



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

Mariana Islongo Canabarro

**TRATABILIDADE DE UM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR OZÔNIO
COMBINADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Santa Maria, RS, Brasil
2019

Mariana Islongo Canabarro

**TRATABILIDADE DE UM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR OZÔNIO
COMBINADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Trabalho de conclusão de curso submetido ao departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria como parte da avaliação da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso e requisito para obtenção do título de **Bacharel em Engenharia Civil**.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Carissimi

Santa Maria, RS, Brasil
2019

Mariana Islongo Canabarro

**TRATABILIDADE DE UM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR OZÔNIO
COMBINADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Trabalho de conclusão de curso submetido ao departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria como parte da avaliação da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso e requisito para obtenção do título de **Bacharel em Engenharia Civil**.

Aprovado em 11 de julho de 2019:

Elvis Carissimi, Prof. Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Victor Alcaraz Gonzalez, Prof. Dr. (UFSM)
(Professor visitante convidado)

Keila Fernanda Soares Hedlund, MSc. (UFSM)
(Doutoranda convidada)

Santa Maria, RS
2019

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre estar presente em minha vida e por iluminar meu caminho e minhas escolhas;

Aos meus pais, Helton da Costa Canabarro e Mara Islongo Canabarro, ao meu irmão Nicholas Islongo Canabarro, e ao meu namorado, por todo carinho, apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos;

Ao meu orientador, Prof. Elvis Carissimi, por ter aceitado me orientar durante a realização deste trabalho e por todo conhecimento e ensinamento compartilhado;

À doutoranda Keila Hedlund, por ter me auxiliado durante todo o processo, pelo conhecimento compartilhado e por ter aceitado ser parte da banca examinadora;

Ao Prof. Victor Alcaraz Gonzalez, por ter aceitado fazer parte da banca examinadora;

A Universidade Federal de Santa Maria, pelo apoio e suporte durante os anos de graduação e para o desenvolvimento deste trabalho;

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma na realização deste trabalho.

RESUMO

TRATABILIDADE DE UM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR OZÔNIO COMBINADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

AUTORA: Mariana Islongo Canabarro

ORIENTADOR: Elvis Carissimi

As atuais tecnologias utilizadas para o tratamento de lixiviados provenientes de aterros sanitários nem sempre atingem a eficácia desejada na remoção de poluentes. Esta remoção é necessária pois precisa atender aos parâmetros da legislação em vigor no país para lançamento de efluentes no meio ambiente. Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são métodos promissores para a remoção de poluentes de lixiviados de aterro sanitário pois, ou oxidam completamente os compostos orgânicos presentes nos lixiviados ou, através de uma oxidação parcial, aumentam a biodegradabilidade do lixiviado tornando possível e mais viável seu pós tratamento por processo biológico, por exemplo. O objetivo deste trabalho foi estudar a possibilidade de tratamento de lixiviado por meio de processos oxidativos avançados, mais precisamente pelo processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio, visando a remoção de cor. A escolha deste processo se deu devido ao alto poder oxidante dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerados durante o processo de ozonização. Para realização dos ensaios, foram coletadas amostras de lixiviado de um aterro sanitário na cidade de Santa Maria, Rio Grande do Sul. O experimento foi realizado em um reator, responsável por acondicionar a amostra de lixiviado com peróxido de hidrogênio. Este reator foi conectado, através de uma mangueira, ao equipamento gerador de ozônio. O procedimento foi realizado em etapa única, com concentração de entrada de O_3 mantida constante, no valor de $0,54 \text{ gO}_3/\text{hora}$. Foram variadas as quantidades de peróxido de hidrogênio adicionadas a amostra de lixiviado ao longo do processo de ozonização, o qual teve duração de 2 horas e 30 minutos. Foram obtidas altas taxas de remoção de cor nas quatro alíquotas retiradas, chegando a atingir 90% de remoção na alíquota 4. A mesma apresentou resultado da análise de cor de $1420 \mu\text{C}$, enquanto a amostra de lixiviado bruto apresentou resultado de $13530 \mu\text{C}$. Dessa forma, conclui-se que o sistema é efetivo e deve ser mais bem estudado.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados. Tratamento de Lixiviado. Ozonização. Peróxido de Hidrogênio.

ABSTRACT

TREATABILITY OF A LANDFILL LEACHATE BY OZONE COMBINED WITH HYDROGEN PEROXIDE

AUTHOR: Mariana Islongo Canabarro

ADVISOR: Elvis Carissimi

Current technologies used to treat leachate from landfills do not always achieve the desired efficiency in the removal of pollutants. This removal is necessary since it has to comply with the parameters of the legislation in force in the country for the release of effluents into the environment. The Advanced Oxidative Processes (POA's) are promising methods for the removal of pollutants from landfill leachates because they either completely oxidize the organic compounds present in the leachates or, through partial oxidation, increase the biodegradability of the leachate making its leachate possible and more feasible post-treatment by biological process, for example. The objective of this work was to study the possibility of treatment of leachate by means of advanced oxidative processes, more precisely by the process of ozonation combined with hydrogen peroxide, aiming the removal of color. The choice of this process was due to the high oxidizing power of the hydroxyl radicals (\bullet OH) generated during the ozonation process. In order to perform the tests, leachate samples were collected from a sanitary landfill in the city of Santa Maria, Rio Grande do Sul. The experiment was carried out in a reactor, responsible for conditioning the sample of leachate with hydrogen peroxide. This reactor was connected through a hose to the ozone generating equipment. The procedure was carried out in a single step, with a constant O_3 concentration of 0.54 g O_3 /hour. The amounts of hydrogen peroxide added to the leachate sample were varied throughout the ozonation process, which lasted for 2 hours and 30 minutes. High rates of color removal were obtained in the four aliquots removed, reaching 90% of removal at aliquot 4. It presented color analysis results of 1420 μ C, while the crude leachate sample presented a result of 13530 μ C. In this way, it is concluded that the system is effective and should be better studied.

Keywords: Advanced Oxidative Processes. Leachate Treatment. Ozonation. Hydrogen peroxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema dos mecanismos de reações do O ₃ e dos radicais OH com compostos (M) em meio aquoso.	23
Figura 2 - Fluxograma simplificado da metodologia aplicada.....	28
Figura 3 - Lagoa Facultativa ETL 02, a qual recebe o lixiviado do aterro sanitário. ..	29
Figura 4 - Imagem do equipamento utilizado para geração de ozônio.	31
Figura 5 - Peróxido de Hidrogênio utilizado durante o ensaio.	32
Figura 6 - Proveta graduada contendo a mistura do lixiviado bruto com peróxido de hidrogênio. À direita, proveta graduada contendo iodeto de potássio.	33
Figura 7 - Colorímetro utilizado na análise.	34
Figura 8 - pHmetro utilizado na análise.	35
Figura 9 - Vista do lixiviado bruto e da amostra extraída após 1 hora de ozonização.	40
Figura 10 - Vista do lixiviado bruto e das quatro amostras retiradas após o processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio (O ₃ + H ₂ O ₂).	40
Figura 11 - Resultado da redução de cor do lixiviado após o processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio, com diferentes tempos de reação.	41
Figura 12 - Resultado da análise de pH do lixiviado após o processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio.	42

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Padrão de emissão para lançamento de efluentes líquidos em corpos d'água superficiais.....	15
Quadro 2 - Técnicas biológicas convencionais para tratamento de lixiviado.....	17
Quadro 3 - Técnicas físico-químicas convencionais para tratamento de lixiviado.....	19
Quadro 4 - Técnicas emergentes para tratamento de lixiviado.	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.	22
Tabela 2 - Potencial de oxidação de algumas substâncias químicas.....	23
Tabela 3 - Dosagem de ozônio e tempo de ozonização utilizados no processo de ozonização + peróxido de hidrogênio.....	33
Tabela 4 - Dosagem de peróxido de hidrogênio utilizada durante o processo de ozonização + peróxido de hidrogênio.....	34
Tabela 5 - Dados usados para o dimensionamento do tanque de equalização.	36
Tabela 6 - Informações sobre as dosagens de ozônio e peróxido de hidrogênio a serem utilizadas na unidade piloto.	37
Tabela 7 - Características físico-químicas do lixiviado bruto.....	38
Tabela 8 - Propostas para compra do gerador de ozônio.	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	14
3.2	LEGISLAÇÃO VIGENTE NO RIO GRANDE DO SUL	14
3.3	GERAÇÃO DE LIXIVIADOS	16
3.4	SISTEMAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS	16
3.4.1	Processos Biológicos	17
3.4.2	Processos Físico-Químicos	18
3.4.3	Técnicas emergentes para o tratamento de lixiviado	20
3.4.4	Tratamento de lixiviado através de processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1.	ÁREA DE ESTUDO	28
4.2.	AMOSTRAS DE LIXIVIADO	30
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO	30
4.4.	TRATAMENTO APLICADO	30
4.4.1	Análise de Cor	34
4.4.2	Análise de Potencial Hidrogeniônico (pH)	35
4.4.3	Cálculo da Eficiência de Remoção de Cor	35
4.5	PROJETO DE UMA UNIDADE PILOTO	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE LIXIVIADO	38
5.2.	ESTUDOS DE TRATABILIDADE	39
5.3	ANÁLISE DE CUSTOS PARA IMPLANTAÇÃO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL	42
6	CONCLUSÕES	44
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	45
8	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

A lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), prevê a prevenção e a redução na geração de resíduos, tendo como proposta a prática de hábitos de consumo sustentável e um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos.

De acordo com o mais recente Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil (ABRELPE, 2017), a geração per capita de resíduos sólidos urbanos (RSU) apresentou um aumento de 0,48%, enquanto a geração total de RSU aumentou 1% no mesmo período, totalizando 214,868 toneladas diárias de resíduos sólidos urbanos no país. A disposição final desses resíduos ainda se apresenta como um problema para a sociedade brasileira, pois muitas toneladas de resíduos ainda não possuem uma disposição final adequada, sendo destinadas a lixões a céu aberto ou aterros controlados. Essas duas formas de disposição são totalmente impróprias, pois não preveem a proteção do solo e do lençol freático frente à contaminação pelo lixiviado (chorume). Além disso, a disposição final em aterros controlados ou lixões a céu aberto atraem muitos animais, como urubus e garças, devido ao mau cheiro e a exposição dos resíduos, e não controlam a geração e captação do gás metano produzido pela decomposição dos resíduos sólidos orgânicos.

O aterro sanitário é considerado um método adequado para a disposição final dos resíduos sólidos urbanos, pois sua estrutura e modo de operação abrangem todas as proteções e exigências necessárias para evitar a contaminação do solo e do lençol freático, além de controlar a circulação de animais vetores, tratar o lixiviado gerado nas células do aterro e captar o gás metano produzido devido ao processo de decomposição da matéria orgânica.

A geração de lixiviado está diretamente relacionada com o volume de águas pluviais infiltradas e com a umidade própria dos resíduos sólidos aterrados. Dessa forma, o clima da região na qual o aterro sanitário é construído tem grande influência sobre a produção de lixiviado. Durante o processo operacional também pode-se destacar alguns pontos importantes que influenciam na geração de lixiviado, tais como: a compactação do solo de cobertura e dos resíduos, a qualidade do solo empregado, a cobertura diária, o protocolo a eventos de chuva ao estar operando a célula aberta, a instalação de drenos para a coleta de lixiviados, gases e de água superficial, o controle na entrada dos resíduos (como teor de umidade), entre outros (WEBLER, 2014).

Dessa forma, a complexidade da composição do lixiviado e a variação no tempo de operação dos aterros sanitários são fatores que necessitam do emprego de diferentes tecnologias para adequar o lançamento do lixiviado no meio ambiente. Portanto, antes de se adotar um processo de tratamento, os componentes do lixiviado devem ser avaliados e o tratamento deve ocorrer de

acordo com a realidade de cada situação. O esperado é obter um efluente que atenda a legislação em vigor no país para lançamento no meio ambiente (MONTEIRO, 2012). No caso do Brasil, mais especificamente do Estado do Rio Grande do Sul, a legislação que dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais é a Resolução CONSEMA nº 355/2017.

Entre as tecnologias que podem ser empregadas para o tratamento do lixiviado estão os processos oxidativos avançados (POA's), os quais são objeto de estudo deste trabalho. Estes processos são bastante atrativos pelo fato de serem baseados na geração de radicais hidroxila (\bullet OH), os quais possuem um excelente potencial de oxidação e são capazes de degradar compostos poluentes com elevada rapidez e facilidade. O POA utilizado foi ozônio combinado com peróxido de hidrogênio, o qual apresenta uma eficiência aumentada na geração dos radicais hidroxila devido a adição do peróxido de hidrogênio. Este processo será mais bem abordado no decorrer deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Civil foi avaliar um processo combinado de ozônio com peróxido de hidrogênio para o tratamento de um lixiviado de um Aterro Sanitário na região de Santa Maria/RS.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

- a) Caracterizar os parâmetros físicos, químicos e biológicos do lixiviado do aterro sanitário
- b) Estudar o efeito da ozonização combinada com peróxido de hidrogênio na tratabilidade de uma amostra de lixiviado de um aterro sanitário
- c) Realizar uma pré-avaliação dos custos envolvidos na implantação de uma unidade piloto de tratamento por ozônio combinado com peróxido de hidrogênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Chorume é o nome tradicionalmente dado ao que hoje, no meio técnico brasileiro, se denomina lixiviado de aterro sanitário. De acordo com a NBR 8419, chorume é o líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio).

Os lixiviados de aterro sanitário são definidos como efluentes líquidos gerados como resultado da percolação de água de chuva através dos resíduos sólidos dispostos em aterros sanitários, bem como da umidade natural desses resíduos. Tais efluentes podem conter uma grande quantidade de matéria orgânica (biodegradáveis e não biodegradáveis – refratários), onde os compostos húmicos constituem um importante grupo, assim como os compostos nitrogenados, metais pesados e sais inorgânicos (CAMPOS, 2011).

Esse efluente é constituído por compostos inorgânicos e orgânicos biodegradáveis e recalcitrantes. Um composto é biodegradável quando ele é susceptível à decomposição pela ação de microrganismos, que podem usar esses compostos como fonte de energia ou de carbono. Após ocorrer a biodegradação, a matéria orgânica é transformada em produtos mais simples, como água (H₂O), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄). Já os compostos recalcitrantes são aqueles que resistem à biodegradabilidade e tendem a persistir e acumular no ambiente (GOMES e SCOENELL, 2018).

Dessa forma, o lixiviado de aterro sanitário pode apresentar como características: altas concentrações de nitrogênio amoniacal, cloretos, matéria orgânica, compostos orgânicos de difícil degradação, como por exemplo, as substâncias húmicas e eventualmente, metais. Devido às suas características, este requer tratamento adequado para que os valores dos seus parâmetros físicos, químicos e biológicos atendam aos limites estabelecidos pelas legislações vigentes e não cause impactos ao meio ambiente (KAWAHIGASHI et al., 2014).

3.2 LEGISLAÇÃO VIGENTE NO RIO GRANDE DO SUL

A seguir o Quadro 1 apresenta os padrões de emissão que devem ser atendidos de acordo com a Resolução CONSEMA nº 355/2017.

Quadro 1 - Padrão de emissão para lançamento de efluentes líquidos em corpos d'água superficiais.

Parâmetros	Padrão de Emissão
Alumínio Total	10mg/L
*Arsênio Total	0,1 mg/L
Bário Total	5,0 mg/L
Boro Total	5,0 mg/L
*Cádmio Total	0,1 mg/L
*Cianeto Total	0,2 mg/L
Cobalto Total	0,5 mg/L
*Cobre Total	0,5 mg/L
Cor	Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor
*Cromo Hexavalente	0,1 mg/L
*Cromo Total	0,5 mg/L
*Chumbo Total	0,2 mg/L
Espumas	Virtualmente ausentes
Estanho Total	4,0 mg/L
Fenóis Total (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,1 mg/L
Ferro Total	10 mg/L
Fluoreto	10 mg/L
Lítio Total	10 mg/L
Manganês Total	1,0 mg/L
Materiais Flutuantes	Ausentes
*Mercúrio Total	0,01 mg/L
Molibdênio Total	0,5 mg/L
Níquel Total	1,0 mg/L
Odor	Livre de odor desagradável
Óleos e Graxas: mineral	≤ 10 mg/L
Óleos e Graxas: vegetal ou animal	≤ 30 mg/L
pH	Entre 6,0 e 9,0
Prata Total	0,1 mg/L
*Selênio Total	0,05 mg/L
Sólidos Sedimentáveis	≤ 1,0 mg/L em teste de 1 (uma) hora em Cone Imhoff
Substâncias tenso-ativas que reagem ao azul de metileno	2,0 mg MBAS/L
Sulfeto	0,2 mg/L
Temperatura	40 °C
Vanádio Total	1,0 mg/L
Zinco Total	2,0 mg/L

Fonte: CONSEMA nº 355/2017.

* As fontes poluidoras que apresentarem vazão igual ou superior a 100 m³/dia, terão a aplicação de um fator mínimo de 0,8 sobre as concentrações nos itens indicados com (*).

3.3 GERAÇÃO DE LIXIVIADOS

A umidade é a relação entre o peso da água e o peso dos sólidos. A existência de um teor adequado de umidade nos resíduos é essencial para a atividade biológica de degradação. Ainda, é um parâmetro que guarda relação com a geração de lixiviado, uma vez que este é a soma do teor de umidade natural dos resíduos, acrescida da umidade devida à infiltração e absorção da água de chuva, e ainda de uma parcela mínima gerada pela ação dos microrganismos, enzimas, produtos solubilizados e dissolvidos gerados ao longo do processo biológico.

O processo de geração do lixiviado pode ser influenciado por fatores climáticos (precipitação pluviométrica, evapotranspiração e temperatura), hidrogeológicos (escoamento superficial, infiltração, topografia, geologia e recirculação do lixiviado), pelas características da camada de cobertura (umidade, vegetação, declividade), características dos resíduos (composição gravimétrica, compactação, permeabilidade, granulometria, peso específico, etc.) e pelo método de impermeabilização do local (GOMES, 2009).

O conceito de capacidade de campo, usualmente aplicado aos solos e definido como a capacidade máxima de água que um solo pode reter sem produzir percolação, pode também ser estendido aos resíduos sólidos aterrados. Dessa forma, o lixiviado só será gerado a partir do momento em que a capacidade de campo for excedida.

3.4 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS

O tratamento de lixiviados apresenta diversas possibilidades e deve ser adotado de acordo com o nível de eficiência e remoção desejados, os custos envolvidos e as características do lixiviado. De acordo com Castilhos Júnior (2006), a relação DBO/DQO (Demanda Bioquímica de Oxigênio/Demanda Química de Oxigênio) do lixiviado sugere o estágio de degradação em que o maciço de resíduos se encontra:

- $DBO/DQO > 0,5$ indica um aterro novo e instável;
- $0,1 > DBO/DQO > 0,5$, um aterro moderadamente estável; e
- $DBO/DQO < 0,1$, um aterro velho e estável.

Essa relação também pode indicar o tipo de tratamento mais indicado, o qual pode ser dividido em dois grupos: tratamentos biológicos (aeróbios e anaeróbios) e tratamentos físico-químicos. Os biológicos são os mais utilizados devido, principalmente, ao seu menor custo e são indicados para lixiviados novos, com DBO/DQO alta, ou seja, $DBO/DQO > 0,5$. Os métodos físico-químicos têm sido sugeridos para o tratamento de lixiviados com baixa concentração de matéria orgânica biodegradável e com alta concentração de compostos recalcitrantes (por exemplo, ácido húmico e fúlvico), possuindo baixa DBO/DQO (GOMES, 2018).

Contudo, Gomes e Scoenell (2018) aponta que a aplicação de forma isolada de tratamentos biológicos e físico-químicos não tem atendido aos parâmetros legais de lançamento em corpos hídricos, o que torna necessária a integração entre os métodos de tratamento e a investigação de técnicas ou processos alternativos complementares. Nesse contexto, podemos citar os processos oxidativos avançados (POA's), os quais consistem na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um reativo agente oxidante com potencial de oxidação de 2,8 eV que promove a degradação de inúmeros poluentes.

3.4.1 Processos Biológicos

Devido a sua simplicidade e ótima relação custo/benefício, os processos biológicos são os mais utilizados para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários. São caracterizados pela remoção de matéria orgânica por meio de um cultivo de bactérias e podem ser divididos em duas modalidades: os tratamentos aeróbios e os tratamentos anaeróbios (FARRUGIA, 2012).

Entre os processos de tratamento aeróbios existem os sistemas de lagoas facultativas, de estabilização ou aeradas, os filtros biológicos e os sistemas de lodos ativados. Para os processos de tratamento anaeróbios, temos: lagoas anaeróbias, filtros anaeróbios e reatores anaeróbios.

Segundo Abbas et al. (2009), os processos biológicos apresentam uma alta eficiência no tratamento de lixiviados de aterros novos, com idade inferior a 5 anos e relação DBO/DQO > 0,5. A seguir, o Quadro 2 apresenta algumas das técnicas convencionais de tratamento biológico, que podem ser aplicadas no tratamento de lixiviados.

Quadro 2 - Técnicas biológicas convencionais para tratamento de lixiviado.

(continua)

Lodo Ativado	Converte a matéria orgânica biodegradável presente no lixiviado em formas inorgânicas mais estáveis ou em massa celular através da ação de microrganismos aeróbios. É composto por um reator que recebe oxigênio por equipamentos de aeração, seguido de um decantador para remoção do excesso de lodo.
Lagoas Anaeróbias	Transforma e estabiliza a matéria orgânica presente no lixiviado através de fenômenos de digestão ácida e fermentação metanogênica realizados por microrganismos anaeróbios, com produção de gases. É composto por um reator projetado para receber altas cargas orgânicas por unidade de volume, fazendo com que a taxa de consumo de oxigênio seja superior à taxa de produção, tornando-as anaeróbias.

Quadro 2 – Técnicas biológicas convencionais para tratamento de lixiviado.

(conclusão)

Lagoas Facultativas	Tratamento ocorre de forma aeróbia-anaeróbia, através da simbiose entre algas e bactérias facultativas presentes no meio. No reator, de pouca profundidade, o processo de oxidação bacteriana converte a matéria orgânica em dióxido de carbono, amônia e fosfatos, possui zona aeróbia na superfície e anaeróbia no fundo.
Lagoas de Maturação	Usadas como refinamento do tratamento por processos biológicos, tendo como objetivo principal a destruição de organismos patogênicos e nutrientes. É um reator onde o nível de potência instalada é suficientemente alto para introduzir oxigênio necessário em toda lagoa e impedir a sedimentação dos sólidos durante o processo.
Reator Anaeróbio	No reator anaeróbio de fluxo ascendente o líquido escoar no sentido ascendente e passa pelas aberturas que existem no separador de fases para a parte superior. Possui em seu interior uma manta de lodo com microrganismos anaeróbios que degradam a matéria orgânica presente no lixiviado.
Passagem por Wetlands	Wetlands são ecossistemas naturais que ficam, parcial ou totalmente, inundados durante o ano. Os wetlands artificiais imitam esses ecossistemas naturais com o objetivo de melhoria da qualidade do efluente. A ação depuradora desses sistemas é devida a absorção de partículas, nutrientes e metais pelo sistema radicular das plantas, entre outros.
Filtros Biológicos	Reator denominado de leito fixo, no qual há contato direto do substrato e do oxigênio com os microrganismos que se encontram aderidos à superfície de um meio suporte que pode ser pedra brita ou outro.
Recirculação do Lixiviado	Retorno do lixiviado para o interior do aterro, através de aspersão, com a intenção de tratá-lo. É considerado um método de tratamento, já que propicia a degradação de constituintes através da atividade biológica e reações físico-químicas que ocorrem no interior da massa de lixo. Esta medida deve ser empregada com cautela, pois contribui para a maior geração deste efluente.

Fonte: ALVES, 2004; CASTILHOS JÚNIOR et al., 2006; IBAM, 2001; IPT/CEMPRE, 2000; MORAIS, 2005; PACHECO, 2004.

3.4.2 Processos Físico-Químicos

Os processos físico-químicos são altamente recomendáveis para o tratamento de lixiviados que apresentam baixo teor de matéria orgânica biodegradável e alta concentração de compostos recalcitrantes, como o ácido húmico, o qual é responsável por conferir cor ao lixiviado. Estes atributos caracterizam um lixiviado antigo, geralmente com um baixa relação DBO/DQO.

De acordo com dados da PROSAB (2009), os processos físico-químicos são utilizados no pré-tratamento, em geral para remoção das elevadas cargas de nitrogênio amoniacal, e no pós-tratamento, para remoção de compostos recalcitrantes. Segundo Rosa (2010), a principal desvantagem desse tipo de tratamento está representada pelo seu caráter não destrutivo, isto é, as substâncias potencialmente poluentes não são degradadas, mas apenas transferidas para outras fases. Mesmo quando o processo empregado proporciona uma redução de volume, a disposição destas novas fases continua sendo um problema que envolve custos e geração de impacto ambiental.

Vários processos físico-químicos são empregados atualmente no tratamento de lixiviados de aterros sanitários. O Quadro 3 apresenta as principais técnicas convencionais físico-químicas utilizadas.

Quadro 3 - Técnicas físico-químicas convencionais para tratamento de lixiviado.

(continua)

Coagulação, Flocculação e Sedimentação	Adição de agentes coagulantes, como Sulfato de Alumínio, para promover a aproximação e aglomeração das partículas sólidas presentes no lixiviado, formando coágulos. Da colisão entre esses coágulos se formarão os flocos, que são maiores e mais densos, este processo chama-se flocculação. Estes flocos, que são as impurezas que se deseja remover, podem ser separados do meio aquoso por sedimentação, que consiste na ação da força gravitacional sobre essas partículas, as quais precipitam em uma unidade chamada decantador.
Flotação	Consiste na introdução de micro bolhas de ar que aderem à superfície da partícula, diminuindo sua densidade e transportando-a até a superfície, de onde são removidas.
Lavagem com ar (air stripping)	Substâncias voláteis podem ser removidas por volatilização, através de processo físico de arraste com ar. No caso da remoção da amônia presente em grandes quantidades no lixiviado, é necessário elevar o pH do meio, de modo que favoreça a transformação do íon amônio em amônia livre.
Adsorção/Absorção	Aplicados para lixiviados previamente tratados para remoção de espécies químicas dissolvidas, como metais pesados, íons metálicos e substâncias orgânicas passíveis de serem adsorvidas ou absorvidas em matrizes sólidas adequadas, como o carvão ativado (que remove orgânicos).

Quadro 3 – Técnicas físico-químicas convencionais para tratamento de lixiviado
(conclusão)

Evaporação Natural/Vaporização	A evaporação natural pode ocorrer em locais de alta insolação, onde o lixiviado deve ser disposto em leitos e concentrado pela ação do calor ambiente. A evaporação forçada (vaporização) é feita em um tanque metálico onde o lixiviado é aquecido, propiciando a evaporação de parte da fração líquida, concentrando o teor de sólidos.
--------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fonte: ALVES, 2004; CASTILHOS JÚNIOR et al., 2006; IBAM, 2001; IPT/CEMPRE, 2000; MORAIS, 2005; PACHECO, 2004.

De modo geral, não existem tecnologias capazes de tratar resíduos tão recalcitrantes e com elevada carga orgânica como o lixiviado. Devido a este fato, a combinação de processos biológicos e físico-químicos pode proporcionar um tratamento mais eficiente, além de reduzir os custos de operação com processos físico-químicos isolados.

De acordo com Kawahigashi et al. (2014), o tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação não é capaz de remover a DQO recalcitrante e outros contaminantes de lixiviados aos níveis exigidos pelos padrões de lançamento, e não adapta sua qualidade de forma a não causar impactos negativos no meio ambiente. Dessa forma, a aplicação de novas técnicas no tratamento de lixiviados, que atendam um padrão de sustentabilidade técnica e econômica, podem apresentar-se como uma opção adequada de acordo com as dificuldades encontradas no tratamento e atendimento à legislação ambiental por processos biológicos e físico-químicos convencionais. No próximo tópico serão apresentadas técnicas emergentes para o tratamento de lixiviados.

3.4.3 Técnicas emergentes para o tratamento de lixiviado

Considerando a problemática que envolve os processos biológicos e físico-químicos, foi necessária a busca por novas soluções de tratamento de lixiviados, que combinados ou não aos tratamentos já existentes, possibilitem uma maior eficiência na remoção de parâmetros pré-definidos. O Quadro 4 mostra algumas técnicas emergentes para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

Em função dos altos custos, da baixa eficiência e da complexidade operacional dos sistemas de tratamento existentes para remoção de substâncias recalcitrantes dos efluentes, os processos emergentes têm recebido bastante atenção nos últimos tempos, principalmente os POA's, os quais serão abordados mais detalhadamente ao longo deste trabalho.

Quadro 4 - Técnicas emergentes para tratamento de lixiviado.

Processos Oxidativos Avançados	Envolvem a geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), altamente reativos que tem a capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos. Os radicais livres ($\bullet\text{OH}$) formados atacam o composto orgânico levando à sua oxidação completa produzindo CO_2 e H_2O , ou, quando resulta em uma oxidação parcial ocorre o aumento da biodegradabilidade dos poluentes que podem ser removidos por tratamento biológico. Podem ser divididos em dois grandes grupos: processos que envolvem reações homogêneas usando peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e/ou luz ultra violeta (como o Reagente de Fenton) e processos que promovem reações heterogêneas usando óxidos ou metais fotoativos, como o dióxido de titânio (Fotocatálise).
Separação por Membranas	Os processos de separação por membranas, tais como osmose reversa, ultrafiltração, nanofiltração e eletrodialise usam membranas seletivas para separar o contaminante da fase líquida, através de pressão hidrostática ou potencial elétrico. O contaminante dissolvido passa através de uma membrana seletiva ao tamanho molecular sob pressão, ao final obtém-se um solvente relativamente puro e uma solução rica em impurezas.
Processos Eletrolíticos	Combinação de três processos que ocorrem simultaneamente dentro da célula eletrolítica: eletrocoagulação, eletrofloculação e eletroflotação. Consiste na diluição de eletrodos ativos metálicos, com os de alumínio e ferro, em íons que são liberados no efluente, através da eletrólise, e atuam sobre os colóides presentes na água de forma semelhante aos coagulantes convencionais.
Troca Iônica	Consiste em passar o lixiviado por um leito contendo resinas especiais (aniônicas ou catiônicas) que por afinidades, troca de íons, retêm determinadas espécies químicas solúveis, como metais pesados e ânions tóxicos, substituindo-os por íons não tóxicos, mantendo o equilíbrio iônico do meio.

Fonte: ALVES, 2004; CASTILHOS JÚNIOR et al., 2006; IBAM, 2001; IPT/CEMPRE, 2000; MORAIS, 2005; PACHECO, 2004.

Os Processos Oxidativos Avançados, conhecidos pela sigla POA's, têm sido considerados métodos promissores para a remoção de poluentes orgânicos tóxicos e/ou recalcitrantes de efluentes, como o lixiviado de aterro sanitário. Estes processos se baseiam na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes eficientemente (FIOREZE et al., 2014). Além disso, podem ser utilizados em conjunto com tratamentos biológicos, a fim de aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo assim o tempo requerido para o tratamento via processos biológicos tradicionais (DE MORAIS & PERALTA-ZAMORA, 2005).

O radical hidroxila (\bullet OH) reage rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos de diferentes formas, como por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA, 2010). O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com o oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como CO_2 e H_2O (Equação 1) (AMIRI, 1997).



O radical hidroxila é geralmente formado através de reações que resultam da combinação de oxidantes, como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), e catalizadores, como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA et al., 2007).

Os POA's podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, conforme a Tabela 1 (SOUZA, 2010).

Tabela 1 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com Irradiação	O_3/UV $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Foto-Fenton	Fotocatálise Heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$)
Sem Irradiação	$\text{O}_3/\text{HO-}$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Reativo de Fenton	$\text{O}_3/\text{Catalisador}$

Fonte: SOUZA, 2010.

3.4.3.1 Ozonização

O ozônio vem sendo utilizado no tratamento e desinfecção de águas desde o início do século XX (GOTTSCHALK et al., 2000). O ozônio é um gás instável composto por átomos de oxigênio que pode ser produzido por descarga elétrica no ar ou oxigênio puro, e esta reação pode ser catalisada por radiação, ultra-som, H_2O_2 e catalisadores homogêneos (metais) (SOUZA, 2010). Além disso, o ozônio possui um elevado potencial de oxidação em comparação com alguns agentes oxidantes existentes, conforme mostrado na Tabela 2.

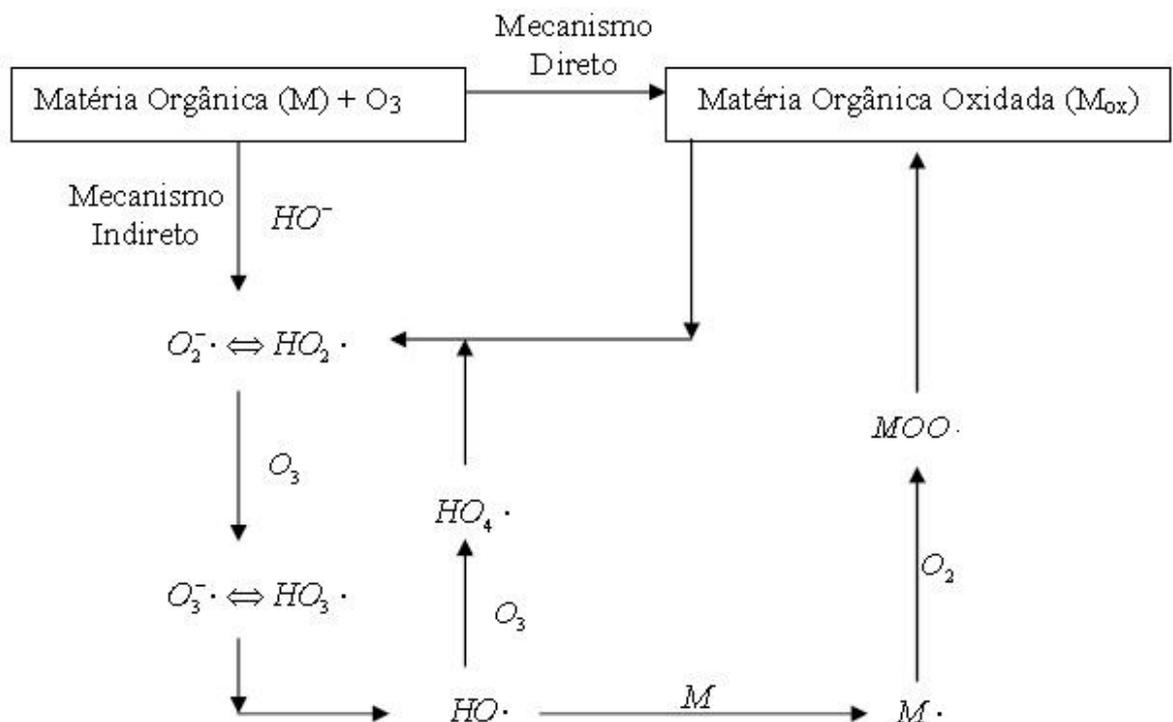
Tabela 2 - Potencial de oxidação de algumas substâncias químicas.

Substância/Composto	Potencial de Oxidação (V)
Radical OH	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,79
Permanganato	1,70
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxigênio Molecular	1,23

Fonte: Adaptado SOUZA, 2010.

Durante os processos de ozonização, podem ocorrer dois tipos de reações de oxidação, principalmente, por dois agentes oxidantes: o ozônio molecular (O_3) e os radicais OH. As reações são denominadas de reação direta, quando o ozônio reage diretamente com os compostos, ou de reação indireta quando ocorre a decomposição do ozônio molecular em radicais OH que, por sua vez, irão reagir com os compostos. Os dois mecanismos de reação do ozônio com os compostos poluentes são apresentados na Figura 1 (TELLES, 2010).

Figura 1 - Esquema dos mecanismos de reações do O_3 e dos radicais OH com compostos (M) em meio aquoso.



Fonte: Adaptado DEZOTTI, 2008.

Na reação indireta, o ânion hidroxila é o principal responsável pela decomposição do ozônio e a reação entre as duas espécies desencadeia uma série de reações radicalares formando radicais OH. A seguir estão descritas, de forma simplificada, as três etapas do mecanismo de reação de ozonização e suas equações segundo Gottschalk et al. (2000).

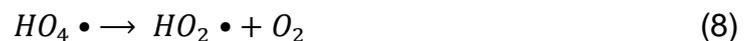
Na etapa de iniciação, a reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva a formação do ânion radical superóxido O_2^- e do radical hidroxila $HO_2\cdot$, que apresenta um equilíbrio ácido-base, como mostram as Equações 2 e 3.



Durante a segunda etapa, conhecida como propagação, ocorre a reação entre o ozônio (O_3) e o ânion radical superóxido (O_2^-) formando o ânion radical ozonóide ($\cdot O_3^-$). O ânion radical superóxido se decompõe muito rapidamente formando os radicais hidroxilas como mostram as Equações 4, 5 e 6.

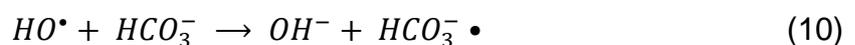
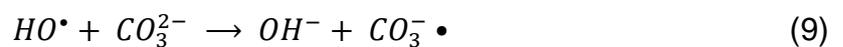


O radical $HO\cdot$ pode reagir com o ozônio conforme as Equações 7 e 8.



Com a formação de $HO_2\cdot$ e O_2 através do consumo de $HO_4\cdot$, a reação em cadeia pode reiniciar.

Na última etapa, terminação, alguns compostos orgânicos e inorgânicos reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários que não produzem $\cdot O_2^-$ e HO_2^- atuando como inibidores das reações em cadeia. As Equações 9 e 10 ilustram esta etapa.



Uma reação entre dois radicais, conforme a Equação 11, é uma outra possibilidade para etapa de terminação ocorrer.



O ozônio é um oxidante muito seletivo, porém os radicais hidroxila ($\bullet OH$) são muito reativos e tem baixa seletividade, o que faz com reajam com a maioria das moléculas orgânicas em velocidades bem maiores. Devido a essas vantagens, o emprego do ozônio visando à formação dos radicais hidroxila costuma ser a forma mais empregada (SOUZA, 2010).

É importante mencionar que a variação do pH costuma ser a metodologia utilizada mais simples (embora não a mais eficiente) para se obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio. Segundo Gottschalk et al. (2000), sob condições ácidas ($pH < 4$) o mecanismo direto predomina, porém acima de 10 o mecanismo se torna predominantemente indireto, ou seja, via radicalar. Para águas superficiais ou subterrâneas com pH em torno de 7, ambos os mecanismos – direto e indireto – podem estar presentes.

3.4.4 Tratamento de lixiviado através de processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio

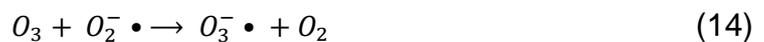
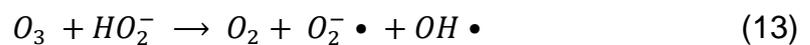
De acordo com Tizauoi et al. (2007), os processos de ozonização são meios atrativos para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário devido ao alto poder oxidativo que o ozônio possui, o que resulta em alta eficácia na remoção de cor e desinfecção da água. Além disso, relatam que os processos de ozonização podem tornar-se mais eficazes, por exemplo, quando submetidos a pH elevado (O_3/OH^-) e/ou pela adição de peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2), o qual é objeto de estudo deste trabalho. O ozônio e o peróxido de hidrogênio se mostram muito atrativos por envolverem reações com alto poder oxidante e por não gerar resíduos (SOUZA, 2010).

O tratamento que utiliza o POA ozônio e peróxido de hidrogênio tem como objetivo o aumento da geração de radicais hidroxilas e da eficiência de oxidação, visto que o peróxido também possui um excelente potencial de oxidação conforme mostrado na Tabela 2.

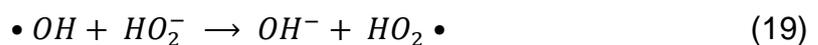
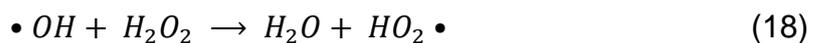
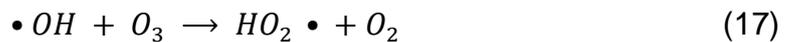
No sistema combinado de ozônio + peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2), quando o H_2O_2 é dissolvido em água, o mesmo dissocia-se parcialmente em íon hidroperóxido (HO_2^- , a base conjugada do peróxido de hidrogênio), o qual reage rapidamente com o ozônio para iniciar uma série de reações que levam aos radicais hidroxila. No geral, 1 mol de O_3 produz 1 mol de OH^- . Os radicais hidroxila são oxidantes não-seletivos, muito reativos, e são as espécies mais importantes em um processo avançado de oxidação. Assim, processos avançados de oxidação baseados em ozônio são processos atraentes para oxidar as complexas misturas dos lixiviados. Espera-se que este processo oxide grandes moléculas

orgânicas refratárias (até 104 g / mol), encontradas em lixiviados, para moléculas menores e mais biodegradáveis que podem ser removidas em um sistema biológico subsequente. No entanto, a presença de certos compostos no lixiviado, principalmente carbonatos e, em menor grau, cloretos e sulfatos, pode inibir o poder de oxidação do radical hidroxila (TIZAUOI et al., 2007).

O mecanismo de reação inicial se dá pela transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, formando o íon hidroperóxido, conforme Equações 12, 13 e 14 (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO, 2008).



Na etapa seguinte, o íon hidroperóxido reage com o ozônio para produzir $O_3^- \cdot$ e o radical hidroperóxido, de acordo com as Equações 15, 16, 17, 18 e 19 (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO, 2008).



Estes produtos podem gerar radicais hidroxilas que, por sua vez, geram outros radicais hidroxilas por mecanismo autocatalítico, que oxidam a matéria orgânica, promovendo a sua mineralização, conforme Equação 20 (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO, 2008).



Onde R representa os compostos orgânicos.

A reação global é apresentada na Equação 21 (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO, 2008).

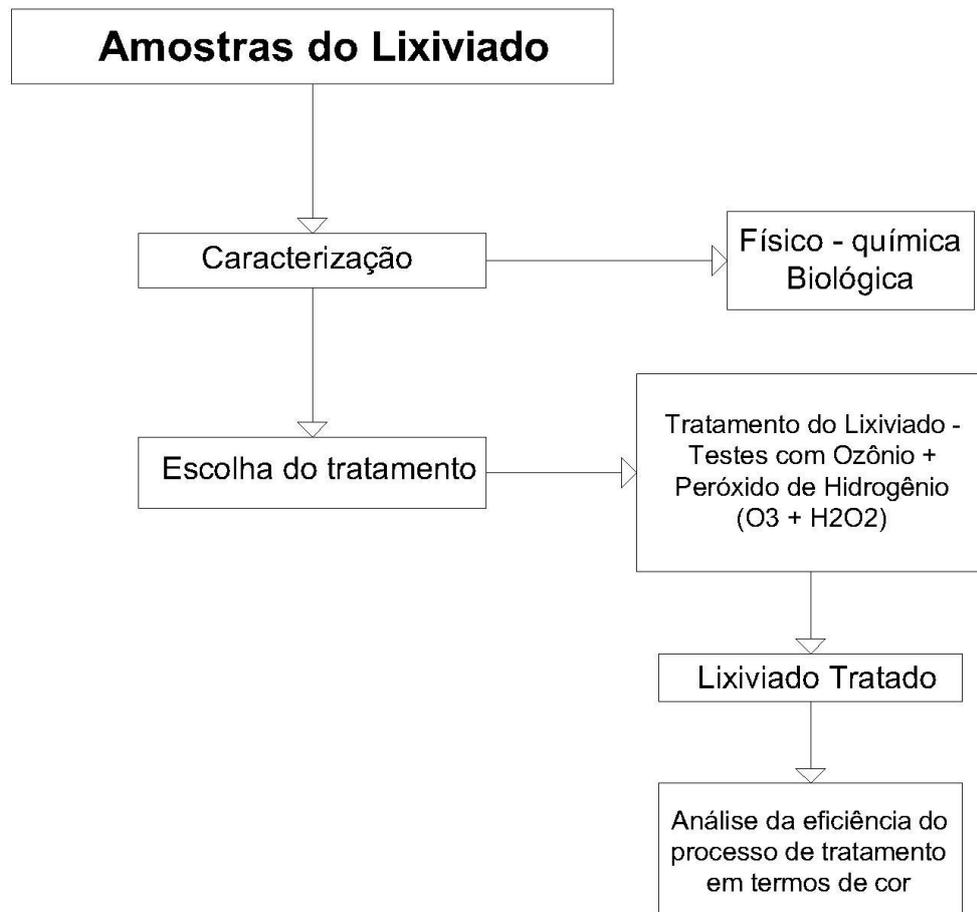


Teoricamente, a adição de H_2O_2 antes da oxidação do lixiviado deveria acelerar a decomposição do ozônio e conseqüentemente aumentar a geração de radicais hidroxilas (conforme equação 21). Entretanto, o peróxido de hidrogênio não atua somente como gerados de $\bullet OH$, mas também como apreensor deles. Compostos sequestradores, quando estão em elevadas concentrações, podem diminuir a taxa de reação ou mesmo interromper as reações em cadeia (KURNIAWAN et al., 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados os procedimentos realizados neste trabalho, sendo exposto o processo de coleta, armazenagem, caracterização do lixiviado e metodologia empregada no processo. A Figura 2 apresenta um fluxograma simplificado do programa experimental envolvendo o material de pesquisa.

Figura 2 - Fluxograma simplificado da metodologia aplicada.



Fonte: A autora.

4.1. ÁREA DE ESTUDO

O lixiviado utilizado neste estudo foi proveniente de um aterro sanitário da região de Santa Maria, Rio Grande do Sul, o qual recebe em média 400 toneladas de resíduos sólidos urbanos por dia e gera, diariamente, 150 m³ de lixiviado. O aterro sanitário possui um sistema de tratamento de lixiviado, o qual recebe o efluente diretamente das lagoas que o armazenam. O sistema de tratamento é composto por duas plantas de osmose reversa, uma delas com

tecnologia de nanofiltração associada ao processo de osmose. O aterro de resíduos sólidos da região de Santa Maria atende, atualmente, 40 municípios do Estado do Rio Grande do Sul, tendo maior contribuição do município de Santa Maria (cerca de 50%).

A coleta de amostra de lixiviado foi realizada na lagoa facultativa ETL 02, chamada de lagoa pulmão, a qual, inicialmente, recebe todo o efluente gerado nas células do aterro sanitário, por gravidade. O sistema de drenagem do lixiviado ao longo da área do aterro apresenta uma configuração do tipo colchão drenante, na qual existe a mistura dos diferentes fluxos de lixiviado. A Figura 3 mostra a lagoa facultativa ETL 02.

Figura 3 - Lagoa Facultativa ETL 02, a qual recebe o lixiviado do aterro sanitário.



Fonte: A autora.

4.2. AMOSTRAS DE LIXIVIADO

O lixiviado coletado, com volume aproximado de 5 L, foi preservado pelo acondicionamento em galões à temperatura inferior a 4°C, para posterior realização dos ensaios com ozônio + peróxido de hidrogênio. As características do lixiviado foram determinadas antes da realização dos ensaios de tratabilidade, com auxílio do Laboratório de Análises Químicas e Microbiológicas – Química Pura.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

Para a caracterização do lixiviado foram analisados no Laboratório de Análises Químicas e Microbiológicas – Química Pura, os seguintes parâmetros: Alcalinidade Total, Cálcio, Cloreto, Coliformes Termotolerantes, Coliformes Totais, Condutividade, Cromo Total, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Ferro, Fósforo Total, Magnésio, Mercúrio, Níquel, Nitrogênio Amoniacal, Nitrogênio Total Kjeldahl, Oxigênio Dissolvido, pH, Potássio, Sódio, Sólidos Suspensos Totais (SST), Sulfato, Temperatura e Turbidez.

4.4. TRATAMENTO APLICADO

Neste estudo foi analisada a viabilidade de tratamento por processos oxidativos avançados, mais precisamente por ozonização com adição de peróxido de hidrogênio (O₃ + H₂O₂), visando a remoção de cor e análise de pH, e utilizando uma amostra de lixiviado *in natura*, ou seja, antes de ingressar no tratamento via membranas.

O experimento foi realizado em escala de bancada e nele foram tratados 500 mL de lixiviado em um único ensaio. O ensaio foi realizado no Laboratório de Saneamento do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Maria.

Para a geração de O₃ utilizou-se um sistema de geração e transferência de ozônio composto por um compressor de ar e por um equipamento gerador de ozônio. O equipamento de geração de ozônio utilizado é da marca Tholz – TH50 (Figura 4), com capacidade de geração de 3 gO₃/hora. Entretanto, a calibração do equipamento aferiu que a produção de ozônio foi de 0,54 gO₃/hora. O compressor de ar supre com O₂ o gerador de ozônio, o qual transforma o O₂ em O₃ por meio de descargas elétricas (efeito corona).

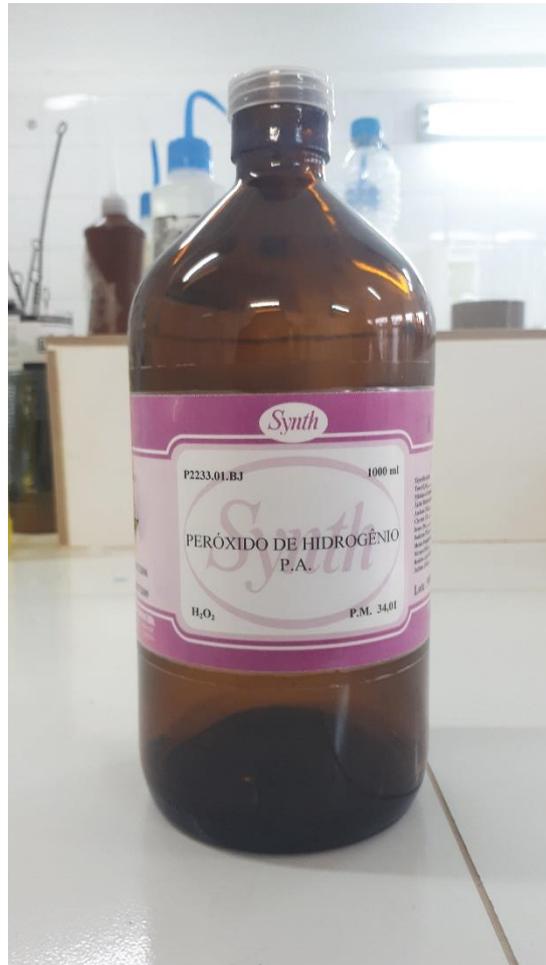
Figura 4 - Imagem do equipamento utilizado para geração de ozônio.



Fonte: A autora.

A entrada de O_3 para o reator de lixiviado ocorreu por meio de uma mangueira conectada ao gerador de O_3 e à proveta utilizada para acondicionar o lixiviado. A concentração de O_3 na entrada da proveta foi de $0,54 \text{ gO}_3/\text{hora}$, conforme aferido na calibração do equipamento. A vazão e a pressão de ar foram mantidas fixas. As possíveis perdas de O_3 para o ambiente foram minimizadas devido à utilização de uma tampa na proveta, a qual estava conectada, através de uma mangueira, a uma solução de iodeto de potássio. Esta solução é responsável por quebrar as moléculas de ozônio que não reagiram com o lixiviado e transformá-las em oxigênio (O_2) novamente. Dessa forma, não é liberado ozônio no ar. Quanto à adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a mesma foi elevada gradativamente de acordo com o tempo de ozonização, a solução utilizada é mostrada na Figura 5. Ao final do experimento é possível verificar significativas mudanças referentes à cor do lixiviado.

Figura 5 - Peróxido de Hidrogênio utilizado durante o ensaio.



Fonte: A autora.

Inicialmente foram colocados 500 mL da amostra de lixiviado bruto em uma proveta graduada e adicionados 15 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Essa mistura foi submetida ao processo de ozonização pelo período de uma hora, conforme Figura 6.

Após decorrer uma hora do início do experimento, foi retirada uma alíquota de 20 mL. Em relação a cor, a amostra já apresentou diferenças quando comparada à amostra de lixiviado bruto. De acordo com Queiroz et al. (2011), a cor nos lixiviados é um indicativo indireto de matéria orgânica recalcitrante.

Figura 6 - Proveta graduada contendo a mistura do lixiviado bruto com peróxido de hidrogênio. À direita, proveta graduada contendo iodeto de potássio.



Fonte: A autora.

Logo depois, foram adicionados mais 15 mL de peróxido de hidrogênio à amostra de lixiviado bruto, totalizando assim 30 mL de H_2O_2 . Essa mistura foi submetida novamente a mais trinta minutos de ozonização, completando uma hora e meia de experimento. Dessa forma, foram feitas adições de peróxido de hidrogênio a cada meia hora de experimento, o que resultou em um total de 60 mL de peróxido de hidrogênio ($17,4 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{L}$) adicionado na amostra de lixiviado bruto. As Tabelas 3 e 4 apresentam as informações de dosagem utilizada durante o ensaio.

Tabela 3 - Dosagem de ozônio e tempo de ozonização utilizados no processo de ozonização + peróxido de hidrogênio.

Amostra	Concentração de O_3 (gO_3/hora)	Tempo de Ozonização (min)	Tempo Total de Ozonização (min)
1	0,54	15	60
2	0,54	30	90
3	0,54	45	120
4	0,54	60	150

Fonte: A autora.

Tabela 4 - Dosagem de peróxido de hidrogênio utilizada durante o processo de ozonização + peróxido de hidrogênio.

Amostra	Quantidade de H ₂ O ₂ adicionada (mL)	Quantidade total de H ₂ O ₂ (mL)
1	15	15
2	15	30
3	15	45
4	15	60

Fonte: A autora.

4.4.1 Análise de Cor

Para determinar a cor das alíquotas retiradas durante o ensaio de ozonização, foi realizada a análise logo após a coleta para evitar alterações devido ao armazenamento. As análises de cor aparente foram realizadas por meio de método espectrofotométrico, conforme item 2120 C do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012) e com auxílio de um colorímetro da marca Quimis Q406COR (Figura 7).

Figura 7 - Colorímetro utilizado na análise.

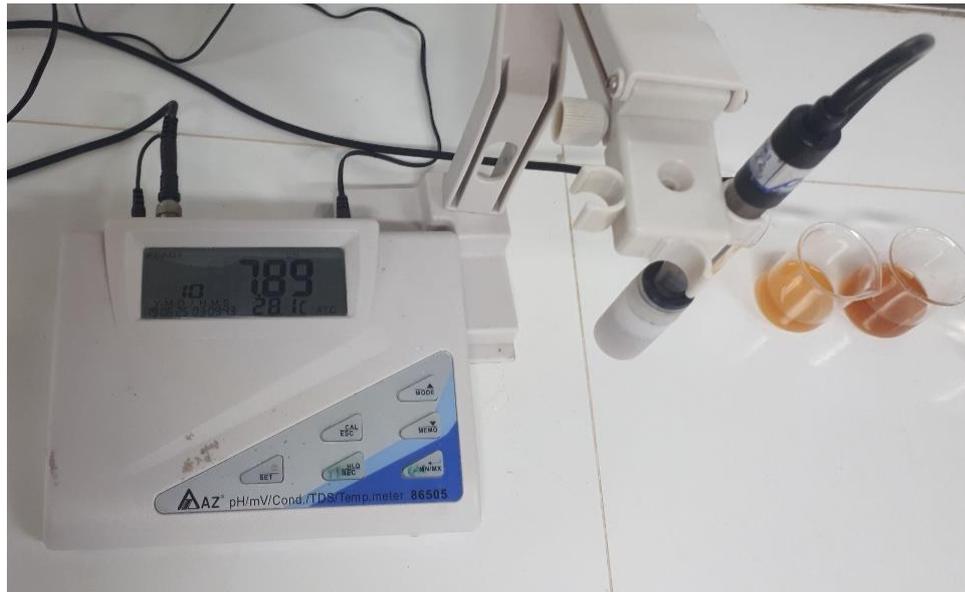


Fonte: A autora.

4.4.2 Análise de Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH das alíquotas retiradas foi aferido juntamente com a amostra de lixiviado bruto. Para isso, foi utilizado o equipamento medidor de pH AZ 86505 conforme Figura 8.

Figura 8 - pHmetro utilizado na análise.



Fonte: A autora.

4.4.3 Cálculo da Eficiência de Remoção de Cor

Os cálculos de eficiência de remoção dos parâmetros de cor foram estimados através da Equação 22.

$$\%E = \frac{(X_o - X_f)}{X_o} * 100 \quad (22)$$

Onde:

X_o e X_f são os parâmetros de cor no efluente bruto e tratado, respectivamente.

4.5 PROJETO DE UMA UNIDADE PILOTO

Para o desenvolvimento do pré-dimensionamento de uma unidade piloto, foi verificado o volume médio de lixiviado acumulado durante um dia, em um aterro sanitário da região de Santa Maria/RS. O valor de acumulação encontrado foi de 150 m³/dia.

O lixiviado gerado durante um dia será armazenado em um tanque de equalização, com adição de ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) comercial. O tanque de equalização visa amortizar os picos de vazão e concentração de constituintes e normalmente possui aeração para evitar a formação de odores.

O volume sugerido para o tanque de equalização é de 190 m^3 , já considerando um coeficiente de segurança de 1,25. Adotando-se uma altura do tanque de $h=5\text{ m}$, obtemos uma área de base no valor de 38 m^2 . A Tabela 5 mostra os dados usados para o dimensionamento do tanque de equalização. O ozônio em escala industrial pode ser fornecido pela empresa Ozone&Life e o peróxido de hidrogênio pela empresa Quimesp Química.

Tabela 5 - Dados usados para o dimensionamento do tanque de equalização.

Descrição	Valor (unidade)
Vazão média diária de lixiviado	150 (m^3/dia)
Vazão média horário de lixiviado	6,25 (m^3/hora)
Área disponível para construção do tanque de equalização	8 m x 8 m (64 m^2)

Fonte: A autora.

Em relação às dosagens de ozônio e peróxido de hidrogênio adicionados ao tanque, o ozônio será adicionado sempre na concentração de $50\text{ gO}_3/\text{h}$, de acordo com a capacidade do equipamento. Quanto ao peróxido de hidrogênio, a dosagem ótima a ser adotada pode ser baseada no fato da concentração de ozônio ter sido elevado, quando comparada à concentração utilizada no experimento realizado neste trabalho. Além disso, considerando-se os estudos de Tizauoi et al. (2007), o qual observou que altas doses de H_2O_2 não apresentam grande eficiência na remoção de cor do lixiviado pois podem inibir a formação dos radicais hidroxila e, devido a isso, as melhores doses de H_2O_2 são relativas a dose de ozônio (20%, 40% ou 80% da dose O_3). Sendo assim, recomenda-se, inicialmente, que a dosagem para o peróxido de hidrogênio seja de 20% da concentração de ozônio, sendo $10\text{ gH}_2\text{O}_2/\text{L}$ para cada 1 L de lixiviado, conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Informações sobre as dosagens de ozônio e peróxido de hidrogênio a serem utilizadas na unidade piloto.

	Capacidade de Geração O₃ (g O₃/h)	Dosagem de Peróxido (gH₂O₂/L)	Consumo de Peróxido (kg/m³)
Unidade Piloto	50	10	10

Fonte: A autora.

O tratamento pretendido para o tanque de equalização é por batelada com monitoramento de residual de peróxido de hidrogênio. Além disso, é sugerido que o processo de ozonização com peróxido de hidrogênio seja combinado, como um pré ou pós-tratamento, com a tecnologia já utilizada para tratamento do lixiviado no aterro sanitário em questão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir apresentam-se os resultados obtidos na análise do lixiviado bruto, bem como referente aos procedimentos experimentais utilizando o processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE LIXIVIADO

Na Tabela 7, são apresentadas as características físicas e químicas do lixiviado bruto utilizado no experimento. O conhecimento das características do lixiviado possibilita a escolha adequada do seu tipo de tratamento e a busca por novas técnicas passíveis de aplicação. A sua caracterização também aponta os problemas ambientais que podem ocorrer caso não haja o seu tratamento, já que, muitas vezes, os valores das características do lixiviado no pós-tratamento são superiores aos exigidos pelas resoluções vigentes (WEBLER, 2014).

Tabela 7 - Características físico-químicas do lixiviado bruto.

(continua)		
Ensaio	Unidade	Resultado
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	4.976
Cádmio	mg/L	ND
Cálcio	mg/L	448
Chumbo	mg/L	ND
Cloreto	mg/ Cl-/L	7.823
Coliformes Termotolerantes (E. coli)	NMP/100 mL	1,3 x 10 ²
Coliformes Totais	NMP/100 mL	4,9 x 10 ²
DBO₅	mg O ₂ /L	1.425
DQO	mg O ₂ /L	9.895
Ferro	mg/L	9,61
Fósforo Total	mg P/L	67,9
Magnésio	mg/L	188
Mercúrio	mg/L	0,00025
Níquel	mg/L	0,316
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	1.949
Nitrogênio Total Kjendahl	mg N/L	2.383
Óleos e Graxas Totais	mg/L	ND
Oxigênio Dissolvido	mg O ₂ /L	0,7

Tabela 7 - Características físico-químicas do lixiviado bruto.

		(conclusão)
pH	-	7,98
Potássio	mg/l	2.205
Sódio	mg/L	2.263
Sólidos Sedimentáveis	mL/L	ND
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	45
Sulfato	mg SO ₄ /L	4.225
Temperatura	°C	29,1
Turbidez	NTU	68,9

ND: Não Detectado.

Analisando a Tabela 7, podemos verificar que o lixiviado possui características recalcitrantes devido a relação DBO₅/DQO ser baixa, mais precisamente no valor de 0,144, o que também atribui a característica de aterro antigo e estável. A amostra de lixiviado foi proveniente de aterro sanitário com mais de 10 anos de operação, o qual possui um sistema de drenagem de lixiviado do tipo colchão drenante, executado com pó de brita e rachões, que direcionam o fluxo do percolado para fora do aterro até as lagoas de estocagem. Souto e Povinelli (2007) indicam que em função das altas temperaturas em países tropicais e no caso de haver esse sistema drenante, o lixiviado pode adquirir características recalcitrantes dentro de um a dois anos em função do que se denomina pré-tratamento in loco do lixiviado.

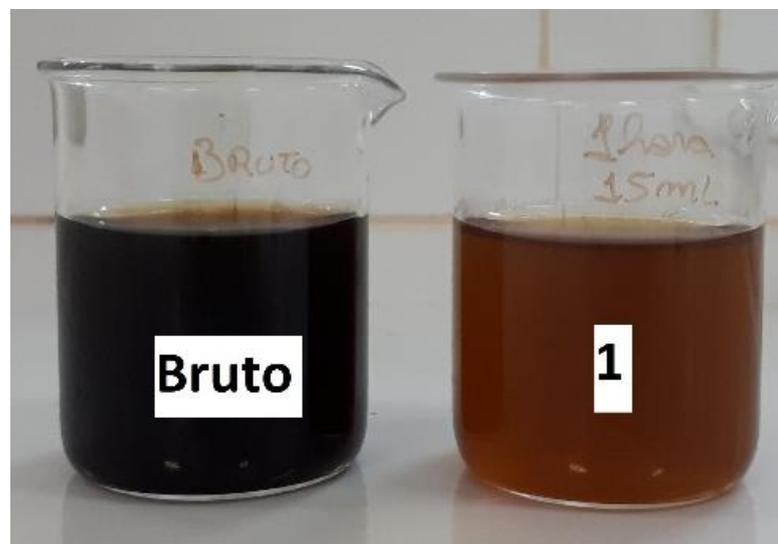
De acordo com as demais características do lixiviado, como por exemplo os elevados níveis de nitrogênio amoniacal, podemos deduzir que os tratamentos físico-químicos e os POA's são alternativas mais indicadas para o tratamento desse lixiviado.

5.2. ESTUDOS DE TRATABILIDADE

Conforme descrito anteriormente na metodologia, foram retiradas quatro alíquotas de 20 mL cada da amostra total de 500 mL de lixiviado, conforme as Tabelas 3 e 4, para verificar a eficiência de remoção em termos de cor. Todas as alíquotas apresentam quantidades diferentes de peróxido de hidrogênio. A concentração de ozônio foi mantida constante, de acordo com a capacidade do equipamento. A Figura 9 apresenta o resultado da primeira alíquota retirada da mistura.

A alíquota 1 foi submetida ao processo de ozonização pelo período de uma hora e teve adicionada à sua composição 15 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A seguir, a Figura 10 apresenta o resultado e comparação visual das alíquotas 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Na alíquota 2 foram acrescentados 30 mL de peróxido de hidrogênio e a mesma foi submetida a uma hora e trinta minutos de ozonização, a alíquota 3 contém 45 mL de peróxido de hidrogênio e foi submetida a duas horas de ozonização, enquanto a alíquota 4 contém 60 mL de peróxido de hidrogênio e foi submetida a duas horas e trinta minutos de ozonização.

Figura 9 - Vista do lixiviado bruto e da amostra extraída após 1 hora de ozonização.



Fonte: A autora.

Figura 10 - Vista do lixiviado bruto e das quatro amostras retiradas após o processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio ($O_3 + H_2O_2$).

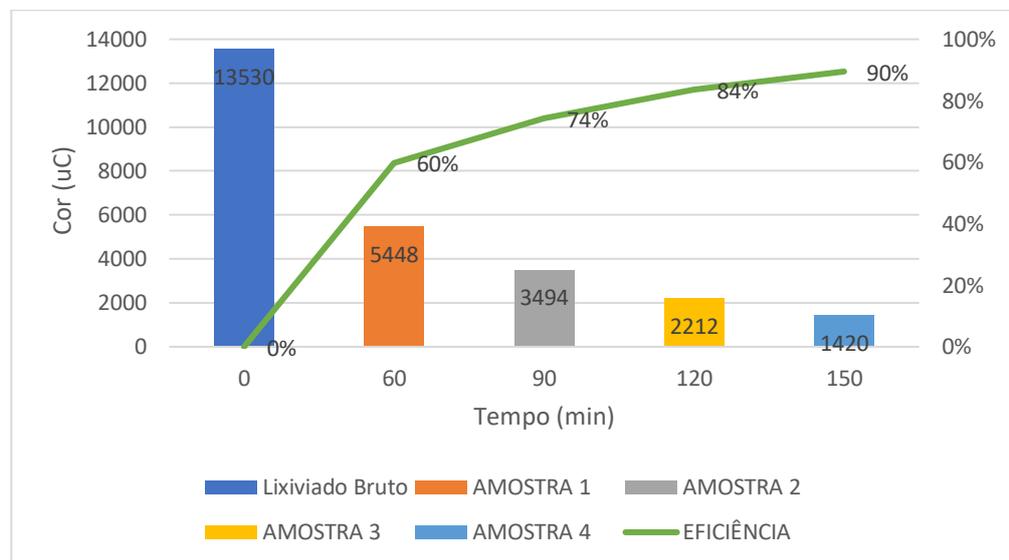


Fonte: A autora.

Ainda, na Figura 10 pode-se observar que a alíquota 4, a qual possui a maior quantidade de peróxido de hidrogênio e foi submetida ao maior tempo de ozonização, foi a que apresentou visualmente a mais significativa remoção de cor.

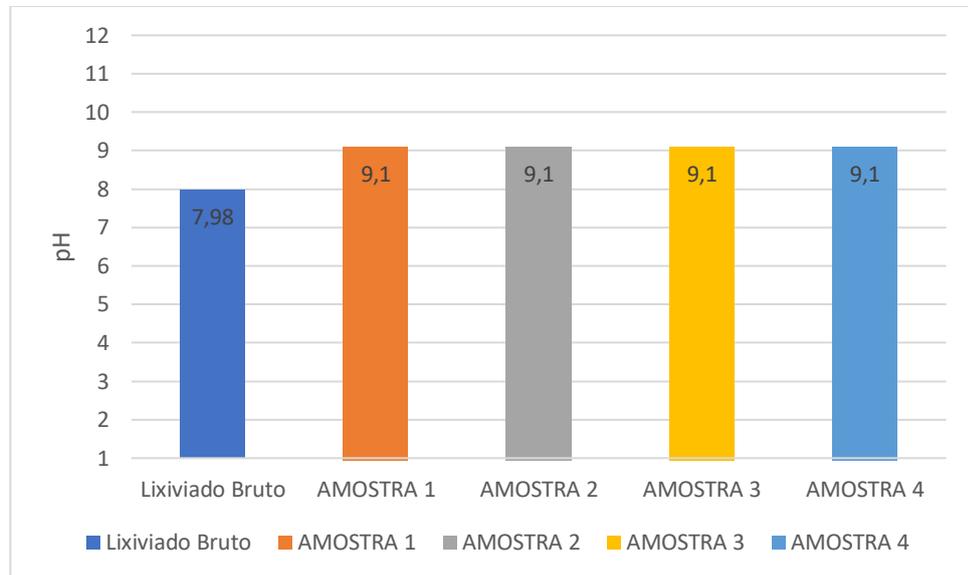
Após a realização do ensaio de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio, foi realizada a análise das alíquotas quanto ao parâmetro de cor aparente. A Figura 11 mostra os resultados obtidos quanto a remoção de cor e a eficiência de remoção. Em relação à análise de pH, houve aumento se comparado à amostra de lixiviado bruto, porém, os valores de pH para as alíquotas mantiveram-se constantes, conforme mostra a Figura 12.

Figura 11 - Resultado da redução de cor do lixiviado após o processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio, com diferentes tempos de reação.



Fonte: A autora.

Figura 12 - Resultado da análise de pH do lixiviado após o processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio.



Fonte: A autora.

5.3 ANÁLISE DE CUSTOS PARA IMPLANTAÇÃO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL

Neste capítulo serão apresentadas as informações referentes aos custos envolvidos na implantação, em escala industrial, do processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio.

A empresa indicada para o fornecimento do equipamento gerador de ozônio, Ozone&Life, apresentou duas propostas: a primeira delas referente ao gerador de ozônio com processador de oxigênio acoplado, com capacidade de geração de 50 gO₃/h, no valor de R\$ 78.200,00. A segunda proposta refere-se ao mesmo gerador de ozônio porém sem o processador de oxigênio acoplado, no valor de R\$ 22.000,00. Ambos os geradores devem ser refrigerados por água deionizada, porém o sistema de refrigeração não está incluso no valor do equipamento, o que acarreta um gasto extra no valor de R\$ 12.000,00. A Tabela 8 a seguir reúne os custos das duas propostas.

Tabela 8 - Propostas para compra do gerador de ozônio.

Ozone&Life	Valor (R\$)	Sistema de Refrigeração	Total (R\$)
Gerador de Ozônio com processador de oxigênio	R\$ 78.200,00	R\$ 12.000,00	R\$ 90.200,00
Gerador de Ozônio sem processador de oxigênio	R\$ 22.000,00	R\$ 12.000,00	R\$ 34.000,00

Fonte: Catálogo Ozone&Life.

Em relação ao peróxido de hidrogênio, o mesmo pode ser adquirido pela empresa Quimesp Química, a qual comercializa o peróxido de hidrogênio 130 volumes (o mesmo utilizado durante o ensaio) em bombonas de 35 kg. O produto é vendido por quilo, tendo seu valor de R\$4,60/kg. Dessa forma, uma bombona de 35 kg custa R\$161,00 e o valor do tratamento por m³ de lixiviado fica R\$46,00/m³.

Quanto a forma de implantação do sistema de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio, pode ser feita uma adaptação desse processo aos processos de tratamento já existentes no aterro sanitário em que foram coletadas as amostras de lixiviado. Como o aterro conta com duas plantas de osmose reversa, o ideal seria utilizar o processo de ozonização + peróxido de hidrogênio como um pré-tratamento para a osmose reversa (atual processo utilizado para o tratamento do lixiviado), a fim de garantir que a planta de osmose receba um lixiviado bem mais limpo.

6 CONCLUSÕES

O lixiviado de aterro sanitário utilizado para o tratamento por ozonização combinado com peróxido de hidrogênio apresentou um bom comportamento durante o processo, o que culminou em resultados satisfatórios. A eficiência pode ser atribuída ao elevado poder de degradação apresentado pelos radicais hidroxila (\bullet OH) gerados durante o processo.

A caracterização dos parâmetros do lixiviado, realizada antes do ensaio de ozonização, revelou elevados índices de DBO_5 e DQO, o que atribui a característica de lixiviado proveniente de aterro sanitário antigo e estável.

Os resultados mostraram que o tratamento por $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ foi muito eficaz na remoção de cor do lixiviado estudado, o qual foi proveniente de um aterro sanitário da região de Santa Maria, RS. Esta eficiência foi mais evidente à medida que foram elevados a quantidade de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) do sistema e o tempo de ozonização. O melhor resultado de remoção de cor (90%) da amostra de lixiviado foi observado quando a mesma foi submetida a 2 horas e 30 minutos de ozonização combinado com 60 mL de peróxido de hidrogênio.

O custo de implantação de uma unidade piloto envolve valores elevados, principalmente na compra do equipamento gerador de ozônio, porém, é um investimento a longo prazo já que o gasto com o equipamento seria efetuado apenas uma vez. Os gastos mensais seriam resumidos a compra de peróxido de hidrogênio, o qual apresenta um valor acessível, energia elétrica e eventuais manutenções do equipamento.

Dessa forma, conclui-se que o tratamento por ozonização combinado com peróxido de hidrogênio pode ser considerado como uma alternativa eficiente para o pré ou pós tratamento de lixiviados de aterro sanitário.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considera-se importante a continuidade deste trabalho, principalmente visando uma caracterização mais detalhada das alíquotas retiradas durante o processo de ozonização combinado com peróxido de hidrogênio, como também o monitoramento de peróxido residual.

Além disso, é importante analisar com mais detalhes a viabilidade de adaptação do processo à escala real, os custos para implantação e a dosagem ótima de peróxido de hidrogênio a ser utilizada, visando a melhor relação custo/benefício.

8 REFERÊNCIAS

ABBAS, A. A.; JINGSONG G.; PING, L. Z.; YA, P. Y.; AL-REKABI, W. S. Review on landfill leachate treatment. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, n. 4, p. 672-684, 2009.

ALVES, J. F. **Aplicação do reagente de Fenton no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários**. 2004. Dissertação (Mestrado em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Minas Gerais, 2004.

AMIRI, A. S.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.

APHA, A. W. W. A. “WEF. (2012).” **Standard methods for the examination of water and wastewater 22. 2012.**

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT (1992) NBR 8419: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro: ABNT.

BRASIL. ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2017.**

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010.** Brasília, DF. 2010.

BRASIL. **Manual de Gerenciamento de Resíduos Sólidos – IBAM.** 2001.

CAMPOS, F. Lixiviado de aterro sanitário, impactos e alternativas de tratamento. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/3356-noticias>> Acesso em: 10 abr. 2019.

CASTILHOS JÚNIOR, A. B. (Org.). **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d’água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. Projeto PROSAB.

CONSEMA 355 (Conselho Estadual do Meio Ambiente, resolução número 355). **Resolução CONSEMA nº 355/2017.** Porto Alegre: Diário Oficial do Estado, 2017.

DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Use of advanced oxidation processes to improve biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 13, p. 181-186, 2005.

DEZOTTI, M.; BILA, D. M.; AZEVEDO, E. B. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. Vol. 5. Rio de Janeiro. p. 360.

FARRUGIA, B. Sistemas biológicos para tratamento de efluentes. Disponível em: < <http://www.revistatae.com.br/3671-noticias>> Acesso em: 10 abr. 2019.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

GOMES, L. P. (Coord.). **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. Projeto PROSAB.

GOMES, L. P.; SCOENELL E. K. Aplicação de ozônio e de ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 23, n. 1, p. 113-122, 2018.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonization of water and wastewater – A practical guide to understanding ozone and its applications**. 2 ed. Weinheim, 2000.

KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M. B.; ASSUNÇÃO JÚNIOR, V. G.; GOMES, V. H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, E. Y.; KURODA, E. K. Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 235-244, 2014.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, p. 35-37, 2006.

MONTEIRO, L. do V. **Estudo da tratabilidade do lixiviado de aterro sanitário pelos processos oxidativos avançados foto-Fenton, ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. Da; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, 2004.

QUEIROZ, L. M.; AMARAL, M. S.; MORITA, D. M.; YABROUDIC, S.C.; ALEM SOBRINHO, P. Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, p. 403-410, 2011.

ROSA, E. **Avaliação do tratamento de lixiviado proveniente de um aterro controlado de resíduos sólidos urbanos pelos processos de Fenton e foto-Fenton**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), Porto Alegre, 2010.

SOUZA, B. M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2010.

TELLES, C. A. S. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2010.

TIZAOUI, C.; BOUSELMI, L.; MANSOURI, L.; GHRABI, A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 316-324, 2007.

VILHENA, A. (Coord). **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. São Paulo: CEMPRE, 2000.

WEBLER, A. D. **Tratamento de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos por processos combinados**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Rio de Janeiro, 2014.