

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
CÂMPUS APUCARANA/LONDRINA**

PAULO KIYOSHI TAKI FILHO

**REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACO DE
EFLUENTE GERADO NO PROCESSAMENTO DO COURO**

DISSERTAÇÃO

LONDRINA

2015

PAULO KIYOSHI TAKI FILHO

**REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE
EFLUENTE GERADO NO PROCESSAMENTO DO COURO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ajadir fazolo
Coorientadora: Prof^a. Dra. Joseane Débora
Peruço Theodoro

LONDRINA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

T136r Taki Filho, Paulo Kiyoshi

Remoção e recuperação de nitrogênio amoniacal de efluente gerado no processamento do couro / Paulo Kiyoshi Taki Filho. - Londrina: [s.n.], 2015.

85 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Ajadir Fazolo

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Joseane Débora Peruço Theodoro

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Londrina, 2015.

Bibliografia: f. 79-85

1. Águas residuais. 2. Amônia. 3. Nitrogênio. 4. Curtumes.

I. Fazolo, Ajadir, orient. II. Theodoro, Joseane Débora Peruço, coorient.

III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. V. Título.

CDD: 628



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pró-reitora de Pesquisa e Pós Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Campus Apucarana/Londrina



TERMO DE APROVAÇÃO

REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE NITRÓGENO AMONÍACO DE EFLUENTE GERADO NO PROCESSAMENTO DO COURO

por

PAULO KIYOSHI TAKI FILHO

Dissertação de mestrado apresentada no dia 13 de Março de 2015 como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Câmpus Apucarana/Londrina, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr Ajadir Fazolo
(UTFPR)

Prof. Dr^(a) Deise Dias Lopes
(UEL)

Prof. Dr^(a) Ana Claudia Ueda
(UTFPR)

Prof. Dr Edson Fontes de Oliveira

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

A Folha Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus pelo dom da vida, e por com certeza me guiar nesta trajetória.

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Agradeço a minha Família pelo apoio em todos os aspectos para a realização deste trabalho, em especial meu Pai Paulo, minha Mãe Waldete minha avó Emília e minha Tia Claudete.

Ao Professor Ajadir Fazolo pela disponibilidade de tempo e conhecimento para me orientar no desenvolvimento desta pesquisa.

A Professora Joseane Theodoro pela sua colaboração e disponibilidade para me atender.

Ao Curtume Vancouros por ceder a água residuária utilizada nesta pesquisa e em especial ao Alexandre Martines por suas valiosas explicações.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná e colaboradores pela oportunidade e disponibilidade de espaço para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos Professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental.

Aos amigos de turma, em especial a João Cairo, Vivian Lima e Carlos Segatto pela ajuda no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Paulo Pohlmann e a graduanda Ana Lígia Martins pela ajuda concedida durante a realização dos experimentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo auxílio financeiro por meio do processo nº 403545/2013-7.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

TAKI FILHO, Paulo Kiyoshi. **Remoção e recuperação de nitrogênio amoniacal de Efluente gerado no processamento do couro**. 2015. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)- Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

O processamento industrial do couro é um setor com elevado potencial de poluição das águas, do ar e do solo. As águas residuárias se caracterizam por conter uma miscelânea de substâncias, tornando complexo o seu tratamento. Quanto ao nitrogênio, pelos elevados valores de pH e concentração, o atendimento dos padrões de lançamento previstos em legislação podem ser comprometidos, além de se tornar um inibidor nos processos biológicos de tratamento, intensivamente empregados pelo setor. Esta pesquisa buscou segregar o efluente da etapa de descalcinação, maior fonte de nitrogênio do processo, e promover a sua remoção por arraste com ar (*air stripping*) e posterior recuperação em lavadores de gases. A torre de *air stripping* foi construída com tubos de policloreto de vinila (PVC) de 150 mm e operada em batelada (5 L de água residuária) sob condições controladas de temperatura, vazão de ar (Qar) e pH inicial (pHo). Na primeira etapa foram testadas duas configurações de material recheio (GE e ECR), com o objetivo de determinar sua influência na remoção de nitrogênio amoniacal (NAT) e estimar o coeficiente de transferência de massa (K_{La}) em diferentes Qar. Os resultados mostraram que os recheios utilizados apresentaram similaridade quanto a remoção de NAT nas condições estudadas (pH=12,2 e temperatura de 25°C). Para GE e ECR, a elevação da Qar de 10 L min⁻¹ para 25 L min⁻¹ resultou aumento das eficiências de remoção de 23,1% e 24,7% para 66,1% e 66,5 % após 12 horas de experimento, e valores de K_{La} de 0,1053 h⁻¹ e 0,1131 h⁻¹, respectivamente. Foi observada correlação entre a remoção de N-NH₃ com o decréscimo da alcalinidade, com valor médio de 4 mgCaCO₃mgN-NH₃⁻¹. Na segunda etapa pretendeu-se estudar a influência da temperatura, Qar e pHo na remoção de NAT e avaliar o sistema de absorção de amônia no frasco lavador de gás preenchido com ácido sulfúrico 0,2 M. Foram realizados 20 ensaios utilizado o planejamento estatístico Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Após 12 horas de experimento, foi alcançada eficiência de 83,7 % com Qar de 41 L min⁻¹, pHo de 12,2 e temperatura de 31°C. De maneira geral as menores eficiências foram observadas com pHo abaixo de 10. Foi possível propor modelos matemáticos que representam as condições operacionais testadas, com nível de confiança de 95%. O lavador de gás foi eficaz na recuperação da amônia (próximo a 100 %), com a formação do sulfato de amônia.

Palavras-chave: *Air stripping*. Amônia. Nitrogênio. Curtume. DCCR.

ABSTRACT

TAKI FILHO, Paulo Kiyoshi. **Removal and ammonia nitrogen recovery effluent generated in leather processing.** 2015. 85 f . Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Federal Technology University of Paraná. Londrina, 2015.

Industrial processing of leather is a sector with high potential of water, air and soil pollution. The wastewater is characterized by a mix of substances, making treatment complex. As for nitrogen, by the high values of pH and concentration, attendance patterns of release in legislation can be compromised, and become a returning inhibitor in biological treatment processes, intensively used by the industry. This research aimed to segregate deliming effluent removing substances stage, the largest source of nitrogen in the process, and promote their removal by air stripping and subsequent recovery in scrubbers. The air stripping tower was built with 150 mm diameter polyvinyl chloride (PVC) and operated in batch (5 L of wastewater) under controlled conditions of temperature, air flow (Q_{ar}) and initial pH (pH_0). In the first stage were tested two configurations of filling material (GE and ECR), with the objective of determining their influence the removal of nitrogen ammonia (NAT) and estimating the mass transfer coefficient (K_{LA}) in different Q_{ar} . The results showed that the fillings used showed similarity on the removal of the conditions studied NAT ($pH = 12.2$ and $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). For GE and ECR, the elevation of Q_{ar} 10 L min^{-1} for 25 L min^{-1} resulted increased removal efficiencies of 23.1% and 24.7% to 66.1% and 66.5% after 12 hours of experiment and K_{LA} values of 0.1053 h^{-1} and 0.1131 h^{-1} , respectively. There was a correlation between the removal of N-NH_3 with decreasing alkalinity, with average value of $4\text{ mgCaCO}_3\text{mg N-NH}_3^{-1}$. In the second stage it was intended to study the influence of temperature, pH_0 and Q_{ar} in removing NAT and evaluate the system to absorb ammonia in the gas washing bottle filled with sulfuric acid 0.2 M. To the 20 trials was applied Rotational Central Composite Delineation (DCCR). After 12-hour-experiment, efficiency was achieved 83.7% at Q_{ar} 41 L min^{-1} , pH_0 12.2 and temperature of $31\text{ }^{\circ}\text{C}$. So, generally smaller efficiencies were observed with pH_0 below 10. It was possible to propose mathematical models that represent operating conditions tested, with a confidence level of 95%. The scrubber was effective in the recovery of ammonia (near to 100%), with the formation of ammonium sulfate.

Keywords: Air stripping. Ammonia. Nitrogen. Tannery. DCCR.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Fluxograma do processamento do couro e a geração de efluentes	17
Figura 3.2 - Fotografia de bateria de fulões.....	18
Figura 3.3 – Porcentagem de N-NH ₃ em função do pH e da temperatura 15°C(-), 25°C (-), e 35°C (-)	26
Figura 3.4 - Influência da variação da temperatura na constante de Henry	32
Figura 3.5 - Componentes do balanço de massa.....	33
Figura 4.1 - Esquema da torre de arraste da amônia e detalhes:	37
Figura 4.2 - Fotografia da torre de arraste da amônia e acessórios.....	38
Figura 4.3 - Fotografia do distribuidor de água residuária no topo da torre.....	39
Figura 4.4 - Fotografia do recipiente de absorção (recuperação) da amônia.....	39
Figura 4.5 - Fotografia mostrando (a) grade de enchimentos (GE) e (b) espaçadores circulares raiados (ECR) utilizados como recheio da coluna de arraste (diâmetro interno do tubo igual 145 mm).....	41
Figura 4.6 - Diagrama das principais etapas experimentais.....	43
Figura 5.1 - Perfil temporal da variação da concentração de N-NH ₃ em função da vazão de ar de 10 L.min ⁻¹ (■), 15 L.min ⁻¹ (●), 20 L.min ⁻¹ (▲) e 25 L.min ⁻¹ (▼) e curvas de ajuste (—) para (a) GE e (b) ECR.....	49
Figura 5.2- Relação entre os valores de KLa_ECR e KLa_GE nas diversas vazões de ar	52
Figura 5.3 - Fotografia da incrustação na grade de enchimento (GE).....	52
Figura 5.4 - Variação temporal do pH para vazões de ar de 10 L.min ⁻¹ (■) e 25 L.min ⁻¹ (●)	54
Figura 5.5 - Variação temporal da relação concentração (C) e concentração inicial (Co) de N-NH ₃ (● e ▼) e alcalinidade (■ e ▲) nas vazões de ar de 25 Lmin ⁻¹ e 10 Lmin ⁻¹ , respectivamente, para GE (a) e ECR (b).....	55
Figura 5.6 - Relação entre a variação da concentração de NAT e a variação da alcalinidade total nas vazões de ar de 10 Lmin ⁻¹ (■), 15 Lmin ⁻¹ (●), 20 Lmin ⁻¹ (▲) e 25 Lmin ⁻¹ (▼) e reta de ajuste para GE (a) ECP (b).....	56
Figura 5.7 - Fração entre bicarbonato, carbonato e gás carbônico em função do pH	57

Figura 5.8 - Curvas de contorno para a remoção do NAT em função do pH e da vazão de ar após 12h (a) e 24h (b) de ensaio.....	64
Figura 5.9 - Curvas de contorno para a remoção do NAT em função da temperatura e do pH após 12h (a) e 24h (b) de ensaio.....	65
Figura 5.10 - Curva de contorno para a remoção do NAT em função da temperatura e da vazão de ar após 12h de ensaio	66
Figura 5.11 - Remoção de NAT (%) após 12h (■) e 24h (■) de ensaio.....	67
Figura 5.12 - Relação entre alcalinidade e N-NH ₃ removidos para as 12 horas iniciais dos ensaios	67
Figura 5.13 - Variação temporal do pH nos ensaios 12 (◆), 3 (●), 9 (▲), 1 (■) e 11 (▼)	68
Figura 5.14 - Variação da alcalinidade total nos ensaios 12 (◆), 3 (●), 9 (▲), 1 (■) e 11 (▼)	68
Figura 5.15 - Variação temporal do pH(■) e da fração de N-NH ₃ (■) no ensaio 8.....	69
Figura 5.16 - Eficiência de remoção do N-NH ₃ em função da vazão de ar para pH igual a 12,2, após 12 h de ciclo (■) 25°C, (●) 19°C e (▲) 31°C e 24 h de ciclo (▼) 25°C, (◆) 19°C e (◀)31°C.....	71
Figura 5.17 - Fração inicial de N-NH ₃ (■), dada pela eq. 3.2 e remoção de NAT (●) após 12h nos ensaios	71
Figura 5.18 - Remoção de N-NH ₃ em 12h (■) e 24h (■) com diferentes temperaturas (pH = 11,0 Qar = 35 L.min ⁻¹)	73
Figura 5.19 - Variação temporal da temperatura nos ensaios 13(○), 14 (□) e 15 (Δ)	74
Figura 5.20 - Massa de NH ₃ removida na torre de arraste (■) estimada pela eq. 4.2, recuperada no recipiente (■) eq 4.3 e eficiência de recuperação (●).....	75

LISTA DE TABELA

Tabela 3.1 - Consumo médio de água e principais poluentes gerados. Dados em Kgton ⁻¹ de pele bovina salgada	21
Tabela 3.2 - Parâmetros das águas residuárias das operações de ribeira e curtimento (mgL ⁻¹).	22
Tabela 3.3 - Distribuição do Nitrogênio nos banhos de ribeira	23
Tabela 3.4 - Teores de NTK e N-NH ₃ dos banhos em diferentes formulações	24
Tabela 3.5 - Valores máximos de N-NAT previstos pela Resolução Conama n° 357/2005.	28
Tabela 3.6 - Resultados de experimentos utilizando a tecnologia de <i>air stripping</i>	35
Tabela 4.1 - Características e dimensões da torres de arraste	40
Tabela 4.2 - Características da grade de enchimentos (GE) e espaçadores circulares raiados (ECR).....	40
Tabela 4.3 - Características da água residuária estudada	42
Tabela 4.4 - Condições operacionais para os ensaios com GE e ECR	43
Tabela 4.5 - Valores codificados e reais para as variáveis estudadas	44
Tabela 4.6 - Parâmetros analisados e métodos utilizados	45
Tabela 5.1 - Eficiências de remoção do N-NH ₃ (%), para GE e ECR em função da vazão de ar e do tempo de ciclo (pHo=12,2 e T=25°C).....	50
Tabela 5.2 - Coeficientes de transferência de N-NH ₃ (K _{La}) em função da vazão de ar e material do recheio (pHo=12,2 e T=25°C).....	50
Tabela 5.3 - Remoção de N-NH ₃ na torre de arraste após 12h e 24h de ciclo.....	59
Tabela 5.4 - Coeficientes de regressão para as primeiras 12 horas.	61
Tabela 5.5 - Coeficientes de regressão para o período de 24 horas.....	61
Tabela 5.6 - ANOVA para 12 e 24 horas de funcionamento.	62
Tabela 5.7 - Valores de remoção experimentais, previstas pelo modelo e erro	63

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ANOVA	Análise de Variância
APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works Association
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DL ₅₀	Dose Letal Mediana
ECR	Espaçador Circular Raiado
H	Constante de Henry
K _{La}	Coeficiente global de transferência de massa
N	Nitrogênio
NAT	Nitrogênio Amoniacal Total
N-NH ₃	Nitrogênio na forma de amônia livre
N-NH ₄ ⁺	Nitrogênio na forma de amônia ionizada
GE	Grade de enchimento
PVC	Policloreto de Vinila
pH _o	pH inicial
Q _{ar}	Vazão de Ar
Q _r	Vazão de Recirculação
Rem	Remoção
USEPA	United States Environmental Protection Agency
Vol	Volume
WEF	Water Environment Federation

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 TRANSFORMAÇÃO DAS PELES BOVINAS EM COURO.....	16
3.1.1 Preparo preliminar das peles	16
3.1.2 Processamento industrial das peles bovinas em couro.....	17
3.3 CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES GERADOS EM CURTUMES	21
3.4 NITROGÊNIO AMONIACAL EM AMBIENTES AQUÁTICOS	25
3.4.1 Aspectos fundamentais	25
3.4.2 Toxicidade da amônia	26
3.4.3 Padrões ambientais para amônia.....	27
3.5 REMOÇÃO DE NAT DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS	28
3.5.1 Remoção de NAT por processos biológicos	28
3.5.2 Remoção de amônia por <i>air stripping</i>	29
3.6 RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL	35
4 MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1 CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA DE REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE N- NH ₃	37
4.2 MATERIAL DE RECHEIO.....	40
4.3 OPERAÇÃO DO SISTEMA	41
4.4 ÁGUA RESIDUÁRIA.....	42
4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
4.5.1 Etapa 1 – Influência do material de recheio da torre GE e ECR	43
4.5.2 Etapa 2 – Influência do pH, da vazão de ar e da temperatura utilizando planejamento DCCR	44
4.6 MONITORAMENTO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS	45
4.7- PARÂMETROS CALCULADOS	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 MONITORAMENTO DAS VARIÁVEIS AO LONGO DO CICLO	48

5.2 REMOÇÃO DO N-NH ₃ NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DCCR.....	58
5.2.1 Influência do pH	66
5.2.2 Influência da vazão de ar	70
5.2.3 Influência da temperatura.....	72
5.3 RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO AMÔNIAICAL	75
6 CONCLUSÃO.....	77
7 SUGESTÕES	78
REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui o maior rebanho bovino comercializável do mundo, com 211,8 milhões de cabeças (BRASIL, 2013) e se destaca também na produção de couros. No terceiro trimestre de 2014, os curtumes Brasileiros adquiriram 9,2 milhões de peles bovinas para a fabricação de couro (BRASIL, 2014), configurando um importante segmento econômico.

O processo de transformação da pele animal em couro ocorre em três etapas principais: a ribeira, o curtimento e o acabamento. As operações de ribeira tem a finalidade de eliminar substâncias que não irão compor o produto final e preparar as peles para o processo do curtimento.

Na descalcinação, subetapa da ribeira, a adição de sais amoniacais, com o objetivo de retirar substâncias alcalinas presentes no couro (CLAAS e MAIA, 1994) resulta em um efluente com pH básico e Nitrogênio amoniacal Total (NAT) na ordem de 5000 mgNL⁻¹.

A elevada concentração de Nitrogênio, associada a altos valores de pH, pode se tornar inibitória nos sistemas biológicos de tratamento, particularmente na nitrificação. Nestas circunstâncias, esses sistemas dificilmente conseguem atender aos padrões de lançamento, preconizados pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), como o de 20 mgNL⁻¹ para nitrogênio amoniacal total.

Nos corpos hídricos, a presença de amônia em sua forma livre é diretamente tóxica aos peixes (VON SPERLING, 2005). Por possuir caráter lipofílico, a amônia livre se difunde rapidamente em tecidos biológicos, causando desordem do sistema neurológico de peixes (RANDALL e TSUI, 2002).

A segregação do banho de descalcinação e pré-tratamento por processo físico-químico pode ser uma alternativa viável na melhoria das características da água residuária, para posterior tratamento biológico.

Este trabalho buscou estudar a remoção, por *air stripping*, e recuperação, em meio ácido, do nitrogênio amoniacal proveniente do efluente segregado da subetapa da descalcinação do couro.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a remoção e recuperação da amônia, em sistema de *air stripping* operado em batelada, em escala de laboratório, alimentado com efluente da subetapa de descalcinação do couro.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar o efeito das características do material de recheio da torre na remoção da amônia;
- Estimar os coeficientes globais de transferência da amônia da água para o ar (K_{La});
- Determinar, por meio de planejamento estatístico, a influência das condições operacionais (pH inicial, temperatura e vazão de ar) na remoção da amônia;
- Relacionar o desempenho do sistema com os parâmetros monitorados (alcalinidade, temperatura, pH, vazão de ar) e estimado ($N-NH_3$);
- Avaliar o potencial de recuperação do $N-NH_3$ no sistema de absorção com ácido sulfúrico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TRANSFORMAÇÃO DAS PELES BOVINAS EM COURO

As principais etapas da transformação das peles bovinas são descritas por Claas e Maia (1994), Moreira e Teixeira (2003), Pacheco (2005), Martinez (2005), IPPC (2013), entre outros. Em geral, nos frigoríficos ou matadouros ocorre o abate, a esfolagem e a conservação das peles e, nos curtumes, as operações de ribeira, curtimento e acabamento.

A seguir, são descritas, resumidamente, as principais etapas de transformação das peles cruas (frescas, *in natura* ou verdes) em couro acabado. Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma do processo industrial típico e a indicação dos pontos de geração de efluentes líquidos.

3.1.1 Preparo preliminar das peles

Após o abate (matança) e esfolagem (retirada da pele) dos bovinos, as peles, geralmente, passam por pré-tratamento, visando à conservação da qualidade, até a chegada aos curtumes. Essa operação baseia-se na desidratação da pele, por meio da adição de cloreto de sódio (NaCl), o que interrompe o processo de decomposição pela ação de microrganismos e enzimas, que pode se iniciar em até 4 horas.

A perda de água reduz a massa das peles bovinas de 35 a 40 kg para 20 a 30 kg. De acordo com Class e Maia (1994), a desvantagem da utilização do sal é a elevada quantidade empregada, podendo chegar a 500 kg por tonelada de pele *in natura*.

Para Moreira e Teixeira (2003), outros fatores limitam o emprego do cloreto de sódio, tais como a quantidade de resíduo sólido gerado e as elevadas concentrações de sódio no efluente líquido. Além disso, há maior demanda de água para remover o sal e provocar a reidratação das peles.

Por outro lado, Martinez (2005) indica que a recuperação do sal pode ser realizada mediante o batimento das peles em tambores rotativos gradeados. O sal recuperado pode ser reempregado na salga de peles. Conforme Aquim (2009) a retirada do sal das peles foi introduzida recentemente e surgiu para reduzir a concentração de cloretos nos efluentes.

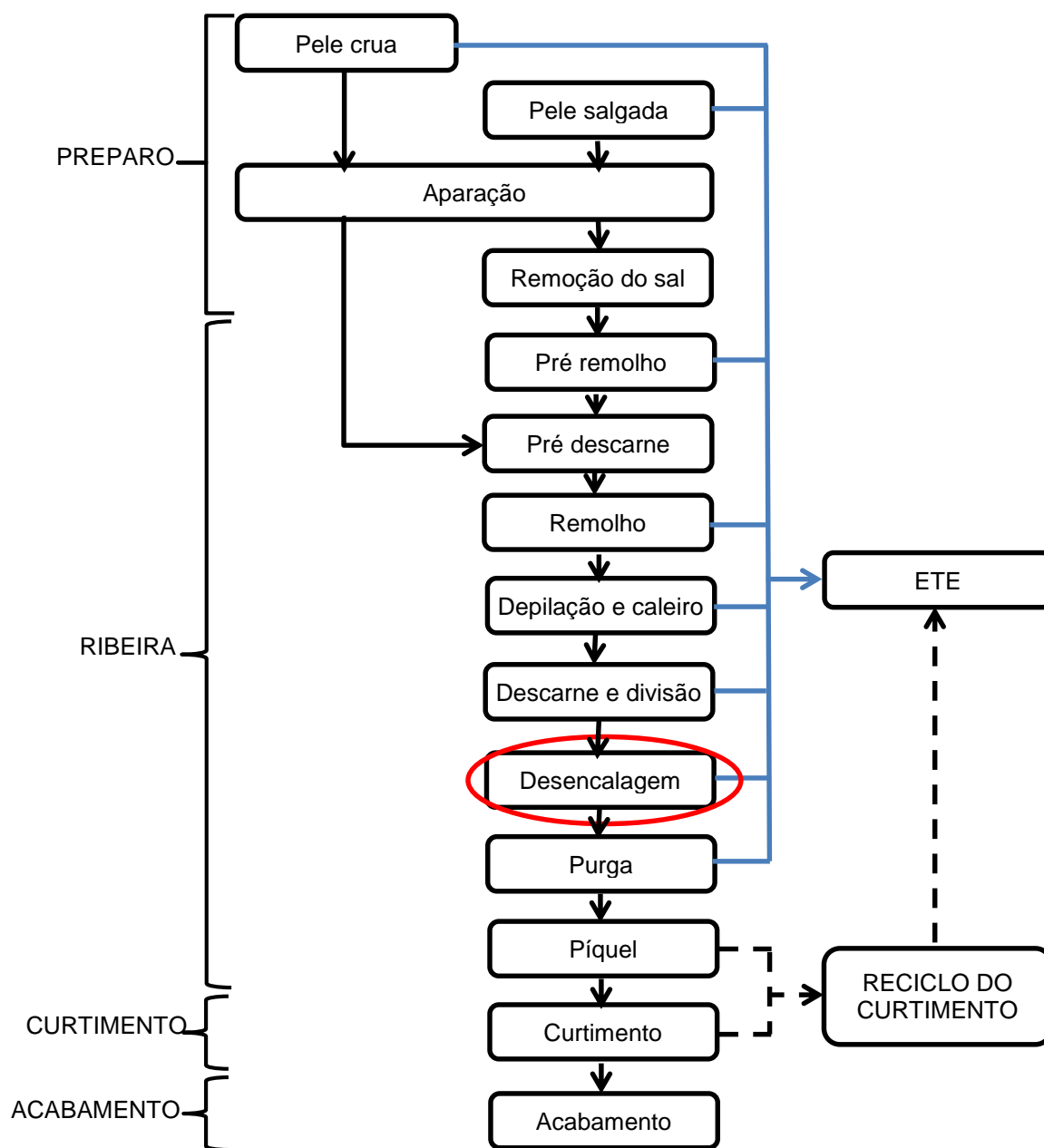


Figura 3.1 - Fluxograma do processamento do couro e a geração de efluentes
 Fonte: Adaptado de Martinez (2005).

3.1.2 Processamento industrial das peles bovinas em couro

Conforme Pacheco (2005), na maioria das indústrias, as etapas do processo que envolvem lavagem com água ou tratamentos químicos (banhos) visando à limpeza ou condicionamento das peles, é realizada em equipamentos chamados fulões (Figura 3.2). A descarga dos banhos é realizada de forma intermitente, ao

final do ciclo de cada etapa. Com isso surge a possibilidade de segregar e tratar separadamente os efluentes específicos de cada fase.

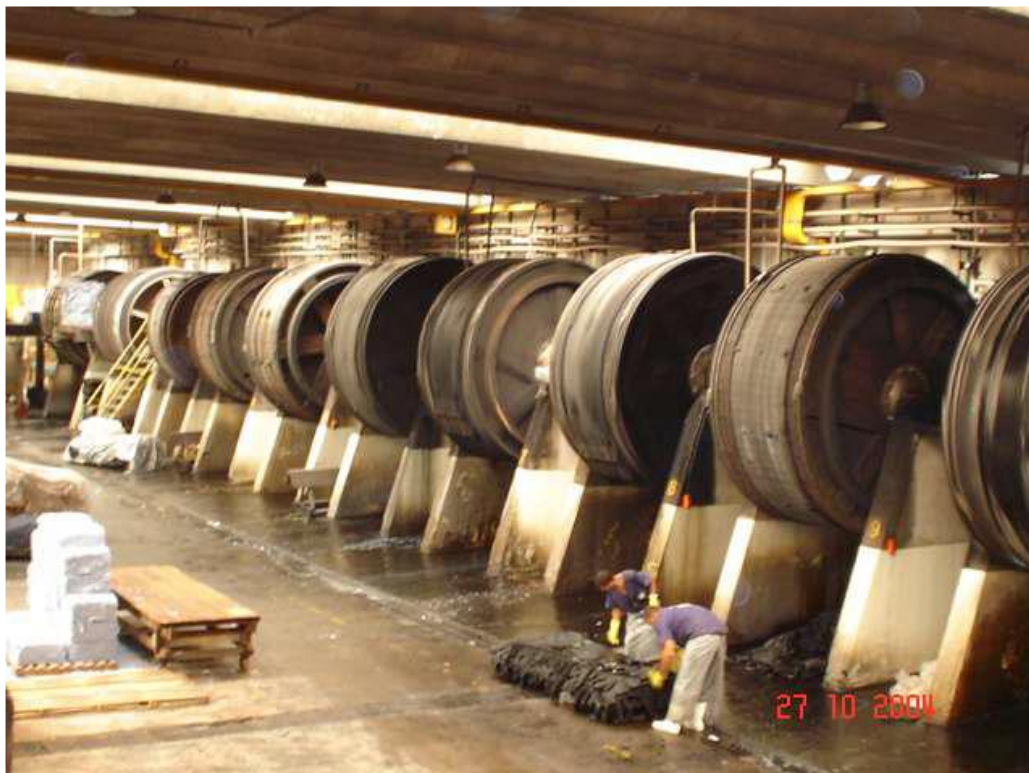


Figura 3.2 - Fotografia de bateria de fulões
Fonte: Pacheco (2005).

O processamento industrial é normalmente dividido em três etapas principais, conhecidas por ribeira, curtimento e acabamento. Em geral, a ribeira compreende as sub-etapas do pré-remolho até o píquel, que antecede o curtimento (PACHECO, 2005).

3.2.2.1 Operações de ribeira

Nas operações de ribeira há um grande consumo de água e auxiliares químicos, utilizados, principalmente, na eliminação dos constituintes da pele não formadores do couro (AQUIM, 2009).

As características das principais etapas são descritas a seguir.

Pré-remolho: ocorre a lavagem das peles (retirada do sal e sujidades) e uma leve hidratação, com consumo de aproximadamente 2000L de água por tonelada de pele.

Pré-descarne: é realizado por meio mecânico e objetiva a retirada de gordura, carnes e fibras. A gordura pode ser aproveitada para a produção de sebo (MARTINES, 2005).

Remolho: consiste em limpar (eliminar as impurezas aderidas aos pelos e extrair proteínas e materiais interfibrilares) e repor o teor original de água das peles (JOST, 1989). Nesta etapa, o consumo de água pode chegar a 3000 L por tonelada de pele, e são adicionados, hidróxido de sódio ($1,0-2,0 \text{ gL}^{-1}$), hidróxido de amônio ($1,0-3,0 \text{ gL}^{-1}$), além de bactericidas e enzimas proteolíticas (MARTINES, 2005).

Depilação e caleiro: conforme Jost (1989), esta etapa visa remover e/ou dissolver os pelos (depilação) e realizar o intumescimento ou abertura da estrutura fibrosa (caleiro). Normalmente, inicia-se com a adição concentrada dos agentes depilantes, e após, complementa-se o banho com solução de cal. São utilizadas grandes quantidades de cal (20 a 30 kg), sulfeto de sódio (20 a 40 kg) e aproximadamente 3000 L de água por tonelada de pele (CLASS e MAIA, 1994). Conforme Martines (2005), parte do efluente gerado nesta etapa pode ser reciclado diminuindo o consumo de produtos químicos e água.

Descarne e divisão: o descarne tem como objetivo a remoção física dos materiais aderidos ao tecido subcutâneo e adiposo, facilitando a penetração dos produtos químicos nas etapas posteriores. A divisão consiste em separar as peles em duas partes: flor ou camada superficial, que constituirá o couro, e a raspa (apara) que compreende a camada inferior da pele (AQUIM, 2009).

Desencalagem: tem como finalidade remover as substâncias alcalinas depositadas ou combinadas nas peles, adicionadas na etapa de depilação e caleiro. São utilizados sais amoniacais, como o cloreto de amônio e o sulfato de amônio (12 kg por tonelada), e bissulfito de sódio (CLASS e MAIA, 1994), os quais reagem com a cal gerando substâncias facilmente removíveis por lavagem. São gastos em torno de 1000 L de água por tonelada de peles.

Purga: busca promover a limpeza da estrutura fibrosa por meio da eliminação de material queratinoso degradado. Para isso são utilizadas enzimas pancreáticas e agentes desencalantes como cloreto de amônio (JOST, 1989).

Píquel: prepara a pele para o curtimento utilizando soluções salinoácidas visando eliminar os resíduos de cal e desidratar a pele (JOST, 1989). A quantidade de água utilizada nesta etapa pode chegar a 1000 L por tonelada de pele (CLASS e MAIA, 1994).

3.2.2.2 Curtimento

O objetivo é transformar o colágeno, principal componente das peles, em um material imputrescível, além de conferir as características químicas e físicas principais ao material, tais como estabilidade e resistência. Após o curtimento as peles recebem a denominação de couro. Os couros curtidos por sais de cromo são chamados de *wetblue* (JOST, 1989).

A substância mais utilizada é o sulfato básico de cromo em quantidade suficiente para disponibilizar de 20 a 30 g de óxido de cromo por quilograma de pele (MARTINES, 2005).

Parte do efluente do curtimento pode ser reutilizada e o restante é enviado à estação de tratamento de efluentes da indústria. A retirada do cromo deste efluente ocorre por meio de precipitação química, em meio básico, do hidróxido de cromo formado. Após o curtimento, o couro é enxugado, diminuindo o teor de água de 70 % para 50 %.

3.2.2.3 Acabamento

De acordo com Moreira e Teixeira (2003) as finalidades do acabamento são manter, ou melhorar, o aspecto do couro e atender às especificações do produto final (como cor, resistências físico-mecânica, físico-química e microbiológica, maciez e toque do artigo, por exemplo).

O processo de acabamento consiste em transformar o couro *wetblue* em couro acabado, sendo dividido em três etapas: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento propriamente dito, descritas abaixo conforme Moreira e Teixeira (2003).

Os couros são rebaixados para proporcionar a sua espessura desejável e seguem para o acabamento molhado.

Acabamento molhado: nesta etapa o couro passa por lavagem e condicionamento, que elimina os resíduos gerados na operação de rebaixamento e prepara o mesmo para as etapas seguintes. Na desacidulação ou neutralização, o pH do couro é corrigido para que haja compatibilidade do couro e os agentes de recurtimento, tingimento e engraxe. No recurtimento são definidas partes das características finais

desejadas como maciez, elasticidade, entre outras. Em sequência tem-se o tingimento de acordo com a coloração desejada. A última etapa é o engraxe que finaliza algumas características desejáveis ao couro molhado.

Pré-acabamento: Após atingir os valores de umidade adequados, o couro é submetido a amaciamento mecânico para que perca seu estado de aglutinação. Em sequência há uma secagem estirada, uma vez que a retirada de água do couro promove um enrugamento de sua superfície. Após estas etapas o couro é submetido a lixamento (elimina irregularidades e defeitos na superfície)..

Acabamento: Nesta etapa são realizadas aplicações de tinta de fundo e cobertura e prensagens. A finalidade é melhorar o aspecto e proteção do couro.

3.3 CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES GERADOS EM CURTUMES

As águas residuárias dos curtumes tem natureza complexa com características que dependem do processamento realizado (matéria-prima utilizada e produtos obtidos), insumos adicionados, tempo de ciclo, entre outros.

De acordo Pacheco (2005), o Centro Tecnológico do Couro, SENAI - RS indica que o consumo total médio de água do setor brasileiro está estimado em 25 a 30 m³ por tonelada de pele salgada (cerca de 630 litros água por pele).

O IPPC (2013) compilou dados da geração de águas residuais em curtumes que processam peles bovinas de vários países. Os valores médios de consumo de água e os principais poluentes são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Consumo médio de água e principais poluentes gerados. Dados em Kg ton⁻¹ de pele bovina salgada

Etapas	Uso de água (m ³ t ⁻¹)	DQO	DBO ₅	SS	Cr ³⁺	S ²⁻	NTK	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ó&G	SDT
Ribeira	7-25	120-160	40-60	70-120	-	2-9	9-14	120-150	5-20	5-8	200-300
Curtimento	1-3	10-20	3-7	5-10	2-5	-	0-1	20-60	30-50	1-2	60-120
Pós curtimento	4-8	15-40	5-15	10-20	1-2	-	1-2	5-10	10-40	3-8	40-100
Acabamento	0-1	0-10	0-4	0-5	-	-	-	-	-	-	-
Total	12-37	145-230	48-86	85-155	3-7	2-9	10-17	145-220	45-110	9-18	300-520

Fonte: IPPC (2013).

Observa-se que as operações de ribeira consomem elevada quantidade de água (65 a 70%) e são as maiores fontes geradoras de carga orgânica (DQO e DBO₅), sólidos, nitrogênio e sais. Segundo IPPC (2013), as águas residuárias das operações de ribeira são comumente coletadas juntas, apresentam elevada alcalinidade e contêm substâncias oriundas da pele, cal em excesso e sulfetos.

As águas residuárias das operações de píquel e curtimento contém principalmente sal (cloreto de sódio), ácidos minerais e orgânicos, cromo e/ou taninos e proteínas, apresentam um pH ácido (PACHECO, 2005).

Nas operações de acabamento molhado e de acabamento, as águas residuárias podem apresentar algum teor de cromo devido ao enxugamento e o recurtimento, sais diversos comumente provenientes da neutralização e cores diversas de acordo com os corantes empregados. Estas águas apresentam temperaturas elevadas (PACHECO, 2005).

Ao analisar o efluente final de dois curtumes, Baur (2012) verificou concentrações finais de 443 mgNTKL⁻¹ e 361 mgNATL⁻¹ em unidade com processamento completo (ribeira até acabamento final), 373 mgNTKL⁻¹ e 239 mgNATL⁻¹ para indústria que realizava apenas acabamento (recebia couro *wetblue* como matéria-prima).

Diversos pesquisadores procuraram caracterizar os teores de nitrogênio presente nos banhos das várias etapas do processamento do couro. Alguns resultados são apresentados nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4.

Tabela 3.2 - Parâmetros das águas residuárias das operações de ribeira e curtimento (mgL⁻¹).

Etapas	DBO ₅	ST	NTK	Gordura	Cl ⁻	Ca ²⁺	S ²⁻	Cr
Remolho	12,0	1,5-5	0,6	2,2	45,0	-	-	-
Caleiro	20,0	7,5	1,5	1,5	-	2,2	5,0	-
Lavagem	1,3	0,6	0,1	2,3	-	0,3	0,3	-
Desencalagem/ Purga	15,0	2,0	4,5	3,6	-	-	-	-
Desengraxe (peles de ovelha)	10,0	2,0	1,5	0,3	-	-	-	-
Píquel/Curtimento	6,0	-	-	-	30,0	-	-	3,5

Fonte: Baumgarten, Buer e Scholz, (2004)¹ apud AQUIM (2009).

¹ BAUMGARTEN, S.; BUER T.; and SCHOLZ, W. G. (2004) "Erfahrungen mit Membranverfahren in unterschiedlichen Prozessstufen der Lederherstellung", **Proceedings of the Collagen Symposium**, 23. Und 24., Freiberg, 2004.

Conforme Carré et al. (1994) citados por Moreira e Teixeira (2003) a composição típica de nitrogênio nos diferentes banhos de ribeira é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Distribuição do Nitrogênio nos banhos de ribeira

Banho	NAT (mgNL ⁻¹)	NTK (mgNL ⁻¹)
Pré-remolho	200	380
Remolho	100	220
Depilação e Caleiro	700	2900
1ª Lavagem	95	190
2ª Lavagem	40	100
Desencalagem	3600	3650
Píquel	1250	1300

Fonte: CARRÉ et al. (1994)² apud Moreira e Teixeira (2003).

Dados apresentados por CPTS (2003) demonstram valores de nitrogênio no efluente, por tonelada de pele, de 1,5 a 3,8 kg NTK na etapa de remolho, 5,8 kg NTK e 0,4 kg NAT na depilação e caleiro, e entre 5,0 a 7,0 kg NTK e 4,2 a 6,0 kg NAT nas operações desencalagem e purga.

Em geral, as etapas de depilação/caleiro e desencalagem se destacam como principais fontes de nitrogênio. Na depilação, a maior contribuição é de nitrogênio orgânico, proveniente da fermentação das proteínas e desaminação de aminoácidos (glutamina e asparagina) presentes na estrutura do couro (CPTS, 2003). O predomínio do nitrogênio inorgânico (NAT) é observado nos banhos da desencalagem e piquel, originado da introdução de sais amoniacais (sulfato de amônio e cloreto de amônio).

O'Brien et al. (1984) verificou que a etapa de desencalagem foi a principal fonte de compostos nitrogenados, com valores de 4340 mgNL⁻¹, como NTK, e pH na faixa de 9,0 a 9,5.

Baur (2012) realizou estudo com o objetivo de quantificar os teores de nitrogênio nos banhos, em cada etapa de processamento do couro, e determinar a fração orgânica proveniente das peles. Foram testadas duas condições: na primeira (formulação 1) as peles eram processadas desde o pré-remolho até o curtimento) e na formulação 2, abrangia a ribeira até o acabamento molhado, possibilitando

² CARRÉ, M. C.; VULLIERMET, A.; VULLIERMET, B. **Tannerie et environnement**. Lion: Centre Technique du Cuir, 1994. 412 p.

verificar os teores de nitrogênio liberados nos efluentes após o curtimento. Os resultados são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Teores de NTK e N-NH₃ dos banhos em diferentes formulações

ETAPA	Formulação 1		Formulação 2	
	NTK (mgNL ⁻¹)	N-NH ₃ (mgNL ⁻¹)	NTK (mgNL ⁻¹)	N-NH ₃ (mgNL ⁻¹)
Pré-remolho	420	130	240	150
Remolho	750	180	440	200
Lavagem de remolho	40	40	40	30
Depilação / Caleiro	1380	220	1220	530
Desencalagem	240	40	520	110
Purga	300	110	270	210
Lavagem de purga 1	80	10	0	0
Lavagem de purga 2	40	10	0	0
Píquel / Curtimento	270	10	210	100
Neutralização	-	-	50	10
Recurtimento	-	-	160	10
Ting / Eng / Hidrof	-	-	390	80

Fonte: Adaptado de Baur, 2012.

Observa-se que as etapas com maior concentração de nitrogênio foram depilação/caleiro, desencalagem/purga, pré-remolho e remolho. Na Formulação 1, o agente desencalante foi o bissulfito de sódio, enquanto que na 2 a autora utilizou o sulfato de amônia. Os resultados de liberação de nitrogênio, por quilograma de pele processada, foram de 5,07 gN na Formulação 1 e 5,51 gN na Formulação 2.

Constata-se que o processamento do couro gera efluentes finais com elevadas concentrações de nitrogênio, na faixa de 500 mgNTKL⁻¹, e banhos (desencalagem, por exemplo) com teores dez vezes superiores (5000 mgNTKL⁻¹).

Dessa forma, pelas características do processamento do couro, realizado em fulões, com a geração intermitente dos efluentes (banhos), pode ser interessante a segregação das águas e realizar um pré-tratamento dos efluentes da etapa da desencalagem. Assim, pode-se reduzir os teores de nitrogênio encaminhados para a estação de tratamento de efluentes da indústria.

3.4 NITROGÊNIO AMONIACAL EM AMBIENTES AQUÁTICOS

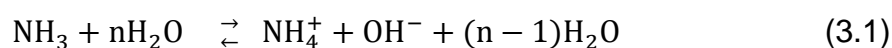
3.4.1 Aspectos fundamentais

Quando em elevadas concentrações em ambientes aquáticos, o nitrogênio, juntamente com o fósforo, são nutrientes precursores do crescimento de organismos que podem conduzir ao processo de eutrofização de lagos e rios (von SPERLING, 2005).

Segundo Braga et al. (2005) a eutrofização é o enriquecimento das águas com nutrientes e se manifesta por meio do aumento da produtividade biológica, sendo observada a proliferação de algas e outros vegetais aquáticos.

O lançamento de NAT nos ambientes aquáticos implica no consumo de oxigênio dissolvido das águas pela conversão da amônia em nitrito e nitrato (nitrificação) (MOTA e VON SPERLING, 2009).

Em soluções aquosas, a amônia pode estar presente em duas formas, representadas pela equação de equilíbrio (eq. 3.1) proposta por Emerson et al. (1975):



O nitrogênio amoniacal total (NAT) é obtido somando-se a amônia não ionizada ou livre (NH_3) e o íon amônio (NH_4^+). As notações N- NH_3 e N- NH_4^+ representam as concentrações de nitrogênio nas formas não ionizada e iônica.

Emerson et al. (1975) propuseram a equação (3.2) que permite calcular a fração de NH_3 presente na água, em função do pH e da temperatura.

$$\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3} (\%) = \frac{100}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} = \frac{100}{1 + 10^{pK_a - \text{pH}}} = \frac{100}{1 + 10^{(0,09018 + \frac{2729,92}{T+273,20}) - \text{pH}}} \quad (3.2)$$

Nessa equação, T é a temperatura (°C), pH o potencial hidrogeniônico, K_a a constante de ionização da amônia em fase ácida; pK_a a constante de dissociação ácida da amônia.

A representação da influência do pH e da temperatura na fração de N- NH_3 , obtida pela equação (3.2), pode ser visualizada na Figura 3.3.

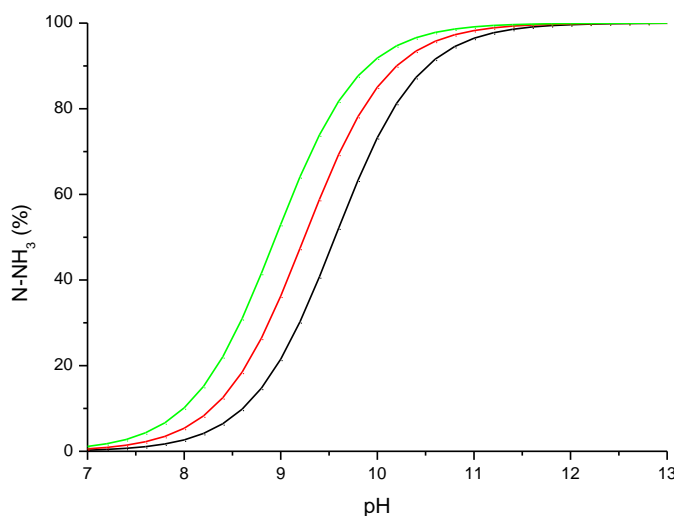


Figura 3.3 – Porcentagem de N-NH₃ em função do pH e da temperatura 15°C(-), 25°C (-), e 35°C (-)

Fonte: A autoria Própria, baseado na equação 3.2.

Segundo Sedlak (1991), efluentes com elevadas concentrações de nitrogênio são indesejáveis por diversas razões: o N-NH₃ é diretamente tóxico para os peixes e outros organismos aquáticos e a presença do NAT nos ambientes aquáticos promove a depleção do oxigênio dissolvido dos lagos e rios.

3.4.2 Toxicidade da amônia

De acordo com Bertoletti (2013) a toxicidade é uma propriedade que reflete o potencial de uma substância em causar efeito danoso a um organismo vivo, e depende da concentração e das propriedades da substância química, à qual o organismo é exposto, e do tempo de exposição. Enquanto as análises químicas, cujos limites encontram-se estabelecidos nas legislações ambientais, identificam e quantificam as concentrações das substâncias tóxicas, os testes de toxicidade avaliam o efeito destas substâncias sobre os sistemas biológicos.

Para Camargo e Alonso (2006) vários fatores podem afetar a toxicidade da amônia sobre os organismos aquáticos. No caso dos peixes, os fatores mais importantes são o pH, a temperatura, o oxigênio dissolvido, a salinidade e o cálcio. A elevação do pH e da temperatura aumentam a concentração de N-NH₃ na água (Figura 3.3). A redução da concentração de oxigênio dissolvido pode aumentar a

suscetibilidade dos peixes à toxicidade da amônia. Por outro lado, o efeito nos peixes pode ser reduzido pela elevação da salinidade, da concentração de cálcio (Ca^{2+}) e de sua adaptação aos ambientes aquáticos com concentrações de amônia mais elevadas.

Os efeitos tóxicos da amônia não ionizada (NH_3) para os peixes estão relacionados, principalmente, à sua natureza lipofílica, o que permite rápida difusão para dentro dos animais (HILLABY e RANDALL, 1979).

Extensas compilações de dados experimentais referentes à toxicidade da amônia em organismos aquáticos podem ser consultadas em Camargo e Alonso (2006), Environment Canada (2010) e EPA (2013).

Embora diferentes grupos de organismos aquáticos tenham sido expostos aos efeitos da amônia, invertebrados (planária e moluscos) e peixes (salmões) se revelaram os mais sensíveis, exibindo toxicidade aguda ($\text{CL}_{50} - 96\text{h} < 0,6 \text{ mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$) e crônica ($\text{CL}_{50} - 72\text{d} < 0,05 \text{ mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$). A CL_{50} é a concentração letal média que produz mortalidade em 50% da população, em um período de tempo específico (CAMARGO e ALONSO, 2006).

No Brasil, Martinez, Azevedo e Winkaler (2006) conduziram testes de toxicidade aguda (24 h) com amônia ($\text{pH} = 8,5$ e $T = 22^\circ\text{C}$) em três espécies de peixes: *Piaractus mesopotamicus* (pacu), *Prochilodus lineatus* (curimba) e *Astyanax altiparanae* (lambari do rabo amarelo). Concluíram que concentrações na ordem de $0,16 \text{ mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$ podem afetar o estado de saúde geral destas espécies e interferir no seu crescimento e reprodução.

3.4.3 Padrões ambientais para amônia

Considerando que o efeito tóxico da amônia é atribuído a forma N-NH_3 , a legislação dos Estados Unidos (EPA, 2013) e Canadá (Environment Canada, 2010) fixam valores máximos de NAT e/ou N-NH_3 , em função do pH e da temperatura.

A EPA (2013), com base nos dados de toxicidade aguda e crônica, estabeleceu concentrações máximas padronizadas ($\text{pH} = 7$ e $T = 20^\circ\text{C}$) em 17 mg NATL^{-1} (exposição de 1h) e $1,9 \text{ mg NATL}^{-1}$ (exposição de 30 dias).

No Canadá (Environment Canada, 2010), as diretrizes de qualidade da água para a proteção da vida aquática estabelecem valores máximos de $0,019 \text{ mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$ e $4,82 \text{ mg NATL}^{-1}$, validos para pH igual a 7 e temperatura de 20°C .

No Brasil a Resolução CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005) também limita os valores máximos de NAT em função do pH (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 - Valores máximos de N-NAT previstos pela Resolução Conama nº 357/2005.

pH	N-NAT (mgNL ⁻¹)	N-NH ₃ (mgNL ⁻¹)*
≤ 7,5	3,7	≤ 0,046
7,5 < pH ≤ 8,0	2,0	0,025 - 0,076
8,0 < pH ≤ 8,5	1,0	0,038 - 0,112
pH > 8,5	0,5	< 0,142

* Concentração estimada pela eq.(3.2) com T = 20°C e pH < 9

Fonte: Resolução Conama nº 357/2005.

Observa-se, que o padrão adotado pela legislação brasileira segue as diretrizes recomendadas por outros países, como EUA e Canadá.

Adicionalmente, a Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011) limita a concentração de lançamento em 20,0 mgNATL⁻¹.

No caso dos curtumes, pode-se inferir que para atendimento do padrão de lançamento, deve-se dispor de estações de tratamento (ETE's) que removam aproximadamente de 96% do nitrogênio presente (de 500 mgNATL⁻¹ para 20 mgNATL⁻¹).

3.5 REMOÇÃO DE NAT DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS

A remoção do NAT de efluentes pode ocorrer pela via biológica ou por métodos físico-químicos. Vários autores reportam as tecnologias disponíveis e a escolha depende da constituição do efluente, dos custos envolvidos e o nível de remoção requerido entre outros fatores.

Os tópicos a seguir abordam os principais métodos de remoção do NAT das águas residuárias, destacando o *air stripping*, objeto deste estudo.

3.5.1 Remoção de NAT por processos biológicos

As bases conceituais da remoção biológica de NAT das águas residuárias, baseada nos processos de nitrificação e desnitrificação e suas variantes, estão

descritas em Henze et al. (1997), Sedlak (1991), Metcalf e Eddy (2003) Sincero e Sincero (2003) entre outros e não serão detalhadas neste item.

O principal problema da remoção de altas concentrações de NAT, pela via biológica, relatado na literatura (ANTHONISEN et al. 1976; KIM et al. 2008; HANSEN et al., 1998, LI e ZHAO, 1999) é a inibição da nitrificação pelo N-NH₃ e/ou nitrito.

Anthonisen et al. (1976) apontaram que a inibição da oxidação de nitrito iniciaria em concentrações de amônia livre na faixa de 0,1 a 1,0 mgN-NH₃L⁻¹, enquanto que a inibição da oxidação de NAT ocorreria em concentrações mais elevadas, de 10 a 150 mgN-NH₃L⁻¹.

Carrera et al. (2003) relataram que a remoção de NAT de águas residuárias, via nitrificação e desnitrificação, com concentrações superiores a 5000 mgL⁻¹, pode acarretar inibição no processo de oxidação devido a formação de amônia livre nos reatores.

Segundo Kaul et al. (2005), nas águas residuárias de curtume a presença de N-NH₃ nos reatores biológicos apresentam efeitos inibitórios, com concentrações de 0,1 e 10,0 mgN-NH₃L⁻¹ para as *Nitrobacter* e *Nitrossomonas*, respectivamente. Outros fatores como a temperatura, oxigênio dissolvido, pH e substâncias inibitórias oriundas do processo produtivo como surfactantes e fungicidas devem ser observados.

3.5.2 Remoção de amônia por *air stripping*

Os processos físico-químicos usualmente empregados para a remoção de NAT de águas residuárias, segundo Metcalf e Eddy (2003), são a troca iônica, cloração, osmose reversa e o *air stripping*.

Embora cada tecnologia possua características diferentes, nesta pesquisa será abordada a remoção do NAT por *air stripping*.

Conforme EPA (2000) a tecnologia de *air stripping* possui vantagens e desvantagens, dentre as quais podemos destacar:

Vantagens

- É um procedimento mecânico de operação simples e não é afetado por flutuações na água residuária desde que o pH e a temperatura sejam controlados.
- Não é afetada por substâncias tóxicas que diminuem o desempenho em sistemas biológicos.
- É um processo controlado para a remoção do NAT.

Desvantagens

- A água residuária deve ser bombeada para a torre de *air stripping*, o que envolve manutenções e custos.
- O lançamento de N-NH₃ para a atmosfera pode ser um problema devido a preocupações ou regulamentos sobre a qualidade do ar.
- A utilização de carbonato de cálcio para a correção do pH pode acarretar problemas de funcionamento e manutenção pela formação de precipitados no interior da torre.
- Não remove nitrito e nitrogênio orgânico.

3.5.2.1 Fundamentos do *air stripping*.

A tecnologia do *air stripping* se baseia na transferência de compostos voláteis presentes no meio líquido para um gás de arraste (ar atmosférico). Segundo Metcalf e Eddy (2003), é possível remover compostos orgânicos voláteis, amônia e gases odoríferos.

Segundo Sincero e Sincero (2003) a passagem de um composto da fase líquida para a fase gasosa envolve sua transferência através das camadas estagnadas na interface gás-líquido (teoria dos dois filmes).

Por esta teoria, conforme Metcalf e Eddy (2003), a passagem das moléculas gasosas do líquido para o ar se dá por difusão molecular nos filmes gasoso e líquido. Assim, a transferência do N-NH₃ do líquido para o ar pode ser descrita pela Lei de Fick, e depende da diferença de pressão parcial ou concentração do N-NH₃ entre o líquido e o ar.

A amônia só é retirada na forma N-NH₃ (gasosa), enquanto o íon N-NH₄⁺ é bastante solúvel em água. Portanto, para a ocorrência do *air stripping* é necessário

que o NAT esteja sob forma de N-NH₃ e depende principalmente do pH e da temperatura.

A eficiência de remoção de N-NH₃ é dependente de dois equilíbrios termodinâmicos: o equilíbrio de dissociação da amônia no líquido (eq. 3.2) e o equilíbrio da amônia no gás/líquido (eq. 3.3). O primeiro equilíbrio está relacionado com frações de N-NH₃ e NH₄⁺ no líquido, e o segundo com a lei de Henry.

A lei de Henry, equação (3.3), trata sobre a relação de equilíbrio existente entre a fração molar do gás (N-NH₃) no líquido e a fração molar de N-NH₃ no gás de arraste (ar).

$$P_g = \frac{H}{P_t} X_g \quad (3.3)$$

Sendo:

P_g = fração molar do gás no ar

H = constante de Henry (atm)

P_t = pressão total, geralmente 1 atm

X_g = fração molar do gás na água

Quanto maior o valor da constante de Henry (H) mais facilmente o N-NH₃ é removido do líquido, pela diminuição da solubilidade do composto na massa líquida, favorecendo o seu arraste para o ar. Na Figura 3.4 é apresentada a variação de H, para o N-NH₃, com a temperatura (pressão 1 atm), obtida pela equação (3.4) descrita por Metcalf e Eddy (2003).

$$\text{Log}_{10} H = \frac{-1887,12}{T+273,15} + 6,315 \quad (3.4)$$

Sendo:

H = constante de Henry (atm)

T = Temperatura (°C)

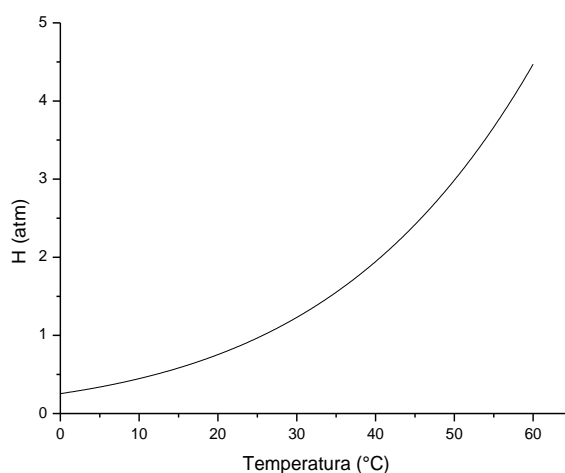


Figura 3.4 - Influência da variação da temperatura na constante de Henry
Fonte: Autoria própria, conforme equação 3.4.

Segundo Sedlak (1991), para a remoção do N-NH₃ é necessário elevar o pH do efluente entre 10,5 e 11,5 e proporcionar um bom contato gás-líquido para a ocorrência do *stripping*. A elevação do pH ocorre normalmente empregando cal comum ou hidróxido de sódio.

Sedlak (1991) reporta que a massa de hidróxido de sódio empregada em águas residuárias é função de sua alcalinidade. Valores em torno de 100 e 400 mgCaCO₃L⁻¹ requerem, aproximadamente, entre 200 mgCa(OH)₂L⁻¹ e 600 mgCa(OH)₂L⁻¹, respectivamente, para atingir pH 11.

3.5.2.2 Balanço de massa na torre de *air stripping*

O funcionamento de uma torre de *air stripping*, operada em contracorrente, ocorre com a entrada de ar no fundo da unidade e a água residuária distribuída na parte superior da torre. A transferência do composto volátil se dá pelo contato do líquido com o gás de arraste no material de recheio (EPA, 2000).

Metcalf e Eddy (2003) descrevem o balanço de massa para a remoção de NAT em uma torre de *air stripping* operada de modo contínuo (equação 3.5 e Figura 3.5). Este balanço de massa pode ser extrapolado para sistemas em batelada.



Figura 3.5 - Componentes do balanço de massa
Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2003).

$$LC_0 + GY_0 = LC_E + GY_E \quad (3.5)$$

Sendo:

L a vazão molar do líquido que entra na torre (mol min^{-1})

C₀ a concentração de N-NH₃ no líquido que entra na torre ($\text{mol N-NH}_3/\text{mol líquido}^{-1}$)

C_E a concentração de N-NH₃ no líquido que sai da torre ($\text{mol N-NH}_3/\text{mol líquido}^{-1}$)

G a quantidade de gás de arraste que entra na torre (mol ar min^{-1})

Y₀ a concentração de N-NH₃ que entra na torre pelo gás de arraste ($\text{mol N-NH}_3/\text{mol gás de arraste}^{-1}$)

Y_E a concentração de N-NH₃ que sai da torre no gás de arraste ($\text{mol N-NH}_3/\text{mol gás de arraste}^{-1}$)

Reorganizando a equação (3.5) e considerando a concentração de N-NH₃ no gás de arraste que entra torre igual a zero ($Y_0=0$) obtém-se a equação (3.6):

$$Y_E = \frac{L}{G} (C_0 - C_E) \quad (3.6)$$

A equação 3.7 (combinação das equações 3.3 e 3.6) apresenta o volume de ar teórico requerido para a completa remoção de N-NH₃ da água residuária, . Para isso, é assumido que a concentração de N-NH₃ na água residuária que entra na torre está em equilíbrio com o que é removido pelo sistema.

$$\frac{G}{L} = \frac{PtC_0}{HC_0} = \frac{Pt}{H} \quad (3.7)$$

Segundo Metcalf e Eddy (2003), o volume de gás de arraste teórico mínimo necessário para a total retirada do N-NH₃ da água residuária pode ser obtida segundo a equação 3.7 resultando em 1785 litros por litro de líquido (T=20°C, P = 1atm e H=0,75 atm). Na prática são adotados valores entre 1,5 e 3,0 vezes ao calculado para que a remoção seja efetiva.

3.5.2.3 Recheio da torre de *air stripping*

O objetivo do material recheio é aumentar o contato gás-líquido na torre de *air stripping*, favorecendo a transferência do N-NH₃ da água residuária para o ar. Existem no mercado diversas configurações e a escolha de um determinado material recheio deve estar baseada em critérios técnicos, descritos abaixo.

Segundo Treybal (1980), a água residuária deve ter uma boa distribuição e contato com o material recheio. Deve-se observar a formação de caminhos preferenciais ao longo do material recheio, o que faz diminuir o volume útil da torre para a ocorrência do *air stripping*. A formação de caminhos preferenciais pode estar relacionado com a distribuição não homogênea da água residuária no topo da torre.

Metcalf e Eddy (2003) apontam que um dos problemas frequentes com o material recheio é a deposição de carbonato de cálcio em sua superfície, o que pode ocasionar, em alguns casos, a colmatação do meio.

A perda de carga do gás de arraste ao passar pela torre está relacionada ao atrito na superfície do material recheio e não pela turbulência gerada pelas forças de arraste durante a sua passagem. Portanto, é importante que o material recheio apresente um bom volume de vazios proporcionando a passagem de grandes quantidades de gás de arraste e água residuária através de seções transversais pequenas (SOUTO, 2009). Segundo Howe et al. (2012), o material recheio deve possuir uma elevada interface gás-líquido e volume de vazios superior a 90 %.

Segundo Sedlak (1991), comumente são empregados materiais recheios randômicos que podem ser dispostos aleatoriamente na torre, o dimensionamento

das peças está relacionado com o tamanho da torre e varia de 0,6 a 20 cm. Outra opção é a utilização de material recheio estruturado preenchendo o volume útil da torre.

3.5.2.4 Estudos sobre *air stripping*

Vários estudos foram realizados com o objetivo de remover o NAT de águas residuárias utilizando a tecnologia do *air stripping*, tais como, dejetos de bovinos (Jiang et al. 2014), sintética (Quan et al. 2009), dejetos de suínos visando incrementar a produção de biogás em reatores anaeróbios (Zhang et al., (2012), Gustin e Logar, (2011), Laureni et al. (2013) e Bonmati e Flotats, (2003)), lixiviados de aterro sanitário (Ferraz et al., (2013), Souto, (2009), Moura, (2008) e Hossaka (2008)) e efluentes de indústria de fertilizantes (Alam e Hossain (2009)).

Na Tabela 3.6 são mostrados alguns resultados desses estudos.

Tabela 3.6 - Resultados de experimentos utilizando a tecnologia de *air stripping*

Referência	pH	Vol (L)	T (°C)	Qar (Lh ⁻¹)	N-NH _{3i} (mgL ⁻¹)	N-NH _{3f} (mgL ⁻¹)	Rem (%)	K _{La} (h ⁻¹)	t (h)
Ferraz et al. (2013)	11	12	25	4500	830	10	99	0,1796	24
	11	12	25	1600	1493	20	99	0,0154	288
Alam e Hossain. (2009)	10,5	0,7	Amb	900	1574	132	92	0,014	---
	10,5	0,7	Amb	900	1368	212	85	0,009	---
Quan et al. (2009)	11	10	15	114	5459	164	97	0,021	4
	11	10	15	114	1200	36	97	0,019	4
Zhang et al. (2012)	10	1	37	60	4190	838	80	0,0335	48
	11	1	37	60	3908	465	88	0,0452	48
	9	1	37	600	4487	359	92	0,1656	48

Fonte: Autoria própria.

3.6 RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL

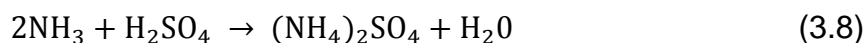
A torre de *air stripping* proporciona a transferência do N-NH₃ presente na água residuária para o gás de arraste, e a sua liberação para a atmosfera pode ocasionar problemas na qualidade do ar, sendo necessária a sua recuperação.

A amônia apresenta elevada solubilidade em água. A 20 °C e 1 atm pode-se dissolver 702 volumes de amônia em água (FELIX e CARDOSO, 2004). A utilização

de água sem a adição de ácido gera a aquamônia, porém a absorção da amônia, neste caso, é reversível e depende do pH.

Ferraz et al. (2013) compararam a utilização de uma solução de ácido sulfúrico 0,4 M e água deionizada. Ambas as soluções apresentaram boas eficiências (80 e 75% respectivamente), entretanto os experimentos conduzidos com água deionizada precisaram ser substituídos com maior frequência devido a elevação do pH da solução.

Segundo Maurer et al. (2002), o gás de arraste contendo N-NH₃ que sai da torre de *air stripping* pode ser lavado em uma solução ácida, usualmente ácido sulfúrico, formando sulfato de amônia, conforme a equação (3.8) sendo uma reação espontânea e irreversível.



O sulfato de amônia apresenta uma elevada solubilidade em água, a 20 °C e 1 atm é possível solubilizar 744 gramas em um litro de água, conforme Lide (2006), e a solução formada pode ser utilizada como fertilizantes nitrogenados como reporta Laurení et al. (2013).

Bonmatí e Flotats (2003) utilizaram solução de ácido sulfúrico no lavador de gases e obtiveram eficiências de 95 % na recuperação de N-NH₃. Jiang et al. (2014) também recuperaram o N-NH₃ em um lavador de gás preenchido com solução de ácido sulfúrico concentrado e obtiveram boas eficiências de remoção, inclusive em alguns casos superiores a 100 %. Segundo os pesquisadores estes resultados estão relacionados com erros na medição do volume das águas residuárias.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA DE REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE N-NH₃

Nas Figuras 4.1 e 4.2 são apresentados, respectivamente, o esquema e a foto da torre de remoção da amônia por arraste a ar. Na Figura 4.3 destaca-se o dispositivo de distribuição da água residuária no topo da torre e na Figura 4.4, o recipiente utilizado para absorver (recuperar) a amônia volatilizada. Na Tabela 4.1 são apresentadas as características e dimensões das unidades do sistema.

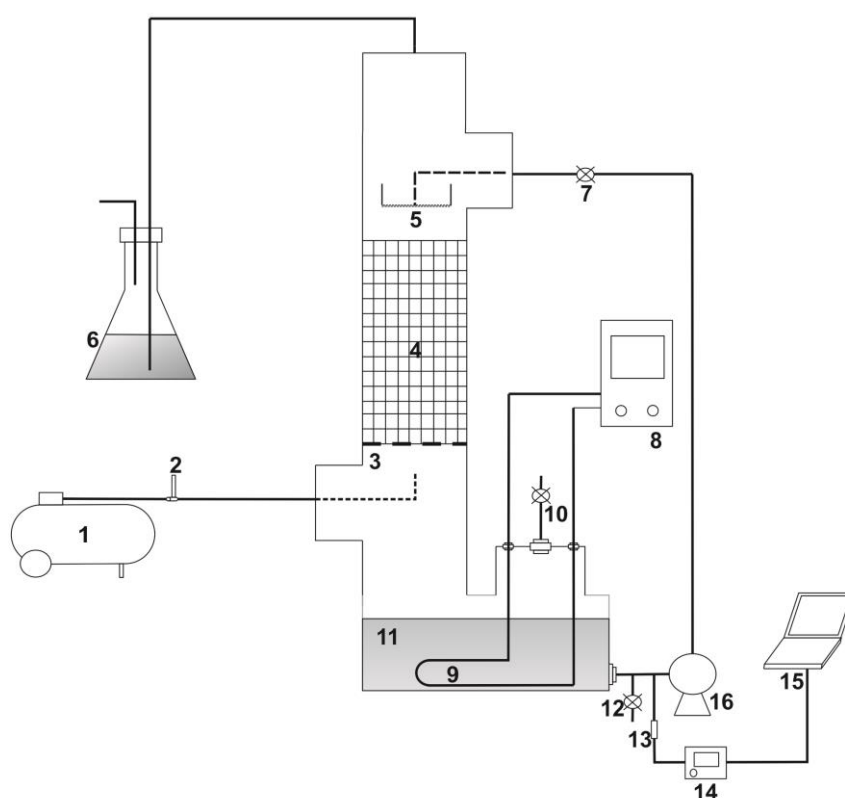


Figura 4.1 - Esquema da torre de arraste da amônia e detalhes:

(1) compressor de ar; (2) rotâmetro; (3) fundo falso; (4) recheio; (5) distribuidor do efluente; (6) recipiente de recuperação da amônia (7) controle da vazão de recirculação; (8) banho ultratermostatizado; (9) trocador de calor; (10) alimentação do sistema; (11) reservatório do efluente; (12) registro de drenagem e retirada das amostras; (13) sensor de temperatura; (14) medidor de temperatura; (15) computador; (16) bomba de recirculação

Fonte: Autoria própria.

A torre de arraste da amônia foi construída de (PVC) com conexões encaixadas, permitindo inspecionar o interior da unidade, quanto a incrustações, entupimentos e distribuição do líquido.

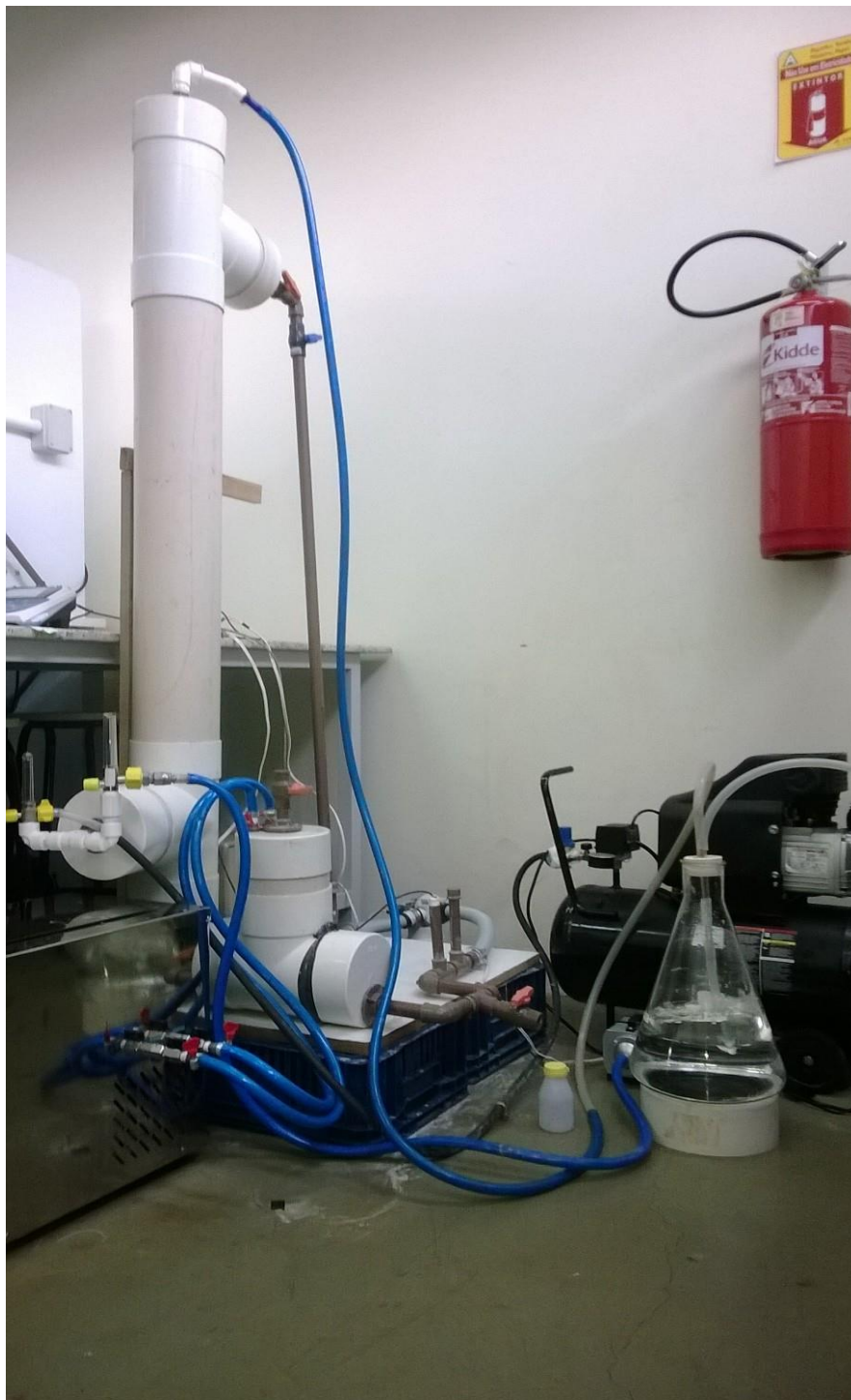


Figura 4.2 - Fotografia da torre de arraste da amônia e acessórios
Fonte: Autoria própria.



Figura 4.3 - Fotografia do distribuidor de água residuária no topo da torre
Fonte: Autoria própria.

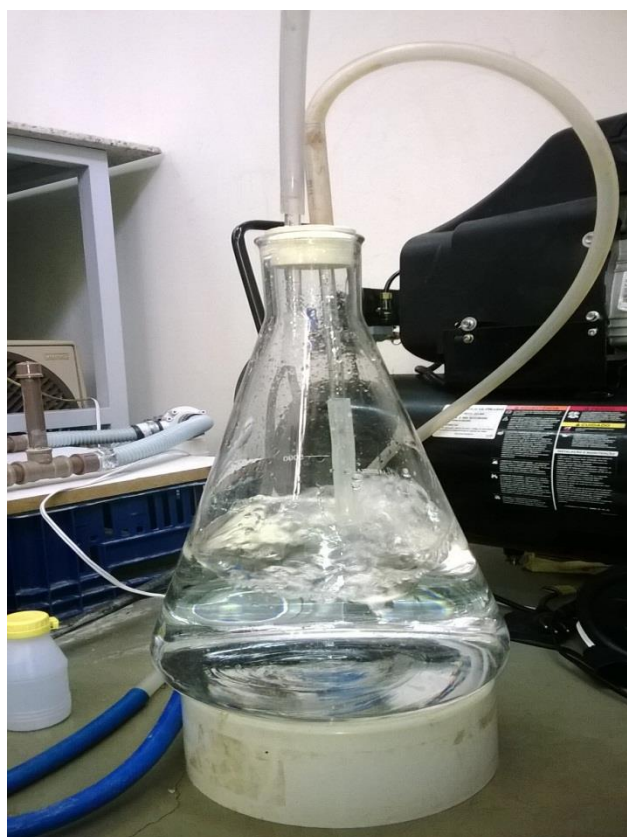


Figura 4.4 - Fotografia do recipiente de absorção (recuperação) da amônia
Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.1 - Características e dimensões da torres de arraste

Características	Dimensões
Torre de arraste	
Diâmetro interno	144 mm
Altura total	170 cm
Altura do recheio	90 cm
Volume ocupado pelo recheio	15 L
Volume de água residuária utilizado	5 L
Recipiente de recuperação da amônia	
Volume total	5 L
Volume da solução de H ₂ SO ₄ , 0,2 M	4 L

Fonte: A autoria própria.

4.2 MATERIAL DE RECHEIO

Foram testados dois materiais: grade de enchimento (GE) utilizadas em torres de resfriamento (Figura 4.5.a) e espaçadores circulares raiados (ECR) empregados na construção civil (Figura 4.5.b), com características indicadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Características da grade de enchimentos (GE) e espaçadores circulares raiados (ECR)

Caraterísticas	GE	ECR
¹ Densidade (kgm ⁻³)	743,7	1115
² Densidade aparente (kgm ⁻³)	28,9	110,6
³ Área superficial específica recheio (m ² m ⁻³)	63,2	224,6
⁴ Área superficial específica reator (m ² m ⁻³)	63,2	98,4
⁵ Volume de vazios (%)	96	88
⁶ Área superficial (m ² kg ⁻³)	0,085	0,201

Parâmetros calculados- (1) divisão da massa do recheio pelo volume (água deslocada); (2) divisão da massa total do recheio pelo volume ocupado na torre; (3) divisão da área superficial do recheio (medida paquímetro) pelo seu volume; (4) divisão da área superficial do material recheio pelo volume ocupado no reator; (5) subtração do volume do material recheio ocupado e o volume de água deslocada; (6) divisão da área do material recheio pela sua massa

Fonte: A autoria própria.

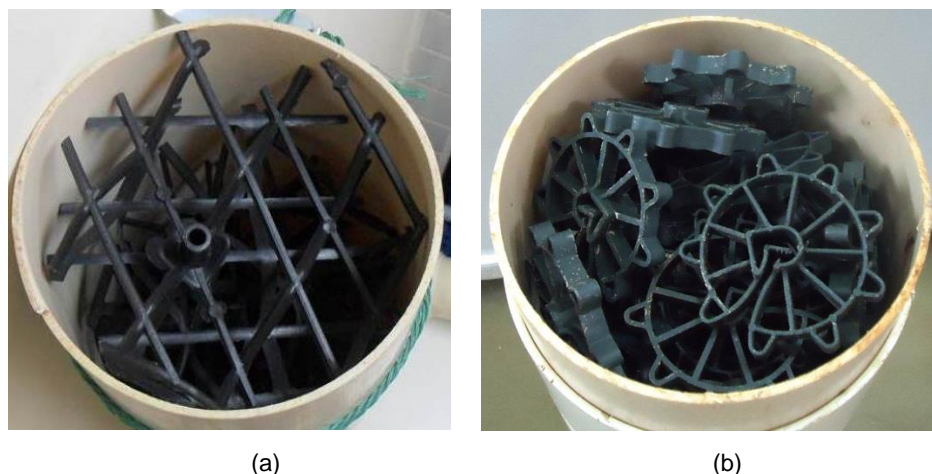


Figura 4.5 - Fotografia mostrando (a) grade de enchimentos (GE) e (b) espaçadores circulares raiados (ECR) utilizados como recheio da coluna de arraste (diâmetro interno do tubo igual 145 mm)

Fonte: A autoria própria.

4.3 OPERAÇÃO DO SISTEMA

O pHo da água residuária foi ajustado, entre 9 e 13, pela adição de solução de NaOH, com 8,42 M, aproximadamente, minutos antes do início de cada ensaio. A torre de arraste era alimentada manualmente, pelo registro (10) da Figura 4.1. O registro (12) da Figura 4.1, foi utilizado para retirar amostras para o monitoramento e esvaziar o sistema ao final dos experimentos.

O controle da temperatura foi realizado por meio de banho ultratermostatizado, Figura 4.1(8), (marca MARCONI, modelo MA 036), conectado por tubulações a um trocador de calor (tubo de cobre), Figura 4.1(9), instalado no compartimento de armazenamento de água residuária, Figura 4.1(11), localizado base da torre de arraste. Durante os ensaios, os dados da temperatura foram registrados e armazenados em computador a cada 20 minutos.

O ar (gás de arraste) foi fornecido por dois compressores, Figura 4.1(1), (marca SCHULZ modelo CSA 8,2/30 e marca BOYU modelo ACQ 003), interligados a dois rotômetros, Figura 4.1(2) tipo hospitalar (PROTEC, 0 a (32 ± 1) Lmin⁻¹ e OXIGEL, 0 a (15 ± 1) Lmin⁻¹), possibilitando o ajuste e controle da vazão. A vazão do ar desejada foi à obtida pela soma das leituras nos rotômetros.

A recirculação da água residuária foi realizada por uma bomba eletromagnética, Figura 4.1(16), utilizada em máquinas de lavar roupa, (marca INVENSYS, modelo BAV1101-04U). A vazão foi fixada em 1,35 Lmin⁻¹ (taxa de aplicação superficial de 4,9 m³m⁻²h⁻¹) em todos os experimentos. A água residuária

era distribuída na parte superior da torre por meio de um *cap* de PVC perfurado (Figura 4.3). O efluente atravessava o material de recheio e era retido na base da torre.

A recuperação da amônia ocorreu em recipiente de absorção (erlenmeyer de 5 L), contendo 4 L de solução de ácido sulfúrico 0,2 M. Ao final de cada ciclo, amostras eram retiradas e a solução substituída (Figura 4.4).

4.4 ÁGUA RESIDUÁRIA

A água residuária estudada foi retirada de um fulão, após a etapa de descalcinação do couro, em um curtume localizado na região norte do Paraná. Foram recolhidos 200L (4 bombonas de 50 L) minimizando-se possíveis variações nas características físico químicas. No Laboratório, a água residuária foi acondicionada em recipientes plásticos de 5 L (volume utilizado em cada ensaio) e mantida sob refrigeração em freezer (4°C).

As principais características são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Características da água residuária estudada

Parâmetro	Unidade	Resultado
DQO	gO ₂ L ⁻¹	20,34
ST	gL ⁻¹	52,35
STV	gL ⁻¹	20,20
N-NH ₃	gNL ⁻¹	5,43
NTK	gNL ⁻¹	6,43
Condutividade	uScm ⁻²	47
Alcalinidade	gCaCO ₃ L ⁻¹	2,90
pH	-	8,49

Fonte: Autoria própria.

4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram executadas duas etapas experimentais principais (Figura 4.6). Na etapa 1, comparou-se o desempenho da grade de enchimento (GE) e dos espaçadores circulares raiados (ECR). Na segunda etapa utilizou-se apenas a grade de enchimento (GE) como material de recheio.

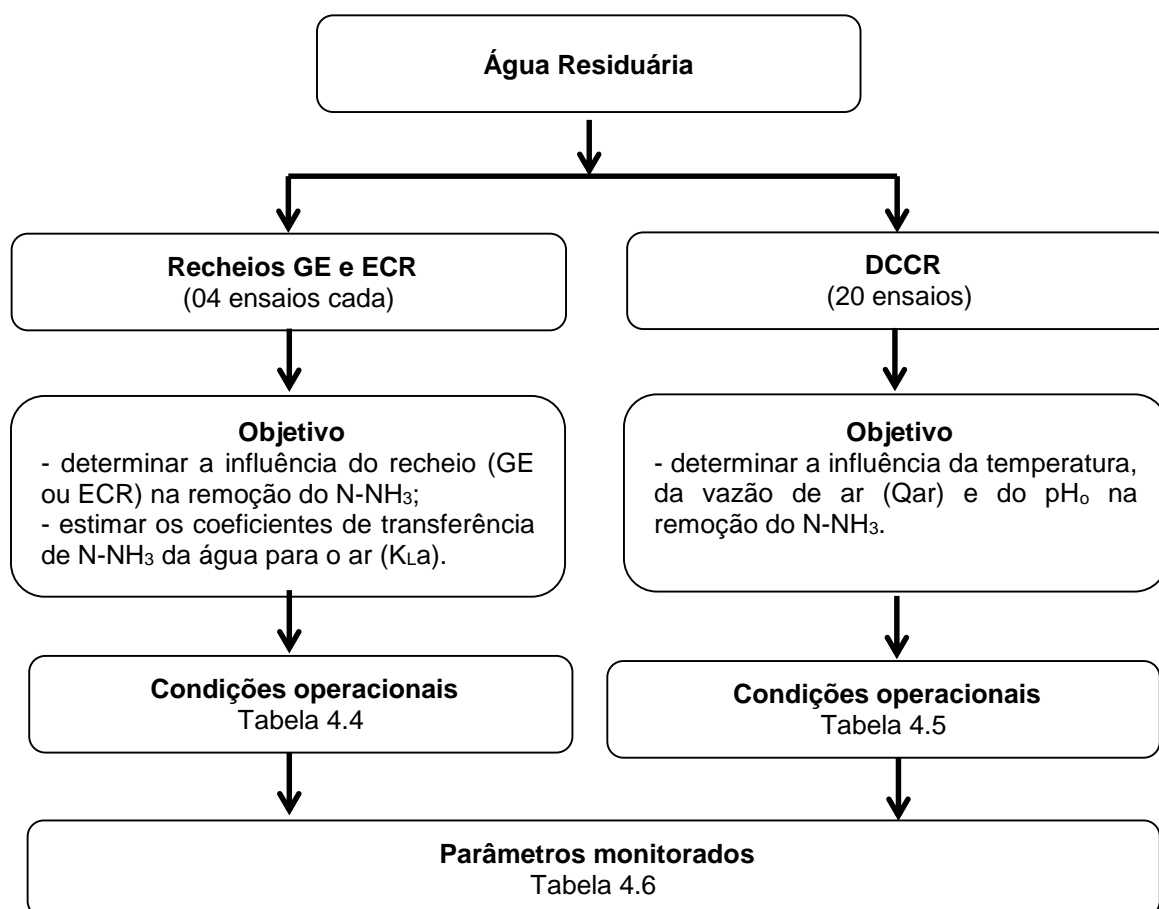


Figura 4.6 - Diagrama das principais etapas experimentais
Fonte: Autoria própria.

4.5.1 Etapa 1 – Influência do material de recheio da torre GE e ECR e da variação da Vazão de ar

Foram realizados (04) quatro ensaios para cada recheio. As condições operacionais são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Condições operacionais para os ensaios com GE e ECR

Ensaio	Qar (Lmin ⁻¹)	pH _o	T (°C)
1	25	12,2	25
2	20	12,2	25
3	15	12,2	25
4	10	12,2	25

Fonte: Autoria própria.

Nestes ensaios, foram retiradas alíquotas de 50 mL no início do experimento (após 3 minutos de funcionamento) e após 3h, 6h, 9h, 12h, 20h, 22h e 24h.

O efeito do material de recheio foi avaliado pela eficiência de remoção de N-NH₃(%), nos tempos de 12h e 24h.

Os coeficientes globais de transferência de N-NH₃ da água para o ar (K_{La}), foram estimados pelo ajuste de modelos teóricos aos valores experimentais ao longo do tempo (perfil temporal de N-NH₃). O modelo representativo escolhido foi o de primeira ordem com resíduo. Os ajustes foram realizados por meio do software Originlab® 6.0.

4.5.2 Etapa 2 – Influência do pH, da vazão de ar e da temperatura utilizando planejamento DCCR

Foram executados 20 ensaios, seguindo-se planejamento estatístico DCCR, com três variáveis independentes: temperatura (T, °C), pH inicial (pH_o) e vazão de ar (Q_{ar}, Lmin⁻¹). Na Tabela 4.5, elaborada conforme descrito por Rodrigues e lemma (2005), são apresentados os valores codificados e reais das variáveis independentes.

Tabela 4.5 - Valores codificados e reais para as variáveis estudadas

Variáveis independentes	Valores codificados / reais				
	-1,68	-1,0	0	+1,0	+1,68
T (°C)	15	19	25	31	35
Q _{ar} (Lmin ⁻¹)	25	29	35	41	45
pH _o	9,0	9,8	11,0	12,2	13,0

Fonte: A autoria própria.

A faixa de temperatura escolhida busca reproduzir as condições climáticas típicas de inverno (15°C) e de verão (35°C).

Os valores do pH foram estipulados com base no equilíbrio da amônia na água (acima de 9,0 há predominância de N-NH₃ passível de ser removido por arraste com ar).

A vazão de ar teórica necessária foi estabelecida com base na equação 3.7, consulta a literatura e ensaios preliminares.

Como variável resposta, foram determinadas as eficiências de remoção de N-NH₃ nos tempos de 12h e 24h de ciclo.

A influência do pH, Qar e Temperatura foi avaliada por meio da estimativa dos efeitos e dos coeficientes de regressão. Com os parâmetros significativos estatisticamente, no intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), foram gerados modelos matemáticos e curvas de contorno, os quais foram submetidos à análise de variância (ANOVA). Os resultados foram obtidos utilizando-se o *software STATISTICA 12.0 TRIAL*, StatSoft®.

4.6 MONITORAMENTO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

Os parâmetros analisados estão apresentados na Tabela 4.6 e seguiram as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (APHA 2005).

Tabela 4.6 - Parâmetros analisados e métodos utilizados

Parâmetro analisado	Método utilizado
Condutividade (μScm^{-1})	2510 B
pH	4500 H ⁺ B
Alcalinidade Total ($\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$)	2320 B
DQO ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$)	5220 D
NAT ($\text{mg N-NH}_3\text{L}^{-1}$)	4500 NH ₃ B e C
NKT ($\text{mg N-NH}_3\text{L}^{-1}$)	4500 N _{org} B
Sólidos Totais (mgL^{-1})	2540 B

Fonte: Autoria própria.

4.7- PARÂMETROS CALCULADOS

A partir dos resultados das análises físico-químicas foram calculados parâmetros para verificar o desempenho do sistema.

Eficiência de remoção de NAT na torre de arraste

$$E(\%) = \frac{C_{(N-NH_3)i} - C_{(N-NH_3)f}}{C_{(N-NH_3)i}} \times 100 \quad (4.1)$$

Sendo:

$E(\%)$ a eficiência de remoção (%)

$C_{(N-NH_3)i}$ a concentração inicial de NAT ($mgNL^{-1}$)

$C_{(N-NH_3)f}$ a concentração final de NAT ($mgNL^{-1}$)

Massa de NAT removida (MR) na torre de arraste

$$MRem(mg) = [(C_{(N-NH_3)i}) \cdot V_i] - [(C_{(N-NH_3)f}) \cdot V_f] \quad (4.2)$$

Sendo:

$MRem(mg)$ a massa de NAT removida da torre de arraste (mg)

$C_{(N-NH_3)i}$ a concentração inicial de NAT ($mgNL^{-1}$)

V_i o volume inicial de água residuária (L)

$C_{(N-NH_3)f}$ a concentração final de NAT ($mgNL^{-1}$)

V_f o volume final de água residuária (L)

Massa de NAT recuperada

$$MRec(mg) = [(C_{(N-NH_3)f}) \cdot V_f]$$

(4.3)

Sendo:

$Mrec(g)$ a massa de nitrogênio recuperada no sistema (mg)

$C_{(N-NH_3)f}$ a concentração final de NAT ($mgNL^{-1}$)

V_f o volume final de água residuária (L)

Proporção de NH_3 em relação ao NAT

$$\frac{NH_3}{NH_4^+ + NH_3} (\%) = \frac{100}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} = \frac{100}{1 + 10^{pK_a - pH}} = \frac{100}{1 + 10^{(0,09018 + (\frac{2729,92}{T+273,20}) - pH)}} \quad (4.4)$$

Sendo:

$NH_3 (\%)$ a proporção de NH_3 em relação ao NAT

$NH_4^+ + NH_3$ a concentração de NAT

T a temperatura ($^{\circ}C$)

pH o potencial hidrogeniônico;

K_a a constante de ionização da amônia em fase ácida

pK_a a constante de dissociação ácida da amônia

Coeficiente global de transferência de amônia do líquido para o gás

$$C_{(N-NH_3)t} = C_{(N-NH_3)r} - [(C_{(N-NH_3)r} - C_{(N-NH_3)i})]e^{-K_{La}.t} \quad (4.5)$$

Sendo:

$C_{(N-NH_3)r}$ a concentração residual de NAT ($mgNL^{-1}$)

$C_{(N-NH_3)i}$ a concentração inicial de NAT ($mgNL^{-1}$)

$C_{(N-NH_3)t}$ a concentração de NAT em um tempo t ($mgNL^{-1}$)

t o tempo (horas)

K_{La} o coeficiente global de transferência de $N-NH_3$ da água para o ar (h^{-1}).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados desta pesquisa são apresentados em duas etapas principais: inicialmente, os ensaios com monitoramento das variáveis ao longo dos ciclos, tinham como objetivo comparar a influência dos materiais GE e ECR, utilizados como recheio na torre de *air stripping*, no desempenho do sistema. A avaliação foi feita por meio da eficiência de remoção de N-NH₃ e da determinação dos coeficientes globais de transferência do N-NH₃ da água residuária para o ar (K_{La}). Em seguida, são mostrados os resultados da influência do pH, temperatura e vazão de ar na remoção do N-NH₃, por meio de delineamento composto central rotacional (DCCR) com monitoramento das variáveis no meio (12 h) e ao final (24 h) dos ciclos.

5.1 MONITORAMENTO DAS VARIÁVEIS AO LONGO DO CICLO

A comparação entre os materiais utilizados como recheio foi realizada por meio do monitoramento da concentração de N-NH₃ na torre de *air stripping* ao longo dos ciclos, nas seguintes condições operacionais: pH de 12,2, temperatura de 25°C e vazões de ar variando de 10 Lmin⁻¹ a 25 Lmin⁻¹).

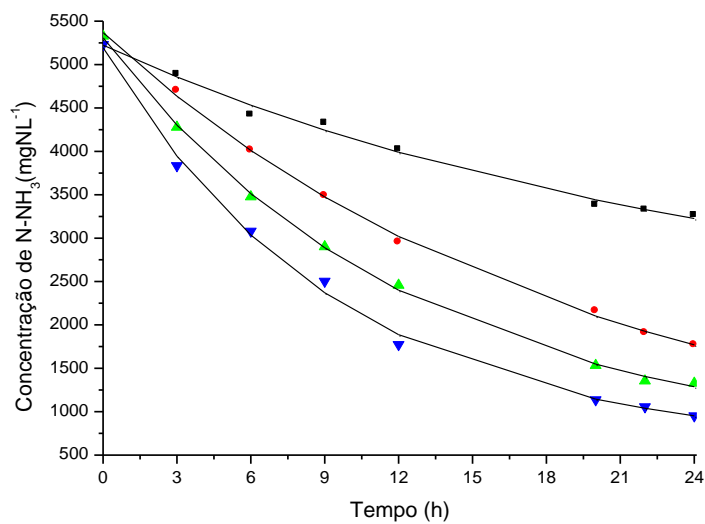
Para o ajuste do pH, de 8,5 para 12,2, foram gastos, em média, 15,5 g de NaOH P.A. por litro de água residuária. Ozturk et al. (2003) utilizaram lixiviado de aterro sanitário tratado biologicamente por um reator *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) em uma torre de *air stripping*. O pH inicial (7,9) foi corrigido para 10, 11 e 12, pela adição de cal com dosagens de 4,8, 6,6 e 8,0 gL⁻¹ respectivamente.

Santos (2011) estudou três espécies químicas de alcalinizante (Ca(OH)₂ P.A., Cal comercial e NaOH P.A.) para o ajuste de pH de lixiviados de aterro sanitário. Concluiu que a utilização de cal comercial possui a vantagem de remover maior quantidade de turbidez e cor além de apresentar o menor custo. O NaOH P.A. resultou em um consumo de 13 gramas por litro de lixiviado para elevar o pH inicial em torno de 8,5 para 12,0.

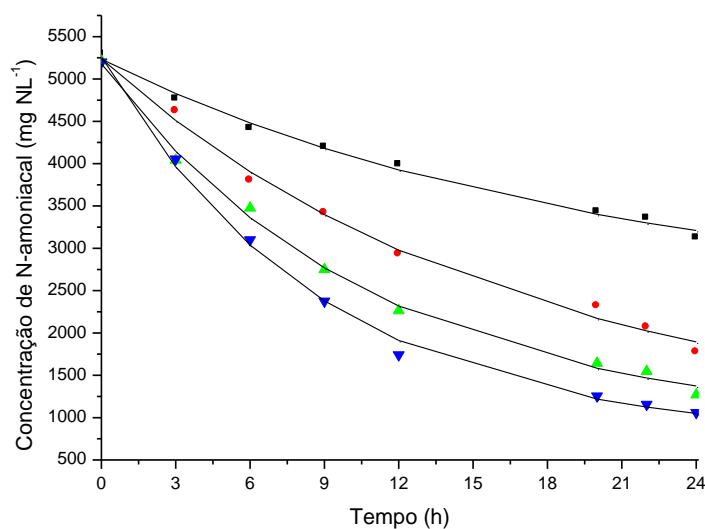
Nas Figuras 5.1(a) e (b) são exibidas as variações temporais das concentrações de N-NH₃ e as curvas de ajuste dos dados experimentais ao modelo (Equação 4.2).

Observa-se que a concentração inicial de NAT, na faixa de 5250 mgN-NH₃L⁻¹ pode ser considerada ligeiramente superior ao relatado na literatura, mesmo para

efluentes da etapa de descalcinação conforme Carré *et al.* (1994)³ apud Moreira (2003), O'Brien *et al.* (1984) e Baur (2012).



(a)



(b)

Figura 5.1 - Perfil temporal da variação da concentração de N-NH₃ em função da vazão de ar de 10 L.min⁻¹ (■), 15 L.min⁻¹ (●), 20 L.min⁻¹ (▲) e 25 L.min⁻¹ (▼) e curvas de ajuste (—) para (a) GE e (b) ECR

Fonte: Autoria própria.

³ CARRÉ, M. C.; VULLIERMET, A.; VULLIERMET, B. **Tannerie et environnement**. Lion: Centre Technique du Cuir, 1994. 412 p.

Observa-se que as curvas de decaimento apresentam similaridade e revelam a influência da vazão de ar na remoção do NAT. À medida que a quantidade de ar insuflado aumenta, o espaçamento entre as curvas diminui, indicando que a influência da vazão do gás de arraste se reduz.

A semelhança de comportamento pode ser confirmada analisando-se as eficiências de remoção de N-NH₃ (Tabela 5.1). Constata-se, entretanto, que o aumento da eficiência não é linear, com maiores incrementos nas vazões iniciais.

Tabela 5.1 - Eficiências de remoção do N-NH₃ (%), para GE e ECR em função da vazão de ar e do tempo de ciclo (pH=12,2 e T=25°C)

Ensaio	Vazão de ar (Lmin ⁻¹) (L _{ar} L _{água} ⁻¹ h ⁻¹)		Remoção de N-NH ₃ (%)			
			12 h		24 h	
			GE	ECR	GE	ECR
1	10	120	23,1	24,7	37,6	41,0
2	15	180	44,7	43,8	66,9	66,0
3	20	240	53,9	56,6	75,1	75,6
4	25	300	66,1	66,5	81,8	79,6

Fonte: Autoria própria.

Os coeficientes globais de transferência do N-NH₃ do líquido para o gás de arraste (K_{La}) foram estimados pelos ajustes dos dados experimentais (decaimento do N-NH₃) à equação 4.5 (Figuras 5.1(a) e (b)) e encontram-se sumarizados na Tabela 5.2.

Na Tabela 5.2 pode-se observar que os valores do K_{La} aumentam com a elevação da vazão de ar, possivelmente pela maior área de contato (interface) da água resíduária com o gás de arraste.

Tabela 5.2 - Coeficientes de transferência de N-NH₃ (K_{La}) em função da vazão de ar e material do recheio (pH=12,2 e T=25°C)

Ensaio	Recheio							
	GE				ECR			
Q _{ar} (Lmin ⁻¹)	C _{N-NH₃i} (mgNL ⁻¹)	C _{N-NH₃r} (mgNL ⁻¹)	K _{La} (h ⁻¹)	R ² (%)	C _{N-NH₃i} (mgNL ⁻¹)	C _{N-NH₃r} (mgNL ⁻¹)	K _{La} (h ⁻¹)	R ² (%)
10	5224	1995	0,0402	99,3	5234	2351	0,0505	99,3
15	5368	352	0,0524	99,9	5239	896	0,0612	99,4
20	5308	598	0,0800	99,9	5180	910	0,0924	99,6
25	5194	584	0,1053	99,7	5259	750	0,1131	99,7

Fonte: Autoria própria.

De maneira geral, os valores de K_{La} dependem de vários fatores, tais como: concentração de N-NH₃, vazão de ar, vazão do líquido, área superficial do recheio, altura da torre, temperatura, entre outros, sugerindo que a comparação de valores obtidos em outras condições experimentais deve ser realizada com cautela.

Os experimentos conduzidos por Ferraz et al. (2013), com lixiviado de aterro sanitário (pH = 11, T = 25°C), resultaram em um K_{La} de 0,0154 h⁻¹ (Q_{ar} = 133 Lh⁻¹L⁻¹ de efluente) e 0,1796 h⁻¹ (Q_{ar} = 375 Lh⁻¹L⁻¹ de efluente). As dimensões da torre de arraste eram similares as usadas neste trabalho, entretanto, o recheio utilizado (anéis de Raschig, d = 1,5 cm e l = 5,0 cm) apresentava área específica de 300 m³m⁻² e a vazão de recirculação do líquido igual a 0,5 Lmin⁻¹. Por outro lado, o pH era inferior ao adotado neste trabalho (pH = 12,2).

ZHANG et al., (2012) utilizaram a tecnologia do *air stripping*, por borbulhamento, em reator (1 L), tratando no efluente de suinocultura, com concentração de NAT na ordem de 4950 mgL⁻¹. A temperatura foi mantida em 37°C, obtiveram o maior K_{La} , 0,16562 h⁻¹ (pH=9,0 e Q_{ar}= 600 Lh⁻¹L⁻¹ de efluente). Mantendo a temperatura (37°C) e a vazão de ar (Q_{ar} = 60 Lh⁻¹L⁻¹ de efluente), observaram o aumento do K_{La} de 0,00677 h⁻¹ para 0,01369 h⁻¹ e 0,04524 h⁻¹ com a elevação do pH de 7,2 para 9,0 e 11,0, respectivamente. Os resultados indicaram que a variação do pH e da Q_{ar} apresentaram grande influência no *air stripping* do N-NH₃.

Apesar das ressalvas, pode-se inferir que os valores de K_{La} obtidos neste trabalho estão dentro das faixas relatadas na literatura.

A comparação dos valores (Tabela 5.2) dos recheios revela que para o ECR são ligeiramente superiores aos obtidos pela GE, entretanto a relação entre eles (K_{La_ECR} / K_{La_GE}) se aproxima da unidade com o aumento das vazões de ar (Figura 5.2).

Pode-se inferir que o ECR, embora apresente área superficial mais elevada que o GE, não resultou em ganhos substanciais na remoção do NAT. Isto sugere que a utilização do material recheio GE pode apresentar maiores vantagens por apresentar maiores espaços de vazios, um custo menor, e possivelmente, menor probabilidade de colmatação pelo incrustamento de CaCO₃ e perda de carga. Isto permitiria operar o sistema com elevadas vazões de ar consumindo-se reduzidos valores de energia elétrica.

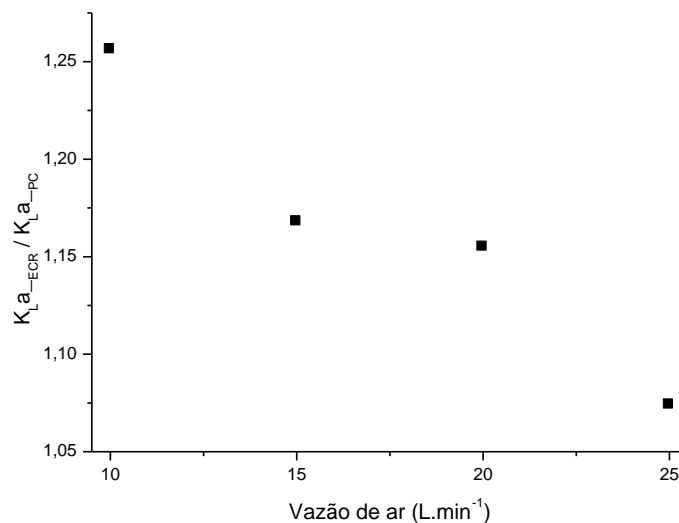


Figura 5.2- Relação entre os valores de K_{La_ECR} e K_{La_GE} nas diversas vazões de ar
Fonte: Autoria própria.

Segundo Metcalf e Eddy (2003), o incrustamento no interior da torre de *air stripping* é um problema comum e é causado pela precipitação de carbonato de cálcio presente na água residuária, ou adicionado como um alcalinizante carbonatado (hidróxido de cálcio, por exemplo).

O alcalinizante utilizado na correção do pH foi o hidróxido de sódio. Entretanto, foi verificada a presença de incrustações nos recheios ao final dos ensaios (Figura 5.3). Isto se justifica, pois o efluente da descalcinação apresenta, em sua constituição química, elevadas concentrações de hidróxido de cálcio.



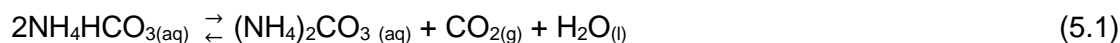
Figura 5.3 - Fotografia da incrustação na grade de enchimento (GE)
Fonte: Autoria própria.

Liao et al. (1995) realizaram experimentos utilizando *air stripping* para remover N-NH₃ de dejetos de suíno. A 22 °C com pH de 11,5 (Qar = 9 LL⁻¹h⁻¹) obtiveram 90,3% de eficiência em 7 h de experimento. Com a mesma temperatura testaram pH de 9,5 (Qar = 4,5 LL⁻¹h⁻¹) e em 55 h de experimento foi obtido 91% de eficiência. O pH foi ajustado com hidróxido de cálcio, porém foi observada incrustação no interior da torre.

Bonmatí e Flotats (2003) sugerem aumentar a temperatura do sistema para reduzir a utilização de alcalinizantes e, por consequência, diminuir a possibilidade de incrustações. Em suas pesquisas, a temperatura adotada foi de 80°C, sem a adição de alcalinizantes obtiveram completa remoção de N-NH₃ de dejetos de suínos digeridos. No entanto os pesquisadores reportam que um dos principais problemas é o custo para o aquecimento.

Vários autores relatam a elevação do pH no decorrer dos ensaios em batelada, como Bonmati e Flotats (2003), Cardillo (2004), Campos et al. (2013) e Ferraz et al. (2013).

A principal explicação está no fato das águas residuárias estudadas apresentarem alcalinidade predominantemente associada a bicarbonatos. Cardillo (2004) defende a hipótese de que a remoção de NH₃ e CO₂ passa por reações sucessivas de transformação de bicarbonatos em carbonatos (etapa rápida), (equação 5.1), e de carbonatos em bicarbonatos (etapa lenta), conforme equação 5.2. Na eq. 5.1 prevalece a liberação de CO₂ e, somente a partir desta etapa, ocorre a redução do N-NH₃ e da alcalinidade (eq. 5.2). Como a constante de Henry (20°C) do gás carbônico (1,42 atm) é maior que a da amônia (0,75 atm) o arraste do CO₂ é favorecido.



Neste trabalho, observou-se a redução do pH ao longo do ciclo. O perfil dos valores de pH mostrados na Figura 5.4 indicam que o arraste da amônia pelo ar provocou redução da capacidade de tamponamento do meio, com consumo da alcalinidade, conforme Figura 5.5 (a) e (b).

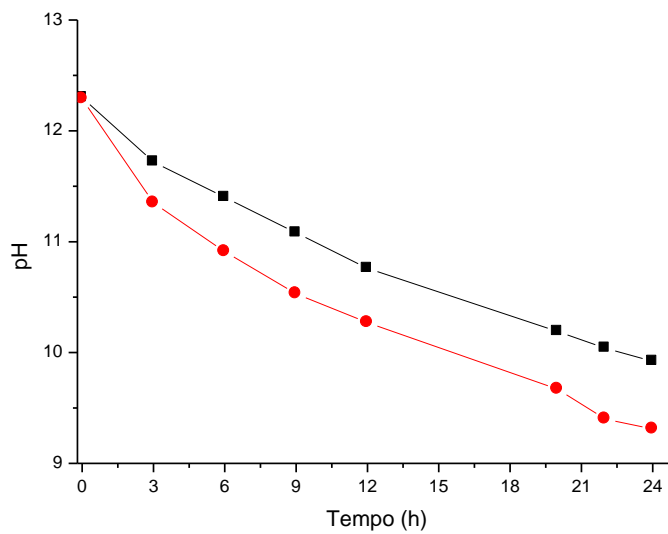
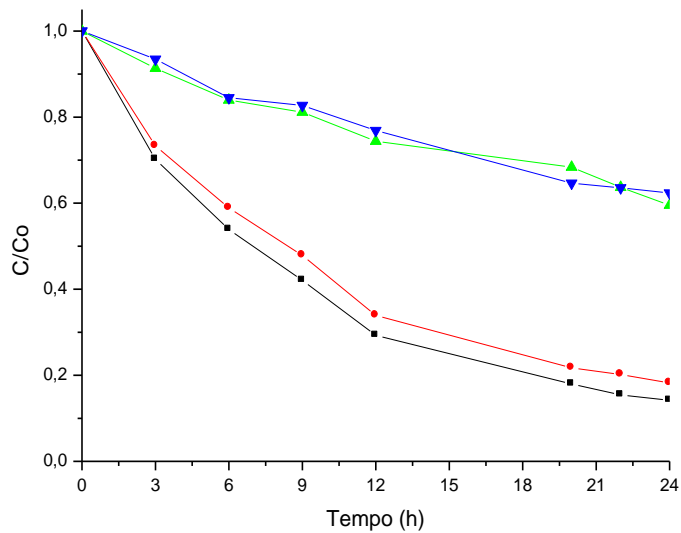
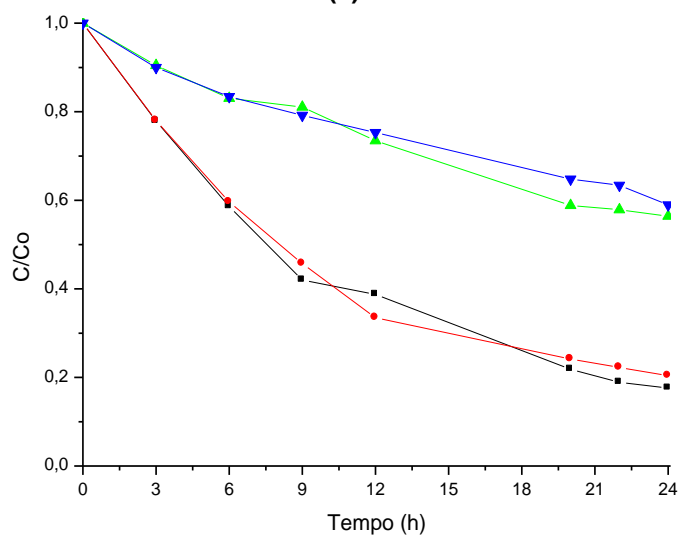


Figura 5.4 - Variação temporal do pH para vazões de ar de 10 L.min⁻¹ (■) e 25 L.min⁻¹ (●)
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 5.5 (a) e (b) permite-se observar a forte correlação existente entre a remoção de N-NH₃ e o decréscimo da alcalinidade total em todos os experimentos.



(a)

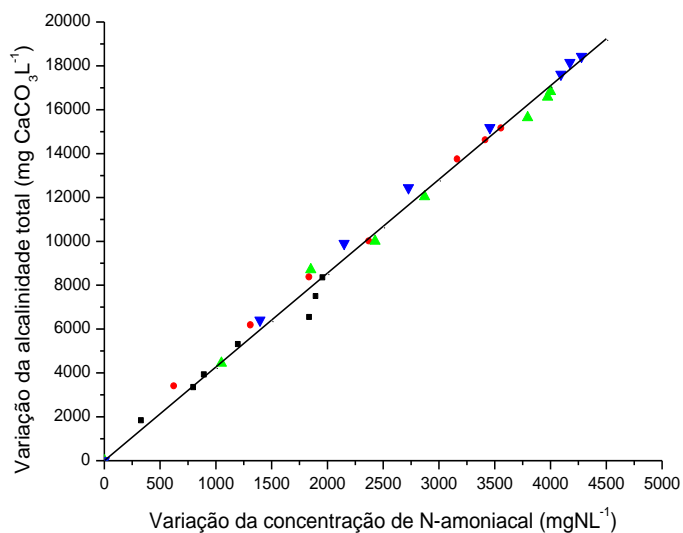


(b)

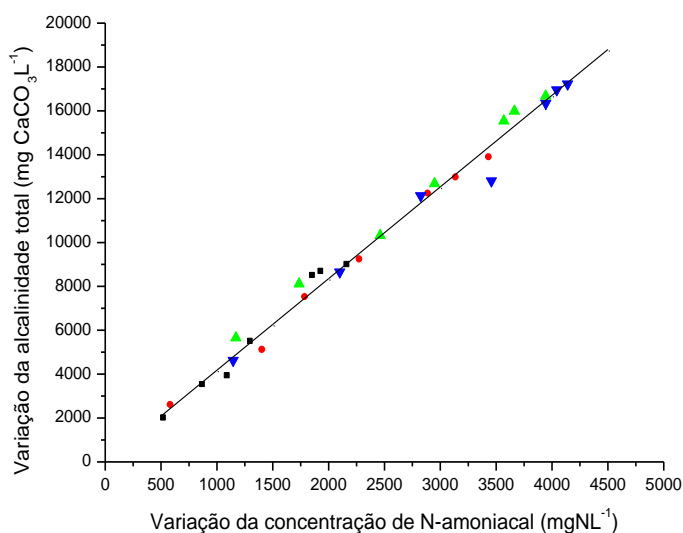
Figura 5.5 - Variação temporal da relação concentração (C) e concentração inicial (Co) de N-NH₃ (● e ▼) e alcalinidade (■ e ▲) nas vazões de ar de 25 Lmin⁻¹ e 10 Lmin⁻¹, respectivamente, para GE (a) e ECR (b)

Fonte: Autoria própria.

A partir dos dados experimentais, explicitou-se a correlação pela construção da Figura 5.6 (a) e (b).



(a)



(b)

Figura 5.6 - Relação entre a variação da concentração de NAT e a variação da alcalinidade total nas vazões de ar de 10 Lmin⁻¹ (■), 15 Lmin⁻¹ (●), 20 Lmin⁻¹ (▲) e 25 Lmin⁻¹ (▼) e reta de ajuste para GE (a)(R²=0,97) e ECP (b) (R²=0,98)

Fonte: Autoria própria.

Os ajustes lineares obtidos revelam que para cada 1 mg de N-NH₃ removido foram consumidos 4,27 mg CaCO₃ e 4,18 mgCaCO₃, para os recheios GE e ECP, respectivamente.

Este resultado foi semelhante ao obtido por Cardillo (2004) que, tratando lixiviado de aterro sanitário, observou decréscimo das concentrações de alcalinidade consumida pelo N-NH₃ removido na ordem de 4.

Os dados de Hossaka (2008), na faixa de 3,96 a 5,54 mg CaCO₃.mg N-NH₃⁻¹ obtidos com lixiviado de aterro sanitário, confirmam a relação direta entre a remoção do N-NH₃ e a queda da alcalinidade.

A possível explicação para esse fenômeno está relacionada ao equilíbrio de dissociação da amônia e dos sais do ácido carbônico, nas condições de pH e temperatura do ensaio.

O processo de dessorção do gás amônia, que se forma a partir da dissociação do íon NH₄⁺ pode ser expressa como (equação 5.3):



De acordo com Van Haandel e Lettinga (1994), a remoção de 1 mol de N-NH₃ gera 1 mol de H⁺, o qual é equivalente ao consumo de 1 mol de alcalinidade. Assim, tem-se demanda de 50 mgCaCO₃ para cada 14 mg de N-NH₃ removido, resultando no consumo teórico de 3,57 mg CaCO₃ por mg N-NH₃ removido.

A alcalinidade necessária, no meio aquoso, é suprida principalmente pelos sais do ácido carbônico, ou seja, bicarbonatos (HCO₃⁻) e carbonatos (CO₃²⁻), e os hidróxidos (OH⁻).

As frações de carbonatos, bicarbonatos e gás carbônico (CO₂), em dada temperatura, dependem do pH (Figura 5.7).

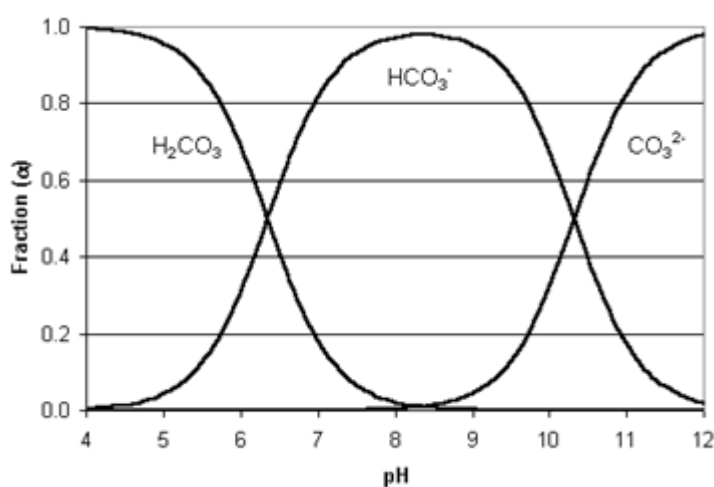


Figura 5.7 - Fração entre bicarbonato, carbonato e gás carbônico em função do pH
Fonte: HUANG et al. (2011).

De acordo com Cardillo (2004) e Campos et al. (2013), em pH elevado, como o de 12,2 utilizado neste experimento, a amônia encontra-se sob forma de carbonato de amônia ((NH₄)₂CO₃) conforme a Equação 5.4.



Pela equação (5.3) de dissociação do íon NH₄⁺, em pH = 12,2 e a 25°C há formação de NH₃, que é removido do meio líquido (equilíbrio da amônia líquido-gás) resultando na elevação da concentração de íons H⁺, e conseqüentemente consumo de alcalinidade e redução do pH.

As diferenças entre o valor teórico, de 3,57 mg CaCO₃ por mg N-NH₃ removido, e os dados experimentais podem estar relacionados a precipitação do carbonato de cálcio e formação de incrustações no material de recheio.

5.2 REMOÇÃO DO N-NH₃ NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DCCR

Com o objetivo de estudar o efeito do pH, da temperatura e da vazão de ar na remoção do N-NH₃, foi executado um planejamento estatístico do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) com 14 ensaios e 6 pontos centrais.

Na Tabela 5.3 sumarizam-se os valores codificados e reais das variáveis independentes e as respostas (remoção de N-NH₃) para tempos de 12 h e 24 h do início dos ciclos.

Pode-se notar que as máximas eficiências de remoção de NAT, alcançaram 83,7% após 12h (ensaio 8) e 90,3% depois de 24h de ciclo (ensaio 12). Os menores valores foram observados quando o pHo testado foi inferior a 10 (abaixo de 30%).

Tabela 5.3 - Remoção de N-NH₃ na torre de arraste após 12h e 24h de ciclo

Ensaio	Fatores (valores codificados e reais)			Remoção N-NH ₃ (%)	
	Qar (Lmin ⁻¹)	pHo	Temperatura (°C)	12 h	24 h
1	-1 (29)	-1 (9,8)	-1 (19)	20,3	26,3
2	+1 (41)	-1 (9,8)	-1 (19)	21,9	28,1
3	-1 (29)	+1 (12,2)	-1 (19)	63,0	78,2
4	+1 (41)	+1 (12,2)	-1 (19)	74,4	85,4
5	-1 (29)	-1 (9,8)	+1 (31)	22,9	27,8
6	+1 (41)	-1 (9,8)	+1 (31)	21,1	27,6
7	-1 (29)	+1 (12,2)	+1 (31)	78,1	85,4
8	+1 (41)	+1 (12,2)	+1 (31)	83,7	89,3
9	-1,68 (25)	0 (11,0)	0 (25)	57,7	72,1
10	+1,68 (45)	0 (11,0)	0 (25)	69,7	77,7
11	0 (35)	-1,68 (9,0)	0 (25)	3,7	5,1
12	0 (35)	+1,68 (13,0)	0 (25)	80,5	90,3
13	0 (35)	0 (11,0)	-1,68 (15)	51,1	67,0
14	0 (35)	0 (11,0)	+1,68 (35)	76,6	84,0
15	0 (35)	0 (11,0)	0 (25)	64,0	73,6
16	0 (35)	0 (11,0)	0 (25)	63,1	72,2
17	0 (35)	0 (11,0)	0 (25)	67,1	77,1
18	0(35)	0 (11,0)	0 (25)	66,0	75,0
19	0(35)	0 (11,0)	0 (25)	63,2	75,0
20	0(35)	0 (11,0)	0 (25)	62,2	69,7

Fonte: Autoria própria.

Campos et al., (2013) em experimento utilizando lixiviado de aterro sanitário sem correção do pH (8,3), removeu apenas 16,8% de NAT, atingindo 21,4% quando o pH foi elevado, pela adição de NaOH, para 9,5, após 7 h de experimento. O ar foi borbulhado (96 (Lar h⁻¹)L⁻¹ efluente) em um béquer com volume de líquido igual a 2,5 L.

Bonmatí e Flotats (2003) estudaram a remoção de N-NH₃ de dejetos de suíno fresco e digerido anaerobicamente em uma torre de *air stripping*, a temperatura de operação foi de 80°C e os pH estudados foram de 7,7 (dejetos fresco sem correção), 8,4 (dejetos digeridos sem correção), 9,5 e 11,5. Com o dejetos fresco obtiveram 65, 69 e 98,8 % de remoção respectivamente, e com o dejetos digeridos obteve eficiências superiores a 96 % em todos os ensaios. A duração das bateladas foi de 4 horas.

Os resultados obtidos por Bonmatí e Flotats (2003) indicaram que elevadas eficiências de remoção com dejetos frescos foram obtidas trabalhando com o pH

elevado, embora a temperatura de operação seja também elevada. Segundo os pesquisadores em relação ao dejetado digerido a temperatura de operação poderia ser menor (60-70 °C) mantendo as mesmas taxas de remoção.

Santos (2011) utilizou o *air stripping* para promover a remoção do N-NH₃ de lixiviados de aterro sanitário, a torre foi confeccionada de maneira semelhante a este trabalho, com altura útil de 1,95 m preenchida com anéis tipo Raschig (d = 2,5cm e c = 5cm), o volume de lixiviado em cada batelada foi de 22 L.

A pesquisadora relacionou a remoção de N-NH₃ com o volume de ar utilizado visto à variação observada nas concentrações iniciais de N-NH₃. Remoções superiores a 98 % com tempo de operação de 4 a 9 dias foram verificadas. O volume de ar consumido variou de 9,91 m³ (PHo= 8,49, Qar=81,8 LL⁻¹h⁻¹ Qr= 9 Lh⁻¹) a 21,6 m³(pHo= 8,8, Qar=81,8 LL⁻¹h⁻¹ Qr= 20Lh⁻¹) por grama de N-NH₃ removido. A utilização de alcalinizante (pHo=12) resultou em 14,5 m³ de ar por grama de N-NH₃ removido (Qar=81.8 LL⁻¹h⁻¹ Qr= 20Lh⁻¹).

Estudando a remoção de NAT de efluente da etapa de descalcinação do couro por *stripping* O' Brien et al., (1984) realizaram experimentos em escala de laboratório, com escoamento contínuo, pH igual a 12 e temperatura na faixa de 22 a 29°C. As remoções de N-NH₃ foram superiores a 90 %, com concentração média de NAT no afluente de 4340 mgNL⁻¹. Os resultados de O'Brien et al. (1984) são semelhantes ao observado neste experimento.

Os ensaios no ponto central do DCCR apresentaram variação pequena com média de 63,6 % de remoção em 12 horas e 74,6 % em 24 horas, os desvios padrões foram de 1,9 e 2,6 respectivamente, o que indica um bom controle do processo.

Com os resultados obtidos foram calculados os coeficientes de regressão para 12 h (Tabela 5.4) e 24 h (Tabela 5.5).

O nível de significância adotado foi de 5 % (p < 0,05).

Tabela 5.4 - Coeficientes de regressão para as primeiras 12 horas.

Fatores	Coef. de regressão	Erro padrão	t(10)	p-valor	Estimativa por intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média	64,52	2,3532	27,4196	0,0000	59,2808	69,7673
Qar (L)	2,70	1,5612	1,7322	0,1139	-0,7742	6,1830
Qar (Q)	-1,86	1,5196	-1,2225	0,2496	-5,2435	1,5282
pHo (L)	25,05	1,5612	16,0475	0,0000	21,5749	28,5321
pHo (Q)	-9,51	1,5196	-6,2592	0,0001	-12,8973	-6,1256
Temp (L)	5,06	1,5612	3,2425	0,0088	1,5837	8,5409
Temp (Q)	-1,82	1,5196	-1,1950	0,2597	-5,2017	1,5700
Q ar x pH	2,16	2,0399	1,0590	0,3145	-2,3849	6,7056
Q ar x Temp	-1,14	2,0399	-0,5583	0,5889	-5,6842	3,4063
pH x Temp	2,82	2,0399	1,3827	0,1969	-1,7247	7,3658

Fonte: Autoria própria.

Observa-se, pelos termos lineares, que o aumento da vazão de ar, pHo e temperatura resultam em elevação da eficiência de remoção. Entretanto, o efeito da vazão de ar (2,70) é inferior ao do pH (25,05) e temperatura (5,06), não sendo significativo. Assim, foram considerados apenas a influência do termo quadrático e lineares da variável pH e o termo linear da variável temperatura nas primeiras 12 horas do ciclo.

Na Tabela 5.5 são mostrados os coeficientes de regressão para o período de 24 horas. Ao fim dos ciclos, somente a variável pH foi estatisticamente significativa.

Tabela 5.5 - Coeficientes de regressão para o período de 24 horas.

Fatores	Coef. de regressão	Erro padrão	t(10)	p-valor	Estimativa por intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média	74,10	2,5823	28,6964	0,0000	68,3479	79,8551
Qar (L)	1,62	1,7132	0,9453	0,3668	-2,1976	5,4367
Qar (Q)	-1,63	1,6675	-0,9793	0,3505	-5,3484	2,0825
pHo (L)	27,24	1,7132	15,8984	0,0000	23,4195	31,0538
pHo (Q)	-11,24	1,6675	-6,7393	0,0001	-14,9533	-7,5224
Temp (L)	2,97	1,7132	1,7323	0,1139	-0,8495	6,7848
Temp (Q)	-1,40	1,6675	-0,8378	0,4217	-5,1125	2,3183
Q ar x pH	1,19	2,2385	0,5302	0,6076	-3,8009	6,1744
Q ar x Temp	-0,66	2,2385	-0,2944	0,7745	-5,6467	4,3286
pH x Temp	1,28	2,2385	0,5710	0,5806	-3,7094	6,2658

Fonte: Autoria própria.

Após simplificação, com a exclusão dos parâmetros não significativos, foram obtidas as equações (5.5) e (5.6) que representam os modelos reparametrizados das variáveis codificadas.

$$\text{Remoção (\%)} \text{ N-NH}_3(12\text{h}) = 61,79 + 25,05 \text{ pH} - 9,18 \text{ pH}^2 + 5,06 \text{ T} \quad (5.5)$$

$$\text{Remoção (\%)} \text{ N-NH}_3(24\text{h}) = 71,84 + 27,24 \text{ pH} - 10,96 \text{ pH}^2 \quad (5.6)$$

Na Tabela 5.6 é apresentada a análise da variância (ANOVA) dos resultados obtidos após 12 h e 24 h de ciclo. Observa-se que os valores de $F_{\text{calculado}}$ foram altamente significativos (em torno de 26 e 43 vezes superior aos de F_{tabelado} , para 12 h e 24 h, respectivamente). Além disso, as porcentagens de variação explicadas, de 94,14 % e 94,85 %, permitem inferir que os modelos gerados pelas equações 5.5 e 5.6 se ajustam bem aos dados experimentais.

Tabela 5.6 - ANOVA para 12 e 24 horas de funcionamento.

Fonte de variação	Soma de quadrados		Graus de liberdade		Quadrados médios		Fcalculado	
	12 h	24 h	12 h	24 h	12 h	24 h	12 h	24 h
Regressão	10159,9	11896,9	3	2	3386,6	5948,4	85,6	156,7
Resíduos	632,6	645,4	16	17	39,5	37,97		
Total	10794,6	12542,3	19	19				

12h: $(R^2) = 94,14\%$ $F_{3; 16; 0,05} = 3,24$ e 24 h: $(R^2) = 94,85\%$ $F_{2; 17; 0,05} = 3,59$.

Fonte: Autoria própria.

Como evidenciado na Tabela 5.7, as eficiências de remoção de N-NH₃ previstas pelos modelos, em geral são bastante próximas às obtidas experimentalmente. Os erros nos ensaios 8 e 12, de maior eficiência, foram inferiores a 5%. Por outro lado, o modelo não representa bem as eficiências para baixos valores de pH (ensaio 11)

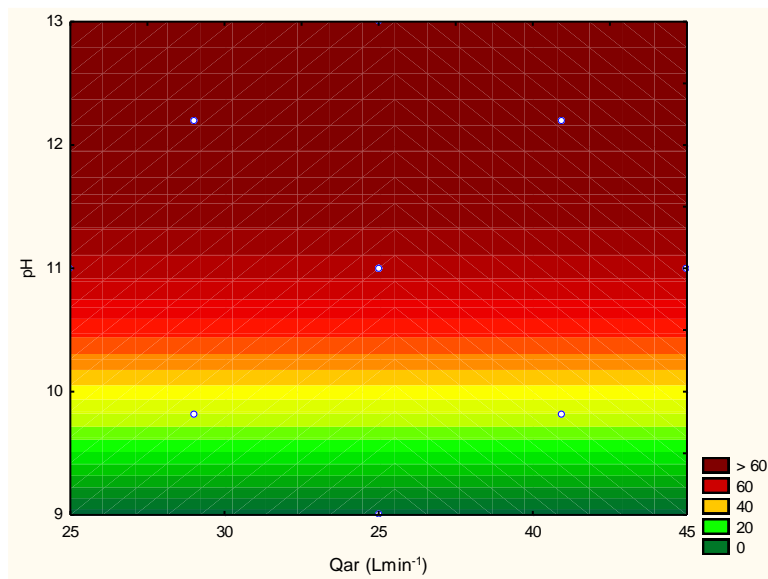
Tabela 5.7 - Valores de remoção experimentais, previstas pelo modelo e erro

Ensaio	Dados Experimentais		Dados dos Modelos		Erros de ajuste		Erro (%)	
	12h	24h	12h	24h	12h	24h	12h	24h
1	20,3	26,3	22,5	33,6	-2,16	-7,31	-10,6	-27,8
2	21,9	28,1	22,5	33,6	-0,61	-5,51	-2,8	-19,6
3	63,0	78,2	72,6	88,1	-9,57	-9,89	-15,2	-12,6
4	74,4	85,4	72,6	88,1	1,81	-2,70	2,4	-3,2
5	22,9	27,8	32,6	33,6	-9,68	-5,88	-42,2	-21,2
6	21,1	27,6	32,6	33,6	-11,50	-6,08	-54,4	-22,0
7	78,1	85,4	82,7	88,1	-4,62	-2,71	-5,9	-3,2
8	83,7	89,3	82,7	88,1	1,02	1,20	1,2	1,3
9	57,7	72,1	61,8	71,8	-4,08	0,23	-7,1	0,3
10	69,7	77,7	61,8	71,8	7,92	5,83	11,4	7,5
11	3,7	5,1	-6,3	-5,0	9,97	10,05	272,9	198,4
12	80,5	90,3	78,0	86,7	2,51	3,68	3,1	4,1
13	51,1	67,0	53,3	71,8	-2,21	-4,80	-4,3	-7,2
14	76,6	84,0	70,3	71,8	6,29	12,20	8,2	14,5
15	64,0	73,6	61,8	71,8	2,26	1,77	3,5	2,4
16	63,1	72,2	61,8	71,8	1,28	0,40	2,0	0,6
17	67,1	77,1	61,8	71,8	5,36	5,29	8,0	6,9
18	66,0	75,0	61,8	71,8	4,18	3,16	6,3	4,2
19	63,2	75,0	61,8	71,8	1,44	3,20	2,3	4,3
20	62,2	69,7	61,8	71,8	0,37	-2,10	0,6	-3,0

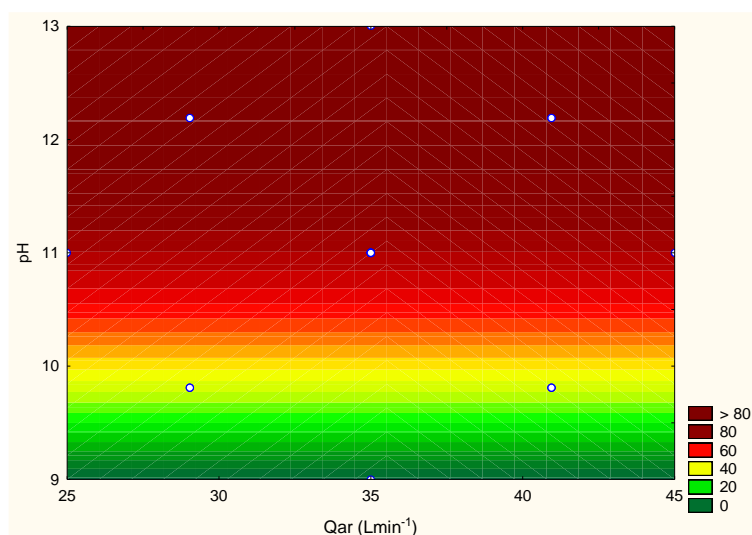
Fonte: Autoria própria.

Assim, depois de obtidos os modelos (eq. 5.5 e 5.6) e confirmadas as validades pela ANOVA (Tabelas 5.6), pode-se representar os resultados por meio de curvas de contorno (Figura 5.8 a 5.10). Na Figura 5.8 indica-se que é possível adotar o menor valor de vazão de ar ($25 L_{ar}min^{-1}$ ou $300 L_{ar}L^{-1}h^{-1}$) sem comprometer significativamente a remoção de NAT.

Constata-se também, a importância do pH nos resultados, com eficiências muito baixas em valores inferiores a 10, e pequeno incremento de remoção acima de 11,5.



(a)



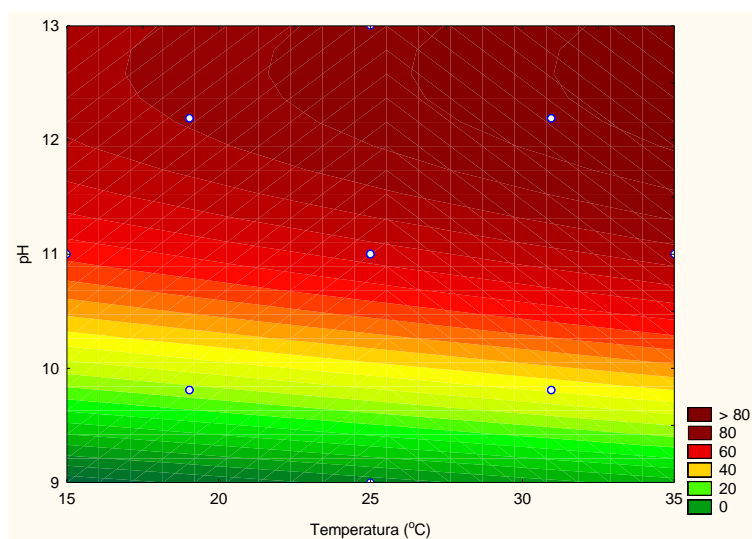
(b)

Figura 5.8 - Curvas de contorno para a remoção do NAT em função do pH e da vazão de ar após 12h (a) e 24h (b) de ensaio

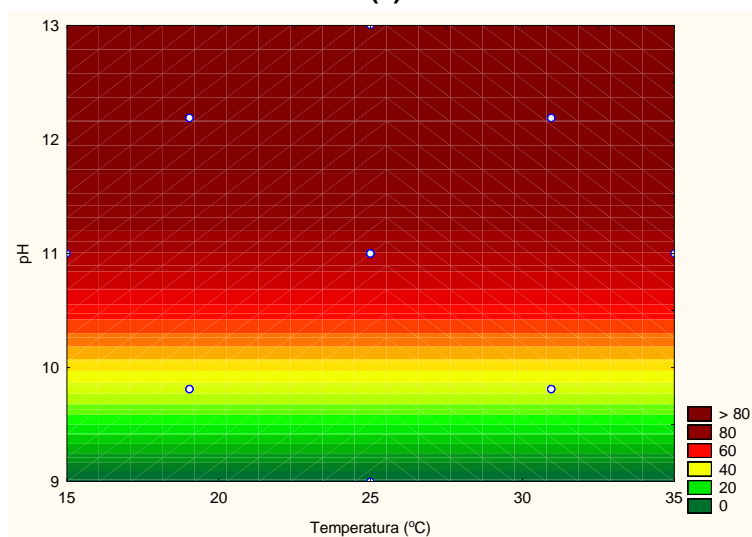
Fonte: Autoria própria.

A tecnologia de *air stripping* consiste na remoção de NAT sob forma de $N-NH_3$, deslocando o equilíbrio pelas elevações da temperatura e do pH seguindo a equação 5.3.

Na Figura 5.9 permite-se observar que o efeito positivo da temperatura é observado apenas nas primeiras 12 h de ensaio, embora esta influência seja pequena quando comparada com a do pH. No decorrer dos ensaios, o efeito de pH predomina e a temperatura torna-se pouco significativa (coeficiente de regressão é reduzido de 5,06 para 2,97).



(a)



(b)

Figura 5.9 - Curvas de contorno para a remoção do NAT em função da temperatura e do pH após 12h (a) e 24h (b) de ensaio

Fonte: Autoria própria.

O efeito da temperatura é evidenciado nas Figuras 5.9a e 5.10. Observa-se o efeito positivo da elevação da temperatura, entretanto o incremento de remoção de N-NH_3 é menor que o do pH.

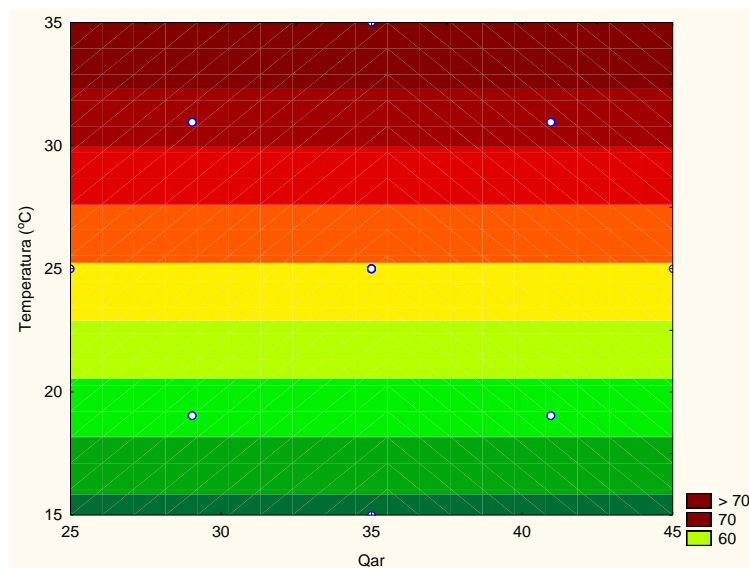


Figura 5.10 - Curva de contorno para a remoção do NAT em função da temperatura e da vazão de ar após 12h de ensaio
Fonte: Autoria própria.

Em seguida são discutidos, com mais detalhes, os efeitos do pH, da vazão de ar e da temperatura no desempenho do sistema.

5.2.1 Influência do pH

De maneira geral, constatou-se que o N-NH_3 foi mais efetivamente removido nas primeiras 12 horas de experimento (acima de 70 % do total) conforme Figura 5.11. Este comportamento pode ser explicado pela variação do pH no decorrer dos ciclos (Figura 5.13), com maiores decréscimos observados nos valores de pHo mais elevados e nas primeiras horas dos ciclos.

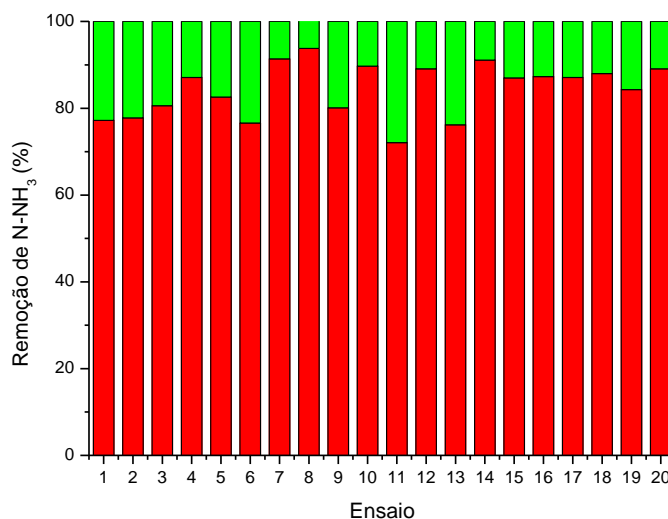


Figura 5.11 - Remoção de NAT (%) após 12h (■) e 24h (■) de ensaio
Fonte: Autoria própria.

O decréscimo do pH está relacionado com a redução da alcalinidade, (Figuras 5.13 e 5.14) conforme já discutido anteriormente, em função da remoção do N-NH₃. O comportamento exibido nas Figuras 5.13 e 5.14 confirmam a relação entre as reduções de alcalinidade e pH e as remoções de N-NH₃ apresentadas na Tabela 5.7. Após 12 horas de ensaio, as relações de consumo de alcalinidade pela remoção de N-NH₃ são próximas de 4 mgCaCO₃mgN-NH₃⁻¹, exceto no 11 com 5,9, como podem ser observadas na Figura 5.12.

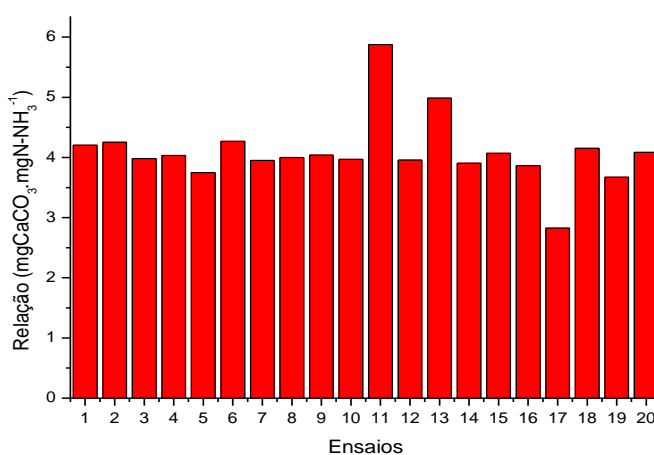


Figura 5.12 - Relação entre alcalinidade e N-NH₃ removidos para as 12 horas iniciais dos ensaios
Fonte: Autoria própria.

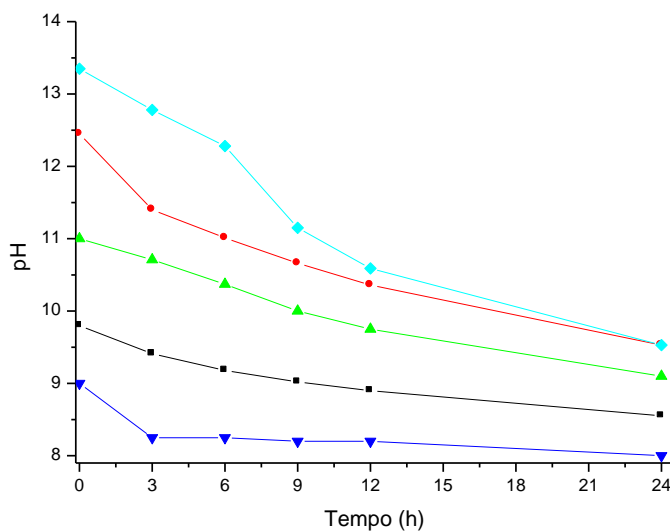


Figura 5.13 - Variação temporal do pH nos ensaios 12 (◆), 3 (●), 9 (▲), 1 (■) e 11 (▼)
Fonte: Autoria própria.

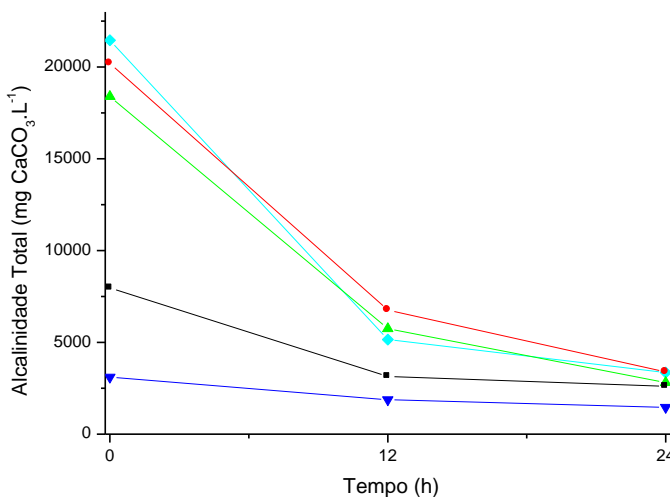


Figura 5.14 - Variação da alcalinidade total nos ensaios 12 (◆), 3 (●), 9 (▲), 1 (■) e 11 (▼)
Fonte: Autoria própria.

Como exemplo, para o ensaio 8 (pH₀=12,3 e T=31°C), na Figura 5.15 é apresentada a variação temporal do pH e da fração de N-NH₃. Fica evidente que o potencial de remoção da amônia por arraste com ar é reduzido no decorrer do ensaio.

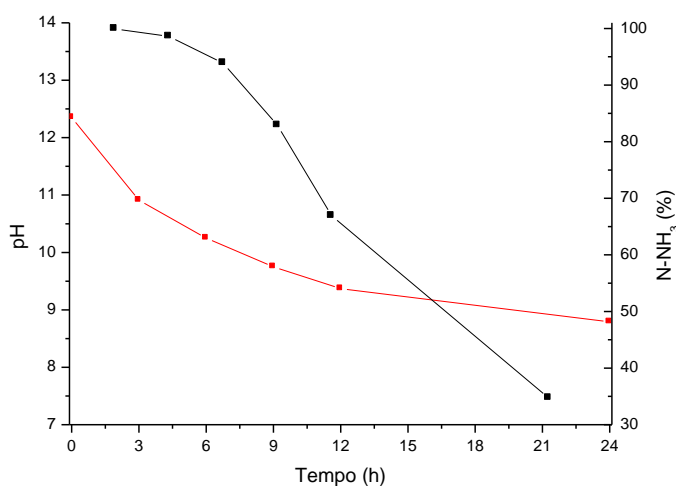


Figura 5.15 - Variação temporal do pH (■) e da fração de N-NH₃ (■) no ensaio 8
Fonte: Autoria própria.

Nos ensaios 1 a 20, não foram detectadas elevações do pH, mesmo no ensaio 11 (pH = 9), sendo adicionada uma quantidade mínima de alcalinizante (2 mL de NaOH 8,42 M por litro de água residuária).

Vários pesquisadores, como Bonmatí e Flotats (2003), Ferraz et al. (2013) e Campos et al. (2013), relataram um acréscimo do pH quando o valor inicial está entre 8,0 e 9,0, pelo *stripping* do CO₂ durante a realização dos ensaios, o que aumenta a eficiência da remoção no decorrer do ensaio. No entanto, quando a torre foi operada em um pH mais elevado (11), foi observada uma diminuição do pH ao longo dos experimentos.

A alcalinidade presente no ensaio 11 (pH=9,0) é predominantemente devida a bicarbonatos. No experimento conduzido por Campos et al. (2013) foi observado um acréscimo do pH ao final de 7 h, de 8,3 para 9,3 o que contraria os resultados obtidos neste ensaio.

Bastos (2011) utilizou a tecnologia de *air stripping* em lixiviado de aterro sanitário. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 29°C, em batelada com 1 L de lixiviado e duração de 4 h. Utilizando Qar de 10 Lmin⁻¹ sem a correção do pH (8,0), verificou acréscimo do pH ao final do experimento (em torno de 9,0). Quando o pH foi corrigido para 10, 11 e 12, observou redução, de 12,0 para 10,5.

Os resultados obtidos experimentalmente são semelhantes aos relatados por Moura (2008) e Campos et al. (2013), e indicam uma baixa remoção de NAT sem a correção do pH e à temperatura de 25° C.

Neste experimento, para o menor valor de pH (9,0) foi observada baixa eficiência de remoção no final do experimento. Os resultados confirmam a grande relação entre o pH inicial e a remoção de NAT.

As maiores quedas no pH durante as primeiras horas de experimento, de acordo com a Figura 5.1, sugerem que a adoção de uma torre de *air stripping* operada de modo contínuo pode ser interessante visto o comportamento temporal do pH.

Em efluentes de lixiviado de aterro sanitário sem a correção inicial do pH, ao contrário do observado nesta pesquisa, foi observado um aumento do pH no decorrer dos experimentos favorecendo a adoção do regime de batelada, portanto maiores tempos de experimento promovem um aumento nas porcentagens de N-NH₃ passível de remoção. Este comportamento também foi verificado em dejetos de suíno sem a correção do pH submetido ao *air stripping*, como reportam Bonmatí e Flotats (2003).

5.2.2 Influência da vazão de ar

O comportamento da remoção do NAT em função da vazão de ar pode ser observado na Figura 5.16, gerada a partir de dados obtidos das Tabelas 5.1 e 5.3, com pH igual a 12,2. Constata-se maior influência nas vazões abaixo de 25 Lmin⁻¹, enquanto que nos ensaios do DCCR, com vazões de ar de 29 Lmin⁻¹ e 41 Lmin⁻¹ os incrementos de eficiência foram reduzidos, resultando numa variável não significativa ao nível de 5 % (Tabelas 5.2 e 5.3).

Nos ensaios 9 e 10 (pH_o=11,0 e T=25°C) a elevação da vazão de ar de 25 Lmin⁻¹ para 45 Lmin⁻¹ proporcionou uma elevação de 12% na remoção de N-NH₃.

Pode-se inferir que a partir de 25Lmin⁻¹, o aumento da vazão de ar não resultou em incremento significativo da área de contato líquido-gás.

Isto possivelmente foi ocasionado pela vazão de recirculação da água residuária (1,35 Lmin⁻¹ equivalente à taxa de 76 Lm⁻²min⁻¹) próxima da máxima preconizada por Metcalf & Eddy (2003) de 40 a 80 Lm⁻²min⁻¹. Utilizando torres de *air stripping* semelhantes à empregada neste trabalho, Santos (2011) adotou 0,15 a 0,67 Lmin⁻¹ (8,5 a 38 Lm⁻²min⁻¹) e Ferraz (2010) de 0,3 a 0,5 Lmin⁻¹ (18 a 28 Lm⁻²min⁻¹).

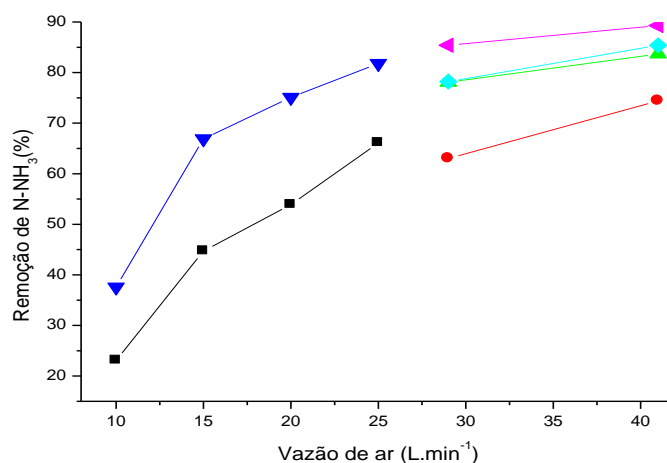


Figura 5.16 - Eficiência de remoção do N-NH₃ em função da vazão de ar para pH igual a 12,2, após 12 h de ciclo (■) 25°C, (●) 19°C e (▲) 31°C e 24 h de ciclo (▼) 25°C, (◆) 19°C e (◆) 31°C.

Fonte: Autoria própria.

Embora pequena, a influência da vazão de ar fica demonstrada na Figura 5.16, construída a partir dos dados da Tabela 5.3. Os efeitos do pH e da temperatura foram considerados pela estimativa da fração inicial de NH₃ (eq. 3.2). Considerando os dez primeiros experimentos, observa-se que nos ensaios pares (variável codificada +1 e +1,68), em geral, as eficiências foram ligeiramente superiores.

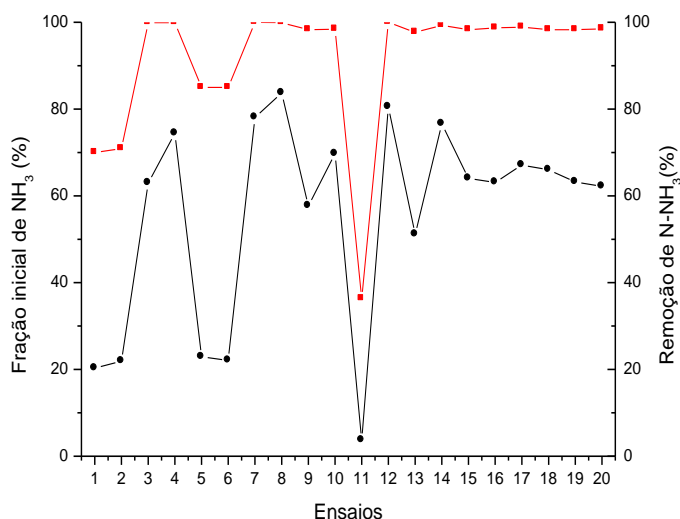


Figura 5.17 - Fração inicial de N-NH₃ (■), dada pela eq. 3.2 e remoção de NAT (●) após 12h nos ensaios

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 5.17 demonstra-se também que, frações de NH_3 próximas a 100%, não garantem eficiências de remoção próximas a este valor, sendo verificados valores mais comuns na faixa de 60 a 80%.

Ferraz et al. (2013) estudaram a remoção de NAT em torre, por *air stripping* de lixiviado de aterro sanitário, com objetivo de verificar o tempo necessário para obter efluente com $20 \text{ mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$. As bateladas ocorreram em temperatura de 25°C , pH igual a 11 e volume de 12 L de lixiviado em cada ensaio. Foi testada a Qar de $375 \text{ Lh}^{-1}\text{L}^{-1}$ com a concentração inicial de NAT na ordem de 830 mgNL^{-1} , apresentando uma redução elevada (98,8%) de NAT em 24h de ensaio. Ao reduzir a vazão de ar para $133,3 \text{ Lh}^{-1}\text{L}^{-1}$, e testar lixiviado com $1980 \text{ mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$, foram necessárias 288 h de modo a atingir eficiência de 99,2 %.

Santos (2011) obteve 98 % de remoção trabalhando com lixiviados de aterro sanitário em 8 dias de operação. A torre construída apresentava configurações semelhantes a utilizada neste trabalho, 22 L de lixiviado foram utilizados na batelada (pHo=12,10, Qar de $81,8 \text{ Lh}^{-1}\text{L}^{-1}$).

Nos experimentos realizados verificou-se que, a vazão de ar de 25 Lmin^{-1} ($300 \text{ L h}^{-1}\text{L}^{-1}$) pode ser adotada.

5.2.3 Influência da temperatura

O efeito do aumento da temperatura está baseado na redução da solubilidade do N-NH_3 na água, podendo ser descrito pela elevação da constante de Henry, conforme equação 3.4. Como exemplo, os valores de H variam de 0,58 atm a 1,55 atm quando a temperatura se eleva de 15°C para 35°C .

A temperatura modifica o equilíbrio químico do NAT presente na água residuária, de acordo com a relação proposta por Emerson et al. (1975), eq. 3.2, e as frações de N-NH_3 representadas na Figura 3.3. Nela se observa que o efeito da temperatura é mais pronunciado no pH igual a 9 e com pouco efeito acima de 11.

Em um pH de 12,2 e temperatura de 19°C (ensaios 3 e 4), por exemplo, tem-se 99,8% de N-NH_3 , e com temperatura de 31°C (ensaios 7 e 8) tem-se 99,9% como amônia livre. Para o pH igual a 9,8, nos ensaios 1 e 2, ($T=19^\circ\text{C}$) o percentual se reduz a 70,0%, chegando a 84,5% na temperatura de 31°C (ensaios 5 e 6).

Este fato levou pesquisadores (Bonmatí e Flotats, 2003; Campos et al., 2013) a pesquisar a remoção de N-NH_3 por *air stripping* pela elevação da temperatura, sem a correção de pH (8,3).

Na Figura 5.18 é demonstrada a influência da temperatura nas remoções de N-NH_3 , em ensaios com pH igual a 11 e vazão de ar de 35 Lmin^{-1} . Neste pH, praticamente toda a amônia se encontra na forma N-NH_3 , porém a elevação da temperatura acarretou diferenças significativas na remoção do Nitrogênio nas primeiras 12 h. Possivelmente a maior agitação das moléculas tenha influenciado positivamente a transferência da amônia livre do líquido para o ar.

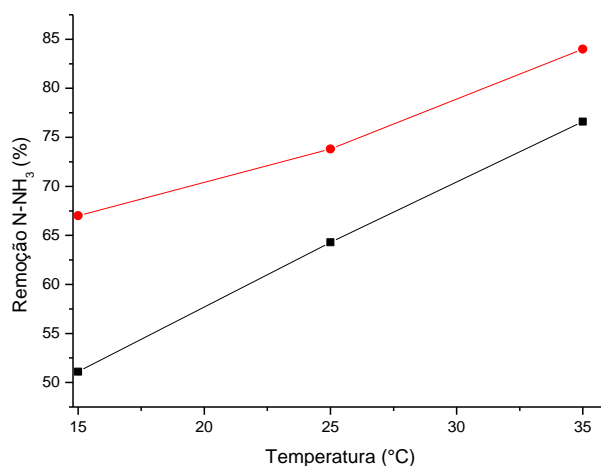


Figura 5.18 - Remoção de N-NH_3 em 12h (■) e 24h (●) com diferentes temperaturas (pH = 11,0 Qar = 35 L.min^{-1})

Fonte: Autoria própria.

O efeito no final do experimento (24 h de ciclo) foi reduzido pela elevação proporcional da eficiência de remoção do N-NH_3 na temperatura de 15°C . Na Figura 5.19 é mostrado o perfil temporal da temperatura.

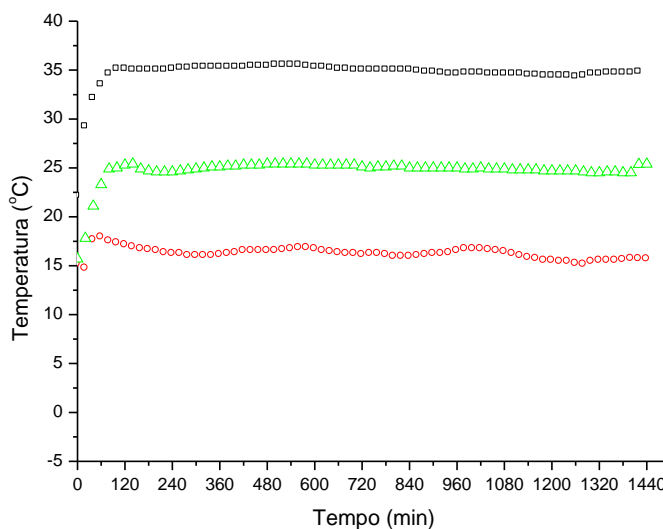


Figura 5.19 - Variação temporal da temperatura nos ensaios 13(○), 14 (□) e 15 (△)
Fonte: Autoria própria.

Campos et al. (2013) estudaram as eficiências de remoção de NAT utilizando temperaturas de 25°C, 40°C e 60°C. Os resultados obtidos indicaram que o aumento da temperatura possui grande influência nas eficiências de remoção no lixiviado de aterro sanitário. Nos ensaios conduzidos a 40°C, ($Q_{ar}=73 \text{ LhL}^{-1}$ e $\text{pH}=8,3$), foi obtido 29 % de remoção de NAT, e a 60°C, 91,3 % de remoção. Campos et al. (2013) concluíram que é possível realizar o *stripping* do N-NH_3 sem a utilização do alcalinizante, porém para isso deve-se elevar a temperatura do sistema.

Gustin e Logar (2011) realizaram estudos em torre de *air stripping* operado de modo contínuo com efluente centrifugado da digestão anaeróbia de dejetos de suíno visando a remoção de NAT. Foram testadas 5 temperaturas (de 30°C a 70°C). O pH da água residuária foi corrigido para 10 e lançado na torre de *air stripping* a uma vazão de $0,8 \text{ L h}^{-1}$. Neste caso, com a temperatura mais baixa foi obtido 80 % de remoção e com a temperatura mais elevada foi obtido 92,2%, concluíram que, com a correção do pH para 10, as variações da temperatura influenciaram pouco os resultados.

A temperatura necessária para bons níveis de remoção, sem a correção do pH, é muito superior à temperatura ambiente, sendo necessários mecanismos para o aquecimento das águas residuárias.

5.3 RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO AMÔNIAICAL

A recuperação de N-NH₃ utilizando uma solução de ácido sulfúrico 0,2 molL⁻¹ mostrou ser altamente eficaz. A formação de sulfato de amônio de acordo com a Equação 5.7 pode ser interessante para a comercialização deste produto como fertilizante ou mesmo retornar o sulfato de amônia no processo produtivo do couro.



De acordo com a Equação 5.7 e considerando a total absorção do N-NH₃ presente na água residuária, são necessários em torno de 78 g de ácido sulfúrico para a neutralização da amônia e formação do sulfato de amônia. Como o volume da solução ácida é de 4 L, a concentração molar do ácido sulfúrico preparada foi de 0,2 mol.L⁻¹.

Na Figura 5.20 demonstra-se a massa de N-NH₃ recuperada pelo lavador de gás e a massa estimada de N-NH₃ que foi removida do efluente. Em alguns ensaios foram observadas eficiências de recuperação superiores a 100%. Estes resultados podem estar relacionados com erros experimentais, tais como precisão na medida dos volumes da solução e na determinação no N-NH₃.

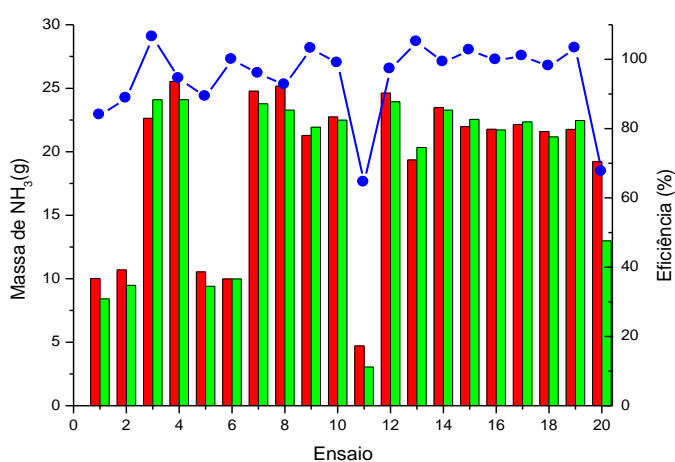


Figura 5.20 - Massa de NH₃ removida na torre de arraste (■) estimada pela eq. 4.2, recuperada no recipiente (■) eq 4.3 e eficiência de recuperação (●)
Fonte: Autoria própria.

No ensaio 11 que apresentou os menores índices de remoção foi constatada baixa eficiência de recuperação, que esta relacionada à baixa concentração de N-NH₃ presente na solução lavadora o que possivelmente aumenta os erros experimentais.

Ferraz et al. (2013) utilizaram em seus experimentos dois frascos lavadores contendo 4L cada e preenchidos com uma solução de ácido sulfúrico 0,4 molL⁻¹. Os frascos foram ligados em série para a recuperação da N-NH₃. Foi obtida uma eficiência em torno de 80 %. Também foi testada a utilização de água deionizada nos frascos lavadores, com eficiências de 75 %, no entanto os frascos lavadores precisaram ser substituídos diariamente devido a saturação da água. Ferraz et al. (2013) conclui que a utilização de água deionizada para a formação da aquamônia pode ser mais interessante devido a diminuição dos custos envolvidos. Vazões de ar elevadas (4500Lh⁻¹) diminuíram as eficiências de recuperação devido rápida passagem do gás no lavador.

O'Brien (1984) removeu N-NH₃ por *air stripping* utilizando água residuária do processo de descalcinação de um curtume e obteve eficiências de recuperação de 99%, em média. A solução preparada foi de ácido sulfúrico 14% (em massa).

Laurení et al. (2013) promoveram o *air stripping* da amônia de dejetos de suíno e recuperou o N-NH₃ em solução ácida, utilizando um frasco com 0,5 L. A concentração de ácido sulfúrico foi calculada de acordo com o teor inicial de NAT presente no efluente. As eficiências de recuperação foram superiores a 80%.

Bonmatí e Flotats (2003) também recuperaram a amônia em frascos lavadores contendo uma solução de ácido sulfúrico, e após realizar um balanço de massa do sistema foi recuperado 84 % do N-NH₃. Segundo os pesquisadores, esta perda pode estar relacionado com erros experimentais.

A recuperação de N-NH₃ utilizando lavador de gás é uma tecnologia simples e que proporciona boas eficiências na recuperação de N-NH₃, evitando o seu lançamento para a atmosfera.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos e nas discussões apresentadas, pode-se concluir que:

1) - foi possível obter remoção de N-NH₃ de até 83,7% na torre de *air stripping*, após 12 h de ensaio, operada com vazão de ar de 41 Lmin⁻¹, pHo de 12,2 e temperatura de 31°C, com forte influência do pH nos resultados;

2) - o decaimento dos valores do pH ao longo do ensaio, sugere que tempos acima de 12 h são pouco efetivos na redução do N-NH₃;

3) - o consumo de alcalinidade foi proporcional a redução de N-NH₃, em torno de 4 gCaCO₃ para cada grama removido;

4) - a faixa de temperatura adotada teve influência no desempenho do sistema, nas primeiras 12 horas de ensaio;

5) - a vazão de ar de até 25 Lmin⁻¹ influencia positivamente o desempenho do sistema. Acima deste valor, o incremento não é significativo ($p > 0,05$);

6) - os recheios empregados GE e ECR apresentaram similaridade quanto à remoção de N-NH₃ e K_{La}.

7) - a transferência de N-NH₃ da água residuária para o gás de arraste aumentou com a vazão de ar, resultando valores de K_{La} na faixa de 0,04-0,05 h⁻¹ (Q_{ar} de 10 Lmin⁻¹) para 0,10 – 0,11 h⁻¹ na vazão de ar de 25 Lmin⁻¹;

8) - a absorção do N-NH₃ em solução de ácido sulfúrico 0,2 molL⁻¹ mostrou ser eficiente.

7 SUGESTÕES

- a faixa de temperatura estudada (15 a 35°C), embora menos significativa que o pH, apresentou maior influência durante as primeiras 12 h dos experimentos. Para aumentar sua influência sobre os resultados, maior amplitude de variação é requerida, pesquisas com elevação da temperatura podem ser interessantes visto a redução do uso de alcalinizantes;

- em todos os ensaios foi observada diminuição nos valores iniciais do pH, maiores quedas foram com pH inicial elevado, portanto a remoção em torres operadas de modo contínuo podem ser estudadas.

- avaliar o desempenho de outros alcalinizantes, como a cal comercial frente à remoção do N-NH₃.

- utilizar outra solução ácida, como o ácido fosfórico como lavador de gás e geração do fosfato de amônia.

- estudar a utilização da amônia recuperada no processo produtivo ou a sua comercialização como fertilizante.

REFERÊNCIAS

ALAM, Raquibul.; HOSSAIN, Delwar Md. Effect of Packing Materials and Other Parameters on the Air Stripping Process for the Removal of Ammonia from the Wastewater of Natural Gas Fertilizer Factory. **Journal Water Resource and Protection**, n.3 p. 210-215, 2009.

ANTHONISEN, A.C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. S.; SRINATH, E.G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 48, n. 5, p. 835-852, 1976.

AQUIM Patrice M. de. **Gestão em curtumes: Uso Integrado e Eficiente da água**. 2009. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.

BASTOS, Felipe A. **Estudo da remoção de Nitrogênio Amoniacal por processo de arraste com ar (*air stripping*) em lixiviado de Aterro Sanitário**. 2011. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

BAUR, Luciane. **Estudo e identificação de nitrogênio em efluentes de curtume**. 2012. 120 f. Dissertação(Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

BERTOLETTI, Eduardo. **Controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no estado de São Paulo**. Companhia Ambiental do estado de São Paulo (CETESB), São Paulo, 2013.

BONMATI, August; FLOTATS, Xavier. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterization and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. **Waste Management**, v. 23, n. 3, p. 261-272, 2003.

BRAGA, Benedito. HESPANHOL, Ivanildo.; CONEJO, João G. L.; MIERZWA, José C.; BARROS, Mário T. L. de.; SPENCER, Milton.; PORTO, Monica.; NUCCI, Nelson.; JULIANO, Neusa.; EIGER, Sérgio. **Introdução à Engenharia Ambiental**, 2.ed., Prentice Hall, São Paulo, 2005.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento**

de efluentes, e dá outras providências. Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. D.O.U. n° 53, Brasília, de 18 de março de 2005.

_____. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.** Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. D.O.U. n° 92, Brasília, p. 89, de 16 de maio de 2011.

- _____. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, (IBGE). **Produção da pecuária municipal, PPM-2013.** Disponível em: <<http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticia&id=1&busca=1&idnoticia=2795>>. Acesso em 15 de Jan de 2015.

_____. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, (IBGE). **Pesquisa Trimestral do couro**, 2014. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couro-ovos_201403_3.shtm> Acesso em 15 de Jan de 2015.

CAMARGO, J. A.; ALONSO, A. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. **Environment International**, v.32 p 831-849. 2006.

CAMPOS, Juacyara C.; MOURA, Denise.; COSTA, Ana P.; YOKOYAMA, Lidia.; ARAUJO, Fabiana V. da F.; CAMMAROTA, Magali C.; CARDILLO, Luigi. Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate. **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**. v. 48 p. 1105-1113. 2013.

CARDILLO, Luigi. **Alcalinidade total e equilíbrio bicarbonatos/carbonatos no stripping com ar do nitrogênio amoniacal contido percolado de aterros sanitários.** Aquapro Engenheiros Associados Ltda. 22 f. 2004.

CARRÉ, M. C.; VULLIERMET, A.; VULLIERMET, B. **Tannerie et environnement.** Lion: Centre Technique du Cuir, 1994. 412 p.

CARRERA, J.; BAEZA, T.; VICENT, T.; LAFUENTE, J. Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system. **Water Research**, V.37, p.4211-4221, 2003.

CLASS, Isabel C.; MAIA, Roberto A. **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume**. Senai, Porto Alegre, 1994.

CTPS. Centro de promoción de tecnologías. **Guía Técnica de Producción Más Limpia para Curtiembres**. Programa de Cooperación Danesa al Sector de Medio Ambiente. Bolívia. La Paz, 252 p. 2003.

EMERSON, Kenneth.; RUSSO, Rosemarie C.; LUND, Richard E.; THURSTON Robert V. Aqueous Ammonia Equilibrium Calculations: Effect of pH and Temperature. **Journal of the Fisheries Research Board of Canada**, v. 32 p 2379-2383. 1975.

ENVIRONMENT CANADA. Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: Ammonia**. 2010. 8p.

EPA -UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Wastewater Technology Fact Sheet Ammonia Stripping**. EPA 832-F-00-019. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 4 p. 2000.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria For Ammonia Freshwater**. EPA, 242p, 2013.

FELIX, Erica P.; CARDOSO, Arnaldo A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, São Paulo v. 27, n. 1. 2004.

FERRAZ, Fernanda M. **Recuperação da amônia liberada no processo de “ air stripping” aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). 2010. 128 f. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

FERRAZ, Fernanda M.; POVINELLI, Jurandy.; VIEIRA, Eny M. Ammonia removal from landfill leachate by air stripping and absorption. **Environmental Technology**, v. 34, n. 15, p. 2317–2326, 2013.

GUSTIN, Simon.; LOGAR Romana M.; Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. **Process Safety and Environmental Protection**, v 89, p. 61-66, 2011.

HANSEN, Kaare H.; ANGELIDAKI, Irini; AHRING, Birgitti K. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. **Water Research**, v. 32, n. p. 5-12. 1998.

HENZE, M.; HARREMOES, P.; LA COUR JANSSEN, J.; ARVIN, E. **Biological and Chemical Wastewater Treatment**. 2ed, Springer, Berlim, 1997.

HILLABY, B.A.; RANDALL, D. Acute ammonia toxicity and ammonia excretion in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). **Journal of Fisheries Research Board of Canada**, v.36 p 621-629. 1979.

HOSSAKA, André L. **Tratamento biológico de lixiviado de aterro sanitário, utilizando como pré-tratamento a remoção parcial de N-amoniaco por stripping**. 2008. 107 f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

HOWE, K. J.; HAND, D. W.; CRISTTENDEN, J. C.; TRANSSELL, R. R.; TCHOBANOGLOUS, G. J **Principles of water treatment**. John Wiley e Sons, New Jersey, 4 ed. 672p. 2012.

HUANG, P. M.; LI, Y.; SUMNER, M. E. **Handbook of soil sciences- properties and processes**. CRC Press. 2 ed. 1442p. 2011.

LIDE, David R. Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 87 ed. CRC Press, 2006.

IPPC-INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL. **Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins**. European Commission Joint Research Centre Institute for prospective technological studies, Seville, Spain. 272 f. 2013.

ISMOIL, Bello. **Digestion of corn and ammonia removal in a lab scale digester**. Tese (licenciatura em química e tecnologia). 2009. 46 f. Central Ostrobothnia University of Applied Sciences, Kokkola, 2009.

JIANG, A.; ZHANG, T.; ZHAO, Q. B.; LI, X.; CHEN, S. FREAR, C. S. Evaluation of an integrated ammonia stripping, recovery, and biogas scrubbing system for use with anaerobically digested dairy manure. **Biosystems Engineering**, v. 119, p. 117-126, 2014.

JOST, Paulo de T. **Tratamento de Efluentes de Curtume**. Confederação Nacional da Industria. Rio de Janeiro, . 185 p. 1989.

KAUL S. N.; NANDY TAPAS, SZPYRKOWICK, Lidia.; GAUTAM A.; KHANNA D.R. **Wastewater Management: with special references to tanneries**. New Delhi Discovery Publishing House. 2005. 408 p.

KIM, Jung H., GUO, Xuejun; PARK, Hung S. Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation. **Process Biochemistry**, v. 43, p. 154–160, 2008.

LAURENI, Michele.; PALATSI, Jordi.; LLOVERA Montserrat.; BONMATÍ, August. Influence of pig slurry characteristics on ammonia stripping efficiencies and quality of the recovered ammonium-sulfate solution. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v 88, p. 1654-1662, 2013.

LI, Xiang Z.; ZHAO, Qing L. Inhibition of microbial activity of activated sludge by ammonia in leachate. **Environment International**, v. 25, n. 8, p. 961-968, 1999.

LIAO, P. H.; CHEN, A.; LO, K. V. Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. **Bioresource technology**. V. 54 p. 17-20. 1995.

MARTINES, Cláudia B. dos R.; AZEVEDO Fabio.; WINKALER, Elissandra U. **Toxicidade e Efeitos da Amônia em Peixes Neotropicais**. In: José Eurico Possebon Cyrino; Elisabeth Criscuolo Urbinati. (Org.). Tópicos Especiais em Biologia Aquática e Aqüicultura. Jaboticabal - SP: Sociedade Brasileira de Aqüicultura e Biologia Aquática, p. 81-95. 2006.

MARTINEZ, Alexandre M. **Impacto do lodo de curtume nos atributos biológicos e químicos do solo**. . 2005. 62 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2005.

MAURER, M.; MUNCKE, j.; LARSEN, T. A. **Technologies for nitrogen Recovery and Reuse. in: Water Recycling and Resource recovery in industry**. IWA Publishing, p. 491-510, London, 2002.

METCALF; EDDY, INC. **Wastewater engineering, treatment and reuse**. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003. 1819 p.

MOREIRA, Marina V.; TEIXEIRA, Regina C. Estado da arte tecnológico em processamento do couro: revisão bibliográfica no âmbito internacional. **Centro Nacional de Tecnologias Limpas**, Porto Alegre, 242 p, 2003.

MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção, rio de Janeiro**, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 428p, 2009.

MOURA, Denise A.G. **Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários**. 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

O'BRIEN, D.J.; SENSKE, G.E., KOMANOWSKY, M. (1984) Ammonia removal from deliming effluent by stripping-reabsorption. **Journal of the American Leather Chemists Association**. v. 81 n.4. 1986.

OZTURK, Izzet.; ALTINBAS, Mahmut.; KOYUNCU, Ismail.; ARIKAN, Osman.; GOMEZ-YANGIN, Cigdem. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. **Waste Management**, v.23 p.441-446, 2003.

PACHECO, José W. F. **Curtumes - Série P+L**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo CETESB, São Paulo 76 p. 2005.

QUAN, Xuejun.; WANG, Fuping.; ZHAO, Qinghua.; ZHAO, Tiantao.; XIANG, Jinxin. Air stripping of ammonia in a water-sparged aerocyclone reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v 170, p. 983-988, 2009.

RANDALL, D. J.; TSUI, T. K. N. 2002. Ammonia toxicity in fish. **Marine Pollution Bulletin**, v. 45, p. 17-23, 2002.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos**, Campinas, SP, Casa do Pão Editora, 2005.

SANTOS, Heloísa A. P. dos. **Recuperação da amônia removida por processo de air stripping aplicado ao tratamento de lixiviados de aterro sanitário: Estudo em escala piloto**. 2011. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

SCHRANK, Silva, G. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação**. 2003. 231 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SEDLAK, Richard I. **Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principle and Practice**. 2. ed. New York: Lewis Publishers, 1991. 240 p.

SINCERO Arcadio P.; SINCERO Greogoria A. **Physical–chemical treatment of water and wastewater**. CRC Press, 2003. 832 p.

SOUTO, Gabriel D.B. **Lixiviados de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste de ar (“stripping”)**. 2008. 371 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

APHA, American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22st ed. Washington, DC, 2012.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. 3.ed. New York: McGraw-Hill Book Company. 784p. 1980.

van HAANDEL, A. C., LETTINGA, G. **Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate**. J.Wiley, Chichester, UK.226 p. 1994.

von SPERLING, Marcos. **Princípios do Tratamento Biológico de Água Residuárias: Introdução a Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 452 p.

ZHANG, Lei.; LEE, Yong-Woo.; JAHNG, Deokjin. Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggery wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v 199-200, p. 36-42, 2012.

