

III-155 - ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO RESÍDUO SÓLIDO DOMICILIAR DE PORTO ALEGRE, RS

Eduardo Fleck⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela UFRGS. Mestre e doutorando em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo IPH/UFRGS. Engenheiro da Prefeitura Municipal de Porto Alegre.

Geraldo Antônio Reichert

Engenheiro Civil pela UFRGS. Mestre e doutor em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo IPH/UFRGS. Engenheiro da Prefeitura Municipal de Porto Alegre.

Arceu Bandeira Rodrigues

Engenheiro Civil pela PUC-RS. Engenheiro da Prefeitura Municipal de Porto Alegre.

Iolanda Dill Fernandes

Química pela PUC-RS. Química da Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul

Endereço⁽¹⁾: Av. Azenha, 631, sala 42 – Porto Alegre –RS – CEP: 90.160-001 - Brasil - Tel: +55 51 3289.69.85 - e-mail: eduardofle@dmlu.prefpoa.com.br

RESUMO

Trinta e duas amostras da fração orgânica dos resíduos sólidos apresentados à coleta ordinária domiciliar, tomadas a partir de delineamento estatístico prévio pela foram submetidas a determinações dos percentuais dos seus principais elementos químicos constituintes, bem como da umidade, do pH e do poder calorífico. Os resultados apresentaram um teor de umidade médio próximo a 70%, pH mediano de 4,5, poderes caloríficos superior e inferior medianos de 4160 e 3850 kcal/kg respectivamente e sua composição respondeu a uma fórmula mínima empírica $C_{33,3}H_{7,6}O_{17}N$. Devido ao reduzido número de amostras analisadas consideram-se tais resultados como uma *estimativa preliminar* para a fração orgânica dos resíduos apresentados à coleta domiciliar pela população do município.

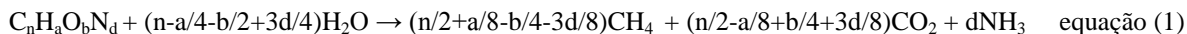
PALAVRAS-CHAVE: Resíduos sólidos, caracterização, composição elementar.

INTRODUÇÃO

Além da importância da caracterização gravimétrica para o conhecimento das características, em escala *macro*, dos resíduos gerados pelas comunidades, há relevância na determinação da composição elementar média desses resíduos. Definições de tecnologias a serem aplicadas ao tratamento dos resíduos podem ser orientadas e equipamentos projetados através do conhecimento da *composição elementar*, do *teor de umidade* e do *poder calorífico* dos resíduos. A determinação da composição elementar pode ser aplicada a todas as tipologias de resíduos gerados em um município ou, alternativamente, pode ser direcionada a certas frações, como a orgânica e a rejeito, dependendo do escopo que norteia os trabalhos.

No atual estágio da evolução paradigmática do setor de resíduos sólidos no país, especialmente catalisado pelo recente marco regulatório, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, aduzida pela Lei Federal 12.305/2010, torna-se necessária pesquisa em soluções tecnológicas hábeis para a maximização do aproveitamento dos potenciais mássicos e energéticos dos resíduos sólidos. Quando para certas tipologias de resíduos tal aproveitamento não encontra viabilidade tecnológica na indústria da reciclagem, soluções como a compostagem, a incineração, a digestão anaeróbia controlada, a pirólise, dentre outras, fornecem alternativas para a transformação dos resíduos em produtos menos poluentes, com ou sem aproveitamento energético. O conhecimento do perfil composicional dos resíduos, assim considerado como proporção entre várias espécies atômicas de interesse presentes nos componentes dos resíduos poderá conduzir a uma decisão voltada à adoção de dada tecnologia, tendo em vista estudos prévios existentes, os quais conduzem a previsões quanto à efetividade dos processos, geração energética potencial e geração de subprodutos, baseados em tal composição elementar.

A própria biodegradação dos resíduos em aterros, via processos metabólicos microbiológicos pode ter a geração de metano associada estimada a partir do conhecimento da composição elementar dos resíduos, conforme a Equação de Buswell (Lima, 1995):



Onde: $C_nH_aO_bN_d$ representa um composto orgânico genérico (fórmula mínima), que é completamente convertido a metano, dióxido de carbono e amônia.

Por fim, de fundamental interesse são as determinações da umidade e do poder calorífico médios dos resíduos, especialmente para verificação da viabilidade econômica da submissão dos resíduos a processos dependentes do balanço energético, caso típico da incineração.

No caso do estudo em tela, devido a limitações técnicas dos laboratórios locais e mesmo de laboratórios de outros estados consultados, no sentido da preparação das amostras, foram realizadas determinações apenas para a fração orgânica dos resíduos domiciliares, não sendo contemplada a fração rejeito, foco inicial importante das intenções do estudo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Ao findar a caracterização gravimétrica 2009/2010, aproveitando a estratificação estatisticamente constituída das diversas zonas de coleta domiciliar em função das rendas familiares dos domicílios inseridos nos polígonos que definem cada zona de coleta, foi coletada apenas uma amostra por zona previamente sorteada como representante de estrato social, totalizando 32 amostras, as quais foram submetidas às determinações laboratoriais. O número de amostragens, executadas conforme a técnica de amostragem em pilhas descrita na NBR 10007/2004, foi limitada pelos recursos disponíveis, já se compreendendo que isso conduziria, tão somente, a um trabalho meramente estimativo, sem cumprir todo o rigor estatístico necessário para que os resultados oriundos adquirissem elevada significância. Eis que obter-se-ia somente uma *estimativa preliminar*.

Para os processos de determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, cinzas, enxofre e poder calorífico procedeu-se moagem a 0,25mm, após a secagem dos resíduos. Registros fotográficos do processo de preparação das amostras são apresentados na Figura 1.



Figura 1 – Preparação das amostras: (a) amostra bruta; (b) secagem, (c) equipamento de moagem, (d) amostra pronta para as análises e determinações

Para fins do trabalho empreendido, além da determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio e cálculo do oxigênio presente nos resíduos, foram determinados os teores de umidade total, umidade de

higroscopia, pH, cinzas, enxofre, cloretos, onze espécies metálicas, e o poder calorífico superior, além de executar-se cálculo do poder calorífico inferior. Na Tabela 1 apresentam-se as metodologias utilizadas para as determinações.

As normas utilizadas para os ensaios foram prioritariamente desenvolvidas para determinações referentes à composição do carvão mineral.

As metodologias preconizadas para determinação da umidade de carvão, NBR 8293 – “Carvão mineral – Determinação da Umidade” e ASTM D 5142 – “Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures”, preconizam a determinação da umidade sob rígidas condições controladas de temperatura, tempo e fluxo de ar. O procedimento laboratorial para determinação do poder calorífico superior é normalizado pela ASTM 5865 – “Standard test method for Gross calorific value of coal and coke”. O poder calorífico inferior pode ser determinado contabilizando-se a água formada, que será determinada estequiometricamente em função do teor de hidrogênio da amostra, por sua vez determinado através das metodologias preconizadas pelas NBR 8631 – “Carvão mineral – Análise Elementar” e ASTM D 5373 – “Instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in laboratory samples of coal and coke”. A Tabela 1 sintetiza as metodologias utilizadas na pesquisa

Tabela 1 – Determinações analíticas e metodologias associadas à caracterização elementar

Determinação	Metodologia
Umidade Total	ABNT NBR 8293
pH	Produção de solução dos resíduos em 50% de água e potenciometria direta.
Umidade de higroscopia	ABNT NBR 8293, ASTM D 5142
Teor de cinzas	ABNT NBR 8289, ASTM D 5142
Enxofre	ASTM D 4239
Carbono, hidrogênio e nitrogênio	ASTM D 5373
Oxigênio + halogênios	ABNT NBR 8631
Poder calorífico superior	ASTM D 5865
Poder calorífico inferior	ASTM D 5865
Cloretos e metais (Al, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, K, Hg, Zn)	Digestão ácida e determinação via metodologias padronizadas do <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> .

Conforme LIMA (1995), o teor de carbono total de um determinado resíduo, contemplando materiais não biodegradáveis como plásticos e borracha, é obtido pela introdução de uma amostra em um sistema fechado, em que são realizadas as operações de purificação dos gases, pirólise/oxidação e absorção de gases. Nesta determinação, os materiais carbonáceos são queimados em uma corrente de oxigênio, formando o dióxido de carbono, o qual é absorvido por hidróxido de sódio em amianto (ascarita).

O ensaio padronizado para tal determinação, originalmente em carvão, é preconizado pela norma ASTM D 5373 “Standard Test Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke”, a amostra deve ser previamente fragmentada a granulometria menor do que 0,25 mm, o carbono, hidrogênio e nitrogênio são determinados simultaneamente, por técnica instrumental usando forno de combustão a uma temperatura na faixa de 900-1050°C. A conversão quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio em seus correspondentes gases (CO₂, H₂O e NO_x), ocorre durante a combustão da amostra a uma temperatura elevada e em atmosfera de oxigênio. Os produtos da combustão que poderão interferir na subsequente análise dos gases são removidos. Os óxidos de NO_x são reduzidos a N₂ antes da detecção. Dióxido de carbono, vapor d’água são detectados e quantificados por célula de infravermelho e o nitrogênio elementar na corrente de gás é detectado e quantificado em célula de condutividade térmica. O teor de oxigênio é calculado a partir dos resultados obtidos nas análises elementares (CHNS) e cinzas, conforme recomendação da norma ABNT NBR 8631 – “Carvão mineral – Análise Elementar”.

O teor de enxofre dos resíduos pode ser determinado seguindo as orientações da norma ASTM D 4239 – “Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods”: a massa de resíduos é queimada em corrente de oxigênio em forno a 1350°C.

Nessas condições, todo o enxofre disponível é convertido a SO_2 e SO_3 , gases que são absorvidos e quantificados em célula de infravermelho.

Com a admissão de certo erro, o teor de oxigênio de uma amostra de resíduos sólidos pode ser calculado pela subtração dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e cinzas de uma amostra. Para combustíveis fósseis, o resultado desse balanço de massa resulta no teor de oxigênio + halogênios, sendo a metodologia preconizada pela norma NBR 8631 – “Carvão mineral – Análise Elementar”.

A metodologia ASTM D5142, foi substituída no final de 2010 pela ASTM D7582 cujo princípio é o mesmo, mas amplia a aplicação. A partir de 2011 a *British Standard* regulamentou e publicou revisões das metodologias específicas para biomassa, cuja validação demonstrou a equivalência com as metodologias regulamentada para carvão. Na Tabela 2 são indicadas equivalências entre as metodologias.

Tabela 2 – Normas técnicas regulamentadas para caracterização de combustível

Parâmetro	British Standard European Norm – BS EN	ABNT/ ASTM
Umidade Total	14774-1 Solid Biofuels – Determination of moisture content – Oven dry method	NBR 8293
Umidade de higroscopia	14774-3 Solid Biofuels – Determination of moisture content – Oven dry method	NBR 8293, ASTM D5142.
Teor de cinzas	14775-1 Solid Biofuels – Determination of moisture content – Oven dry method	NBR 8289, ASTM D5142
Enxofre	15289 Solid Biofuels – Determination of total content of sulfur and chlorine	ASTM D4239
Carbono, hidrogênio e nitrogênio.	15104 Solid Biofuels – Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen Instrumental methods	ASTM D5373
Oxigênio + halogênios	12296 Solid Biofuels – Conversion of analytical results from one basis to another	NBR 8631
Poder calorífico superior	14918 Solid Biofuels – Determination of calorific value	ASTM D5865

RESULTADOS

Findos os testes, as 32 séries de resultados, cada qual correspondendo à fração orgânica separada de uma diferente zona de coleta, foram tratados estatisticamente, produzindo-se resumos de posição e dispersão. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados da caracterização elementar da fração orgânica dos resíduos sólidos

PARÂMETRO	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉDIA	MEDIANA	s ²	E.P.	C.V.
UMIDADE TOTAL (%)	44,8	82,5	69,9	70,7	86,174	1,641	13,27%
UMIDADE DE HIGROSCOPIA (%)	2,8	12,8	6,1	5,7	5,5296	0,4157	38,83%
pH	3,9	6,9	4,8	4,5	0,97999	0,175	20,40%
CINZAS (%)	0,4	42,4	17,8	13,9	129,48	2,0116	64,01%
ENXOFRE TOTAL (%)	0,03	0,26	0,17	0,18	0,0022	0,0084	27,58%
CARBONO TOTAL (%)	30,6	55,5	42,8	43,7	34,368	1,0363	13,68%
HIDROGÊNIO (%)	3,9	7,0	5,7	5,8	0,7146	0,1494	14,86%
NITROGÊNIO (%)	0,22	2,97	1,7	1,6	0,2659	0,0912	30,32%
OXIGÊNIO + HALOGENÍOS (%)	18,9	41,6	31,8	33,1	34,28	1,035	18,40%
PODER CALORÍFICO SUPERIOR (kcal/kg)	2700	4960	4007,2	4160	341329	103,28	14,58%
PODER CALORÍFICO INFERIOR (kcal/kg)	2490	4605	3714,1	3850	296993	96,338	14,67%
CLORETOS (mgCl/kg)	654	14764	5143,8	3734	10000000	606,15	66,66%
ALUMÍNIO (mgAl/kg)	1	3425	414,22	214	402152	112,1	153,10%
CHUMBO (mgPb/kg)	0,7	8,6	2,2281	1,05	4,5266	0,3761	95,49%
COBRE (mgCu/kg)	0,7	163	12,331	5,75	799,97	4,9999	229,37%
CROMO TOTAL (mgCr/kg)	0,6	24	2,0875	1	16,359	0,715	193,75%
CÁDMIO (mgCd/kg)	0,061	0,5	0,1495	0,1	0,008	0,0158	59,75%
FERRO TOTAL (mgFe/kg)	1	42091	2004,5	475	5 x 10 ⁷	1297,9	366,30%
MANGANÊS (mgMn/kg)	5,9	563	87,319	58,5	15064	21,697	140,56%
MERCÚRIO (mgHg/kg)	0,005	0,14	0,0514	0,041	0,0014	0,0066	72,99%
NÍQUEL (mgNi/kg)	0,7	12	1,8375	1,1	3,9127	0,3497	107,65%
POTÁSSIO (mgK/kg)	1888	29518	8772,2	7717,5	3 x 10 ⁷	985,47	63,55%
ZINCO (mgZn/kg)	8,9	146	40,681	31	1199,3	6,1219	85,13%

s²: variância; E.P.: erro padrão; C.V.: coeficiente de variação.

CONCLUSÕES

Utilizando-se a estratégia de normalização para obtenção de uma fórmula mínima para os quatro principais constituintes da fração orgânica, quer sejam carbono, oxigênio e nitrogênio, a partir dos resultados expressos acima se obteve a fórmula mínima empírica C_{33,3}H_{7,6}O₁₇N.

A umidade total dos resíduos pode ser considerada como derivada de três fontes: (1) água de constituição dos resíduos, ou seja, teor de água com o qual os resíduos abandonam as residências e demais locais de origem; (2) água gerada nas reações químicas do processo incipiente de metabolização da matéria orgânica presente e (3) umidade do ambiente, cuja influência é marcante em dias de chuva, a partir da disposição dos resíduos à coleta em local desabrigado. De modo inverso, a operação de coleta e transporte dos resíduos, via de regra executada por caminhões compactadores, tende a reduzir a umidade presente na massa, devido à drenagem por compressão oriunda da compactação, depositando-se a água (lixiviado ou chorume) em um compartimento para recolhimento de líquidos da unidade de transporte. A umidade média para as amostras analisadas no estudo situou-se em 70%, o que excede os previstos por CESP (1980) apud Lima (1995), e Bidone e Povinelli (1999), os quais indicam, respectivamente, umidades totais médias de 60% e de 40-60% para os resíduos sólidos brasileiros.

O pH dos resíduos (média: 4,85, mediana: 4,5), tal qual esperado, apresentou-se na faixa ácida, característica dos resíduos em início de decomposição, com predominância da fase de geração de ácidos orgânicos voláteis.

No caso do poder calorífico superior e inferior, observaram-se as médias de 4007,2 kcal/kg e 3714,1 kcal/kg, respectivamente. O valor do PCS aproxima-se do verificado para o resíduo de São Paulo, em 1979, de 4200 kcal/kg (Lima, 1995), ainda que no estudo desenvolvido à época tenham-se, provavelmente, utilizado todas as frações componentes do resíduo sólido local. Para o município de Belo Horizonte Cançado et al. (2009) verificaram um PCS médio de 3690,6 kcal/kg, ainda que certos materiais de difícil fracionamento tenham sido eliminados das amostras que seguiram às determinações. Pensando-se no teor de umidade como demandante de energia para evaporação em um processo de tratamento térmico, a estimativa da energia necessária para evaporar toda a umidade (calor sensível + calor latente) nos conduz, no caso do estudo de Porto Alegre, a um valor de *poder calorífico “real” médio* dos resíduos. Esse valor, para os resultados obtidos apresentou-se em 3284 kcal/kg.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BIDONE, F.R.A.; POVINELLI, J. 1999. Conceitos básicos de resíduos sólidos. São Carlos: EESC-USP, 1999. 109p.
2. CANÇADO, C.J. 2009. Proposta metodológica para determinação do poder calorífico de resíduos sólidos domiciliares com enfoque na geração de energia. In: 25º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. ABES: Recife, 2009. 8p.
3. LIMA, L.M.Q. Lixo: Tratamento e biorremediação. 3ª Ed. São Paulo: Hemus. 1995, 265p.