



## Remoção de Nitrogênio por *Air Stripping* em Torre Recheada Operada em Batelada

**Paulo Henrique Mazieiro Pohlmann<sup>1</sup>, Ajadir Fazolo<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Londrina

### Resumo

Os efeitos da vazão de ar (Qar) e do pH inicial sobre a remoção físico-química de nitrogênio pelo processo de *air stripping* foram avaliados em torre recheada operada em regime de batelada com tempo de ciclo de 24 horas. O sistema de tratamento foi alimentado com água residuária com concentração inicial de aproximadamente  $5000 \text{ mgN.L}^{-1}$ . A temperatura e a vazão de recirculação do líquido foram mantidas constantes em, respectivamente,  $20^\circ\text{C}$  e 2,2 Lpm. O planejamento experimental Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) determinou as condições operacionais para os ensaios do procedimento experimental, que permaneceram na faixa de 10,6 à 13,4 para o pH e 8,8 à 31,2 Lpm para a Qar. Foram gerados um modelo matemático, uma curva de contorno e uma superfície de resposta para a remoção de nitrogênio na forma de amônia ( $\text{N-NH}_3$ ), submetidas ao teste de ANOVA. O aumento do pH e da Qar resultam no elevação da remoção de  $\text{N-NH}_3$ . A melhor condição para a remoção de nitrogênio foi de Qar de 31,6 Lpm e pH 12,0, com eficiência de 98,32%.

Palavras-chave: *Air Stripping*, Remoção de Nitrogênio, DCCR.

Área Temática: Tema 6 - Tecnologias Ambientais.

## ***Nitrogen Removal by Air Stripping in Packed Tower Operated in Batch***

### **Abstract**

*The effects of the air flow (Qar) and initial pH on the nitrogen removal by air stripping process were evaluated in a packed tower operated under batch regime with cycle time of 24 hours. The treatment system was fed with synthetic wastewater with initial concentration of about  $5000 \text{ mgN.L}^{-1}$ . The temperature and the liquid recirculation flow were held constant at, respectively,  $20^\circ\text{C}$  and 2,2 Lpm. The experimental planning Central Composite Rotational Design (CCRD) determined the operating conditions for the experimental procedure trials, which were remained in the range of 10,6 to 13,4 for the pH and 8,8 to 31,2 Lpm for Qar. A mathematical model, a curve contour and a response surface for the nitrogen removal on the ammonia form ( $\text{N-NH}_3$ ) were made and submitted to analysis of variance to evaluate the significance at the level of 1%. The pH and Qar increase result in elevation of  $\text{N-NH}_3$  removal. The best condition for the nitrogen removal was with Qar of 31,6 Lpm and pH of 12,0, which achieved 98.32% of efficiency.*

Key words: *Air Stripping, Nitrogen Removal, CCRD*.

Theme Area: *Theme 6 - Environmental Technologies*.



## 1 Introdução

Promover o acesso universal à água potável é um dos maiores desafios enfrentados pela comunidade internacional no século XXI. Para superá-lo é necessário solucionar problemas como sistemas de distribuição inefficientes, gestão inadequada, desperdícios, bem como, a poluição dos corpos hídricos, que limita os pontos de captação de água e dificulta o atendimento dos padrões de potabilidade.

O tratamento adequado dos efluentes para o atendimento dos padrões de lançamento nos corpos hídricos, definidos pelas resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 430/2011, representa uma importante medida na solução dos problemas relacionados à poluição e escassez dos recursos hídricos. Neste contexto, o emprego da remoção biológica da matéria orgânica e de nutrientes tornou-se uma importante alternativa.

O nitrogênio é tradicionalmente removido das águas residuárias pelos processos biológicos subsequentes de nitrificação e desnitrificação (METCALF; EDDY, 2003). Contudo, diversos pesquisadores, dentre os quais Anthonisen et al. (1976), Kim et al. (2008), Hasen et al. (1998), Li e Zhao (1999), relatam que elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e elevados valores de pH podem tornar-se inibidores em sistemas biológicos de tratamento, particularmente na etapa de nitrificação.

A remoção de nitrogênio por processos físico-químicos, como a remoção de nitrogênio amoniacal por *air stripping*, tem sido utilizada como alternativa aos tratamentos biológicos ou como etapa precedente à estes sistemas. No segundo caso, o pré-tratamento tem como finalidade reduzir a toxicidade aos microrganismos e, consequentemente, melhorar a tratabilidade biológica dos efluentes (GOTVAJN et al., 2009; KARGI; PAMUKOGLU, 2004).

O objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos do pH inicial e da vazão de ar (Qar) na remoção nitrogênio pelo processo de *air stripping* em torre recheada alimentada com água residuária sintética, bem como, a viabilidade de recuperação do contaminante volatilizado em solução de recuperação de ácido bórico.

## 2 Metodologia

O procedimento experimental adotado pode ser dividido em 3 etapas sequenciais, totalizando 14 ensaios:

- Etapa I: Nesta etapa foi utilizado o planejamento experimental Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com 11 ensaios para avaliar o efeito das variáveis independentes (pH e Qar) sobre a remoção de nitrogênio na forma de amônia ( $N-NH_3$ ). Foram gerados o modelo matemático, a superfície de resposta e a curva de contorno, avaliados estatisticamente pelo teste de análise de variância (ANOVA) ao nível de significância de 1%.

- Etapa II: Consistiu na avaliação da qualidade do modelo matemático gerado, através da realização de 2 ensaios de validação com combinações das variáveis independentes não previstas na Etapa I. A diferença entre os valores real e estimado do modelo para eficiência de remoção de  $N-NH_3$  foi verificada pelo cálculo dos erros de ajuste e relativo.

- Etapa III: Foi realizado ensaio único para avaliar a possibilidade de recuperação da amônia volatilizada pelo processo de *air stripping* em solução de ácido bórico.



## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

A Tabela 1 apresenta os parâmetros operacionais dos ensaios das Etapas I, II e III, com valores codificados e reais das variáveis independentes.

Tabela 1 – Parâmetros operacionais dos ensaios das Etapas I, II e III

Etapa	Ensaio	Qar		pH inicial	
		Codificado	Real (Lpm)	Codificado	Real
I	1	-1	12,0	-1	11,0
	2	+1	28,0	-1	11,0
	3	-1	12,0	+1	13,0
	4	+1	28,0	+1	13,0
	5	-1,414	8,8	0	12,0
	6	+1,414	31,2	0	12,0
	7	0	20,0	+1,414	13,4
	8	0	20,0	-1,414	10,6
	9	0	20,0	0	12,0
	10	0	20,0	0	12,0
	11	0	20,0	0	12,0
II	VL1	0	20,0	-0,7	11,3
	VL2	-0,7	14,4	0	12,0
III	ER	0	20,0	+1	13,0

A torre recheada para remoção de nitrogênio por *air stripping* foi construída em policloreto de vinila (PVC) com formato circular, 150 mm de diâmetro, 170 cm de altura e com reservatório de água residuária com capacidade de 5L. Foi utilizado, como material de recheio, placa coalescente de caixa separadora de gordura.

A unidade de recuperação do N-NH<sub>3</sub>, utilizada exclusivamente na Etapa III do procedimento experimental, foi composto por dois recipientes (erlenmeyers) com capacidade de 5L. Os recipientes foram preenchidos com 4L de solução de recuperação, produzida pela dissolução de 240 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> em 8L de água destilada, resultando em concentração de 30 gH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> ou 0,4852 mol H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>.

A Figura 1 representa as instalações experimentais empregadas no experimento.

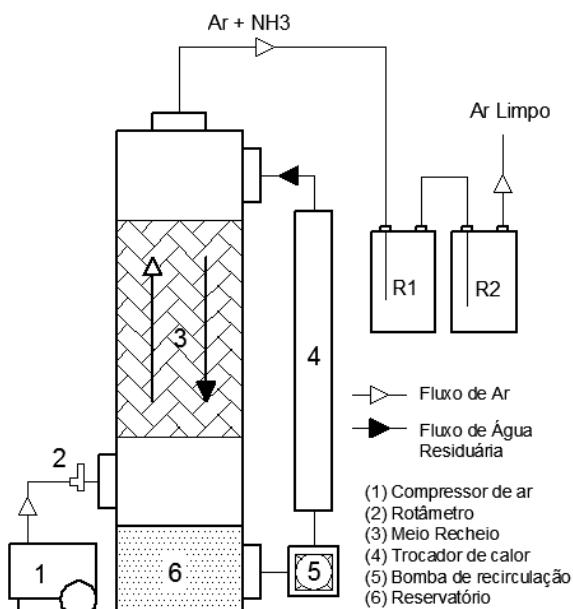


Figura 1 – Instalações Experimentais



## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

O sistema de tratamento foi operado em contracorrente e com tempo de ciclo de 24 horas, permanecendo constantes durante todo o experimento a temperatura e a vazão de recirculação da água resíduária em, respectivamente, 20 °C e 2,2 Lpm ( $7,5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ).

A água resíduária sintética foi produzida pela dissolução de 100 gNH<sub>4</sub>Cl em 5L de água destilada (20 gNH<sub>4</sub>Cl.L<sup>-1</sup>), resultando em concentração de N-amoniacial em torno de 5000 mgN.L<sup>-1</sup>. O pH inicial foi ajustado através da adição de hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) até ser atingido o valor previamente estabelecido para cada ensaio.

As análises do N-amoniacial, condutividade, pH e alcalinidade total nas amostras, coletadas no início e ao final do tratamento, foram realizadas de acordo com as metodologias preconizadas por APHA (2012).

### 3 Resultados

O valor médio da concentração inicial de N-amoniacial nos 11 ensaios do delineamento experimental foi de  $4642 \pm 188 \text{ mgN.L}^{-1}$ . A alcalinidade inicial permaneceu na faixa de 12,46 gCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> com pH 10,6 à 18,28 gCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> com pH 13,4. A condutividade da água resíduária durante o tratamento teve valor médio de  $35,21 \mu\text{s.cm}^{-2}$ .

A Tabela 2 apresenta os resultados experimentais dos ensaios da Etapa I, com a eficiência de remoção de N-NH<sub>3</sub> e as concentrações inicial e final de N-amoniacial.

Tabela 2 – Eficiência de remoção de N-NH<sub>3</sub> na Etapa I

Ensaio	Qar	pH inicial	N-amoniacial (mgN.L <sup>-1</sup> )		N-NH <sub>3</sub> (%)
			0h	24h	
1	12,0	11,0	4461	1857	58,37
2	28,0	11,0	4540	905	80,06
3	12,0	13,0	4553	707	84,46
4	28,0	13,0	4680	131	97,21
5	8,8	12,0	4665	1342	71,23
6	31,2	12,0	4689	79	98,32
7	20,0	13,4	4711	134	97,15
8	20,0	10,6	4275	1264	70,44
9	20,0	12,0	4704	543	88,45
10	20,0	12,0	4816	502	89,57
11	20,0	12,0	4855	497	89,77

A melhor condição operacional para a remoção de nitrogênio pelo processo de air stripping da amônia foi aquela estabelecida para o ensaio 6, no qual foi alcançada eficiência de 98,32% com Qar de 31,2 Lpm e pH 12,0. Os resultados obtidos nos ensaios 4 e 7 foram considerados altamente satisfatórios, nos quais houve remoção de 97,21 e 97,15% do N-NH<sub>3</sub> em 24 horas de tratamento.

Na Tabela 3 são apresentados os valores dos efeitos estimados e os coeficientes de regressão dos fatores para a remoção de N-NH<sub>3</sub> pelo processo de *air stripping*. Foram considerados significativos, ao nível de confiança de 99%, apenas os termos lineares do pH e da Qar. A Tabela 4, por sua vez, corresponde ao teste de ANOVA para o modelo matemático gerado para a remoção de N-NH<sub>3</sub> (%) por *air stripping*.



## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Tabela 3 - Efeitos estimados dos fatores na remoção de N-NH<sub>3</sub>

Parâmetro	Efeito	Erro padrão <sup>1</sup>	t(5)	p-valor	Coef. de Regressão	Erro padrão <sup>2</sup>
Intercepto	89,26419	1,690682	52,79773	0,000000	89,26419	1,690682
Qar (L)	18,18906	2,070811	8,78354	0,000317	9,09453	1,035406
Qar (Q)	-6,62044	2,465076	-2,68569	0,043522	-3,31022	1,232538
pH (L)	20,25504	2,070811	9,78121	0,000190	10,12752	1,035406
pH (Q)	-7,60073	2,465076	-3,08337	0,027365	-3,80037	1,232538
Qar x pH	-4,47000	2,928348	-1,52646	0,187422	-2,23500	1,464174

<sup>1</sup>Erro padrão efeito; <sup>2</sup>Erro padrão do coeficiente; L:linear; Q:quadrático;

Tabela 4 – ANOVA para o modelo matemático de remoção de N-NH<sub>3</sub>

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>
Regressão	1613,21	5	322,64		
Resíduo	42,88	5	8,57	37,63	10,97
Total	1656,09	10			

Como o valor do F<sub>calculado</sub> é superior ao valor do F<sub>tabelado</sub>, conclui-se que o modelo matemático, a curva de contorno e a superfície de resposta são significativos ao nível de confiança de 99%.

O modelo de regressão quadrática com variáveis codificadas para remoção de N-NH<sub>3</sub>, apresentado na equação 1, teve R<sup>2</sup> ajustado igual a 97,41%. As Figuras 2 e 3 representam a superfície de resposta e a curva de contorno do modelo matemático gerado.

$$\text{N-NH}_3(\%) = 89,264 + 9,094 \cdot \text{Qar} - 3,310 \cdot \text{Qar}^2 + 10,128 \cdot \text{pH} - 3,800 \cdot \text{pH}^2 - 2,235 \cdot \text{Qar} \cdot \text{pH} \quad (1)$$

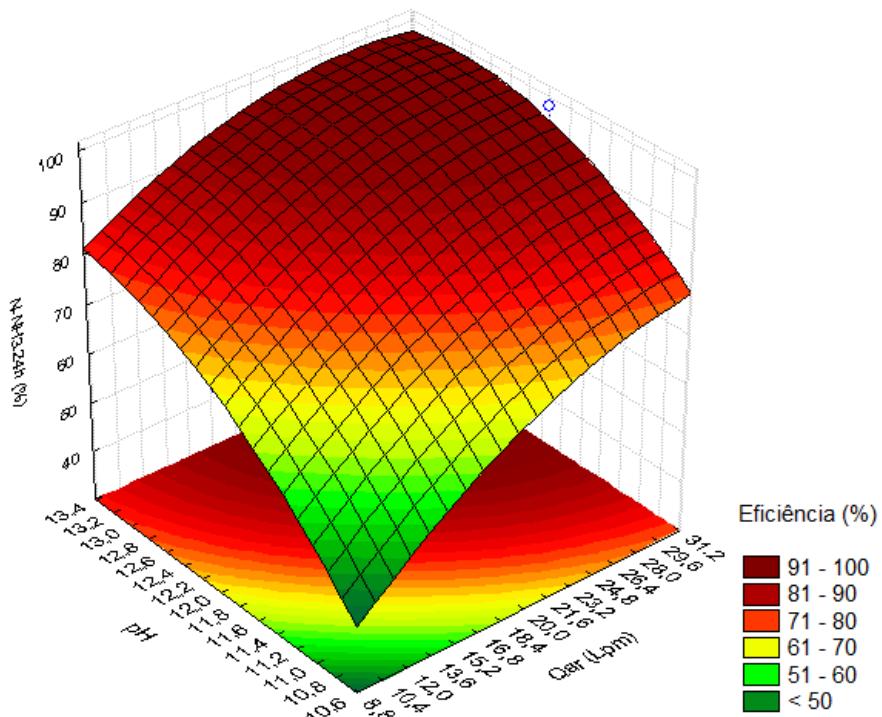


Figura 2 – Superfície de Resposta para a Remoção de N-NH<sub>3</sub> por *air stripping*



## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

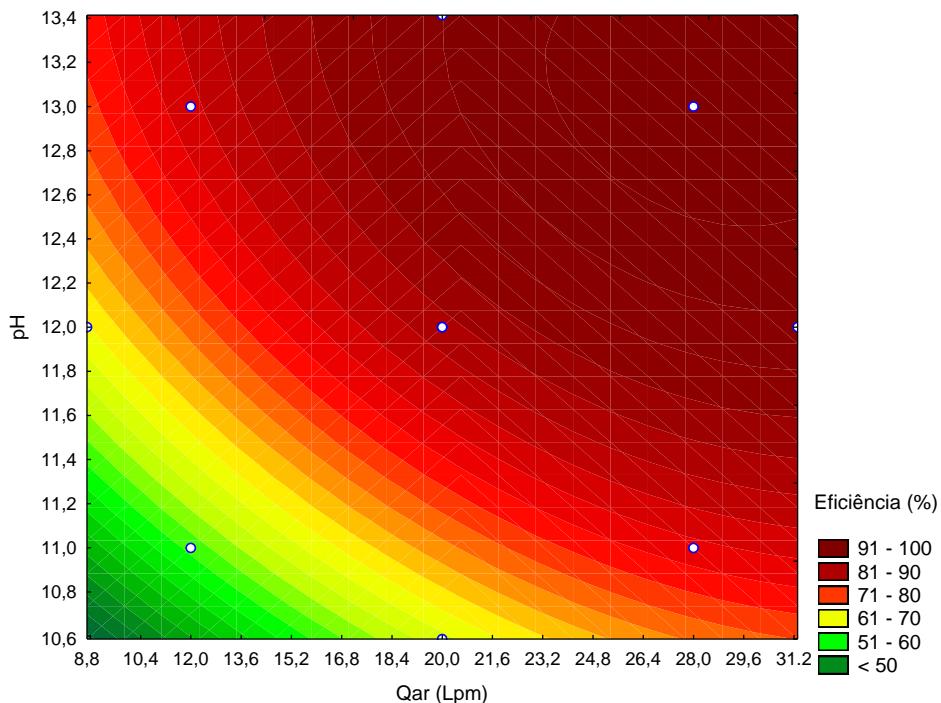


Figura 3 – Curva de Contorno para a Remoção de N-NH<sub>3</sub> por *air stripping*

As Figuras 2 e 3 indicam que eficiências de remoção de N-NH<sub>3</sub> superiores a 90% podem ser alcançadas com valores superiores a 12,0 para o pH e 18,4 Lpm para a Qar, utilizando tempo de ciclo de 24 horas e Qr de 2,2 Lpm. Verifica-se a tendência do aumento da eficiência com a elevação da Qar e do valor do pH inicial.

Eficiências por volta de 80% podem ser obtidas em condições operacionais não contidas na faixa otimizada para remoção de N-NH<sub>3</sub> pelo processo de air stripping. Com pH 12,8 e Qar de 10,4 Lpm a eficiência estimada pelo modelo matemático é de 81,40%. Com 28 Lpm e pH igual a 10,8 a remoção atinge 80,10%. Condições operacionais não contidas nas faixas otimizadas podem ser utilizadas no caso da necessidade de remoção parcial da concentração de N-amoniacial e não de sua totalidade.

Guo et al. (2010) avaliaram o efeito do pH sobre a eficiência da remoção por *air stripping* em lixiviado de aterro com concentração inicial de nitrogênio amoniacial na faixa de 1000 - 1750 mgN.L<sup>-1</sup>. Em condições de pH 8,0, 10,0 e 13,0 as eficiências de remoção obtidas foram de, respectivamente, 82%, 88% e 94%. Gustin e Marinsek-Logar (2011) observaram aumento da eficiência de 27,4% para 92,8% na variação do pH de 8,5 para 10,5.

Marttinen et al. (2002) verificaram que a eficiência de remoção de amônia em lixiviado de aterro com concentração de 150 mgN.L<sup>-1</sup> aumentou de 42% para 89% com a elevação da vazão de ar de 2 L/L.h para 10 L/L.h em condições de pH 11 e 24 horas.

A qualidade dos modelos matemáticos foi atestada pela comparação entre os valores estimado e real para a eficiência de remoção de N-NH<sub>3</sub> nas condições operacionais previstas para os ensaios de validação (Etapa II do procedimento experimental), os quais estão apresentados nas Tabelas 5.

Tabela 5 – Erros de ajuste e relativo para os ensaios de validação

Ensaio	N-Amoniacal Inicial <sup>1</sup>	Eficiência Real	Eficiência Estimada	Erro de Ajuste	Erro Relativo (%)
VL1	4659	78,01	80,31	-2,30	-2,95
VL2	4812	94,31	94,01	0,30	0,32

<sup>1</sup>Concentração em mgN.L<sup>-1</sup>



## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Observa-se que os valores dos erros de ajuste e relativo permanecem abaixo de 3%. Pode-se, portanto, considerar que o modelo matemático gerado ajusta-se adequadamente aos resultados experimentais e pode ser utilizado para estimar a eficiência de remoção de N-NH<sub>3</sub> nas condições de pH e Qar em experiência.

A concentração de N-amoniacial na água resíduária sintética no início e no final do teste de recuperação da amônia volatilizada (Etapa III) foi de, respectivamente, 4743 e 153 mg.N.L<sup>-1</sup>. Considerando que a torre de *stripping* foi alimentada com 5L de água resíduária sintética e que as perdas de líquido pelo arraste de ar ao longo do tratamento foram pouco significativas, as massas de nitrogênio inicial e final foram de 23,716 e 0,765 gN.

A remoção de N-NH<sub>3</sub> da água resíduária pelo processo de *air stripping* e a recuperação pela solução de ácido bórico com indicador foram, em termos mássicos, de 22,95 e 21,81 gN, respectivamente. A eficiência a retenção de nitrogênio pelo sistema de recuperação atingiu eficiência de 95,06%, resultando na emissão para atmosfera de apenas 1,14 g de N-NH<sub>3</sub>.

Bonmati e Flotast (2003) investigaram o tratamento de água resíduária da suinocultura e obtiveram eficiências de recuperação de NH<sub>3</sub> na faixa de 84% à 94%, em frascos com líquido absorvente à temperatura ambiente. Ferraz (2010), por sua vez, obteve eficiência de recuperação média de 80%, utilizando soluções de ácido sulfúrico e água desionizada no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

## 4 Conclusão

O aumento da Qar e do valor do pH inicial resulta na elevação da eficiência de remoção de N-NH<sub>3</sub> pelo processo de *air stripping* em torre recheada.

A condição operacional otimizada na Etapa I do procedimento experimental foi atingida no ensaio 6, no qual a eficiência de remoção foi de 98,32% com Qar de 31,2 Lpm e pH 12,0. No entanto, nos ensaios 4 e 7 houve desempenho equiparável ao ensaio 6, com desempenho do sistema em torno de 97%.

O modelo matemático gerado indica que remoções de N-NH<sub>3</sub> superiores a 90% podem ser alcançadas com valores de pH e Qar acima de, respectivamente, 12,0 e 18,4 Lpm. O valor de 97,41% do R<sup>2</sup> ajustado, o teste de ANOVA e o valor do erro relativo inferior a 3%, determinado na Etapa II, permitem concluir que o modelo matemático ajusta-se adequadamente aos resultados experimentais.

Na Etapa III, houve recuperação de 95,06% do N-NH<sub>3</sub> volatilizado, revelando que a solução de ácido bórico pode ser utilizada como medida de controle à emissão de amônia para o ambiente no tratamento de águas resíduárias pelo processo de *air stripping*.

## Referências

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.

BONMATI, A.; FLOTATS, X. 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, 2002.



#### 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

**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 nº 357, de 17 de março de 2005. D.O.U. nº 53, Brasília, p. 58-63, 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 nº 430, de 13 de maio de 2011. D.O.U. nº 92, Brasília, p. 89, de 16 de maio de 2011.

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

**GOTVAJN, A.Z.; TISLER, T.; ZAGORC-KONCAN, J.** Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1446-1456, 2009.

**GUO, J.-S.; ABBAS, A.A.; CHEN, Y.-P.; LIU, Zhi-Ping; F., F.; CHEN, P.** Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 699-705, 2010.

**GUSTIN, S.; MARINSEK-LOGAR, R.** 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, n. 1, p. 61-66, 2011.

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

**KARGI, F.; PAMUKOGLU, M.Y.** Adsorbent supplemented biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. **Technology**, v. 94, n. 3, p. 285-291, 2004.

**KIM, J.H., GUO, X.; PARK, H.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.

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

**MARTTINEN, S.K.; KETTUNEN, R.H.; SORMUNEN, K.M.; SOIMASUO, R.M.; RINTALA, J.A.** Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. **Chemosfere**, v. 46, p. 851-858, 2002.

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