos é praticamente a mesma. Na cidade de São Carlos a caracterização física dos resíduos domiciliares, realizada em 1989 e 2005, pode ser vista por meio da Tabela 2.

Tabela 2: Composição Física do Resíduo Sólido Domiciliar da Cidade de São Carlos nos anos de 1989 e 2005 (10, 11)

Resíduo Sólido	1989	2005
Matéria Orgânica - MO	56,7%	58,7%
Papel e Papelão	21,3%	6,4%
Longa Vida	-	0,9
Vidro	1,4	1,6
Plástico Fino	8,5	6,2
Plástico Duro	-	2,8
Alumínio (Metal)	5,4%	1,6%
Outros	7%	21,6%

² RIBEIRÃO PRETO. Secretaria do Meio Ambiente. Departamento de Água e Esgoto. Setor de Resíduos. 2007.

³ BAURU. Empresa Municipal de Desenvolvimento Urbano e Rural de Bauru (EMDURB). 2007.

⁴ SÃO CARLOS. Prefeitura Municipal de São Carlos. Secretaria de Desenvolvimento Sustentável, Ciência e Tecnologia de São Carlos, 2007.

⁵ ARARAQUARA. Estação de Tratamento e Disposição Final de Resíduos Sólidos. Departamento Autônomo de Água e Esgoto. 2007.

3.4 Resíduos sólidos domiciliares – Matéria orgânica

A quantidade elevada de matéria orgânica (MO) presente nos resíduos domiciliares de São Carlos é característica de região tropical com intensa atividade agrícola e de laticínios. As sobras de alimentos contribuem bastante na geração de MO e elas dependem da condição econômica das pessoas que a geraram (12).

O termo MO do solo é usado para designar os constituintes orgânicos do solo, incluindo aqueles da decomposição dos vegetais e animais, seus produtos de decomposição parcial e a biomassa do solo (13).

A matéria orgânica (MO) putrescível disposta em aterros é constituída principalmente de sobras de alimentos, cascas de frutas, talos de verduras, flores, podas de árvores e animais mortos.

Os constituintes principais da MO são polissacarídeos (amido, celulose), monossacarídeos, dissacarídeos, proteínas, aminoácidos, ácidos carboxílicos, lipídeos, ligninas, etc (14).

A celulose está presente nos resíduos de podas de árvores, cujas células são unidas por uma substância denominada lignina, responsável pela sustentação e resistência da madeira.

A lignina é considerada uma fibra insolúvel e está presente nos cereais e hortaliças (15).

A macromolécula complexa chamada lignina, de acordo com a estrutura proposta para a madeira da espécie *Eucalyptus grandis*, apresenta vários anéis aromáticos e diferentes grupamentos orgânicos (16).

A degeneração dos constituintes da MO vegetal, segundo, Minderman, *apud* Rocha, (17) segue a seguinte ordem crescente de dificuldade de decomposição: açúcares > hemicelulose > celulose > lignina > graxas > fenois.

A fração orgânica biodegradável presente nos RSU é um substrato ideal para proliferação de vírus, bactérias, protozoários, fungos e vermes, organismos que podem afetar o homem quando em contato direto com esses resíduos, ou quando exposto à poeira e vapores por eles emanados; ou, indiretamente, através da contaminação do solo e dos recursos hídricos (14).

A contaminação da água superficial e subterrânea pode, também, ocorrer devido a outros componentes presentes nos resíduos domiciliares, como os metais pesados, solventes orgânicos, medicamentos, cosméticos, produtos de limpeza, inseticidas e outros.

3.5 Resíduos sólidos domiciliares – Metais

Segundo o Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT) cerca de 1% do lixo urbano é constituído de elementos tóxicos, provenientes de lâmpadas fluorescentes, termômetros, latas de inseticidas, pilhas, baterias, latas de tintas, e outros resíduos que a população joga fora, por falta de alternativa de descarte, desse resíduo, ou por não ter conhecimento de que se trata de material perigoso, por conter metais pesados ou elementos tóxicos (18).

Os metais de origem antropogênica no meio ambiente foram classificados como pouco tóxicos em baixas concentrações, como o Al, Co, Cu, Mn, Mo, Zn e Sn. O segundo grupo de metais com grande probabilidade de causar câncer é formado pelo Cr e Ni. O terceiro grupo de metais que apresenta caráter tóxico significativo é formado pelo Pb, Cd, Hg e Tl (19). O Pb, Cd, Hg e Zn são metais que atuam no sistema endócrino, conhecidos como desreguladores endócrinos (DE) (20).

Os metais pesados estão distribuídos no meio ambiente e parte deles é essencial à vida, tais como o Fe, Cu, Zn, Co, Sb, e Mn. O efeito deles no organismo está relacionado à quantidade absorvida. Tanto concentrações elevadas como baixas podem causar dano à saúde (19).

3.6 Disposição final de resíduos sólidos domiciliares: aterro sanitário

A disposição dos resíduos sólidos domiciliares de forma adequada, em aterros sanitários, evita a proliferação de vetores (ratos, moscas, mosquitos e baratas); a engorda de animais na área (suínos transmissores de cisticercose); a fixação de famílias de catadores e a poluição das águas superficiais e subterrâneas, o espalhamento de papéis, plásticos e outros materiais leves nas proximidades do local da disposição do lixo (21).

Aterro sanitário é uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais. O método utiliza os princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível (22).

A técnica consiste, basicamente, na compactação dos resíduos no solo, em camadas periodicamente cobertas com terra ou outro material inerte. A disposição dos resíduos sólidos domiciliares num aterro sanitário exige cuidados especiais e técnicas específicas: desde a seleção e preparo da área, até sua operação e monitoramento (23).

Os princípios de engenharia incluem sistemas de drenagem periférica e superficial para afastamento de águas de chuva, drenagem subsuperficial para a coleta de lixiviado, sistema de tratamento para o lixiviado drenado, e dissipação dos gases gerados durante o processo de bioestabilização da matéria orgânica. O esquema de um aterro sanitário pode ser visto na Figura 1.

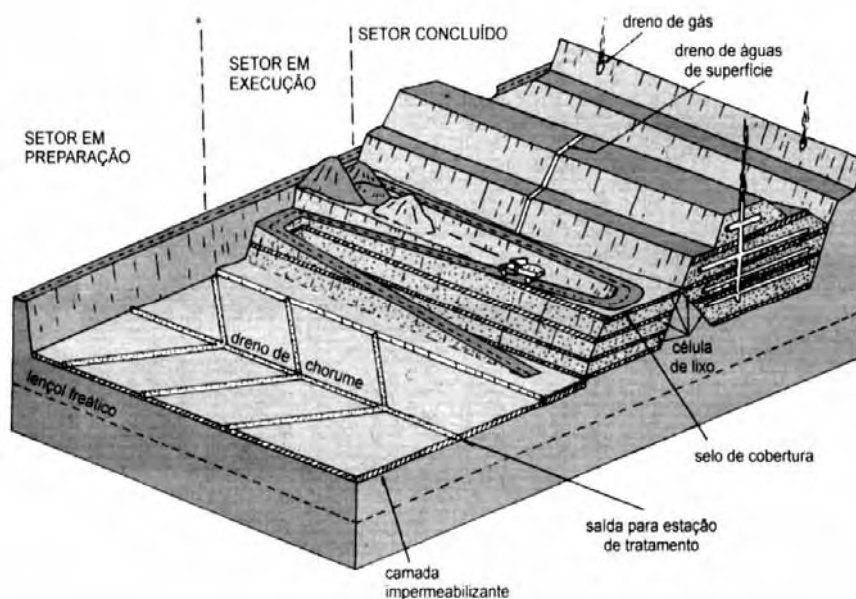


Figura 1: Esquema de um aterro sanitário indicando os diversos setores (24)

A MO disposta em aterros sanitários sofre decomposição gerando gases e lixiviado, que são fontes de poluição. A decomposição da MO ocorre por processos aeróbio e anaeróbio. A primeira, que depende da quantidade de oxigênio, é muito mais rápida e produz dióxido de carbono, água, sais minerais, fósforo, potássio e entre outros macronutrientes solúveis em água. A decomposição anaeróbia é lenta, ocorre sem a presença de oxigênio, gerando subprodutos em estágios intermediários de degradação, como amônia, e ácidos orgânicos e gases, como o gás sulfídrico (H_2S), que confere um efeito estético indesejável (21).

O líquido decorrente da decomposição anaeróbia da matéria orgânica presente nos resíduos sólidos urbanos, conhecido como chorume, é semelhante ao esgoto doméstico, porém, bem mais concentrado. As águas da chuva, que caem sobre o aterro, percolam através do lixo e carregam o chorume e a matéria orgânica, dando origem ao percolato (25), ou lixiviado (2), que pode contaminar o solo e a água superficial e subterrânea.

Os seguintes parâmetros como pH, potencial de oxirredução, demanda química de oxigênio, DQO, quantidade de líquido, tipos de microorganismos, tipos de ácidos, acetatos e álcoois formados, bem como a produção de gases como dióxido de carbono, metano e

hidrogênio são indicativos de que a estabilização da matéria orgânica passa por diversas fases no interior das células no aterro sanitário (26).

Os gases, como metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2) também estão presentes durante a decomposição do RSU, porém os maiores cuidados devem ser dispensados ao metano, pela quantidade formada (60%) e por ser tóxico e inflamável (27).

3.7 Degradação da matéria orgânica

Um modelo de cinco estágios para expressar a degradação da matéria orgânica em um aterro foi proposto por Pohland e Gould *apud* Schalch , cujas fases serão descritas a seguir (26).

1- Aeróbia

Após o aterramento do lixo os microorganismos aeróbios encontram-se no habitat do meio. A duração dessa fase varia com a disponibilidade de oxigênio e com a quantidade de microorganismos. As atividades dos microorganismos aeróbios resultam a produção de CO_2 , H_2O e o aumento de umidade e da temperatura interna do aterro.

2- Transição

O resíduo atinge o ponto de saturação na capacidade de reter água, quando ocorre a formação de gás e do (chorume) lixiviado. Passagem da condição aeróbia para a condição anaeróbia. Início da formação de ácidos orgânicos voláteis.

2- Ácida

Com a diminuição do oxigênio o meio passa a ser ocupado por microorganismos anaeróbios e anaeróbios facultativos. Nessa etapa ocorre a formação de álcoois, ácidos, acetatos e a elevação da demanda química de oxigênio DQO no lixiviado. Ocorre decréscimo dos valores de pH com aumento da mobilidade das espécies iônicas e possível complexação de espécies metálicas.

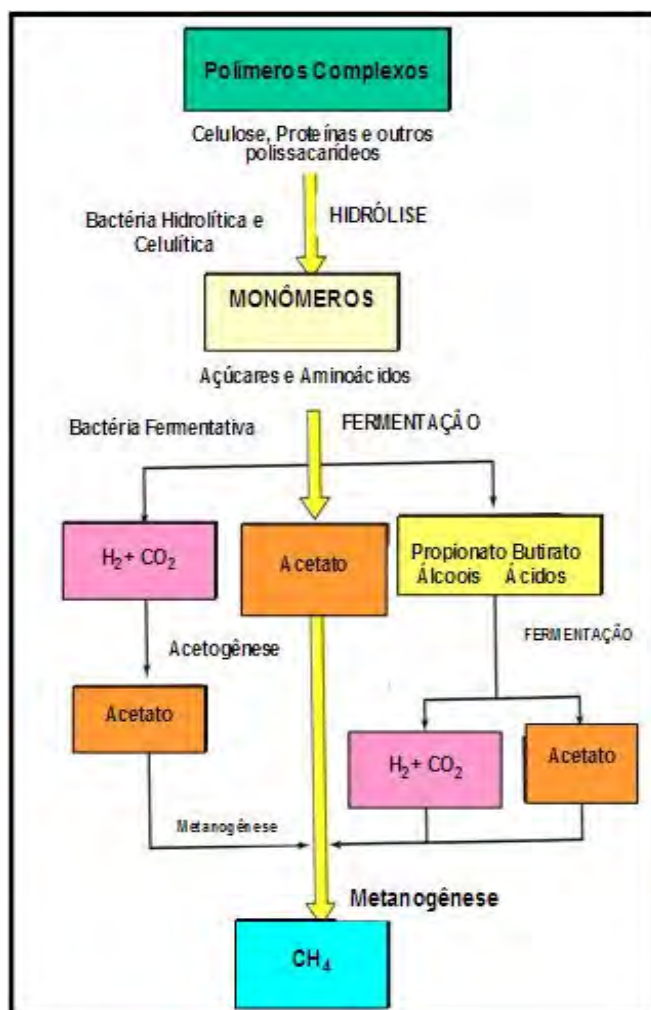
3- Fermentação metânica

Nessa etapa ocorre a transformação de compostos intermediários (acetatos, butiratos, álcoois, ácidos) em metano e dióxido de carbono, além da redução da intensidade de formação de líquidos, aumento dos valores de pH, abaixamento do potencial de oxirredução e uma acelerada complexação e redução das espécies iônicas. A temperatura tende a estabilizar-se próxima à ambiente. O biogás gerado tem uma composição de gases da ordem de, aproximadamente, 40% de dióxido de carbono e 60% de metano.

4- Maturação final

Ocorre quando os nutrientes tornam-se escassos, ocasionando a paralisação da produção de gás, estabilização da atividade biológica, predominância das condições ambientais.

O processo da transformação anaeróbia da matéria orgânica (macromoléculas) em gás metano (28) pode ser visto na Figura 2.



Fonte: BROCK, T. D. et al. adaptado

Figura 2: Degradação anaeróbica da matéria orgânica (28)

Nos processos anaeróbios, ou nos processos de biodigestão anaeróbia, a degradação da matéria orgânica envolve atuação de diversos microorganismos, cujas espécies pertencem ao grupo das bactérias hidrolíticas-fermentativas, acetogênicas, produtoras de hidrogênio e as metanogênicas. A bioconversão da matéria orgânica requer a cooperação entre as culturas bacterianas (29).

As bactérias acidogênicas são tolerantes às variações de pH (4,5 a 8) e, na sua maior parte, são anaeróbias facultativas. Por outro lado, as bactérias metanogênicas só se desenvolvem em pH neutro (entre 6,5 e 7,5) (14). Assim, enquanto as bactérias acidogênicas (estágio 1 e 2 da digestão anaeróbia) produzem ácidos, as bactérias produtoras de metano consomem esses ácidos, mantendo o meio neutro. Entretanto, as reações envolvidas nos

estágios 1 e 2 são muito mais rápidas que as envolvidas na produção do metano, por isso, ao iniciar a produção do biogás é necessário que já exista uma população de bactérias metanogênicas, presentes, para que o processo seja bem sucedido (28).

3.8 Degradação da matéria orgânica – alcalinidade

A alcalinidade é importante, pois, conforme as bactérias produzem ácidos, o pH diminui, o carbonato reage com esses ácidos, controlando a acidez do meio (efeito tampão do carbonato).

A acidez ou alcalinidade do meio é indicada pelo pH; a alcalinidade é uma medida da quantidade de carbonato na solução (proveniente do CO₂ produzido durante a digestão anaeróbia (14).

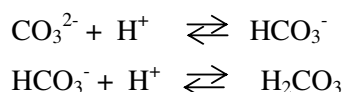
A alcalinidade e os ácidos voláteis têm uma intensa interação, estabelecida na capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos gerados na digestão anaeróbia e em tamponar o pH quando houver acúmulo de ácidos voláteis.

A alcalinidade de uma água ou efluente é a medida de sua capacidade de reagir com ácidos ou neutralizá-los até certo valor de pH (30).

Os íons mais importantes, que conferem alcalinidade às águas e efluentes, são os hidróxidos (OH⁻), carbonatos (CO₃²⁻) e bicarbonatos (HCO₃¹⁻) (30).

Para uma solução contendo íons carbonatos e bicarbonatos, assim como hidrônio e hidróxidos, por definição (31): alcalinidade total = 2 [CO₃²⁻] + [HCO₃⁻] - [H⁺] + [OH⁻]

O indicador apropriado na determinação da alcalinidade total é o alaranjado de metila, pois ele não muda de cor até que a solução seja levemente ácida (pH ≈ 4), de modo que todo carbonato foi transformado em bicarbonato e este, em ácido carbônico, conforme as reações representadas pelas equações (31):



As principais reações que ocorrem num aterro, como se pode observar na Tabela 3, são semelhantes às que ocorrem num reator anaeróbio: o bicarbonato encontra-se presente. As transformações químicas dependem das atividades microbianas e estas dependem do pH e do tamponamento do meio, como foi citado anteriormente.

Tabela 3: Principais reações que ocorrem num conversor anaeróbio de matéria orgânica para metano^a

Tipo de reação	Reação	Variação de Energia livre (kJ/reação)	
		$\Delta G^{\circ b}$	ΔG^c
Fermentação da glicose para acetato, H ₂ e CO ₂	$Glicose + 4H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2HCO_3^- + 4H^+ + 4H_2$	-207	-319
Fermentação da glicose para butirato, CO ₂ e H ₂	$Glicose + 2H_2O \rightarrow C_4H_7O_2^- + 2HCO_3^- + 3H^+ + 2H_2$	-135	-284
Fermentação do butirato para acetato e H ₂	$Butirato + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + H_2$	+48.2	-17.6
Fermentação do propionato para acetato, CO ₂ e H ₂	$Propionato + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + H_2$	+76.2	-5.5
Metagênese do H ₂ + CO ₂	$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-136	-3.2
Metagênese do acetato	$Acetate + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31	-24.7
Acetogênese do H ₂ + CO ₂	$4H_2 + 2HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_3COO^- + 2H_2O$	-105	-7.1

^aDados de Zinder, S. 1984. American Society for Microbiology News 50:294-298.

^bCondição padrão: solutos 1 molar; gases, 1 atmosfera.

^cConcentrações dos reagentes em típico sistema anaeróbico: ácidos graxos, 1mM; HCO₃⁻, 20mM; glicose,

10 μM, CH₄, 0.6 atm; H₂, 10⁻⁴ atm.

Fonte: BROCK, T. D. et al. Adaptado (28)

A produção de metano é alta somente quando o pH se mantém em uma faixa próxima da neutralidade. Por isso, o controle do pH nos reatores anaeróbios é muito importante. Um pH menor que 6,3 ou maior que 7,8, provoca uma diminuição na produção de metano (32).

No estudo da digestão anaeróbia de resíduos sólidos, num digestor em escala piloto, o pH foi controlado por meio de sistema tampão de bicarbonato (33).

Algumas técnicas aumentam a degradação da matéria orgânica num bioreator, como a diminuição do tamanho dos resíduos, a recirculação do lixiviado (chorume), o controle de temperatura e o conteúdo de umidade (34).

Os gases produzidos em aterros sanitários contêm, principalmente, dióxido de carbono e metano, sendo que a concentração deste último pode ser maior que 50% em volume. A utilização do metano para gerar energias elétrica e térmica pode ser importante meio para reduzir o impacto ambiental (35).

O aterro Bandeirante, situado na Rua Mogei, 1.580 – Km 26 da Rodovia dos Bandeirantes, São Paulo, utiliza o gás metano para gerar energia elétrica. Um sistema de sucção retira os gases da área do aterro para uma usina e 12.000 m³/h geram 20.000 kWh de energia elétrica (usina trabalhando com capacidade máxima).

A usina termoelétrica Bandeirante vendeu créditos de carbono e além de ganhar com energia produzida, preservou o meio ambiente e teve um ganho extra, (36) pois a energia é usada pelo Unibanco, responsável pela gestão energética.

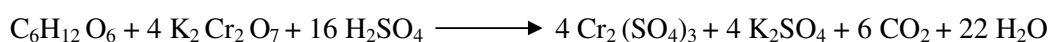
O metano é um gás que, liberado na atmosfera, causa um impacto negativo ao meio ambiente, provocando um efeito vinte vezes maior que o do CO₂ na contribuição do efeito estufa (37).

A matéria orgânica, também responsável pelos impactos negativos causados ao meio ambiente, está presente em efluentes industriais e domésticos, lixiviados de aterros, nas matas, lavouras e florestas. Para estimar o teor de matéria orgânica presente em diversos meios utiliza-se, geralmente, a demanda química de oxigênio (DQO), que é uma prática experimental simples e rápida.

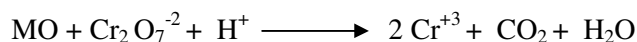
A maioria dos trabalhos encontrados na literatura avalia a carga orgânica presente nos lixiviados de aterros sanitários, efluentes domésticos, nas águas superficiais e subterrâneas, por meio da (DQO) e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (34, 38, 39).

A DQO mede a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica e inorgânica presente num determinado resíduo, empregando-se dicromato de potássio em meio ácido. Esse método é baseado na determinação de Cr³⁺, após a digestão da matéria orgânica por dicromato de potássio em meio ácido (39).

A equação da reação química que representa a digestão da matéria orgânica, como por exemplo, a glicose, por dicromato de potássio em meio ácido pode ser observada a seguir:



A reação principal da oxidação da matéria orgânica pode ser representada pela equação (17):



Dentre as várias metodologias usadas na determinação de DQO, o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998), baseia-se na digestão da amostra sob refluxo fechado e posterior detecção espectrofotométrica. Essa metodologia tem sido aplicada em amostras de águas residuárias que apresentam DQO na faixa de 50 a 1500 mg O₂/L (39).

A determinação de alguns parâmetros tais como o pH, alcalinidade, presença de carbonato, determinação de água de constituição são práticas simples de bancada, que, em

geral, auxilia na interpretação de resultados obtidos por várias técnicas, sejam termoanalíticas ou não.

O uso de técnicas analíticas como TG/DTG e TG-DTA para caracterizar termicamente novas substâncias, novos sistemas é comum na literatura. Por outro lado o uso dessas técnicas no estudo da degradação e estabilização de matéria orgânica em resíduos provenientes de tratamentos de resíduos domiciliares e de resíduos retirados de aterros não é tão comum.

Métodos gravimétricos podem ser usados para determinação de matéria orgânica, como prática rotineira em análises de solos, com a vantagem de eliminar o uso de solução de $K_2Cr_2O_7$ e H_2SO_4 concentrado (40).

O grau de maturação do composto pode ser monitorado por TG/DTG, por ser técnica confiável e apropriada para valoração da avaliação do material orgânico. Para estudar a degradação aeróbia da matéria orgânica (compostagem), estabilização da matéria orgânica em resíduo sólido municipal as técnicas termoanalíticas tem sido usadas (41, 42).

O resultado da análise de resíduos compostados revelou a conveniência do uso de métodos térmicos para fornecer informações simples, rápidas e confiáveis sobre a estabilização da matéria orgânica no processo de tratamento de resíduos agroindustriais por meio da compostagem. A possibilidade para analisar as amostras inteiras faz com que o método seja uma ferramenta rotineira no monitoramento do processo de compostagem (43).

A técnica de TG/DTG obtida em atmosfera de nitrogênio para resíduos oriundos da compostagem de resíduos sólidos urbanos é, em geral, usada para estudar a estabilidade dos compostos formados durante o processo, como os lignocelulósicos e outras moléculas (44).

Estudo realizado com hemicelulose, celulose e lignina da biomassa foi investigado com uso respectivamente, de análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A pirólise da hemicelulose ocorreu mais rapidamente à temperatura de 220-315°C e, da celulose, a 315-400°C; a lignina foi mais difícil de decompor, com perdas de massa num intervalo de temperatura de 160-900°C (45).

A difratometria de raios X pelo método do pó e a espectroscopia de absorção na região do infravermelho são, geralmente, técnicas auxiliares usadas para ajudar na interpretação dos resultados das técnicas termoanalíticas.

Para se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passado pela amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada. A repetição da operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente 4000-

400 cm^{-1}) permite que um espectro de Refratância versus número de ondas ($\nu \text{ cm}^{-1}$) seja construído (46).

Espectros bem resolvidos podem ser produzidos com amostras de uma única substância com elevada pureza. Contudo a técnica costuma ser usada para a identificação de grupos orgânicos de misturas bem complexas, como, por exemplo, amostras de compostos de lixo, de resíduo sólido domiciliar, de substâncias húmicas entre outros (47-51).

A análise do espectro permite identificar os grupamentos orgânicos presentes nas substâncias através das frequências características dos grupos funcionais mais comuns encontrados na literatura (46), e de artigos publicados.

O uso de técnicas espectroscópicas, em conjunto com outras permite o estudo de características estruturais da matéria orgânica de solos enriquecidos com MO e solos que foram misturados com lodos da estação de tratamento de esgotos (48).

A estrutura química de três componentes da biomassa (lignina, hemicelulose e celulose) foi analisada usando infravermelho e transformada de Fourier (FTIR). O espectro do infravermelho indicou a presença dos grupos funcionais: alcenos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois (45).

A técnica DSC associada com espectroscopia do infravermelho e transformada de Fourier (FT-IR) foi aplicada para estudar os diferentes estágios de maturação da massa e do lodo de fábrica de papel. O resultado mostrou que, durante a compostagem, a matéria orgânica envolvida conduziu a maior estabilidade e complexidade molecular, formando um produto mais homogêneo, semelhante a substâncias húmicas (49).

O método de Flynn Wall Ozawa foi aplicado para curva TG num intervalo de temperatura de 200-400°C, a energia de ativação e o fator pré-exponencial para cada valor de α foram determinados. Os valores médios de E e de $\log A$ encontrados foram, respectivamente, $283,0 \pm 14,6$ e $257,6 \pm 1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $25,4 \pm 0,8$ e $23,2 \pm 0,2 \text{ min}^{-1}$ para resíduo de uma usina de compostagem e resíduo de uma composteira de matéria orgânica originado do restaurante da universidade (44).

A dependência de reações cinéticas heterogêneas da temperatura está normalmente representada pela lei clássica de Arrhenius (52).

$$K = A \exp^{[-E/(RT)]} \text{ onde } A = \text{fator de frequência e } E = \text{energia de ativação}$$

Para um grupo similar de velocidades de reações, por exemplo, para o uso de uma série similar de reagentes, catalisadores ou solventes, muitas pesquisas têm reportado uma correlação linear entre o fator de frequência e a energia de ativação. Portanto, uma mudança

num parâmetro de Arrhenius é compensada por uma correspondente mudança no outro. Esse comportamento é comumente referido como **Efeito de Compensação Cinética (ECC)**, que é usualmente expresso como: $\ln A = a E + b$, onde a e b são constantes características de um particular grupo de reações ao qual a relação se aplica (53, 54, 55).

O ECC para decomposição térmica de alguns polímeros foi constatado através do estudo envolvendo decomposição do estado sólido homogêneo (53).

Amostras de vernizes alquídicas comerciais foram submetidas à análises termogravimétricas, cujos dados da TG e o método isoconversional de Flynn-Wall foi aplicado e os parâmetros cinéticos foram determinados (54).

A decomposição térmica de madeira e folhas de oito espécies foi examinada em atmosfera de ar por método não isotérmico, com um programa linear de temperatura. Uma simples descrição cinética é desenvolvida com base nos resultados experimentais e pelo método de análise integral. Os parâmetros cinéticos E e A da decomposição da biomassa derivados da variação de espécies e da variação do modelo funcional exibem o Efeito de Compensação Cinética (ECC) (55).

Estudo cinético realizado com lixiviados e extratos de lixiviados, pelo método isoconversional de Flynn-Wall mostraram uma relação linear entre a energia de ativação e o fator pré-exponencial de Arrhenius A , denominada Efeito de Compensação Cinética (56).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados e suas respectivas procedências estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Reagentes, procedência e grau

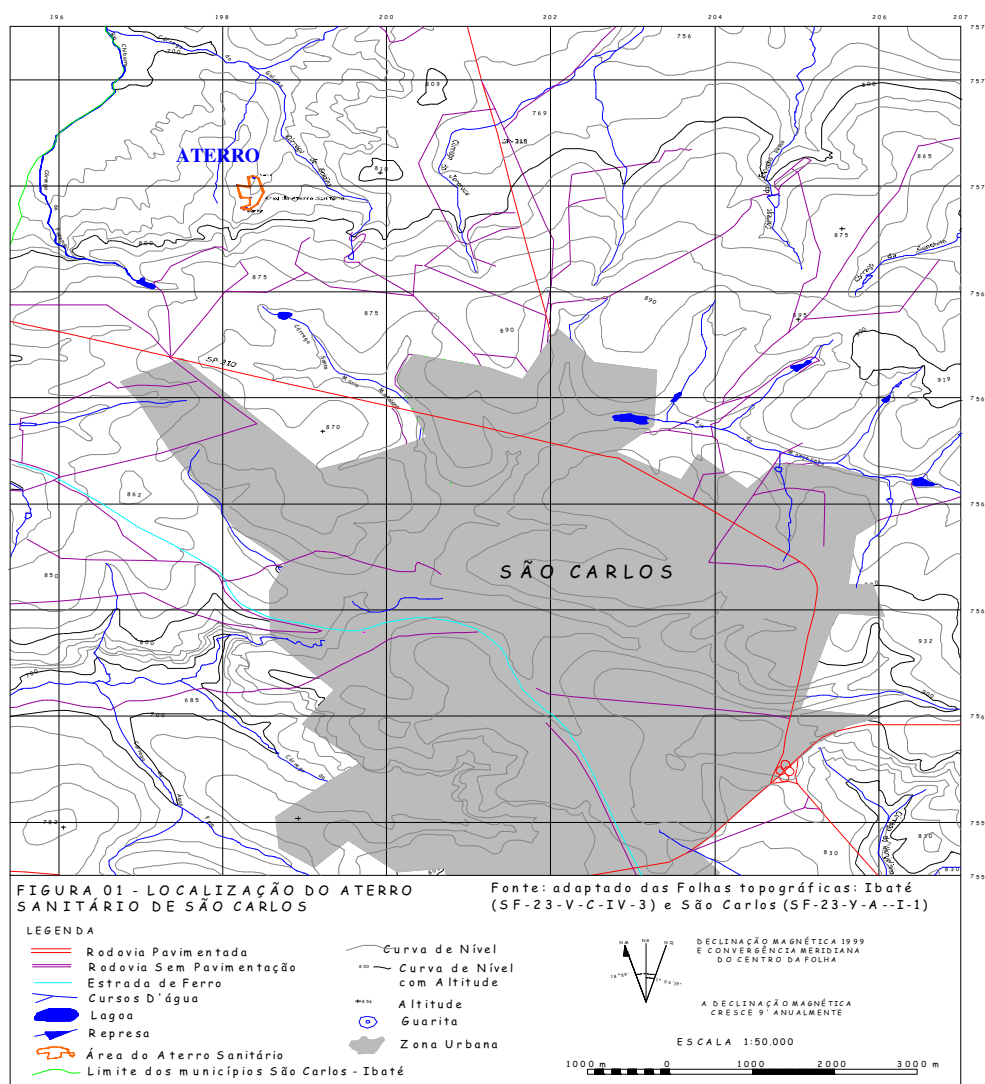
Reagentes	Procedência	Grau
Ácido Sulfúrico	Mallinckrodt	Analítico
Ácido Nítrico	Labsynth	Analítico
Ácido Sulfúrico	Labsynth	Analítico
Peróxido de Hidrogênio	Labsynth	Analítico
Sulfato de Prata	Merck	Analítico
Sulfato de Mercúrio	Merck	Analítico
Dicromato de Potássio	Merck	Analítico
Carbonato de Sódio	Merck	Analítico

4.2 Cidade de São Carlos

São Carlos é um município localizado no estado de São Paulo, a uma distância rodoviária de 234 km da capital do estado. A cidade é um importante centro regional, com uma população em torno de 213000 habitantes, na região metropolitana, gerando 150 toneladas por dia de resíduos sólidos domiciliares, dispostos em aterro sanitário, distante da cidade cerca de cinco quilômetros (57, 58), como se pode ver na Figura 3.

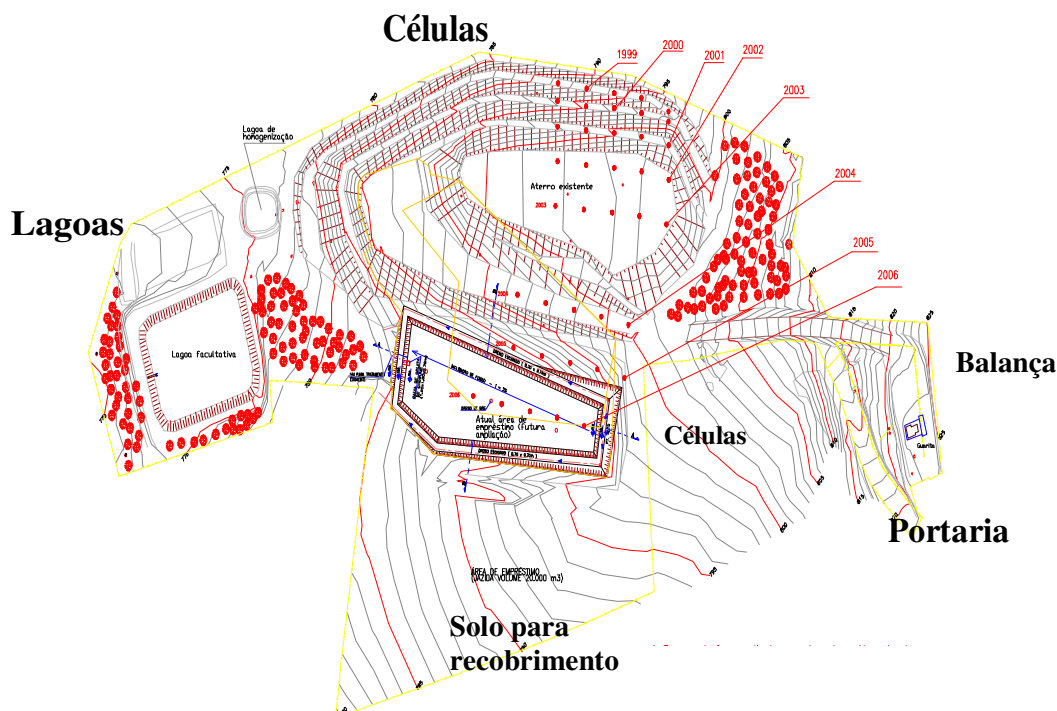
4.2.1 O aterro sanitário

O aterro sanitário de São Carlos está localizado na Fazenda Guaporé, na Rodovia Washington Luiz, km 215 - São Carlos – SP. A figura a seguir ilustra localização do aterro em relação à cidade de São Carlos.



Fonte: Prefeitura Municipal de São Carlos, 2004. Adaptado.

Figura 3: Localização do aterro sanitário de São Carlos (9)



Fonte: Prefeitura Municipal de São Carlos, 2004. Adaptado (9).

Figura 5: Planta do aterro indicando a localização dos furos para as amostragens dos resíduos sólidos dispostos nos anos de 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005 e 2006

4.2.2 Autorização para frequentar o aterro e seleção dos locais a serem investigados

A primeira etapa foi pedir autorização para a Secretaria de Desenvolvimento Sustentável, Ciência e Tecnologia, Departamento de Política Ambiental, para poder fazer visitas ao Aterro, conversar com os funcionários, bem como fotografar a área sob investigação, ter acesso à planta baixa, furar o aterro e coletar amostras de resíduos. De posse da autorização (anexo 1) expedida pelo Sr. Paulo Penalva Mancini, Diretor do Departamento de Política Ambiental, várias visitas foram realizadas ao aterro para localizar as células e a época da disposição desses resíduos e os locais a serem furados para coleta do material.

A pesquisa de campo foi realizada no aterro, em duas etapas: a primeira, em 2004 e a segunda, em 2006, cujo objetivo central foi a amostragem de resíduos dispostos entre o anos de 1999 até 2006.

4.2.3 Orçamentos para realizar as sondagens nas áreas serem estudadas

Para a realização da primeira coleta de amostras foi contratada uma firma especializada em sondagens de solo. Antes dessa etapa foram feitos alguns orçamentos.

As seguintes empresas foram contatadas: American Drilling do Brasil LTDA, de São Paulo; Sondobase Engenharia de Solos LTDA, de Ribeirão Preto; Geotep Engenharia de Ribeirão Preto e Geoinvest-Investigações Geológicas LTDA, de Ribeirão Preto. O melhor orçamento foi apresentado pelo Sr. Rogério Malagoli Bassam, Geólogo, da Geoinvest-Investigações.

4.2.4 Custo das coletas de amostras no aterro sanitário de São Carlos

O custo da coleta de amostras realizadas, nos dias 8 e 9 de novembro de 2004 e no dia 10 de maio de 2006 no aterro sanitário de São Carlos, foi de aproximadamente R\$ 2000,00.

4.2.5 Coleta de resíduos

A pesquisa de campo realizada no aterro teve como objetivo central a amostragem de resíduos sólidos dispostos nos anos de 1999 até 2006, que ocorreu em duas etapas. Para tanto foi necessário aguardar um período sem precipitação atmosférica. As chuvas que antecederam a primeira etapa da pesquisa de campo ocorreram no dia 01 de novembro de 2004, com volume pluviométrico de 4 mm.⁶

A primeira coleta de resíduos foi realizada nos dias 8 e 9 de novembro de 2004 pela empresa Geoinvest, sob supervisão de um geólogo e com a nossa presença. Para perfurar e retirar as amostras dos resíduos sólidos enterrados foram utilizados os seguintes equipamentos: trado mecânico de 25 cm, trado manual, cavadeira comum, cavadeira de concha, pá, enxada, metro e uma tábua quadrada de 60 cm (59).

As amostras foram retiradas de cinco pontos diferentes, 10 m distantes uns dos outros, numa profundidade de 3m, 5m e 1m, procedimento realizado para a obtenção de amostra o mais homogênea possível. De acordo com a norma NBR 10007/2004 essa amostra é chamada de amostra composta, que é a soma de parcelas individuais do resíduo a ser estudas, obtidas

⁶ EPTV Regional segunda edição. 02 nov. 2004.

em pontos diferentes. Elas devem ser misturadas de maneira a se obter uma amostra homogênea (59).

As Figuras de 6 a 13 mostram o panorama do aterro sanitário de São Carlos em 2004, células onde foram coletadas as amostras, sondagem a trado mecânico sobre a célula de 2002, retirada dos resíduos do trato mecânico, sondagem a trado manual sobre a célula de 2001, recolhimento dos resíduos e ensacamento.



Figura 6: Panorama do aterro sanitário de São Carlos, 2004

Foto: Almeida S. 2004.



Figura 7: Vista do aterro indicando as células, onde foram realizadas as perfurações e retiradas de amostras

Foto: Almeida S. 2004.



Figura 8: Sondagem a trado mecânico sobre a célula de 2002

Foto: Almeida, S. 2004.



Figura 9: Retirada dos resíduos do trado mecânico

Foto: Almeida, S. 2004.



Figura 10: Retirada dos resíduos do trado mecânico

Foto: Contreira, R. C. 2004.



Figura 11: Sondagem a trado manual sobre a célula de 2001

Foto: Almeida, S. 2004.



Figura 12: Recolhimento dos resíduos.

Foto: Contrera R. C.2004.



Figura 13: Ensacamento dos resíduos

Foto: Contrera R. C. 2004.

O primeiro local a ser perfurado foi a rampa da célula de 2002, de onde se retiraram 5 amostras distantes 10 m umas das outras, numa profundidade de 3 m.

A segunda sondagem aconteceu na rampa sobre o lixo, de 2000. Algumas tentativas de penetração em profundidades superiores a 5 m foram feitas sem resultados, pois havia resíduos (borracha, trapos, pedras) que impediam a entrada do trado. Nesse nível retiraram-se 10 amostras, distantes 10 m umas das outras; 5 amostras foram retiradas numa profundidade de 3 m (resíduo sólido de 2000) e as outras 5, numa profundidade de 4 a 5 m (resíduo sólido de 1999).

As amostras de resíduos sólidos referentes ao ano de 2001 foram retiradas da rampa entre os dois taludes (2002 e 2000), conforme Figura 11. Foi realizado procedimento semelhante ao da amostragem de 2002, só que, nesse caso, usou-se uma cavadeira e o trado manual com alavanca. Esse local foi o mais difícil de perfurar por ter muitas pedras e a profundidade atingida foi de aproximadamente 1,0 m.

A terceira perfuração deu-se, na superfície sobre o lixo, de 2003. Nesse nível retiraram-se 5 amostras, distantes 10 m umas das outras, numa profundidade de 1 m (resíduo sólido de 2003). O último local perfurado foi à esquerda do aterro, cujo lixo fora compactado

e recoberto com solo no início de 2004. O mesmo procedimento realizado na amostragem de 2001 e 2003 foi realizado para 2004.

O solo usado na cobertura dos resíduos foi recolhido em vários pontos e várias profundidades, (do local de onde ele é retirado para ser usada no recobrimento do RSU). O tratamento realizado para o solo foi igual ao descrito acima para o RSU.

As amostras foram recolhidas com auxílio de uma pá e acondicionadas em sacos plásticos transparentes, etiquetados e, a seguir, amarrados e colocados na sombra até serem transportados para o Instituto de Química (IQ).

O tempo gasto na primeira etapa da coleta foi de 18 horas; depois disso, as amostras foram transportadas para IQ – UNESP - Araraquara.

4.2.6 Transporte dos resíduos

Os resíduos foram transportados por meio de veículo comum, diretamente para o IQ-UNESP de Araraquara, no mesmo dia do término da coleta.

A Figura 14 mostra os resíduos de 1999 após a chegada no IQ.



Figura 14: Amostras de resíduos sólidos de 1999 retirada do aterro

Foto: Almeida S. 2004.

A segunda coleta de amostras foi realizada no dia 10 de maio de 2006, com a mesma empresa, mesmos equipamentos e com os mesmos procedimentos já usados. O período de estiagem facilitou a realização da segunda etapa do trabalho de campo.

O tempo dispensado na segunda coleta foi de 6 horas, depois do que, as amostras foram transportadas para IQ – UNESP - Araraquara.

A Figura 15 indica os locais de foram retirados os resíduos dispostos nos anos de 2005 e 2006 e a terra usada para cobertura do lixo.



Figura 15: Vista do aterro indicando os locais da segunda etapa de coleta de resíduos. 2006

Foto: Almeida S. 2006

A Figura 16 mostra através de um esquema as células do aterro sanitário.

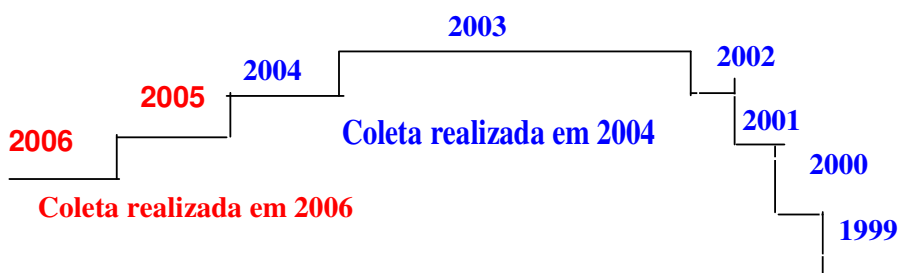


Figura 16: Esquema dos locais e das etapas das coletas de resíduos no aterro sanitário

Na Tabela 5 estão apresentados os dados das coletas de amostras, como o ano do resíduo disposto no aterro, a quantidade retirada em cada perfuração, a profundidade, as massas e as siglas usadas para cada resíduo.

Ano	Siglas	Número de amostras	Distâncias entre os furos	Profundidade dos furos	Massa de resíduos/furo	Massa total
1999	S ₁	5	10 m	4-5 m	3 kg	15 kg
2000	S ₂	5	10 m	3 m	3 kg	15 kg
2001	S ₃	5	10 m	1 m	3 kg	15 kg
2002	S ₄	5	10 m	3 m	3 kg	15 kg
2003	S ₅	5	10 m	1 m	3 kg	15 kg
2004	S ₆	5	10 m	1 m	3 kg	15 kg
2005	S ₇	5	10 m	1m	3 kg	15 kg
2006	S ₈	5	10 m	1m	3 kg	15 kg
Solo	T	5	10 m	1 m	1 kg	5 kg

Tabela 5: Massas das amostras, profundidade das perfurações, número de amostras, ano da disposição do resíduo a as respectivas siglas

4.2.7 Preparação e conservação das amostras

No dia seguinte da coleta foram realizados três quarteamentos por ano de disposição de resíduos.

A Norma Brasileira da ABNT NBR 10007:2004 define quarteamento como um processo de divisão em quatro partes iguais de uma amostra pré-homogeneizada, sendo tomadas duas partes opostas entre si para constituir uma nova amostra e descartadas as partes restantes. As partes não descartadas são totalmente misturadas e o processo de quarteamento é repetido até que se obtenha o volume desejado.

A Figura 17 mostra a seqüência do tratamento dos resíduos após a coleta, incluindo a mistura, seleção do material a ser desprezado, quarteamento, preparação para secagem e o acondicionamento final para posterior análises.

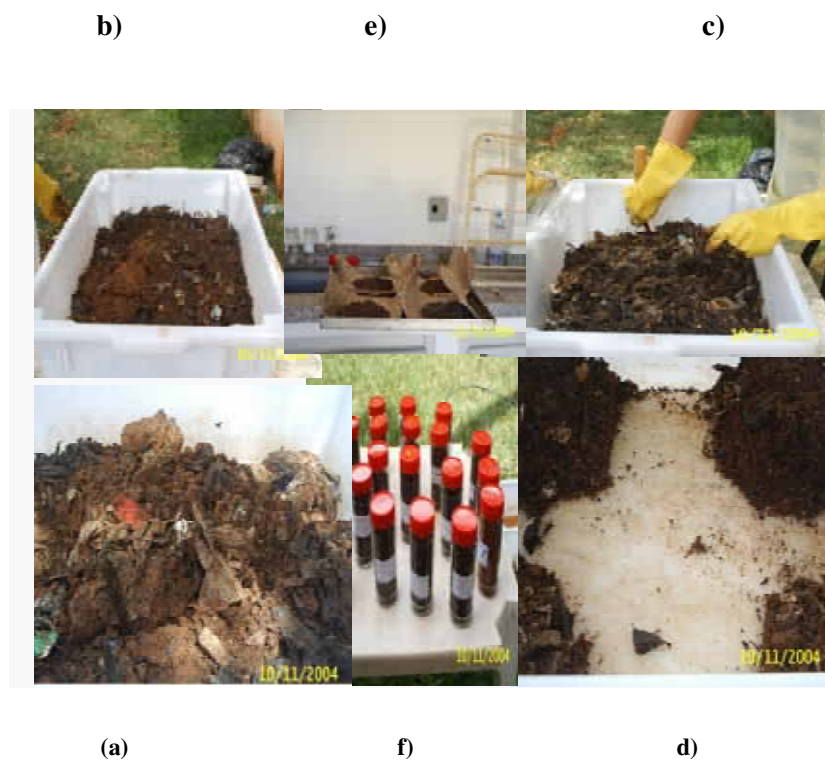


Foto: Lima, E. N. 2004

Figura 17: Fotos da seqüência do tratamento dos resíduos: a) resíduos antes da retirada de alguns materiais desprezíveis; b) resíduos selecionados; c) mistura dos resíduos com auxílio de pequena pá; d) divisão dos resíduos em quatro partes iguais; e) resíduos após a secagem; f) resíduos acondicionados em vidros etiquetados

O esquema dos três quarteramentos é apresentado através da Figura 18, massa inicial de resíduos foi de aproximadamente 15 kg, a massa final de cada amostra foi de aproximadamente 1,9 kg.

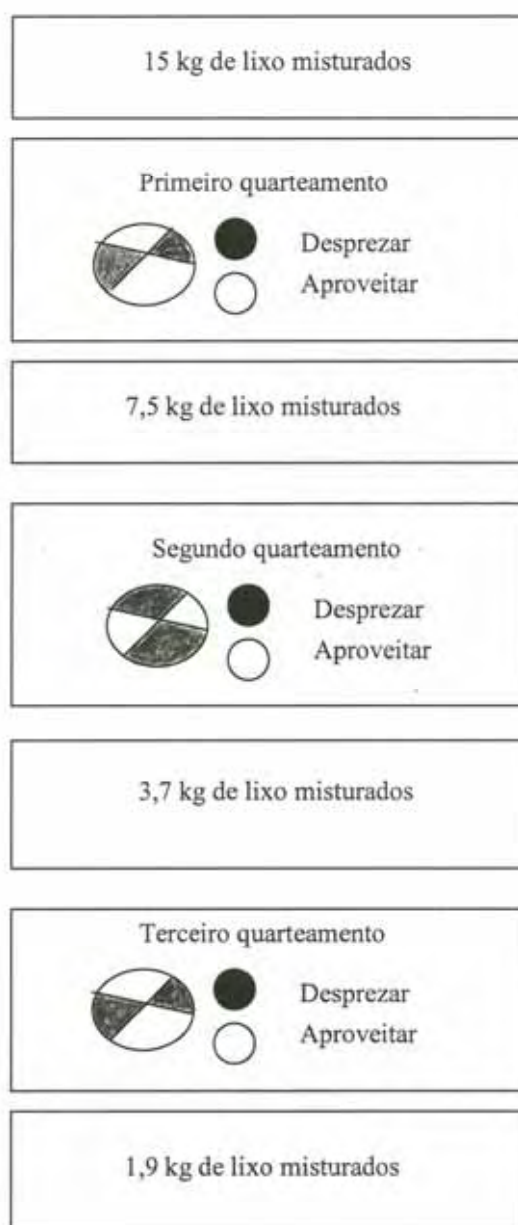


Figura 18: Esquema dos quarteados realizados para obtenção de uma amostra representativa

Esquema feito por GOMES (10). Adaptado.

Uma parte dos resíduos, selecionada por quarteamento, foi separada e levada, no dia seguinte ao da coleta para o laboratório de Saneamento na Escola de Engenharia de São Carlos, USP, para a realização da análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO).

A outra parte dos resíduos foi espalhada sobre sacos de papel, colocados em bandejas numa Estufa de Circulação de Ar a 60°C da Soc. Fabel Ltda., Modelo 170, Tensão = 220V, Potência = 4500 W, durante três dias. Depois de secas as amostras foram trituradas em almofariz e peneiradas numa Peneira Granutest ABNT 35, abertura 0,5 mm, Telastem Peneiras para Análise Ltda. Após essa etapa os resíduos foram acondicionados em vidros, e guardados no armário para as posteriores análises.

4.2.8 Determinação da Demanda Química de Oxigênio.

Os resíduos foram secos em placas de Petri por 24 horas, a 105°C. Os materiais inertes presentes em cada amostra foram desprezados (por catação). Pesou-se 1 g de cada amostra e adicionaram-se 20 mL de H₂SO₄ concentrado e 5 mL de H₂O. Após o resfriamento das soluções, elas foram transferidas para balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água destilada. As soluções das amostras apresentaram a coloração amarela. O branco foi preparado com 20 mL de H₂SO₄ diluído a 250 mL com água destilada.

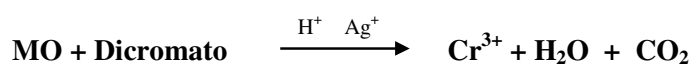
As soluções foram filtradas e 2 mL de cada amostra foram misturados com 3,5 mL do reagente 1 e 1,5 mL do reagente 2.

Reagente 1: ácido sulfúrico, dicromato de potássio e sulfato mercúrico.

Reagente 2: ácido sulfúrico e sulfato de prata.

As soluções resultantes foram levadas para um bloco digestor à 150°C, onde permaneceram durante 2 horas, tempo necessários para a digestão da matéria orgânica presente nos resíduos. Deixou-se esfriar por 1 hora. As medidas de absorbância foram realizadas num Espectrofotômetro DR/2000 – Hach - 220 V - DR/2000 Direct Reading Spectrophotometer Prog 955 (Prog USP), empregando $\lambda_{\text{máximo}} = 620 \text{ nm}$.

A DQO mede o consumo de oxigênio ocorrido durante a oxidação química da matéria orgânica, cuja equação química simplificada pode ser escrita:



Este método de análise rápido e indica a quantidade de oxigênio necessário para oxidação da matéria orgânica, mas, não fornece informações sobre a velocidade de consumo da matéria orgânica, além da ocorrência da oxidação simultânea de outros constituintes inorgânicos.

4.2.9 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X pelo método do pó, dos resíduos calcinados, foram obtidos no Difrátômetro Siemens D-5000, empregando um tubo de cobre, submetido à tensão de 20 kV e corrente de 20 mA. A radiação utilizada foi a K_{α} ($\lambda = 1,541 \times 10^{-10}$ m). A amostra calcinada foi colocada num suporte de vidro, próprio do equipamento, e exposta à radiação ($5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$).

4.2.10 Abertura das amostras de terra e resíduos do aterro

As massas de solo, resíduo calcinado e resíduo sólido domiciliar foram de aproximadamente 1g, 1g e 2g. Transferiram-se as massas de resíduos para os tubos digestores e adicionaram-se 10 mL de HNO_3 concentrado. As misturas permaneceram em repouso, numa capela, à temperatura ambiente, durante quatorze horas e meia. A abertura das amostras foi realizada num Bloco Digestor da Sarge Aparelhos Científicos Ltda. 220 V.

Aqueceram-se as amostras à 140°C até a secura e novamente, foi adicionado HNO_3 até um volume 20 mL. Adicionaram-se 6 mL de solução aquosa de H_2O_2 30% em volume lentamente, até abertura das amostras, método usado por Mendes e Jesus (60, 61).

As Figuras 19 e 20 ilustram a amostra S_4 antes da abertura e após a digestão da matéria orgânica.



Figura 18: Amostra S₄ com ácido nítrico no bloco digestor



Figura 19: Amostra S₄ após a abertura

Foto: Almeida S. 2005.

4.2.11 Determinação de metal total por espectrometria de absorção atômica

Foram analisados os seguintes metais: Zn, Pb, Cd, Ni, Fe, Mn, Cu, Cr e Al nas amostras retiradas do aterro, na terra de recobrimento dos resíduos sólidos domiciliares e em todas as amostras, após serem calcinadas a 950°C, durante 3 horas.

As leituras foram obtidas empregando-se Espectrômetro de Absorção Atômica com chama, da Perkin Elmer AAnalyst 300. Como fontes foram usadas lâmpadas individuais para cada metal, exceto para o alumínio, para o que foi utilizado Espectrômetro de Emissão Atômica com plasma de Argônio-induzido (ICP – OES).

Os limites de detecção e de quantificação do método empregando o Espectrômetro de absorção atômica são mostrados a seguir:

Tabela 6: Limites de detecção e de quantificação do método empregando o Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer AAnalyst 300

Metais	LD	LQ	λ (lâmpada) nm
Zn	0,699	2,330	213,9
Fe	9,429	31,43	248,3
Mn	0,013	0,044	279,5
Cr	0,019	0,065	357,9
Pb	0,081	0,270	283,3
Ni	0,040	0,132	232,0
Cu	0,009	0,030	324,8
Cd	0,001	0,002	228,8

4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o emprego do espectrofotômetro Nicolet, FTIR, modelo Impact-400, na região compreendida entre 4000-400 cm^{-1} , usando a técnica de pastilhas de brometo de potássio (prensadas em pastilhas com brometo de potássio).

4.4 Curvas TG/DTG

As curvas TG/DTG e TG-DTA foram obtidas com a utilização do equipamento TA Instruments, modelo SDT 2960, em atmosfera dinâmica de nitrogênio e de ar sintético, com

vazão do gás de 50 mL min⁻¹. A razão de aquecimento usada foi de 20°C min⁻¹. Foram utilizados cadinhos de alumina. As massas das amostras ficaram em torno de 7 mg. As temperaturas inicial e final foram, respectivamente, 30°C e 1200°C. As curvas TG foram obtidas para as amostras S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇ e S₈, e T (solo de recobrimento) citadas na Tabela 5.

4.4.1 Estudo cinético

A determinação dos parâmetros cinéticos a partir das curvas Termogravimétricas (TG) ou de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é obtida por procedimentos não-isotérmicos, as quais podem ser matematicamente descritas em termos do triplo cinético: energia de ativação (E), fator pré-exponencial de Arrhenius (A) e modelo cinético (f(α)) de reações no estado sólido em uma única etapa (62).

Para reações no estado sólido, freqüentemente se expressa concentração (c) como fração conversional (α) ou qualquer outra propriedade física escolhida para representar o sistema em estudo, de acordo com a equação 1, em que os índices subscritos representam o valor da propriedade medida em um determinado tempo t, no tempo inicial (t = 0) e no tempo final (t = ∞).

$$\alpha_t = \frac{(\alpha_t - \alpha_0)}{(\alpha_\infty - \alpha_0)} \quad (1)$$

A equação 2 apresenta dados obtidos a uma razão de aquecimento constante (β), que representa a taxa de variação da temperatura (T) em função do tempo (t) (dT/dt):

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

A taxa de variação de α em função do tempo pode ser expressa na forma de equação diferencial (equação 3).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (3)$$

Para intervalo não muito grande de temperatura a dependência da constante de velocidade (k), em função do tempo, para a maioria das reações obedece à equação 4, do tipo Arrhenius, mesmo não conhecendo o modelo cinético do evento estudado [f(α)].

$$k = \frac{A}{\beta} \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \quad (4)$$

Em que A, β e R são, respectivamente, fator pré-exponencial, razão de aquecimento e constante dos gases.

Para estudo não isotérmico com razão de aquecimento linear, a equação 5 mostra a dependência de α em relação ao tempo e temperatura.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \beta \quad (5)$$

Dessa forma, igualando equação 3 a equação 4 tem-se:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

Considerando:

$$\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) \quad (7)$$

Expressando a equação 6 na forma integral ($g(\alpha)$) tem-se:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (8)$$

Foram propostas soluções matemáticas para a equação 8 por meio de substituição da integral, chegando-se à expressão apresentada na equação 9, considerando-se que para valores suficientemente baixos, próximo de T_0 , o limite menor pode ser negligenciado.

$$g(\alpha) = \frac{A E}{\beta R} \left(\frac{\exp^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp^{-u}}{u} du \right) \quad (9)$$

Considerando:

$$p(x) = \left(\frac{\exp^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp^{-u}}{u} du \right) \quad (10)$$

A equação 8 se transforma em:

$$g(\alpha) = \frac{A E}{\beta R} p(x) \quad (11)$$

Com $p(x)$ sugerido para determinados valores de E/RT .

Reorganizando e aplicando logaritmo à equação 11, obtém-se:

$$\log \beta = \log \left(\frac{A E}{g(\alpha) \beta R} \right) + \log p(x) \quad (12)$$

De acordo com a aproximação feita por Doyle (63):

$$\log p(x) \cong -2,315 - 0,457x \quad (13)$$

Para valores de x compreendidos entre 20 e 60 ($20 \leq x \leq 60$), tem-se a precisão da aproximação da ordem de 3%.

Substituindo a equação 13 na equação 12:

$$\log \beta \equiv \log \left(\frac{A E}{g(\alpha) \beta R} \right) - 2,315 - 0,457 x \quad (14)$$

Diferenciando a equação 14, considerando α constante obtém-se:

$$\frac{d \log \beta_j}{d 1/T} \equiv \frac{-0,457 E}{R} \quad (15)$$

Aplicando-se a metodologia disposta na designação ASTM E698-99, que se baseia no método isoconversional, mesma fração conversional da reação para diferentes razões de aquecimento, de Doyle, Flynn e Wall e Ozawa, determina-se energia de ativação e fator pré-exponencial de Arrhenius (62, 64, 65).

A equações 14 e 15 apresentam uma relação linear de $\ln(\beta)$ contra $1/T$, de tal modo que o coeficiente angular da reta possibilite a determinação de E.

$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{f(\alpha)}{d\alpha/dT} \right] - \frac{E}{RT} \quad (16)$$

Esta é a equação que representa o método isoconversional de Flynn- Wall e Ozawa.

Considerando-se a reação de primeira ordem e substituindo-se os valores médios de β , E, e T, na equação 5, chega-se a expressão para o fator pré-exponencial A :

$$A = \frac{\beta E}{RT^2} \exp \left[\frac{E}{RT} \right] \quad (17)$$

O estudo cinético foi realizado empregando-se a segunda etapa do processo de decomposição térmica do resíduo sólido domiciliar, em atmosfera de nitrogênio, para as razões de aquecimento 10, 15 e 25 °C min⁻¹, com a finalidade de determinar os parâmetros cinéticos através do método baseado no método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (test met ASTM E 698- 99) (66) e do *software* (TGA Kin V 4.0A).

4.4.2 Efeito de compensação cinética

O efeito de compensação cinética (ECC) foi constatado pelo gráfico $\ln A$ versus E, que mostrou a relação linear existente entre os dois parâmetros.

4.5 Identificação da presença de água de constituição nas amostras S₁ - S₈.

As amostras foram aquecidas em tubos de ensaios abertos até a temperatura de 180°C, após a qual os tubos foram tampados levemente e aquecidos até 300°C, mantendo as paredes superiores dos tubos resfriadas.

4.6 Calorimetria exploratória diferencial

As curvas DSC foram obtidas através do módulo DSC 2910 TA Instruments, com dispositivo acoplado para resfriamento forçado. Os cadinhos da amostra e de referência utilizados foram de alumínio com tampa perfurada. Foram obtidas curvas DSC de aquecimento e resfriamento até a temperatura de 600°C para as amostras. As condições de operação foram: razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, vazão de nitrogênio de 50 mL min⁻¹ e massa da amostra da ordem de 8,0 mg.

4.7 Alcalinidade

A alcalinidade total das amostras foi determinada com base na norma ASTM D 1957, (67) por meio da análise volumétrica. A massa de 1,0000 g de RSU foi pesada e a ela adicionados 50 mL de água, mistura que ficou sob agitação durante três minutos; a seguir foi **realizada uma titulação** com solução-padrão de ácido sulfúrico 0,005 mol/L e 0,01 mol/L. O indicador usado foi o alaranjado de metila $pK_{ind} = 3,7$, intervalo de viragem do pH: 3,7 a 4,4.

4.8 pH

A massa de 1,0000 g de RSU de cada amostra foi pesada e a elas adicionados 50 mL de água, cada mistura ficou sob agitação durante três minutos e a seguir foram realizadas as medidas de pH.

O pH das amostras foram determinados por meio do pH indicator strips non-bleeding color pHast* pH 0-14 EM- Reagents. Associate of Merck KGaA. Germany.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Os valores obtidos de DQO para os resíduos sólidos retirados do aterro Sanitário de São Carlos foram bem menores que os valores encontrados em 1989 em resíduos de aterro, e foram próximos dos encontrados em esgoto doméstico bruto determinado, cujo valor mínimo de DQO foi de 114 mg/L e o valor máximo de 388 mg/L (10, 68).

Tabela 7 – Demanda Química de Oxigênio determinado em resíduos sólidos do aterro sanitário de São Carlos e do solo de recobrimento em mg/L e g/kg

Amostras	DQO Médio mg/L	DQO g/kg	Tempo de disposição (anos)	Coleta de resíduos
S1 (1999)	112	28,0	5	2004
S2(2000)	251	62,8	4	2004
S3(2001)	107	26,8	3	2004
S4(2002)	106	26,5	2	2004
S5(2003)	135	33,7	1	2004
S6(2004)	126	31,5	0	2004
S7(2005)	152	38,0	1	2006
S8(2006)	159	39,8	0	2006
Solo (T) de recobrimento	60,6	15,0	-	2004

Comparando-se os valores de DQO dos resíduos de diferentes anos com a DQO do solo usado no recobrimento dos resíduos, verifica-se que a DQO do solo é a metade da média da DQO dos resíduos, indicando, dessa maneira presença, da matéria orgânica nos resíduos.

Os resíduos de diferentes anos apresentaram DQO próximos, em torno de 30 g/kg, mostrando que houve retenção da matéria orgânica e inorgânica nos locais da amostragem, provavelmente devido ao grau de compactação do lixo e também a recirculação do chorume sobre a área do aterro.

O resultado encontrado de DQO da amostra S₂, (2000) foi muito elevado, como pode ser visto na Figura 21, e isso ocorreu devido à recirculação de chorume ocorrida naquela superfície (rampa) horas antes da realização da amostragem.

O valor obtido de DQO para S_5 , foi elevado e maior que a DQO para S_6 , porque lixo novo havia sido armazenado, provisoriamente, sobre a célula de onde foi retirada a amostra S_5 . A água presente nos resíduos alimentares do lixo novo percolou para o interior da célula em estudo, arrastando substâncias solúveis, presentes na fase inicial de degradação, causando o aumento da DQO da amostra S_5 .

Os valores de DQO em função do tempo podem ser vistos por meio da Figura 21.

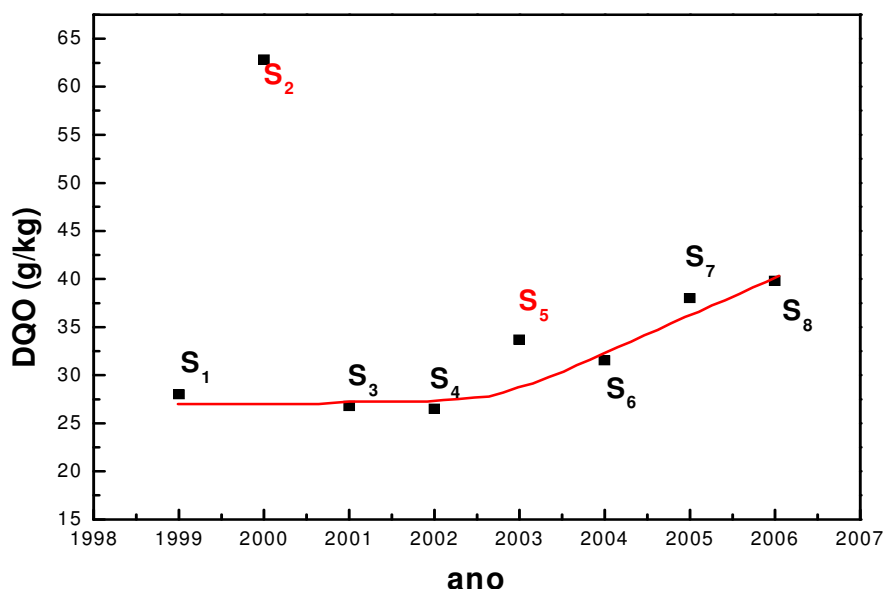


Figura 20: Variação de DQO dos resíduos retirados do aterro em função do tempo de disposição

A Figura 21 mostra a tendência de aumento de DQO em função do ano, pois quanto mais novo o lixo maior a quantidade de matéria orgânica presente.

A literatura mostra que a DQO dos líquidos provenientes de aterros sanitários de idades diferentes apresentam DQO elevados como: 1870, 3750 e 13780 mg/L, respectivamente (10).

Segundo Kjeldsem (69), a DQO de lixiviados de aterros sanitários na fase anaeróbia varia de 60 a 60000 mg/L e em média é em torno de 22000 mg/L.

Experiência realizada, em escala piloto, sobre a digestão anaeróbica de resíduos sólidos municipais não selecionados, mostrou que a DQO do chorume produzido pelo digestor decrescia com o aumento do tempo (68). Esse comportamento também ocorreu com as amostras sólidas recolhidas do aterro, como pode ser visto pela Figura 22. A amostra de

lixo mais nova apresentou DQO maior e, conforme o Δt aumenta, os valores de DQO diminuem, devido à degradação da matéria orgânica.

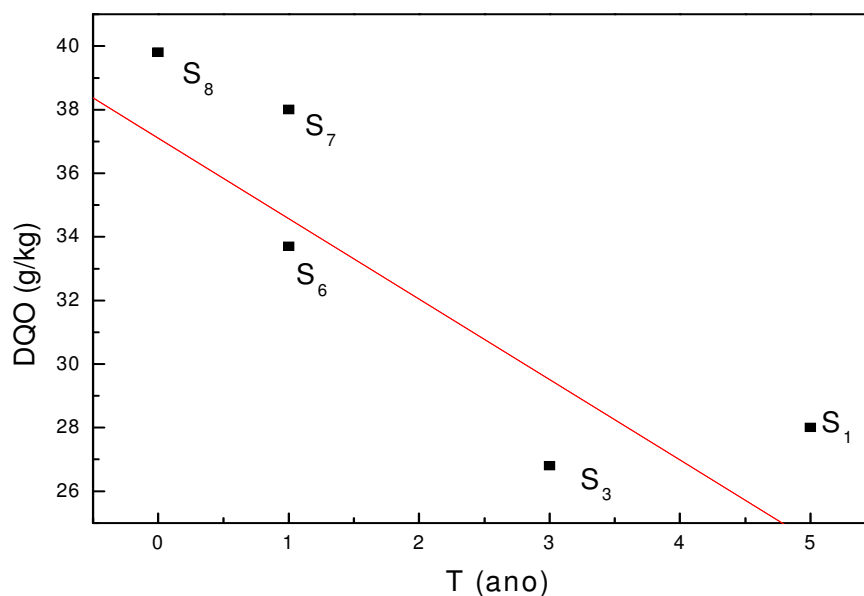


Figura 21: Valores de DQO dos resíduos retirados do aterro em função da variação do tempo

A transformação da matéria orgânica, através da ação de microorganismos, pode ser efetuada de duas maneiras: decomposição aeróbia e decomposição anaeróbia. A primeira ocorre com liberação de CO_2 e H_2O e formação de um composto orgânico estabilizado, fonte energética para as culturas agrícolas. A decomposição anaeróbica também forma compostos orgânicos e o gás metano (CH_4), que é um combustível gasoso (26).

Os valores de DQO encontrados nas amostras poderão servir como parâmetro para verificar o conteúdo de matéria orgânica presente nos diferentes locais do aterro, e para avaliar a possibilidade de contaminação na circunvizinhança do aterro por lixiviação. Outra utilidade importante na determinação da demanda química de oxigênio do resíduo e do chorume é para verificar a eficiência da recirculação desse líquido nas diferentes áreas do aterro. O lixiviado lançado sobre a superfície do aterro melhora as condições de umidade no meio, retorna a carga orgânica, a inorgânica e os microorganismos para a massa de lixo e reativa reação de degradação da matéria orgânica (35), uma vez que a umidade e a presença de microorganismos são fundamentais para a degradação da matéria orgânica. Dessa maneira retornam também para o meio os metais pesados (34).

5.2 Difractometria de raios X

Para a verificação da existência de óxidos metálicos nos resíduos da decomposição térmica, foram obtidos os difratogramas de todos os resíduos provenientes da análise termogravimétrica (TG).

A análise de raios X confirmou a presença de grande quantidade de sílica, que é proveniente da terra usada para recobrir a massa de resíduos domiciliares dispostos em aterros. A comprovação, por essa técnica, da presença de óxidos metálicos não foi possível, pois a presença de SiO_2 em grande quantidade, nos produtos da decomposição térmica, dificultou a visualização dos picos decorrentes dos óxidos metálicos, por estarem presentes no resíduo final em quantidades inferiores ao limite de detecção do equipamento.

A figura 23 refere-se ao difratograma obtido de uma amostra estudada, que é semelhante aos demais difratogramas.

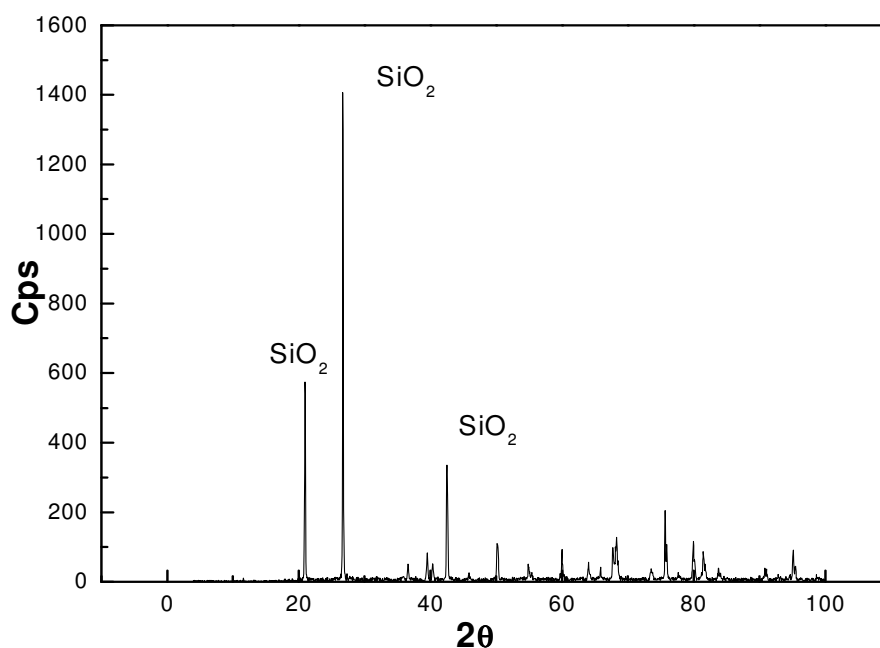


Figura 22: Difratograma de raios X obtido da amostra de resíduo sólido domiciliar disposto no ano de 2000 no aterro sanitário de São Carlos

5.3 Determinação de metal total por espectrometria de absorção atômica e de emissão atômica

Tabela 8:Concentrações dos metais (mg/kg) das amostras S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇, S₈ e T e das referências

Metais Amostras	Zn	Pb	Ni	Fe x1000	Mn	Cu	Cr(t)	Al ⁺ x 1000	Cd
S ₁	60,8 ± 3,9 (3)	24,3 ± 1,2 (3)	3,1 ± 0,2 (3)	41,8 ± 3,3 (3)	152,5 ± 1,5 (3)	13,1 ± 4,7 (3)	18,8 ± 1,4 (3)	18,2 ± 0,6 (3)	0,1 0,0
S ₂	97,8 ± 10,6 (3)	40,6 ± 2,3 (3)	22,8 ± 5,3 (3)	44,3 ± 4,2 (3)	320,4 ± 13,6 (3)	36,4 ± 0,4 (3)	46,5 ± 1,5 (3)	17,1 ± 1,2 (3)	0,3 ± 0,1 (3)
S ₃	99,2 (3)	16,5 ± 1,4 (3)	nd	37,3 ± 0,7 (3)	87,4 ± 5,0 (3)	13,2 ± 0,4 (3)	11,3 ± 0,1 (3)	18,1 ± 0,1 (3)	nd
S ₄	15,0 ± 1,0 (3)	25,9 ± 1,7 (3)	20,7 ± 1,0 (3)	46,4 ± 7,8 (3)	56,8 ± 15,8 (3)	13,3 ± 2,6 (3)	40,7 ± 3,1 (3)	21,0 ± 8,2 (3)	nd
S ₅	30,4 ± 1,1 (3)	28,9 ± 2,3 (3)	nd	36,9 ± 3,4 (3)	71,4 ± 2,7 (3)	15,1 ± 0,5 (3)	12,2 ± 1,4 (3)	16,0 ± 0,3 (3)	1,0 ± 0,3 (3)
S ₆	17,3 ± 7,4 (3)	23,3 ± 3,2 (3)	nd	25,0 ± 6,1 (3)	37,5 ± 9,0 (3)	6,5 ± 3,7 (3)	5,9 ± 1,6 (3)	13,0 ± 3,1 (3)	1,2 ± 0,1 (3)
S ₇	20,7 ± 2,6 (3)	17,9 ± 13,5 (3)	1,0 ± 0,2 (3)	7,7 ± 0,4 (3)	3,4	1,3 ± 0,1 (3)	12,4 ± 5,3 (3)	nd	nd
S ₈	58,5 ± 0,2 (3)	26,8 ± 2,9 (3)	4,3 ± 0,5 (3)	10,7 ± 0,3 (3)	61,9 ± 5,1 (3)	21,1 ± 0,5 (3)	25,5 ± 1,1 (3)	nd	nd
Solo - T	nd	26,7 ± 2,2 (3)	nd	15,5 ± 4,2 (3)	28,9 ± 4,5 (3)	nd	4,3 (3)	nd	1,7 ± 0,2 (3)
CETESB Solo e água	60	17	13	-	-	35	40	-	-
EMBRAPA Composto de lixo Alemanha	1500	500	100	-	-	500	300	-	5
Composto de lixo Alemanha	400	150	50	-	-	100	100	-	15
Sedimento do aterro (RJ)	118	142,0	9,0	34,24	128,6	58	43,5	270,6	0,33

* Determinado por ICP-OES

média de três alíquotas de uma mesma amostra. s é o desvio padrão.

(nd) medidas abaixo do limite de detecção do aparelho

Valores orientadores para o solo e água subterrânea no Estado de São Paulo – CETESB (70);

Circular Técnica 03 de 2005 EMBRAPA (71);

Teores permissíveis de metais pesados no composto de lixo na Alemanha (72);

Concentrações de metais pesados determinados do solo e sedimentos do aterro Morro do Céu – Niterói- RJ (73).

A partir da Tabela 8 verifica-se que as concentrações de zinco das amostras (S_2 e S_3) apresentaram os seus valores superiores aos valores orientadores da CETESB para o solo e para a água.

O valor elevado da concentração de zinco encontrado na amostra S_3 , talvez se deva à heterogeneidade da amostra, pois são variados os materiais presentes numa célula de aterro, como as pilhas secas do tipo zinco-carbono, usadas em lanternas, rádios e relógios; resíduos de cabelos, pelos e unhas gerados por microempresas que cuidam da estética, e que também são descartados no lixo, vão para o aterro e contribuem para o aumento da concentração de zinco nos resíduos. Outras fontes de zinco advêm de resíduos metálicos de fontes diversas como oficinas mecânicas, complexos vitamínicos contendo zinco e que quando descartados no lixo, aumentam a concentração desse metal nos resíduos de aterros.

As pilhas e baterias de celular causam hoje um problema ambiental sério, por apresentarem em sua constituição metais nocivos a saúde e ao meio ambiente como mercúrio, chumbo, cobre, zinco, cádmio, manganês, níquel e lítio (18). Classificadas como classe I, resíduos perigosos, depois de usadas, a maioria das pilhas e baterias são jogadas em lixos comuns (2).

O problema das pilhas é mais grave se comparado ao das baterias de celular, que possuem maior durabilidade, e não são descartadas com tanta facilidade e rapidez pelos consumidores, como é o caso das pilhas, pouco duráveis e que são jogadas em qualquer lugar. A forma como são eliminadas provocam o conseqüente vazamento de componentes tóxicos que contaminam o solo, os cursos d'água e o lençol freático, atingindo a flora e a fauna das regiões circunvizinhas. Através da cadeia alimentar essas substâncias chegam aos seres humanos, podendo causar intoxicações, dependendo da dose absorvida (74).

Todas as amostras, exceto a S_3 apresentaram seus valores de concentração de chumbo superiores aos de referência da CETESB para o solo e para água. Isso mostra que os resíduos retirados do aterro e a terra de cobertura encontram-se contaminados com esse metal que, provavelmente, é oriundo de acumuladores, sobras de tintas e corantes para cerâmicas (75).

Resíduos de cabelos jogados no lixo também podem ter contribuído para os resultados, pois análises realizadas em amostras fornecidas por cabeleireiros de Marília, SP, mostraram que o teor de chumbo presente nelas é em torno de 230 mg/kg (75).

A amostra S_2 apresenta valores das concentrações de Zn, Pb, Cd, Ni, Mn, Cu e Cr superiores aos valores orientadores para o solo e para a água subterrânea do Estado de São Paulo. As concentrações desses metais para S_2 foram diferentes das outras amostras, por terem apresentado valores altos para todos os metais isso ocorreu, provavelmente, devido à

recirculação de lixiviado, realizada horas antes da coleta de amostras. Essa amostra (S₂) também apresentou valor muito elevado da DQO, o que indica que o retorno do lixiviado a célula do aterro aumenta a quantidade de matéria orgânica e de metais nos resíduos enterrados.

Os valores das concentrações dos metais Zn, Pb, Ni, Cu, Cr e Cd determinados para todas as outras amostras apresentaram-se inferiores aos recomendados pela EMBRAPA para composto de lixo (71) e inferiores aos valores permissíveis no composto de lixo da Alemanha (72).

No Brasil não existe uma legislação específica, que controle a aplicação de composto de lixo na agricultura e verse sobre contaminação por metais em solos. A lei nº 6.894, de 16/12/1980, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento regulamentou as portarias de nº84 de 29.03.2002, nº31 de 08.06.1986 e nº01 de 04.03.1983, por tratar de fertilizante orgânico, de maneira geral. É a única legislação brasileira sobre esse assunto (71).

Neste trabalho, comparamos os resultados obtidos a partir das análises dos metais com os valores recomendados pela EMBRAPA, embora os resíduos analisados, sejam de locais que, no futuro, só poderão ser transformados em jardins, praças esportivas e áreas de lazer. Após o encerramento do aterro, a área não poderá ser utilizada para fins de agricultura e edificações (21).

A área de disposição de RSD no aterro não poderia ser usada para fins de agricultura, é necessário fazer uma análise microbiológica, para verificar a presença de uma variedade de microorganismos patogênicos no meio. Eles podem sobreviver em material orgânico com alto teor de umidade pelo fato de a maior parte deles, serem de regime anaeróbico (76).

As amostras S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇ e S₈ foram calcinadas em temperatura de 950°C durante 3 horas, para determinar as concentrações de Zn, Pb, Ni, Fe, Cu, Cr e Al. Os valores obtidos de metais para essas amostras calcinadas foram inferiores às concentrações de metais das amostras dos resíduos retiradas do aterro, apresentadas na Tabela 08. Isso mostra que parte dos metais volatilizou-se ou se incorporou a sílica ou ao material do cadinho durante a calcinação das amostras. A presença do íon cloreto (sal de cozinha) em restos de comida pode reagir com metais, produzindo cloretos voláteis como o cloreto de chumbo e de cádmio que são facilmente perdidos dessa maneira.

Outra interferência no resultado das amostras calcinadas é a reação de metais (óxidos) com o esmalte dos cadinhos de porcelana, sendo preferível trabalhar com cadinhos de quartzo ou de platina. A extensão da perda depende da temperatura, da composição da amostra e do material do cadinho (77).

As amostras calcinadas foram submetidas à análise de metais para a comprovação da presença de óxidos metálicos no resíduo final. O resultado da análise encontra-se a seguir na Tabela 09.

Tabela 9 Concentrações dos metais em mg/kg determinados no solo e nos resíduos sólidos (dispostos no Aterro Sanitário de São Carlos) após a calcinação a 950°C, durante 3 horas

Metais	Zn	Pb	Ni	Fe	Mn	Cu	Cr(t)	Al*	Cd
Amostras									
RS₁	11,0±10,3 (3)	9,1±5,1 (3)	7,8±11,1 (3)	7,1±1,6 (3)	119,2±31, (3)	0,2 0,0	21,2±13,4 (3)	5,7±3,1 (3)	nd
RS₂	24,8±0,7 (3)	5,3 (3)	13,7±2,9 (3)	8,9±0,2 (3)	105,2±6,4 (3)	9,6±3,3 (3)	38,9±2,7 (3)	6,4±0,1 (3)	nd
RS₃	5,4±0,3 (3)	46,0±32,0 (3)	2,0	6,2±0,8 (3)	8,7±3,4 (3)	nd	11,3±4,9 (3)	2,5±0,1 (3)	nd
RS₄	7,3±0,6 (3)	3,4±3,1 (3)	2,7±1,3 (3)	9,8±0,8 (3)	nd	0,1 (3)	37,3±1,7 (3)	6,9±1,2 (3)	nd
RS₅	8,2±0,3 (3)	0,5 (3)	0,6 (3)	7,6±1,0 (3)	17,0 (3)	72,7±0,2 (3)	nd	5,4±0,6 (3)	nd
RS₆	4,6±1,3 (3)	0,7 (3)	nd	5,1±0,6 (3)	nd	5,5 (3)	nd	3,6±0,6 (3)	nd
RS₇	7,0±1,3 (3)	2,3 (3)	nd	6,3±0,4 (3)	nd	16,0 (3)	nd	4,8±0,5 (3)	nd
RS₈	7,8±1,1 (3)	7,2±4,5 (3)	nd	7,5±0,3 (3)	nd	nd	nd	8,1±0,7 (3)	nd
RT	1,7±0,2 (3)	22,2 (3)	nd	nd	nd	nd	nd	12,1±0,3 (3)	nd

*Determinado por ICP-OES

RS₁ – RS₈, RT - média de três alíquotas de uma mesma amostra calcinada.

s é desvio padrão.

(nd) medidas abaixo do limite de detecção do aparelho.

5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção do infravermelho foi utilizada com o objetivo de investigar a presença de funções orgânicas em resíduo sólido retirado do aterro sanitário.

As Figuras de 24 a 32 mostram, respectivamente, os espectros de infravermelho das amostras de resíduos sólidos urbanos S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇, S₈ e T.

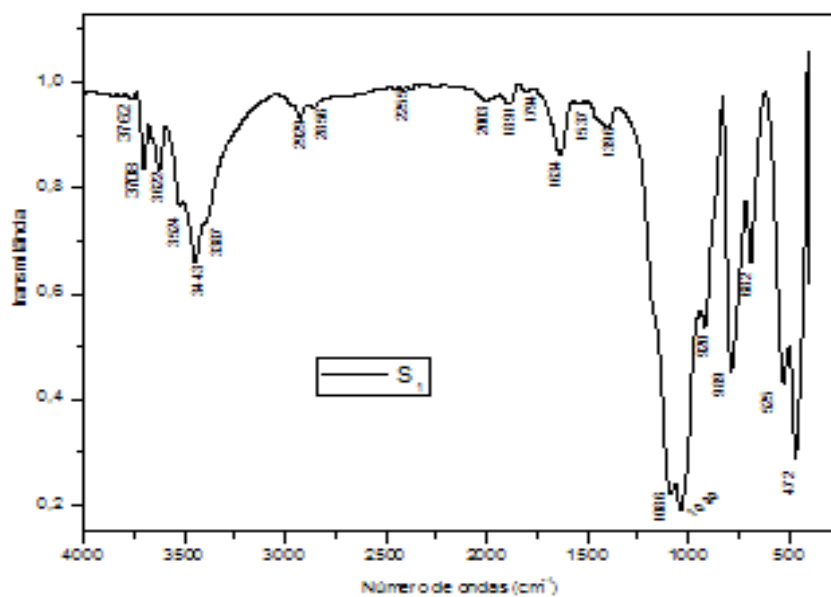


Figura 23: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S₁

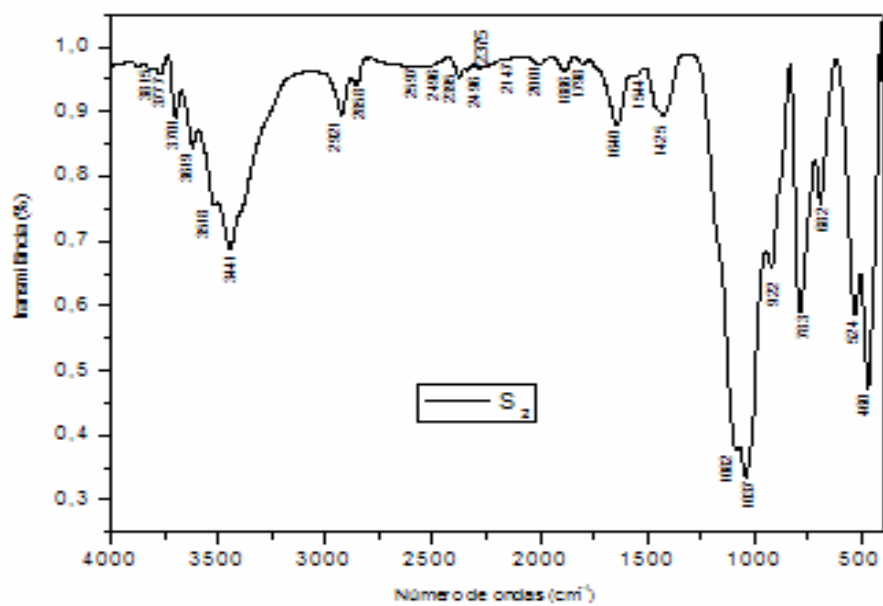


Figura 24: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S₂

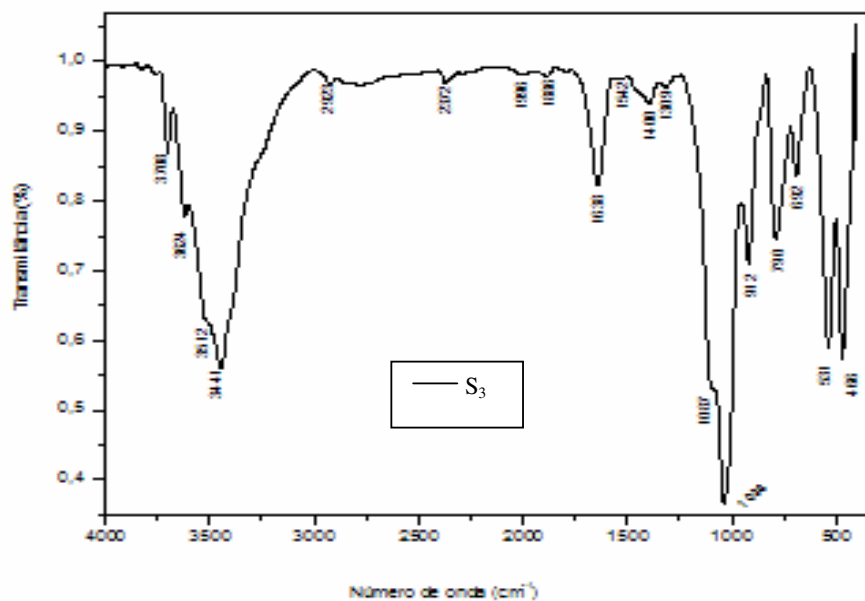


Figura 25: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S_3

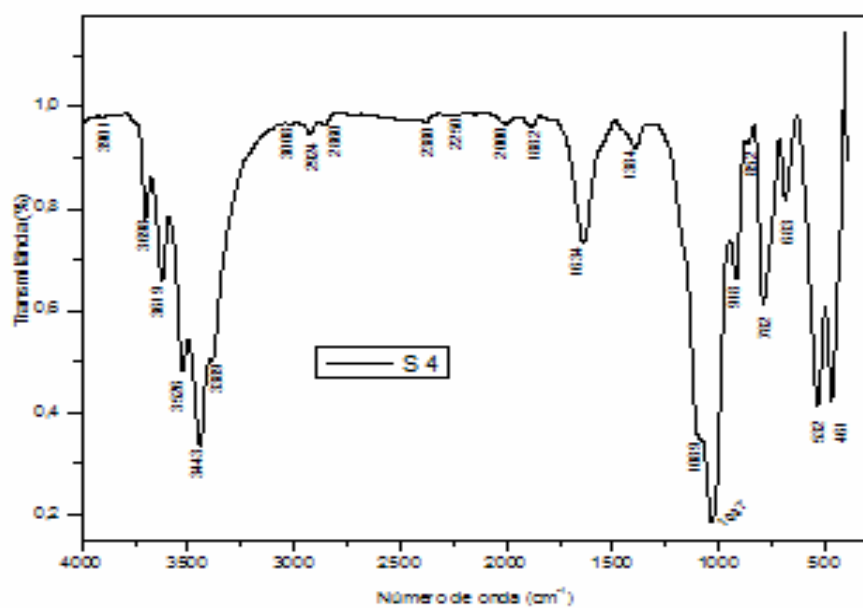


Figura 26: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S_4

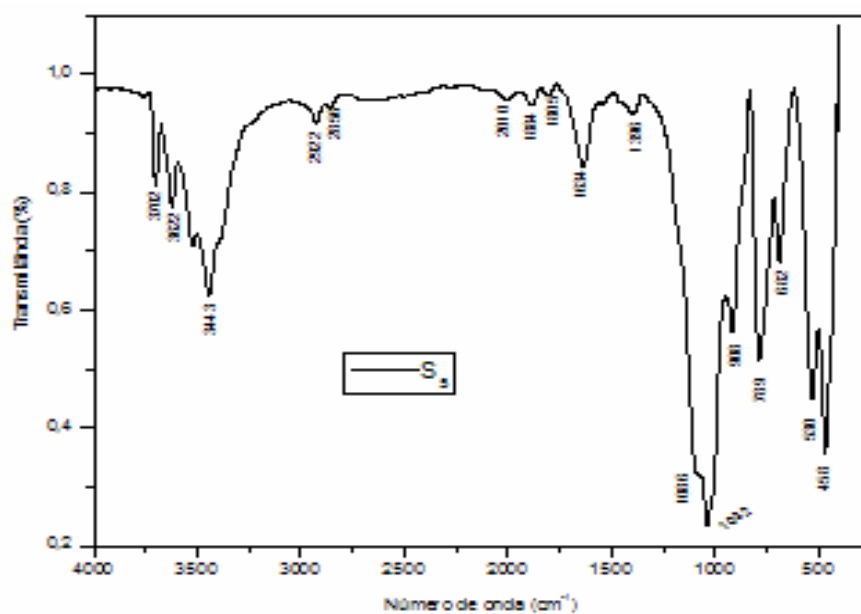


Figura 27: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S₅

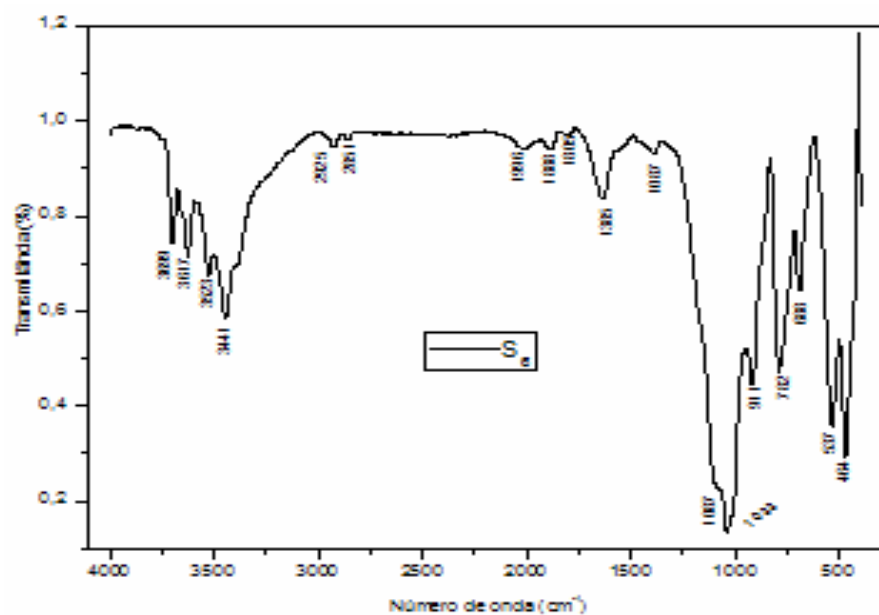


Figura 28: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S₆

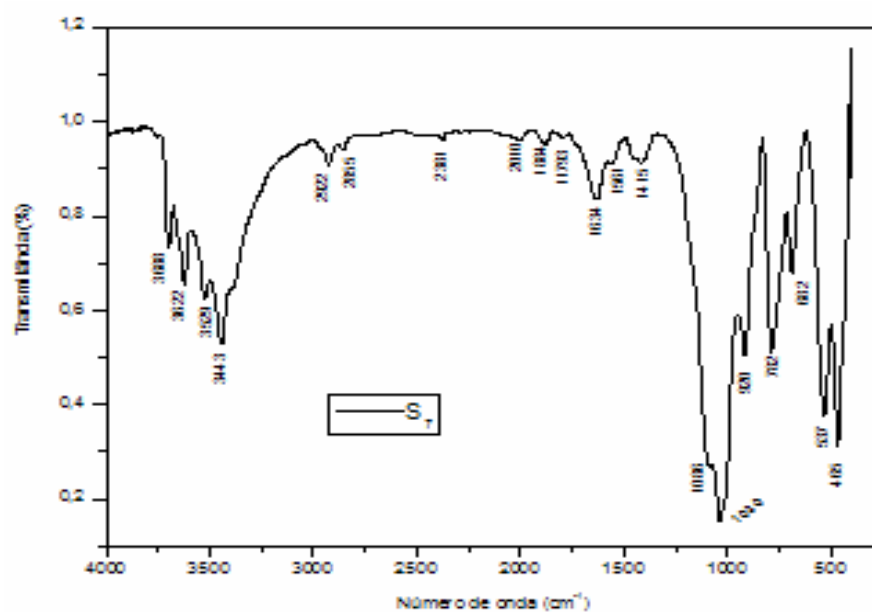


Figura 29: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S₇

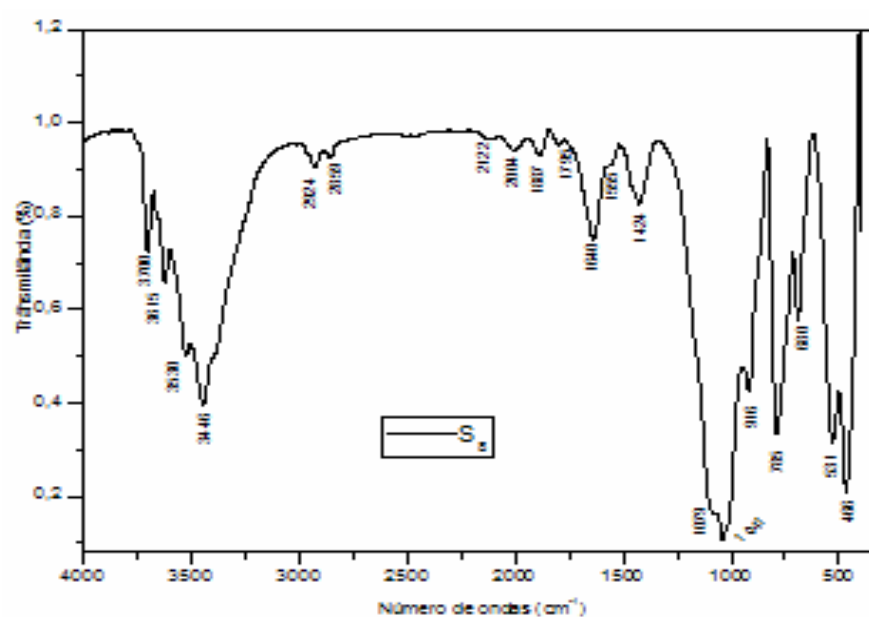


Figura 30: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra S₈

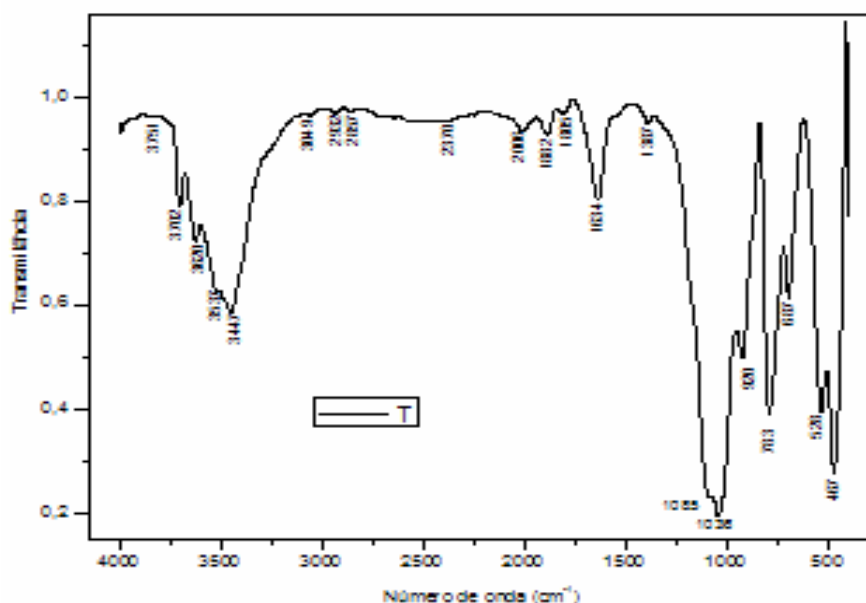


Figura 31: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra T

Os espectros do infravermelho das amostras de resíduos S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇, S₈ e T são semelhantes, diferindo apenas na definição dos picos. Para facilitar a interpretação dos espectros das amostras estudadas neste trabalho, os números de ondas de todos os picos foram tabelados conforme Tabela 9. Os dados da literatura também foram tabelados.

A Tabela 10 apresenta os grupos funcionais, com os respectivos números de ondas, presentes em diversas pesquisas realizadas com o lixiviado de aterros sanitários, o solo agrícola e incorporado com resíduo urbano, o composto de biólodo, a pirólise da hemicelulose, celulose, lignina, os despejos agrícolas e industriais. Com base nesses dados e em uma literatura específica (46) puderam estimar a presença de alguns prováveis componentes nas amostras estudadas.

Tabela 10: Dados obtidos na literatura da espectroscopia infravermelha de diversas amostras

ν (cm ⁻¹)	Vibrações	Grupo funcional ou componente	Referências
3694, 3400, 3515, 3347	O – H ou N – H	(OH e NH livres) Hidroxila e água	48, 47, 49, 50
3180-3090	NH ₂ (duas bandas)	Amida primária em chorume liofilizado	47
3080	(Ombros)	Estruturas aromáticas	48
3500-3300	O-H	Livre ou ligado por ponte de H nos fenóis, álcoois ou ácidos.	51
2930 (2860-2970)	C – H	alifático, (metila)	49, (45)
2920, 2930, 2900	C – H	Alifático	47, 50, 48
2847, 2850, 2860-2970	C – H	Alifático	48, 47, 45
2520		Carbonato	47
2347 – 2369	COOH	Ácidos carboxílicos não ionizados	48
1740 – 1720, 1712, 2395	C = O	Aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres.	47, 50
1656, 1640, (1635-1646)	C = O	Amidas, carboxilatos, (Carboxilatos)	47, (48), 49
1600-1590, 1549	C = C	Anel aromático	47, 50
1635	O – H	Água adsorvida	47
1600	N – H	Aminas em chorume liofilizado	47
1570-1540, 1453 1543	- N C = O	Amidas	47, 48
1515 - 1505	Aromático	Lignina	47
1456,	C – H	Alifático	48
1427	Estr. aromática	Vibração do esqueleto aromático da lignina	49
1425, 1435, Não l	COO ⁻	Ácidos carboxílicos	47
(1384), 1380-1415	(N – O), S=O	(Nitrato em amostras de resíduos sólidos)s Sulfatos	47, 51, 46
1400	N – O	Nitrato em chorume liofilizado	47
1320	C – N	Amina aromática primária e secundária	47
1269 e 1110		Diferente vibração da estrutura da lignina nas gramíneas	49
1265 - 1240	C – O	Ácidos carboxílicos	47
1250 – 900	C – O – C, C – O	Polissacarídeos	47
(1080), 1100,	(Quartzo)	(estrutura da lignina nas gramíneas)	47, 48, 49
1082	COOMe,	Óxido de silício na casca de arroz	50
1060, 1030 e 1080	Si – O	C – OH (etanol), de álcool ou fenol	45, 51
	C – O		
1038	carboidratos	Nos ácidos húmicos	48
1030 (1040) 1060	Si – O	Argila (estiramento C – O de polissacarídeos celulose e	47, (49), 45
1082	Si – O	hemiceulose) etanol, sílica.	50
1030	O – Si – O	Sílica	47
787, 667, (787, 667)	N – H, (Si – O)	Amina secundária (Sílica da casca de arroz)	47, 50
680 – 610	S – O	Sulfatos inorgânicos	47
900 - 500		Impurezas minerais nas substâncias húmicas	48

A Tabela 11 mostra os números de ondas de todos os picos das amostras retiradas do aterro sanitário de São Carlos, de resíduos dispostos no período de 1999 até 2006.

Tabela 11: Dados da espectroscopia infravermelha das amostras. S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇, S₈ e T

(vcm^{-1})S ₁	(vcm^{-1}) S ₂	(vcm^{-1})S ₃	(vcm^{-1})S ₄	(vcm^{-1})S ₅	(vcm^{-1})S ₆	(vcm^{-1})S ₇	(vcm^{-1})S ₈	(vcm^{-1})T
3762,	3701,	3708	3698	3702	3699	3688	3700	3702,
3708	3619							3620
3622,	3518	3625,	3619,	3622	3617,	3622,	3615,	
3524		3512	3526		3525	3529	3530	
3443,	3441	3441	3443,	3443	3441	3443	3446	3447,
3387			3389					3437
2929	2921	2923	2924,3008	2922	2925	2922	2924	3049,
								2932
2856	2858		2860	2856	2851	2855	2859	2857
	2597		-					-
	2375	2365	2375			2381		2370
2255	2275		2250				2122	
2003	2001	1996	2000	2010	1996	2010	2004	2006
1894	1886	1886	1882	1884	1888	1884	1887	1882
1794	1798			1805	1805	1793	1795	1805
1635	1640	1638	1634	1634		1634	1640	1634
	1544	1542				1561	1555	
1452,	1425	1400	1384	1396	1385	1415	1424	1387
1397								
		1309						
1086	1082	1087	1089	1086	1087	1086	1079	1085
1039	1037	1036	1037	1032	1033	1039	1041	1032
920	922	912	852, 918	908	911	920	916	920
789	783	790	782	789	782	782	785	783
682	682	692	683	682	688	682	688	687
525	524	531	532	530	537	537	531	528
472	460	466	461	458	464	465	466	467

Os seguintes grupos funcionais, tabelados a seguir, provavelmente encontram-se nas amostras retiradas do aterro e da terra de recobrimento do lixo.

Tabela 12: Possíveis funções orgânicas presentes em todas as amostras

(vcm^{-1})	Estiramientos	Grupos funcionais ou componentes prováveis
3340-3700	O – H ou N – H	Água e amina, pontes de hidrogênio nos fenóis e ácidos ou álcoois.
2850-3049	C – H	Metileno alifático de ácidos húmicos ou lignina
2370-2375	COOH	Ácidos carboxílicos não ionizados
2000	C≡N	Nitrila presente nos ácidos húmicos
1635 - 1640	O-H e COO ⁻	Água e carboxilatos
1300 - 1450	C=C	Estruturas aromáticas nas ligninas
1300 - 1450	COO ⁻	Ácidos carboxílicos
1300 - 1450	N - O	Nitratos
1040	C – O	Polissacarídeos.
780, 1040, 1082	Si – O	Sílica

Todas as amostras apresentam água entre os seus constituintes pela análise do infravermelho que mostrou picos entre 3340-3700 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento O-H da água. Comprovadas pelas perdas de massas nas curvas TG, na faixa de temperatura de 40 a 100°C. A presença provável de grupos alifáticos, ácidos carboxílicos, estruturas aromáticas deve-se à presença de substâncias em humificação. As estruturas aromáticas foram identificadas pelo aparecimento de bandas na região de 1300 – 1450, indicando, provavelmente a presença de fragmentos de lignina. Nessa mesma região, bandas, devido a presença de NO₃⁻ foram identificadas. A presença de nitrato nas amostras foi confirmada pelo teste de bancada usando solução em meio ácido de difenilamina.

Segundo Barbosa (78) nitrato se deve a presença dos íons nitrito e amônio, presentes no solo e na água, que por meio de bactérias nitrificantes (nitrobacter sp e nitrosomonas sp), se transformam em íons nitrato.

A presença de polissacarídeos foi atribuída pela banda na região de 1040, devido ao estiramento C-O, decorrente de polissacarídeos ou fragmentos ligados às espécies mais complexas tipo húmicas (79).

Há grupos como R-N≡C, isonitrilas, R-O-C≡N, cianatos, R=C=O, isocianato, R-S-C≡N e isocianatos R-N=C=S que apresentam deformações axiais de tripla ligação e de dupla cumulada entre 2280-2000 cm^{-1} (46).

Todas as amostras apresentaram bandas na região de 2000 cm^{-1} , o que provavelmente deve-se a presença de $\text{C}\equiv\text{N}$, na estrutura dos ácidos húmicos, modelo proposto por Schulten & Schnitzer (13, 51).

A presença de sílica também foi detectada pelo FTIR, por meio das bandas na região de 780 cm^{-1} e 1082 cm^{-1} , confirmada por análise de difração de raios X.

5.5 Curvas TG/DTG

Por meio das curvas TG foi possível estudar a estabilidade térmica das amostras de resíduo domiciliar da cidade de São Carlos, dispostos no aterro sanitário. Foi possível também determinar as temperaturas de início e término de decomposição térmica e a porcentagem do resíduo final, a 1100 °C, cujos valores encontram-se nas Tabela 12 e 13.

As curvas TG das amostras de resíduos retiradas do aterro, em atmosfera de nitrogênio, foram análogas às obtidas, por Silva (44), para composto de resíduo sólido urbano proveniente da compostagem.

As curvas TG, a 20°C min⁻¹, Figuras 33-35, mostram a primeira perda de massa até 200°C, que pode ser atribuída à desidratação do resíduo, cuja perda é de 0,3 – 0,5%. A partir de 250°C ocorrem perdas sucessivas até 600°C com perdas de massa referentes à decomposição térmica dos compostos lignocelulósicos presentes na matéria orgânica (44). A terceira etapa de perda de massa, em torno de 700°C, pode ser devida à degradação do carbonato de cálcio presente nas amostras retiradas do aterro; e a última etapa, em torno de 1050°C, pode ser devida à decomposição de outros compostos carbonáceos ainda presentes nessa temperatura.

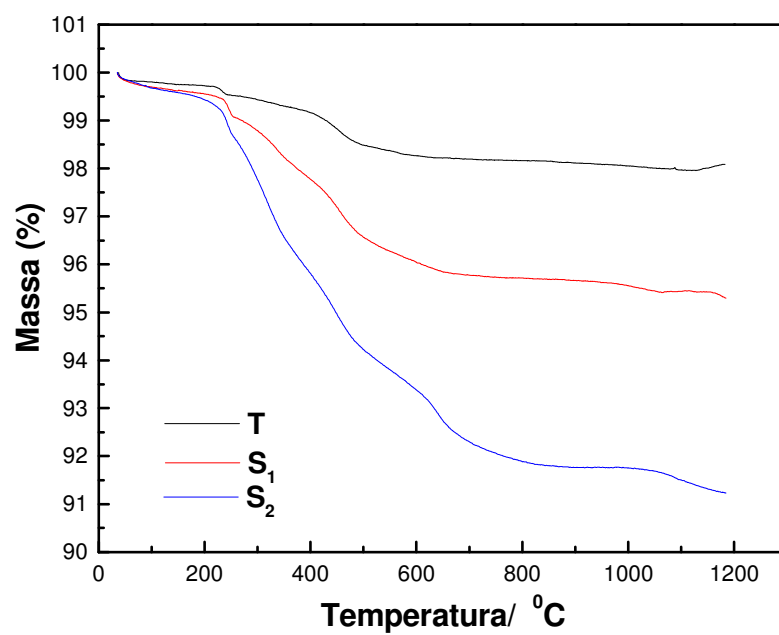


Figura 32: Curvas TG das amostras S₁, S₂ e T a 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) e massa ≈7 mg

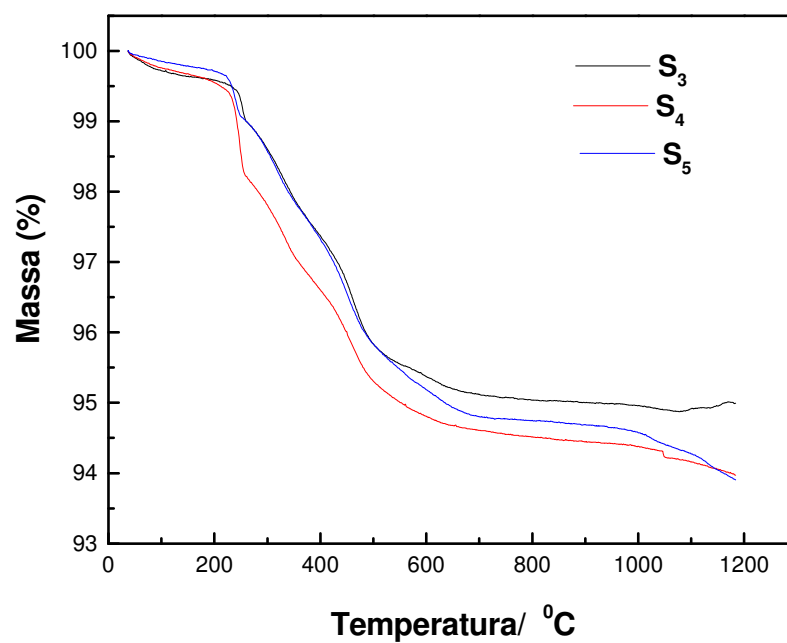


Figura 33: Curvas TG das amostras S₃, S₄ e S₅ a 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) e massa ≈7 mg

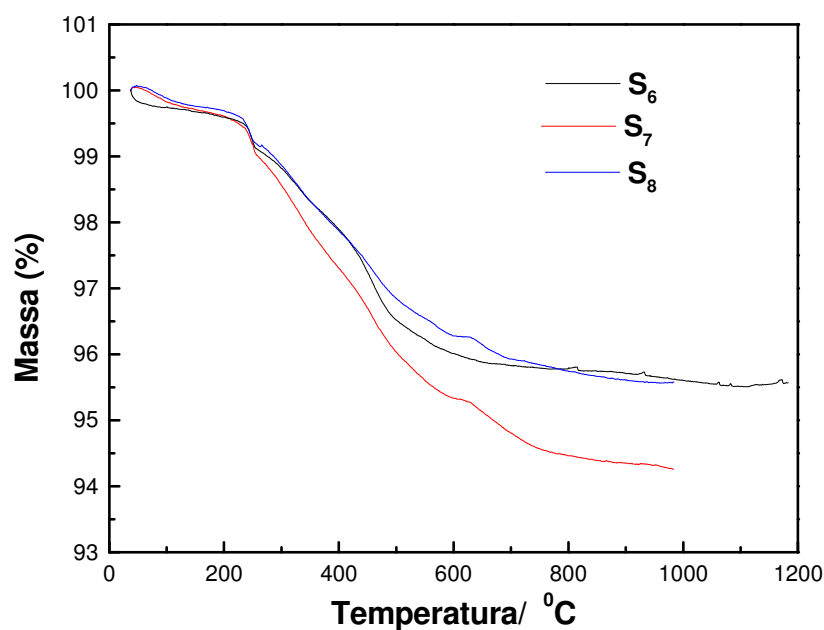


Figura 34: Curvas TG das amostras S₆, S₇ e S₈ a 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) e massa $\approx$ 7 mg

Tabela 13: Intervalo de temperatura das etapas de decomposição térmica dos resíduos sólidos retirados do aterro sanitário de São Carlos em atmosfera de nitrogênio

Amostras	1ª etapa (°C)	2ª etapa (°C)	3ª etapa (°C)	4ª etapa (°C)
Δm_1	Δm_2	Δm_2	Δm_3	Δm_4
S1	43,1 a 206,9	206,9 a 256,0	256,0 a 745,9	745,9 a 1070,0
S2	44,9 a 177,5	177,5 a 247,5	247,5 a 831,6	831,6 a 1098,8
S3	41,1 a 230,5	230,5 a 256,5	256,5 a 815,0	815,0 a 1071,0
S4	41,1 a 185,2	185,2 a 254,6	254,6 a 726,0	726,0 a 1087,0
S5	41,1 a 193,2	193,2 a 249,9	249,9 a 764,9	764,9 a 1095,0
S6	52,8 a 204,7	204,7 a 255,7	255,7 a 714,0	714,0 a 1088,0
S7	44,7 a 144,0	144,0 a 252,3	252,3 a 611,8	611,8 a 948,8
S8	48,7 a 159,5	159,5 a 261,5	261,5 a 611,8	611,8 a 962,10
T	42,7 a 212,0	212,0 a 246,2	246,2 a 734,2	734,2 a 1067,0

Tabela 14: Teor dos constituintes dos resíduos sólidos retirados do aterro sanitário de São Carlos em atmosfera de nitrogênio

Amostras	Umidade (%)	Matéria Orgânica (%)	Matéria Inorgânica (%)	Resíduo Final (%)
S₁ 1999	0,5	3,3	0,3	95,9
S₂ 2000	0,5	6,8	0,3	92,4
S₃ 2001	0,4	4,6	0,2	94,8
S₄ 2002	0,4	5,0	0,4	94,2
S₅ 2003	0,3	4,9	0,5	94,3
S₆ 2004	0,4	3,8	0,3	95,5
S₇ 2005	0,3	5,1	0,4	94,2
S₈ 2006	0,3	3,8	0,4	95,5
T solo	0,3	1,5	0,2	98,0

As curvas TG (Figuras 33-35) mostram a primeira perda de massa até 200°C, cujo valor foi de 0,3 – 0,5%, e pode ser atribuída à desidratação da amostra. A partir de 200°C e com perdas sucessivas até 600°C ocorreram, provavelmente, perdas de massa referentes à decomposição térmica dos compostos lignocelulósicos presentes na matéria orgânica. Resultado semelhante foi obtido por Silva e Garcia (44, 81).

Os resultados obtidos, por TG, mostram tendência de aumento na porcentagem da matéria orgânica em função da pequena idade dos resíduos aterrados, pois, quanto, mais nova a célula de onde foi retirada a amostra, mais matéria orgânica não-decomposta está presente (10).

A amostra S₂ foi a que apresentou maior quantidade de matéria orgânica, como também se observou pelo valor obtido de DQO, o que ocorreu devido à adição de lixiviado na célula do aterro pouco tempo antes da coleta de amostras.

As amostras S₆ (2004) e S₈ (2006) apresentaram a mesma porcentagem de matéria orgânica, porque as duas amostras são novas: a S₆ (2004) foi coletada em 2004 e a S₈ (2006) foi coletada em 2006.

Verificou-se comportamento térmico semelhante para todas as amostras analisadas no intervalo de temperatura de 30 a 1000°C, permitindo concluir que os constituintes das amostras são os mesmos, variando apenas na quantidade.

As porcentagens dos resíduos da decomposição térmica foram elevadas para todas as amostras analisadas, em torno de 95 %, exceto para S₂, cujo valor foi de 92%, o que mostra maior perda de massa e a possibilidade de a amostra ser mais rica em matéria orgânica em relação às outras. A presença em grande quantidade de sílica nos produtos da decomposição térmica pôde ser determinada através dos valores de d_{hkl} obtidos dos difratogramas de raios X, (Figura 23).

A composição do produto gerado da decomposição térmica é basicamente sílica e, em menor quantidade, de ZnO, NiO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Mn₃O₄, CuO ou Cu e Cr₂O₃, PbSO₄ e carvão.

As curvas TG das amostras, em atmosfera de ar sintético, foram análogas “as obtidas em atmosfera inerte”, porém, a quantidade do resíduo final é menor quando o experimento ocorre em atmosfera oxidante, pois esta facilita a reação de decomposição térmica dos componentes (MO) do resíduo do aterro.

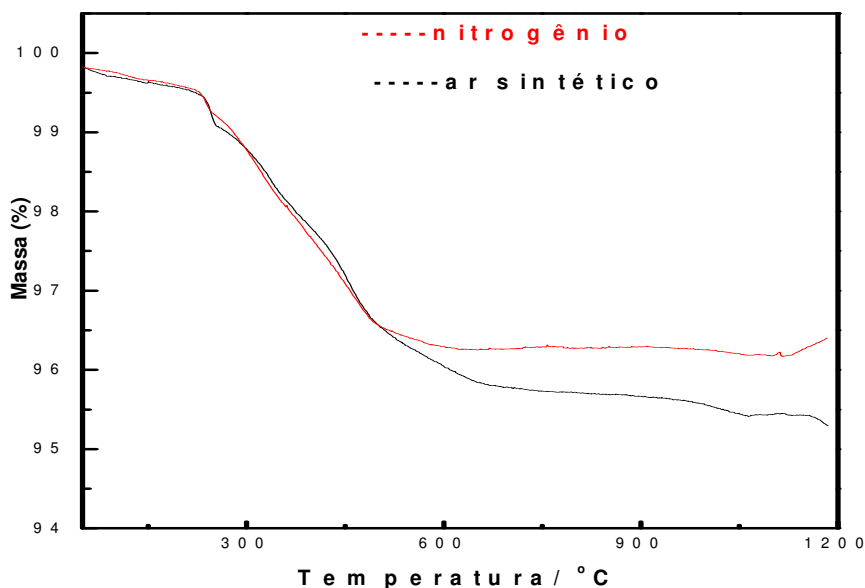


Figura 35: Curvas TG das amostras S₁ a 20°C/min, em atmosferas de nitrogênio e ar sintético (50 mL/min) e massa $\approx$ 7 mg

5.5.1 Curvas DSC

Essa técnica permite acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transição de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, transformações de fase) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de oxirredução, capazes de causar variações de calor. Geralmente transições de fases, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (80).

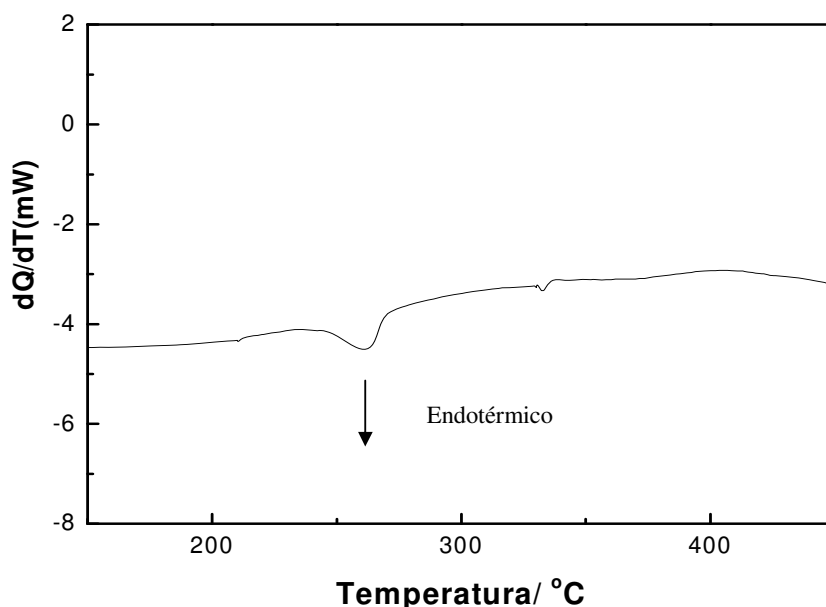


Figura 36: Curva DSC da amostra S₂ em atmosfera de nitrogênio a razão de aquecimento 10⁰C/min (50 mL/min) e massa ≈ 8 mg

O pico endotérmico obtido no intervalo de temperatura de 220°C a 270 °C indicou ser uma reação de eliminação de água de constituição. Nesse caso a água de constituição foi eliminada quando a MO começou a se decompor o que ocorreu devido, provavelmente, à presença de grupamentos orgânicos como ácidos, aldeídos ou álcoois presentes nos fragmentos de moléculas.

Para comprovar que, no intervalo de temperatura estudado, a reação ocorrida foi a de formação da água, realizaram-se testes de bancada que constataram a formação de gotículas de água nas paredes dos tubos de ensaio.

5.5.2 Estudo Cinético

As três curvas TG foram obtidas em atmosfera de N_2 , razão de aquecimento de 10, 15 e $25^\circ\text{C}/\text{min}$ para realizar o estudo cinético. As condições experimentais foram: fluxo de nitrogênio de $50\text{mL}/\text{min}$, temperatura inicial de 30°C e temperatura final de 600°C . As curvas TG obtidas para todas as amostras são semelhantes às mostradas a seguir, para a amostra S_1 (Figura 38).

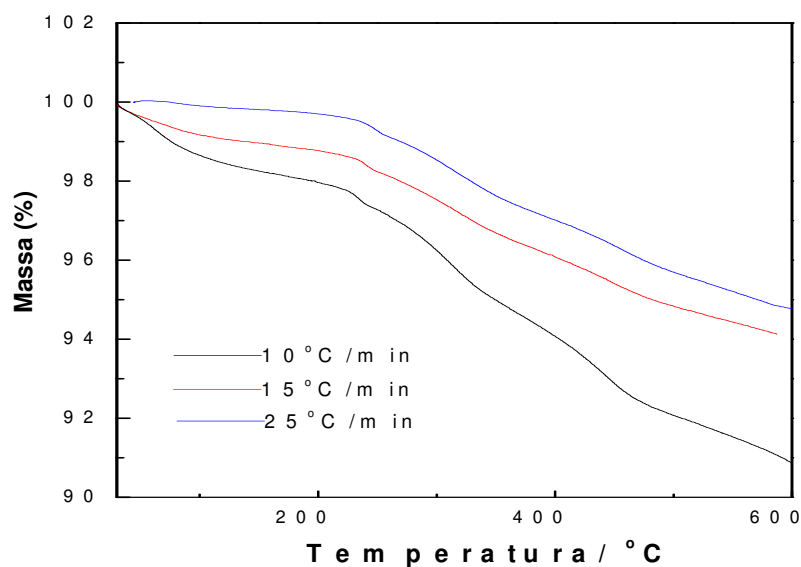


Figura 37: Curvas TG das amostras S_1 nas razões de aquecimento 10, 15 e $25^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}/\text{min}$) e massa $\approx 7\text{ mg}$

Para o estudo cinético realizado foi selecionado, para cada razão de aquecimento, o pico da DTG mais pronunciado, correspondente à segunda perda de massa na faixa de temperatura de 215 a 260°C para todas as amostras estudadas. As curvas DTG das amostras S_1 S_2 S_3 S_4 S_5 S_6 S_7 e S_8 para as razões de aquecimento 10, 15 e $25^\circ\text{C}/\text{min}$ podem ser vistas a seguir (Figuras 39 a 46):

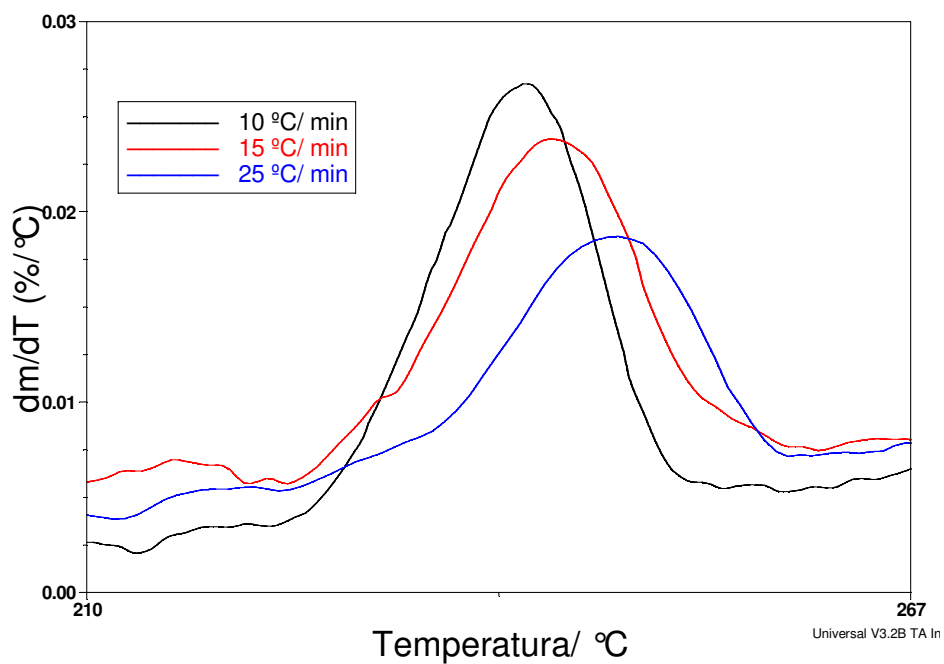


Figura 38: Curvas DTG para a amostra S_1 , em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)

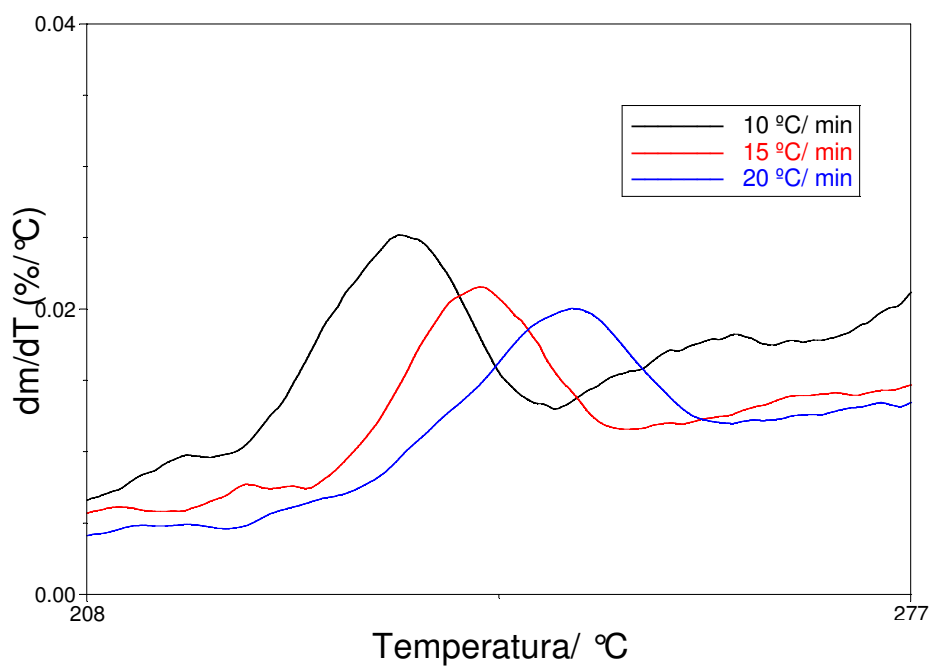


Figura 39: Curvas DTG para a amostra S_2 , em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)

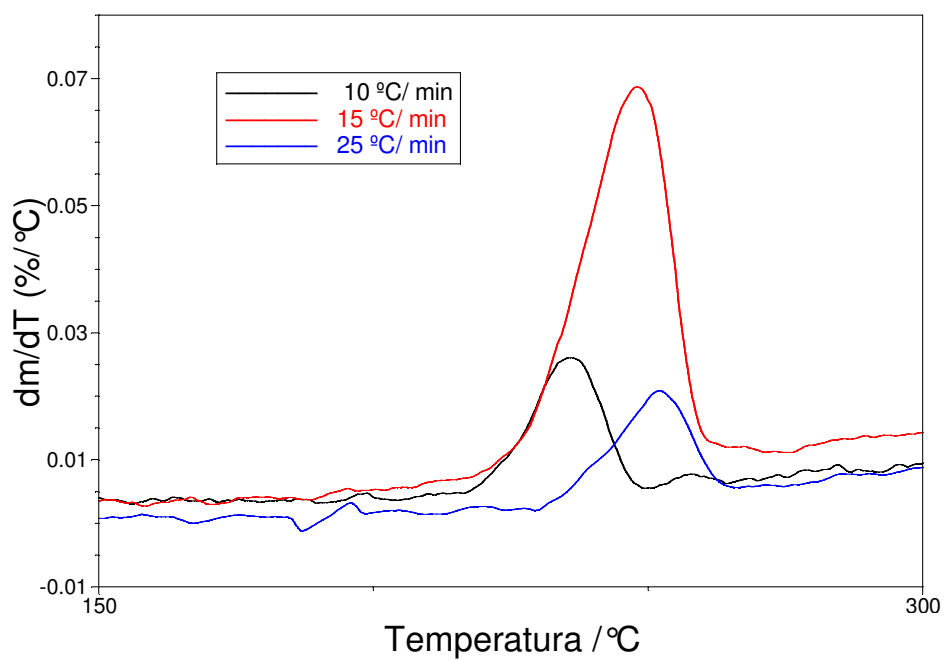


Figura 40: Curvas DTG para a amostra S₃, em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)

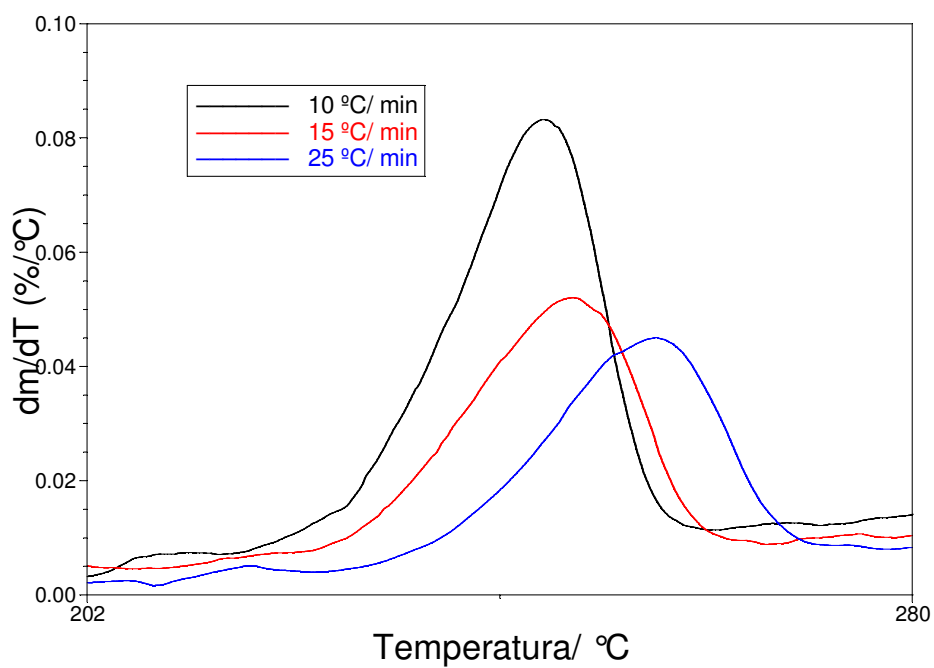


Figura 41: Curvas DTG para a amostra S₄, em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)

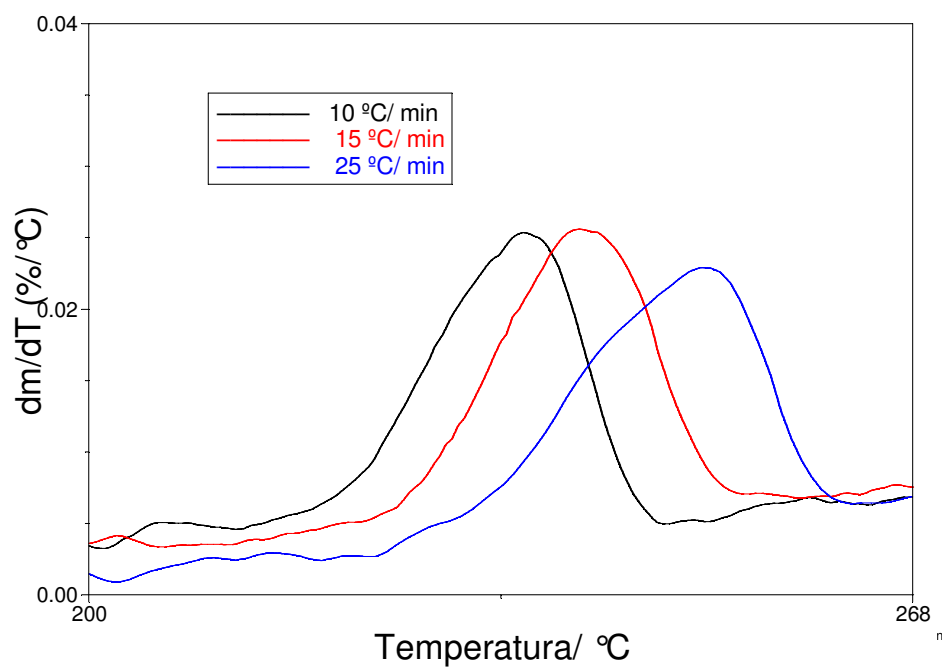


Figura 42: Curvas DTG para a amostra S₅, em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)

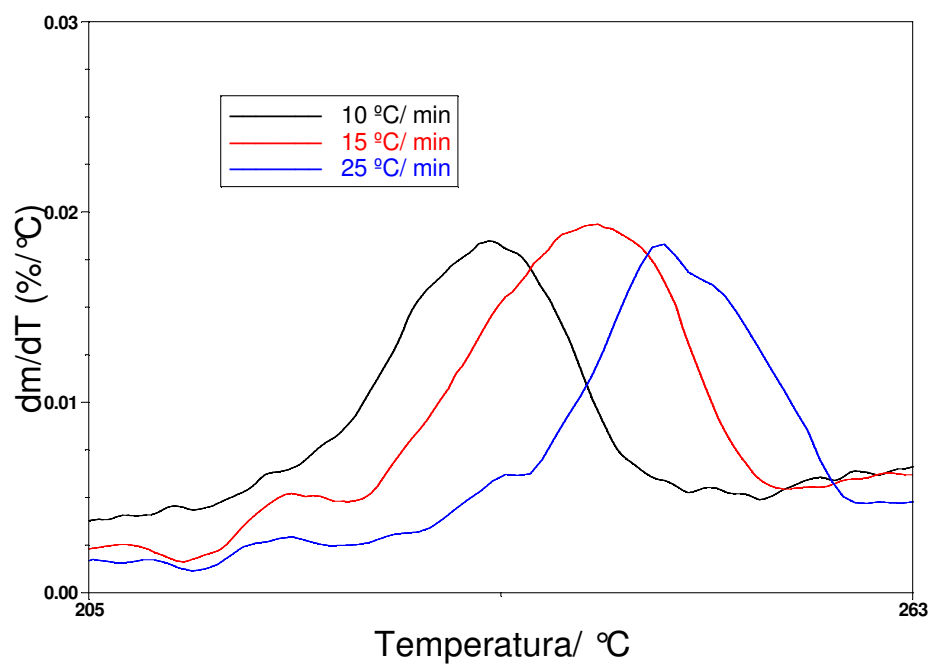


Figura 43: Curvas DTG para a amostra S₆, em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)

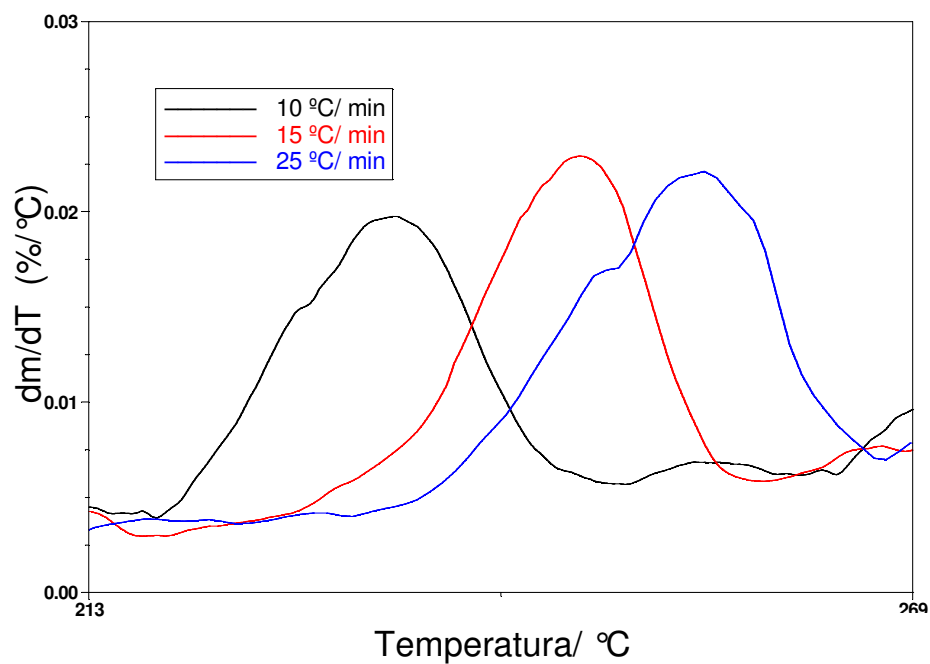


Figura 44: Curvas DTG para a amostra S₇, em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)

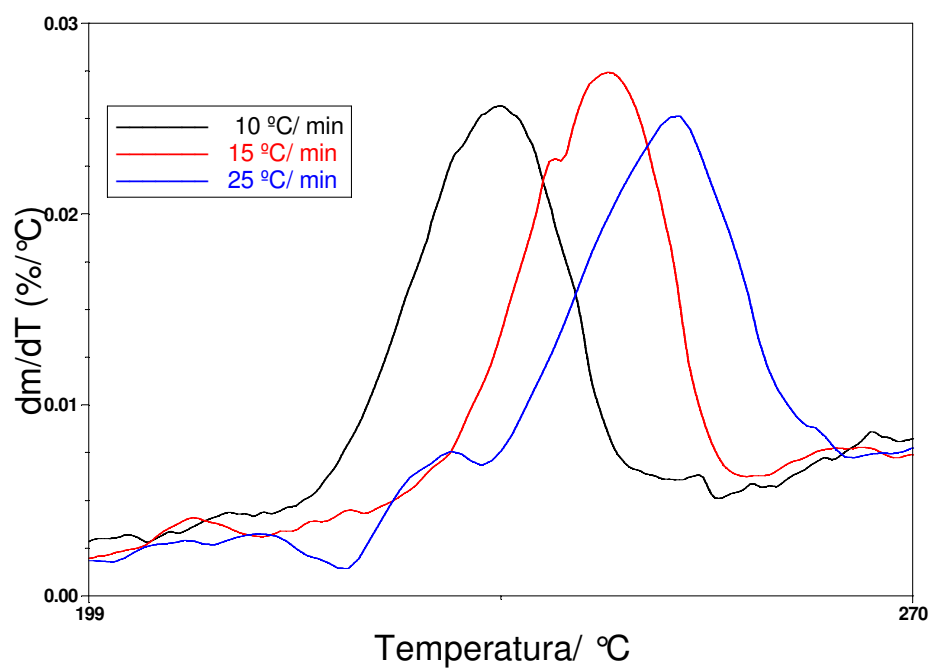


Figura 45: Curvas DTG para a amostra S₈, em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min)

Utilizando um programa computacional para os diferentes valores de temperatura e para valores fixos de α (0,05 a 0,95), foi possível determinar os valores do fator pré-exponencial A e da energia de Ativação E, que se encontram na Tabela 14.

Os parâmetros cinéticos E (kJmol^{-1}) e $\ln A (\text{min}^{-1})$ foram determinados pelo método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa, considerando a equação (14). Assim, utilizando a segunda perda de massa das curvas TG, que provavelmente se deve ao início da degradação da matéria orgânica, num intervalo fixo de temperatura para cada razão de aquecimento.

Tabela 15: Razão de aquecimento, ΔT (variação de temperatura da etapa estudada), energia de Ativação média e $\ln A$ médio de todas as amostras retiradas do aterro sanitário de São Carlos

Amostras	β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Energia (kJmol^{-1})	$\ln A$ (min^{-1})
S ₁ 1999	10,01	224,0-254,5	$E_1 = 137,0 \pm 14,8$	22,65 $\pm$ 3,68
	15,05	224,7-259,1		
	25,73	224,1-259,0		
S ₂ 2000	10,03	218,6-246,8	$E_2 = 147,0 \pm 7,8$	25,16 $\pm$ 2,00
	15,05	227,3-252,7		
	25,77	230,6-261,1		
S ₃ 2001	10,02	215,0-250,0	$E_3 = 119,4 \pm 7,7$	18,42 $\pm$ 2,09
	15,00	216,0-265,0		
	25,36	228,0-267,0		
S ₄ 2002	9,99	215,0-260,8	$E_4 = 185,6 \pm 8,7$	33,51 $\pm$ 2,46
	15,02	223,5-264,5		
	25,21	223,8-272,1		
S ₅ 2003	10,03	214,1-246,8	$E_5 = 137,3 \pm 2,9$	22,81 $\pm$ 0,93
	15,04	222,0-253,4		
	25,40	229,6-263,3		
S ₆ 2004	10,03	213,7-247,5	$E_6 = 136,2 \pm 6,2$	22,56 $\pm$ 1,40
	15,04	224,1-253,1		
	25,58	227,6-259,8		
S ₇ 2005	10,03	217,7-248,8	$E_7 = 91,9 \pm 1,9$	12,03 $\pm$ 0,39
	15,04	227,5-258,2		
	25,18	230,4-266,4		
S ₈ 2006	10,02	216,3-248,3	$E_8 = 109,4 \pm 4,8$	16,08 $\pm$ 0,93
	15,04	229,2-258,0		
	25,42	232,8-264,4		

A Tabela 15 mostra β , ΔT , energia de ativação, desvio padrão e $\ln A$ para todas as amostras coletadas do aterro sanitário. Os valores das energias de ativação são, provavelmente, decorrentes de eventos simples, uma vez que essas energias apresentam seus valores de desvio padrão ≤ 10 , característica de reações pouco complexas, seguindo um comportamento de Arrhenius (82).

Os valores dos parâmetros cinéticos E_1 , E_2 e E_3 foram próximos a 135,9 kJ/mol, valor encontrado para o resíduo sólido municipal, usando-se o método de Kissinger (81). A literatura reporta também valores de parâmetros cinéticos de Arrhenius para resíduos de celulose em torno de 200 kJ mol⁻¹, usando o método integral de Coasts-Redfern dos quais são próximos do valor encontrado para E_4 (83).

Com os dados da Tabela 14 pôde-se construir o gráfico de E versus α (grau de conversão) para todas as amostras, cujos valores podem ser vistos na Figura 47

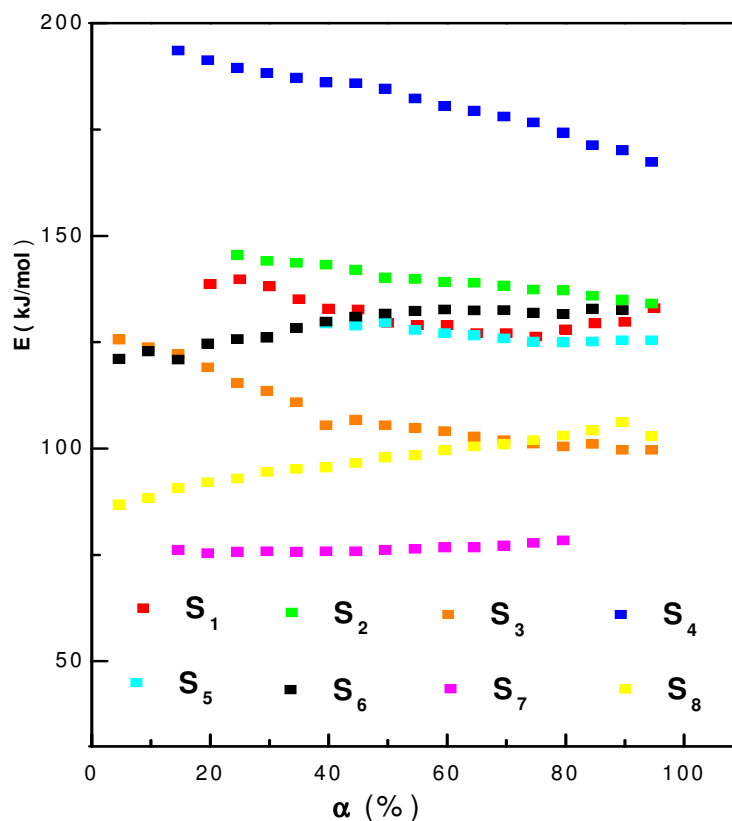


Figura 46: Curvas de energia de ativação em função da fração decomposta α em intervalos de 0,1 a 0,90 das amostras S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇ e S₈.

Por meio do gráfico E versus α verifica-se que a maioria das amostras apresenta a mesma tendência de manter a energia de ativação constante em relação ao grau de conversão. Verifica-se, também, que as amostras S_1 , S_2 , S_5 , e S_6 apresentam valores de energia de ativação próximos indicando que há uma semelhança nos fatores que influenciam a reação de degradação, como por exemplo: catálise, a forma em que fração degradável se encontra dispersa na matriz e a semelhança nos componentes das reações. As amostras S_3 e S_8 apresentam, a partir de $\alpha=60$, os valores de energia de ativação próximos, indicam que as reações de degradação são as mesmas e estão sob a influência dos mesmos fatores (catálise, dispersão).

O resultado de energia de ativação para amostra S_7 foi o valor menor encontrado e isso indica que a reação de degradação foi a mais fácil de ocorrer, possivelmente os constituintes da amostra estão numa fase de mais fácil degradação térmica.

Algumas amostras mostraram maior facilidade para se degradar, como S_7 e S_8 , cujos valores da energia de ativação foram os menores encontrados. Essa observação talvez de deva ao tipo de estruturas das moléculas presentes nesses resíduos. É provável, que sejam moléculas de baixa massa molecular, como os ácidos carboxílicos e os aminoácidos, que ainda se encontram presentes nos resíduos e que apresentam uma degradação térmica mais fácil.

Todas as curvas DSC mostraram picos endotérmicos entre as temperaturas de 220 a 270 °C, em concordância com a perda de massa no TG, as quais são atribuídas a reação de desidratação (água de constituição), confirmadas visualmente por teste de bancada, conforme discutido anteriormente.

A Figura 48 mostra o gráfico $\ln A$ (min^{-1}) versus E (kJmol^{-1}), onde se observa um comportamento linear dos valores ali expressos. Verifica-se que a energia de ativação E varia com o fator pré-exponencial A , de acordo com a expressão: $\ln A = a + b \cdot E$, sendo $a = -8,2838$, $b = 0,2231$ e o coeficiente de correlação $r = 0,9915$. Os parâmetros de compensação a , b foram determinados a partir da regressão linear.

A relação linear entre os dois parâmetros cinéticos E e $\ln A$ é geralmente conhecida como o Efeito de Compensação Cinética (ECC) e pode ser vista na Figura 48.

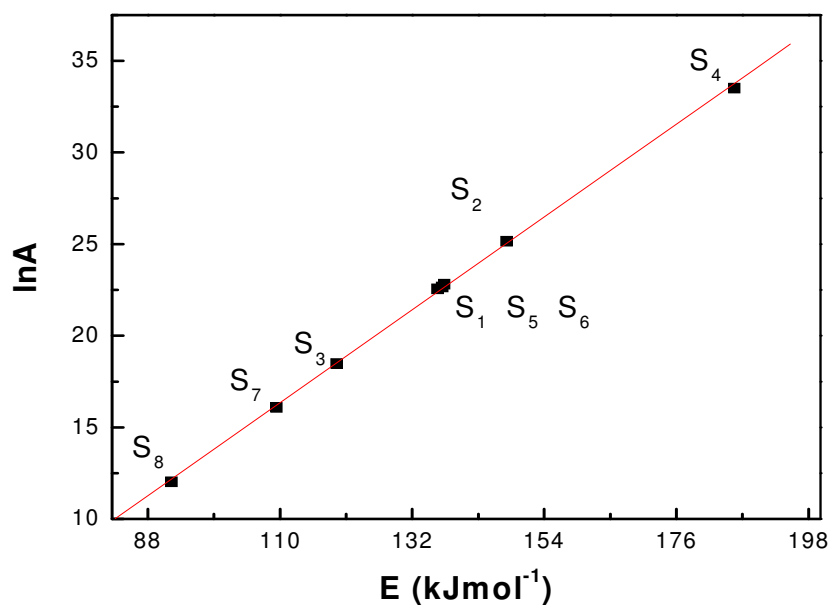


Figura 47: Curvas de lnA médio em função da energia de ativação média para as amostras S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇ e S₈.

A observação da relação linear entre E e $\ln A$ tem potencial para prever os efeitos de fatores experimentais sobre a cinética.

O Efeito de Compensação Cinética (ECC) tem sido observado em muitos tipos de reações, orgânicas, inorgânicas e em diversas reações, incluindo hidrólises, oxidação e decomposição térmica (53).

Nesse caso há a indicação de que a reação de decomposição térmica analisada deve ser de componentes com mesma composição orgânica básica e que a diferença em energia de ativação deve-se a presença, provavelmente, de resíduos inorgânicos (83).

É possível que o ECC tenha sido influenciado pela presença de metais como Zn, Pb, Al e outros elementos presentes nos resíduos, que agem como catalisadores e esse fenômeno tem se observado em outras pesquisas que envolvem processos de síntese direta (84).

5.6 Alcalinidade total

A Tabela 16 mostra o tempo de disposição dos resíduos sólidos domiciliares, os anos da coleta de amostras, o pH e a alcalinidade.

Tabela 16: Amostras, tempo de disposição no aterro, pH, alcalinidade dos resíduos em mg de ácido/kg de resíduo

Amostras	Coleta	Tempo de disposição	pH	Alcalinidade (mg de H ₂ SO ₄ / kg resíduo)
Água			5	
S ₁ 1999	2004	5 anos	7	1994,41
S₂ 2000	2004	4 anos	7	38931,37
S ₃ 2001	2004	3 anos	7	1393,00
S ₄ 2002	2004	2 anos	5	992,19
S₅ 2003	2004	1 ano	5	1683,67
S ₆ 2004	2004	meses	5	399,52
S ₇ 2005	2006	1 ano	7	970,49
S ₈ 2006	2006	meses	7	1706,38

As amostras **S₂** e **S₅** apresentaram valores bem maiores do que os esperados, devido à recirculação do lixiviado no local da coleta, no caso da amostra **S₂**. O valor da alcalinidade de **S₅** também foi maior que o esperado, pois alguns dias antes da coleta havia uma quantidade de lixo provisoriamente depositada sobre a célula, fato que interferiu no resultado. Os dois valores foram desprezados para a construção do gráfico de alcalinidade versus tempo, como pode ser observado pela Figura 49.

A Figura 49 mostra que conforme aumenta a idade de disposição do resíduo no aterro, a alcalinidade tende a aumentar.

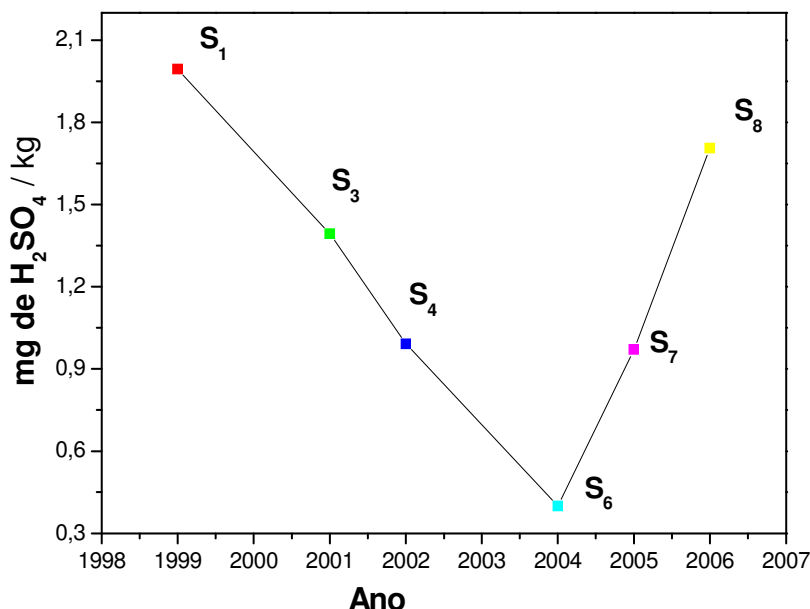


Figura 48: Alcalinidade em mg de H₂SO₄ / kg de resíduo em função do ano de disposição no aterro

A alcalinidade para os resíduos em ordem decrescente, de acordo com a Figura 49 é $S_1 > S_3 > S_4 > S_6$. Essas diferenças de alcalinidade se devem as diferentes etapas de degradação da MO presente nos resíduos.

A amostra S₁ disposta em 1999 foi o que apresentou maior valor de alcalinidade e isto se deve, provavelmente, a fase metanogênica da degradação da MO (pH=7), pois nesta fase o pH é em torno de 7-8 (21). A fermentação anaeróbia, em geral, de um resíduo rico em matéria orgânica (concentrado) produz mais alcalinidade que um produto diluído (33).

Para S₆ (2004) a alcalinidade foi a menor de todas porque a amostra foi coletada no mesmo ano da disposição e a fase de degradação da MO deve ser a acidogênica, pois o pH é levemente ácido. O pH de resíduos domiciliares na fase anaeróbia ácida é de 5,7 a 6,2.

A amostra S₈ (2006) coletada em 2006 apresentou valor de alcalinidade superior ao das amostras S₇ (2005) e S₆ (2004) e deveria ser próximo ao valor de S₆ por serem coletadas no mesmo ano da disposição. A quantidade de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos decorrentes de outras fontes podem ter interferido no resultado, como também presença de óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos, carbonatos de cálcio presentes em restos de alimentos e resíduos de construção civil.

6 CONCLUSÃO

Os dados fornecidos pelas curvas TG/DTG permitiram a determinação da porcentagem de matéria orgânica, o estudo da estabilidade térmica dos resíduos de aterro, o acompanhamento das etapas de degradação, a obtenção do resíduo final para posterior caracterização e a determinação dos parâmetros cinéticos.

As curvas TG/DTG das amostras, em atmosfera de nitrogênio, permitiram verificar a estabilidade térmica dos resíduos sólidos domiciliares e as quatro etapas consecutivas de degradação térmica, análogas às obtidas para o **composto** de RSU.

As curvas TG/DTG mostraram também certa tendência de aumento na porcentagem da matéria orgânica em função da idade dos resíduos, ou seja, quanto mais novo o resíduo maior a quantidade de matéria orgânica, resultado comprovado pela análise de DQO.

O estudo cinético realizado indica que a reação de decomposição térmica analisada (desidratação) se deve à presença de componentes com mesma composição orgânica básica e a diferença em energia de ativação obtida deve-se, provavelmente, a presença de resíduos inorgânicos.

A relação obtida entre os dois parâmetros cinéticos ($\ln A$ e E) foi linear, observando, dessa maneira, o denominado Efeito de Compensação Cinética, o qual tem se mostrado eficiente para decomposições que ocorrem em etapas paralelas e indefinidas.

A termogravimetria utilizada nesse trabalho é uma técnica rápida, eficiente e não necessita de reagentes químicos, porém é pouco usada na determinação de MO em pesquisas de amostras ambientais.

A alcalinidade para os resíduos segue uma ordem decrescente da mesma forma que a idade dos resíduos; as diferenças de alcalinidade se devem às diferentes etapas de degradação da MO presente nas amostras.

As concentrações de zinco das amostras (S_2 e S_3) apresentaram os seus valores superiores aos valores orientadores da CETESB para o solo e para água, fato atribuído à heterogeneidade das amostras.

Todas as amostras, exceto a S_3 apresentaram valores de concentração de chumbo superiores aos valores de referência da CETESB. A contaminação por esse metal pode ser devida a acumuladores, sobras de tintas ou corantes para cerâmicas.

Os difratogramas de raios X pelo método do pó mostram que todos os resíduos finais, indicaram a presença de sílica em grande quantidade, dificultando a identificação dos óxidos metálicos presentes no resíduo final.

A composição do produto gerado da decomposição térmica é, basicamente, sílica e, em menor quantidade, ZnO, NiO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Mn₃O₄, CuO ou Cu e Cr₂O₃, PbSO₄ e carvão.

TRABALHOS FUTUROS

Analisar qualitativamente os compostos orgânicos presentes nos resíduos do aterro por meio de Cromatografia em fase gasosa e Espectrometria de Massa (CG/EM).

Realizar extrações das substâncias orgânicas presentes nos resíduos sólidos urbanos com solventes orgânicos e analisar o extrato por meio das seguintes técnicas: cromatografia a gás e espectrometria de massa (CG/EM), espectrometria de absorção na região do infravermelho (FTIR) e pela técnica de ressonância magnética nuclear (RMN).

Usar as técnicas termoanalíticas (TG/DTG) na análise de resíduos sólidos retirados de aterros antigos.

DESCARTE DOS RESÍDUOS GERADOS

Resíduos Sólidos

Após a coleta e seleção dos resíduos sólidos provenientes do aterro sanitário de São Carlos, os componentes como o vidro, metal, madeira, pedra, plástico foram descartados após a embalagem em sacos de lixo e enviados para o aterro de Araraquara.

Resíduos Químicos

Durante o trabalho todos os resíduos líquidos ácidos gerados foram tratados com soda caustica até $\text{pH} = 7$ e entornados na pia. Os demais resíduos líquidos, antes de serem desprezados, foram colocados em frascos de vidro, rotulados e armazenados no Depósito de Resíduos do IQ/UNESP para posterior encaminhamento a um aterro industrial ou a um incinerador.

7 REFERÊNCIAS

1 LIMA, J. D. **Gestão de resíduos sólidos urbanos no Brasil**. Campina Grande: Inspira Comunicação e Design, 2003. 267 p.

2 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004 - resíduos sólidos: classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

3 MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of solid wastes: on overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 3-16, 2000.

4 CAMPOS, J. O.; BRAGA, R.; CARVALHO, P. F. **Manejo de resíduos**. Rio Claro: UNESP/IGCE, 2002. 70 p.

5 KALYUZHNYI, S. V.; GLADCHENKO, M. A. Sequence anaerobic-aerobic treatment, strong nitrogenous landfill leachates. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5-6, p. 301-308, 2004.

6 INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de Saneamento**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/27032002>>. Acesso em: 17 out. 2006.

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

8 COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Inventário estadual de resíduos sólidos do estado de São Paulo**. 2006. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 30 maio 2007.

9 SÃO CARLOS. Prefeitura Municipal de São Carlos. Secretaria de Desenvolvimento Sustentável, Ciência e Tecnologia. **Planta baixa do aterro sanitário de São Carlos**. 2007.

10 GOMES, L. P. **Estudo da caracterização física e da biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários**. 1989. 180 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

11 FRÉSCA, F. R. C. **Estudo da geração de resíduos sólidos domiciliares no município de São Carlos, SP, a partir da caracterização física**. 2007. 131 f. (Mestrado em Ciência de Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

12 VAZOLLER, R. F.; GOMES, L. P.; BALDOCHI, V. M. Z.; VILLAS-BÔAS, D. M. F.; BRADA, R. F.; POVINELLI, J. Biodegradability potential of two experimental landfills in Brazil. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 32, p. 87-92, 2001.

13 LANDGRAF, M. D.; MESSIAS, R. A.; REZENDE, M. O. **A importância da vermicompostagem: vantagens e aplicações**. São Carlos: RiMa, 2005.

14 GONCALVES, M. S. **Gestão de resíduos orgânicos**. Porto: Sociedade Portuguesa de Inovação, 2005. 101 p.

15 UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Instituto de Biociências. **Nutrição e dieta preventiva**. 2006. Disponível em: <<http://www.ib.usp.sp.br>>. Acesso em: 9 nov. 2007.

16 SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILO-VELOSO D. Ligninas- métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010384782001000500031&lng=&nrm=iso&tlng=>>. Acesso em: 29 nov. 2007.

17 ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004. 154 p.

18 PILHAS e baterias. Ambientebrasil. Ambiente resíduos. 2005. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=resíduos/index.php3&conteudo=../resíduos/pilhas>>. Acesso em: 28 ago. 2005.

19 GROSSI, M. G. L. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico através de determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas**. 1993. 222 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

20 BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3 p. 651-666. 2007.

21 BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: USP/ EESC, 1999. 109 p.

22 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8419**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 1992.

23 COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Aterros sanitários em valas**: apostilas ambientais. São Paulo, 1997. p. 1-33.

24 D'ALMEIDA, O.; VILHENA, A. (Coord.). **Lixo municipal**: manual de gerenciamento integrado. 2. ed. São Paulo: IPT, 2000.

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

26 SCHALCH, V. **Análise comparativa do comportamento dos aterros sanitários semelhantes e correlações dos parâmetros do processo de digestão anaeróbia**. 1992. 220 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

27 SCHALCH, V.; LEITE, W. C. A. Resíduos sólidos (lixo) e o meio ambiente. In: CASTELLANO, E. G.; CHAUDHRY, F. H. **Desenvolvimento sustentado**: problemas e estratégias. São Carlos: USP/EESC, 2000. Cap. 7, p. 107-135.

28 BROCK, T. D.; MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Biology of microorganisms**. 7th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1994.

29 VAZOLLER, R. F. **Diversidade microbiana e desenvolvimento sustentável**: microbiologia e saneamento ambiental. São Carlos: USP /EESC, 1997. 15 p.

30 COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **II Curso internacional sobre poluição**: tratamento de esgotos e efluentes industriais por digestão anaeróbia de fluxo ascendente. São Paulo, 1996. 71 p.

31 BAIRD, C. **Química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 662 p.

32 VAN HAANDEL, A. D.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos**: um manual para regiões de clima quente. Campina Grande: Epgraf, 1994. 240 p.

- 33 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 Technology**, v. 63, p. 29-35, 1998.
- 34 WARITH, M. Bioreactor Landfills: experimental and field results. **Waste Management**, v. 22, p. 7-17, 2002.
- 35 DESIDERI, U.; DI MARIA, F.; LEONARDI, D.; PROIETTI, S. Sanitary landfill energetic potential analysis: a real case study. **Energy Conversion & Management**, v. 44, p. 1969-1981, 2003.
- 36 DIOGO, A. Lixo vira energia limpa. **Diário de São Paulo**, São Paulo, 5 mar. 2004. Disponível em: <http://www.cecae.usp.br/recicla/campi/saocarlos/lixo_saocarlos.html>. Acesso em: 24 mar. 2004.
- 37 HELENE, M. E. M.; BUENO, M. A. F.; GUIMARÃES, M. R. F.; PACHECO, M. R.; NUNES, E. **Poluentes atmosféricos**. São Paulo: Scipione. 1999. 63 p. (Ponto de Apoio).
- 38 OLIVEIRA, S.; PASQUAL, A. Avaliação de parâmetros indicadores de poluição por efluente líquido de um aterro sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 230-249, 2004.
- 39 MORAES, E. M.; PAIM, A. P. S.; ZAUAT, M.; REALI, M. A. P. Determinação de DQO em águas com baixas concentrações de matéria orgânica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 8, n. 3, p. 182-186, 2003.
- 40 MYIAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; OLIVEIRA, E. L.; YONASHIRO, M.; SILVA, A. K. Gravimetric determination of soil organic matter. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 43, n. 5, p. 475-478, 2000.
- 41 PIETRO, M.; PAOLA, C. Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. **Thermochimica Acta**, v. 413, p. 209-214, 2004.
- 42 SMIDT, E.; LECHNER, P. C. Study on degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. **Thermochimica Acta**, v. 438, p. 22-28, 2005.

- 43 DELL' ABATE, M. T. Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 61, p. 389-396, 2000.
- 44 SILVA, A. R.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; OLIVEIRA, S. C.; SILVA, M. R. S. Kinetic of thermal decomposition of residues from different kinds of composting. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 401-409, 2004.
- 45 YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.
- 46 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos, 2000. 459 p.
- 47 SMIDT, E.; MEISSEL, K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, v. 27, p. 268-276, 2007.
- 48 CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, F. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 12, p. 268-276, 2002.
- 49 PROVENZANO, M. R.; SENESI, N.; MIKKI, V. Characterization of composts and humic acids from pulp and paper mill biosludges by DSC in association with FT-IR spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis**, v. 52, p. 1037-1046, 1998.
- 50 CARDONA, B. T.; FLUENTE, I. G. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. **Ciência Uanl**, v. 2, p. 190-196, 2002.
- 51 ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas**. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. 120 p.
- 52 VYAZOVKIN, S. Model-free kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 61, p. 389-396. 2000.
- 53 MacCALLUM, J. R.; MUNRO, M. V. The kinetic compensation effect for the thermal decomposition of some polymerers. **Thermochimica Acta**, v. 203, p. 457-463, 1992.

54 AMARAL, G. C.; CRESPI, M. S.; RIBERO, C. A.; HIKOSAKA, M. Y.; GUENESI, L. S.; SANTOS, A. F. Non-isothermal kinetic applied to thermal decomposition of commercial alkyd varnish. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 375-377, 2005.

55 LIU, N.; ZONG, R.; SHU, L.; ZHOU, J.; FAN, W. Kinect compensation effect in thermal decomposition of cellulosic materials in air atmosphere. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 135-141, 2003.

56 LIMA, E. N.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; ALMEIDA, S. Non-isothermal kinetic for lyophilized leachate from sanitary landfill and composting usine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2007. In press.

57 SÃO CARLOS. In: WIKIPÉDIA: enciclopédia livre. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Categoria:S%C3%A3o_Carlos>. Acesso em: 15 fev. 2007.

58 INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA ESTATÍSTICA. **IBGE cidades@ IBGE**. 2007. Disponível em: <<http://www.Ibge.gov.br>>. Acesso em: 14 nov. 2007.

59 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007**: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 21 p.

60 MENDES, R. A.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, S. B.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. A thermal analysis study of solid state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with Cu (II) Zn (II) and Pb (II). **Anais Associação Brasileira de Química**, v. 48, n. 4, p. 212-215, 1999.

61 JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZONDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.

62 FLYNN, J. H.; WALL, L. General treatment of the thermogravimetry of polymer. **Polymer Letters**, v. 70A, p. 487-523, 1966.

63 DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetry data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, p. 285-292, 1961.

64 OZAWA, T. Non-isothermal kinetics and generalized time. **Thermochimica Acta**, v. 100, p. 109-118, 1986.

65 FLYNN, J. H.; WALL, L. Initial kinetic parameter from thermogravimetry rate and conversion data. **Polymer Letters**, v. 5, p. 191-196, 1966.

66 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 698-99**: standard test method for Arrhenius symmetries for thermally unstable material. West Conshohocken, 2000. 7 p.

67 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1957-86 (Reapproved 1998)**: standard test method for hydroxyl value of fatty oils and acids. West Conshohocken, 1986. p. 2.

68 HIRAKAWA, C.; PIVELI, R. P.; ALÉM SOBRINHO, P. Biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator UASB – estudo de escala piloto com esgoto sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 1, p. 82-94, 2002.

69 KJELDSEM, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Preset and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

70 COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. Decisão de Diretoria nº 19/2005. **Valores orientadores para o solo e para água subterrânea no Estado de São Paulo**. 2005. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 23 nov. 2005.

71 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, 2002. (Circular técnica, 3).

72 GROSSI, M. G. L. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico através de determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas**. 1993. 222 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1993.

73 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-RJ. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 12, n. 4, 1996. Disponível em: <http://www.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X1996000400010>. Acesso em: 29 nov. 2007.

74 LAURINI, L. **Toxicologia**. São Paulo: Manole, 1987. 315 p.

- 75 DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn), em solos, plantas e cabelos. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 1, p. 46-58, 2000.
- 76 KIEHL, J. E. **Manual de compostagem**: maturação e qualidade do composto. Piracicaba, 2002. 171 p.
- 77 KRUG, F. J. Métodos de decomposição de amostras. Piracicaba: USP/Centro de Energia Nuclear na Agricultura, 1999. p. 52.
- 78 BARBOSA, H. R.; TORRES, B. B. **Microbiologia básica**. São Paulo: Atheneu, 2005. 196 p.
- 79 ITOKAGI, D. M. **Extração e caracterização de material lignocelulósico do composto proveniente de resíduos sólidos urbanos**. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo. 2004.
- 80 IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz, 2005. 80 p.
- 81 GARCIA, A. N., MARCILA, A.; FONT, R. Termogravimetric kinetic study of the pyrolysis of municipal solid waste. **Thermochimica Acta**, v. 254, p. 277–304, 1995.
- 82 VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. **Thermochimica Acta**, v. 203, p. 457–463, 1992.
- 83 LIU, N.; ZONG, R.; SHU, L.; ZHOU, J.; FAN, W. Kinetic compensation effect in thermal decomposition of cellulosic materials in air atmosphere. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 135-141, 2003.
- 84 POÇO, J. G. R.; FURLAN, H.; GIUDICI, R. A discussion on kinetic compensation effect and anisotropy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 106, p. 4873-4877, 2002.

ANEXO



Prefeitura Municipal de São Carlos
Secretaria Municipal de Desenvolvimento Sustentável, Ciência e Tecnologia
Departamento de Política Ambiental

Of. 412.04/DPAm

São Carlos, 06 de outubro de 2004

Prezado Senhor:

Venho por este autorizar a entrada da senhora Sônia de Almeida, portadora do R.G nº 7859430, inscrita no CPF sob nº 029.338.978-06, residente à Rua Nicola Canônico nº 1651, Pirassununga – SP, acompanhada de técnicos, a entrar no Aterro Sanitário Municipal para realizar coleta de amostras de resíduos para fins de pesquisa desenvolvida junto à UNESP de Araraquara e USP São Carlos, pelo período de 03 (três) anos.

Certo de contar com sua sensibilidade e atenção, despeço-me.

Atenciosamente,

Paulo José Penalva Mancini
Diretor

Ilmo. Sr.
Marcelo Socoowski Azevedo
Supervisor de Unidade
Vega Engenharia Ambiental