

## II-268 – SISTEMA INOVADOR PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL POR AIR STRIPPING EM CONDUTO CORRUGADO HELICOIDAL

**Thalita Pereira Delduque<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Londrina.

**Abel Sidney Bravin Junior<sup>(2)</sup>**

Engenheiro Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Londrina.

**Ajadir Fazolo<sup>(3)</sup>**

Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestrado e doutorado pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Londrina.

**Endereço<sup>(3)</sup>:** Av. dos Pioneiros, 3131 – Jardim Marumbi -Londrina -PR - CEP: 86036-370 - Brasil - Tel: (43) 3315-6100 - e-mail: [afazolo@utfpr.edu.br](mailto:afazolo@utfpr.edu.br)

### RESUMO

O objetivo deste trabalho foi testar um sistema inovador para remoção do nitrogênio amoniacal ( $N-NH_3$ ) de água residuária, por *air stripping*, utilizando-se conduto corrugado (diâmetro interno 4" e 10m de comprimento) disposto de forma helicoidal. Foi avaliada a influência da vazão do ar ( $Q_{ar}$ ) variando entre 1000 e 3000  $Lmin^{-1}$ , vazão do líquido ( $Q_{liq}$ ) na faixa de 0,2 a 1,0  $Lmin^{-1}$ , pH entre 9 e 12 e da concentração inicial de nitrogênio (200  $mgN-NH_3L^{-1}$  a 1000  $mgN-NH_3L^{-1}$ ) na remoção de  $N-NH_3$  de efluente sintético (30 ensaios), seguindo-se planejamento estatístico Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). As análises estatísticas, ao nível de confiança de 95%, indicaram o efeito positivo da elevação do pH e  $Q_{ar}$  no desempenho do sistema. Os melhores resultados (eficiência de remoção de 95,6%) foram obtidos em  $Q_{ar}$  de 3000  $Lmin^{-1}$ ,  $Q_{liq}$  de 0,2  $Lmin^{-1}$  e pH igual a 12 e concentração de 200  $mgN-NH_3L^{-1}$ . Além disso, comparando-se com as torres de *air stripping* convencionais o sistema estudado necessita menor altura manométrica de elevação da água residuária, baixa perda de carga no escoamento do ar pela ausência de recheio, elevado tempo de contato líquido-ar favorecendo a transferência da amônia da água para o gás de arraste.

**PALAVRAS-CHAVE:** Tubo corrugado, Air Stripping, Remoção de Nitrogênio, Tratamento de Efluentes.

### INTRODUÇÃO

Compostos de nitrogênio nas águas podem representar riscos para a saúde e o meio ambiente. De modo geral, sistemas biológicos de tratamento tem sido a primeira opção para a remoção de matéria orgânica e nitrogênio das águas residuárias. Porém, quando presente em altas concentrações, o nitrogênio na forma de amônia ( $N-NH_3$ ) pode se tornar tóxico e/ou inibidor para os microrganismos nitrificantes (Chen et al., 2014, Anthonisen et al., 1976, Li e Zhao, 1999, Calli et al., 2005 e Jin et al., 2012). Anthonisen et al. (1976), por exemplo, indicam que, na nitrificação, a inibição da oxidação de nitrito iniciaria em concentrações de amônia livre na faixa de 0,1 a 1,0  $mgN-NH_3L^{-1}$ , enquanto que a inibição da oxidação do nitrogênio amoniacal total (NAT) ocorreria em concentrações mais elevadas, de 10 a 150  $mgNNH_3L^{-1}$ .

Neste contexto, alternativas de pré-tratamento tem sido estudada, de maneira a remover ou recuperar parcialmente o  $N-NH_3$  com o objetivo de melhorar as características das águas residuárias para posterior tratamento biológico.

A tecnologia de *air stripping*, que se baseia na transferência da  $NH_3$  da fase líquida (água residuária) para a fase gasosa (gás de arraste, em geral, o ar atmosférico), tem sido empregada em águas residuárias com elevadas concentrações de nitrogênio, tais como em lixiviado de aterro sanitário (Ferraz et al. 2013, Campos et al. 2013, El-Gohary et al. 2013), dejetos de suíno (Bonmati & Flotats, 2003; Zhang & Jahng, 2010; Zhang et al. 2012) e bovinos (Jiang et al. 2014), curtume (O'Brien et al. 1984). No processo, o  $NH_3$  é formado com a elevação do pH da água residuária até 10,8 – 11,5, pela adição de cal ( $Ca(OH)_2$ ) ou hidróxido de sódio

(NaOH), e em seguida, o líquido é colocado em contato com o ar de arraste em unidades (torres com enchimento) que facilitam a transferência de massa. Essas torres, apresentam como potenciais desvantagens, elevadas alturas (6,1 a 7,5m), perda de carga do escoamento de ar entre 0,12 a 0,16 mca (metro de coluna de água) por metro de torre (totalizando 0,76 a 1,19 mca) o que exige sopradores mais potentes. Também, é relatada incrustação progressiva do enchimento das torres (formação de  $\text{CaCO}_3$ ) com perda de eficiência na remoção de  $\text{NH}_3$  e necessidade de lavagem química (USEPA, 2000, Viotti & Gavasci, 2015).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e testar um sistema inovador de *air stripping*, construído com conduto corrugados disposto de forma helicoidal como alternativa as torres com enchimento.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1, detalha as instalações experimentais utilizadas.



**Figura 1: Fotografia do sistema de remoção de nitrogênio com 20% de declividade: (1) reservatório de alimentação; (2) bomba dosadora eletromagnética; (3) entrada da água residuária; (4) tubo corrugado helicoidal 4"; (5) soprador de ar; (6) saída da água residuária.**

A unidade de remoção da amônia foi construída com tubo corrugado, com diâmetro interno de 4" e comprimento de 10 m, instalado de forma helicoidal. O tubo apresentava cavidades com 7mm de largura e 4mm de profundidade. O bombeamento da água residuária foi realizado por meio de uma bomba eletromagnética marca Hidrogerom, Modelo 303 com vazão de 0,2 a 1,0  $\text{Lmin}^{-1}$ . O ar foi fornecido por um soprador marca VENTISILVA Modelo Condor NY com vazão na faixa de 1000  $\text{Lmin}^{-1}$  a 3000  $\text{Lmin}^{-1}$ . A vazão de ar foi ajustada por meio de anemômetro digital marca Kimo, modelo VT 110, resolução 1  $\text{m}^3\text{h}^{-1}$  ( $\pm 3\%$ ).

**Operação do sistema:** O sistema foi operado em contracorrente, com o líquido introduzido no topo (3) e o ar insuflado na base (5). De acordo com o planejamento experimental, no início de cada ensaio, preparou-se 60 L de solução, adicionando 286 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (1000 mg  $\text{N-NH}_3\text{L}^{-1}$ ) ajustou-se o pH adicionando-se NaOH, 6M e as vazões do líquido (potenciômetro da bomba) e do ar pelo anemômetro.

**Protocolo experimental:** Utilizou-se planejamento estatístico Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), descrito por Rodrigues & Iemma (2005), com 04 variáveis independentes, totalizando 30 ensaios.

**Parâmetros monitorados:** Em cada ensaio, foram monitorados pH, temperatura, e nitrogênio amoniacal de com metodologias descritas em AWWA/APHA/WEF (2005).

## RESULTADOS OBTIDOS

A Tabela 1 sintetiza as condições experimentais e os resultados dos 30 ensaios.

**Tabela 1: Valores codificados e reais das variáveis independentes e resultados obtidos no planejamento estatístico Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)**

Ensaio	pH	Qar (Lmin <sup>-1</sup> )	Qlíquido (Lmin <sup>-1</sup> )	Concentração (mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Remoção N-NH <sub>3</sub> (%)
1	-1(9,75)	-1(1500)	-1(0,40)	-1(400)	48,37
2	1(11,25)	-1(1500)	-1(0,40)	-1(400)	66,40
3	-1(9,75)	1(2500)	-1(0,40)	-1(400)	43,79
4	1(11,25)	1(2500)	-1(0,40)	-1(400)	64,81
5	-1(9,75)	-1(1500)	1(0,80)	-1(400)	31,93
6	1(11,25)	-1(1500)	1(0,80)	-1(400)	43,94
7	-1(9,75)	1(2500)	1(0,80)	-1(400)	33,84
8	1(11,25)	1(2500)	1(0,80)	-1(400)	55,47
9	-1(9,75)	-1(1500)	-1(0,40)	1(800)	35,90
10	1(11,25)	-1(1500)	-1(0,40)	1(800)	50,10
11	-1(9,75)	1(2500)	-1(0,40)	1(800)	40,10
12	1(11,25)	1(2500)	-1(0,40)	1(800)	69,22
13	-1(9,75)	-1(1500)	1(0,80)	1(800)	29,66
14	1(11,25)	-1(1500)	1(0,80)	1(800)	34,80
15	-1(9,75)	1(2500)	1(0,80)	1(800)	31,71
16	1(11,25)	1(2500)	1(0,80)	1(800)	52,06
17	-2(9,00)	0(2000)	0(0,60)	0(600)	32,70
18	2(12,00)	0(2000)	0(0,60)	0(600)	57,83
19	0(10,50)	-2(1000)	0(0,60)	0(600)	38,78
20	0(10,50)	2(3000)	0(0,60)	0(600)	58,91
21	0(10,50)	0(2000)	-2(0,20)	0(600)	71,07
22	0(10,50)	0(2000)	2(1,00)	0(600)	47,17
23	0(10,50)	0(2000)	0(0,60)	-2(200)	50,71
24	0(10,50)	0(2000)	0(0,60)	2(1000)	46,45
25	0(10,50)	0(2000)	0(0,60)	0(600)	49,50
26	0(10,50)	0(2000)	0(0,60)	0(600)	48,49
27	0(10,50)	0(2000)	0(0,60)	0(600)	49,90
28	0(10,50)	0(2000)	0(0,60)	0(600)	52,92
29	0(10,50)	0(2000)	0(0,60)	0(600)	54,33
30	0(10,50)	0(2000)	0(0,60)	0(600)	49,30

Com os valores experimentais, foi determinada a influência das variáveis independentes (pH, Qar, Qlíquido e concentração) na variável resposta (remoção de N-NH<sub>3</sub>). As variáveis não significativas estatisticamente (coeficiente de confiança de 95%) foram excluídas, e assim, gerado modelo reparametrizado das variáveis codificadas, que representa a remoção de N-NH<sub>3</sub>(%), conforme Equação 1:

$$\text{Rem.N-NH}_3(\%) = 49,61 + 7,99.\text{pH} - 2,01.\text{pH}^2 + 3,76.\text{Qar} - 6,38.\text{Qliq.} - 2,23.C + 2,67.\text{pH}.\text{Qar} \quad \text{Equação (1)}$$

A validade do modelo foi testada por meio da análise de variância (Tabela 2).

**Tabela 2: Análise de variância para a resposta remoção de N-NH<sub>3</sub> (%)**

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcalculado
Regressão	3196,85	6	532,81	21,19
Resíduos	578,19	23	25,14	
<b>Total</b>	<b>3775,04</b>	<b>29</b>		

% da variação explicada ( $R^2$ ) = 84,68%  $F_{\text{tabelado}} 6;23;0,05 = 2,53$

Como o F calculado (21,19) é maior que o F tabelado (2,53) e a porcentagem de variação explicada ( $R^2$ ) pelo modelo foi boa, pode-se inferir que o modelo se ajusta satisfatoriamente aos dados experimentais, possibilitando a geração de curvas de contorno (Figura 2).

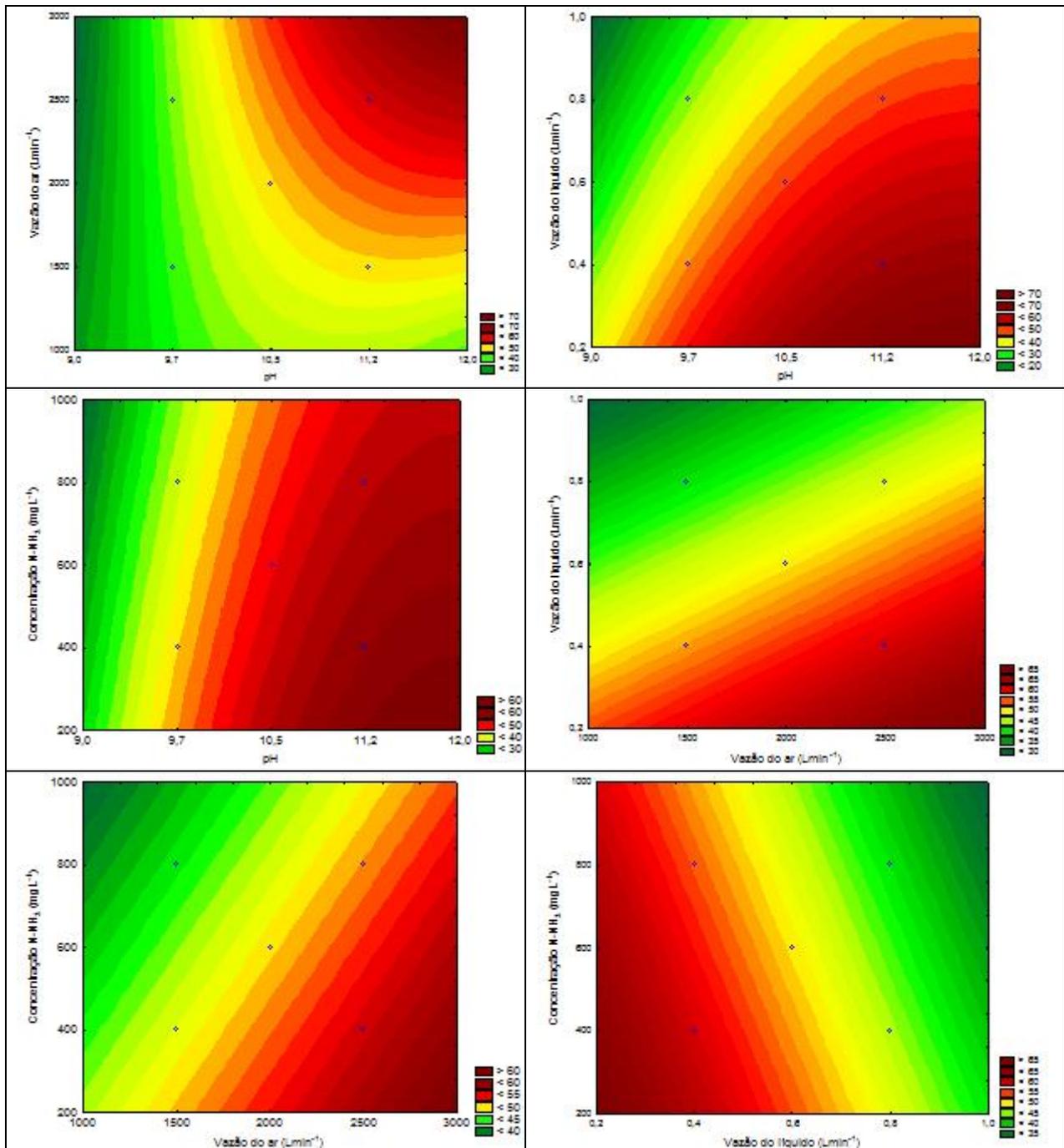
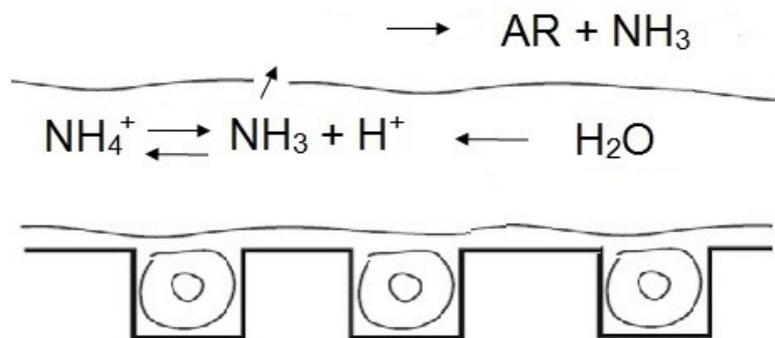


Figura 2: Curvas de contorno da remoção de N-NH<sub>3</sub>(%) em função das variáveis independentes

Observa-se na Tabela 1, que o melhor resultado (71,07%) foi obtido com Q<sub>ar</sub> de 2000 Lmin<sup>-1</sup>, Q<sub>liq</sub> 0,2 Lmin<sup>-1</sup>, pH, 10,5 e Concentração de 600 mg N-NH<sub>3</sub>L<sup>-1</sup>.

O mecanismo de remoção do nitrogênio envolve a conversão do íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) em amônia gasosa (NH<sub>3</sub>) e a sua transferência do meio líquido para o meio gasoso, conforme representado na Figura 3.



**Figura 3: Representação dos mecanismos de remoção da amônia no tubo corrugado**

O efeito do pH está relacionado com a fração de  $\text{NH}_3$ , única forma passível de ser removida pelo processo de *air stripping*, conforme equação (2) proposta por Emerson *et al.* (1975):

$$\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3} (\%) = \frac{100}{1 + 10^{(0,09018 + \frac{2729,92}{T + 273,20}) - \text{pH}}} \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo T a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e pH o potencial hidrogeniônico.

O experimento foi executado a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ), assim o aumento da fração de  $\text{NH}_3$  dependeu principalmente da elevação do pH, atingindo quase 100% em valor próximo a 11,5.

Observa-se na Figura 2, que eficiências de remoção de N- $\text{NH}_3$  acima de 60% foram obtidas para pH acima de 11,2, enquanto que valores inferiores a 10 resultam em queda acentuada da eficiência de remoção. Para a elevação do pH até 11,5, foram adicionados em torno de 0,58 g NaOH e 2,88 g NaOH por litro de solução contendo 200  $\text{mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$  e 1000  $\text{mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$ , respectivamente.

Após a conversão do N-amoniaco em N- $\text{NH}_3$ , é necessário um dispositivo que permita o contato íntimo entre a água residual e o gás de arraste, de modo a favorecer a transferência da amônia da água para o ar.

Os valores da vazão de líquido e vazão de ar testados variaram, respectivamente, na faixa de 0,2 a 1,0  $\text{Lmin}^{-1}$  e 1000  $\text{Lmin}^{-1}$  a 3000  $\text{Lmin}^{-1}$ . Observa-se na Figura 2 que, quanto maior a vazão do ar e menor a vazão do líquido, mais eficiente foi a remoção de N- $\text{NH}_3$ . Os coeficientes, na Equação 1, iguais a (+3,76.Qar) e (-6,38.Qliq.) indicam que o decréscimo da vazão do líquido interferiu mais que a elevação da vazão de ar. Por meio de balanço de massa em uma torre com enchimento, a 20 $^{\circ}\text{C}$ , Metcalf & Eddy (2015) estimam a necessidade teórica de 1741 litros de ar para cada litro de efluente, devendo-se acrescentar na prática, um fator de segurança entre 1,5 a 3,0 para o volume de ar (2611 a 5223 L ar por L água residual). Neste experimento, as relações Qar/Qliq variaram entre 2000 (ensaio 22) e 10000 (ensaio 21, com eficiência máxima de remoção de N- $\text{NH}_3$  igual 71,07%). Apesar da maior demanda de ar, a perda de carga foi de 4 mmca, bastante inferior a verificada em torres convencionais de 0,76 a 1,19 mca para torres com 6,1 a 7,5 m de altura (USEPA,2000). Essa diferença se deve à ausência de obstáculos (recheio) no tubo corrugado, reduzindo a potência necessária para insuflação do ar.

Assim, pode-se inferir que as cavidades dos tubos corrugados possibilitam escoamento com alta turbulência e renovação das superfícies de contato ar-líquido, reduzindo, possivelmente a resistência a transferência de massa. Além disso, a baixa declividade da tubulação (10%) e a velocidade do ar (2,1 a 6,4  $\text{ms}^{-1}$ ) em contracorrente, resultam num maior tempo de contato entre o líquido e o ar (estimado em 227 segundos), favorecendo a remoção da amônia. Ao final dos experimentos, foram observados pequenos pontos de incrustação, que possivelmente, não interferem nas características do escoamento e transferência de massa no interior do conduto corrugado.

Embora a elevação da concentração de 200  $\text{mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$  (ensaio 23) para 1000  $\text{mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$  (ensaio 24) resultou em uma pequena redução na remoção de amônia, de 50,71% para 46,45%, a massa total de nitrogênio

retirada foi de 101 mgNL<sup>-1</sup> e 464 mgNL<sup>-1</sup>, respectivamente. Assim, pode-se inferir que é possível operar o sistema com águas residuárias de origens diversas, em uma ampla faixa de valores de nitrogênio amoniacal.

Nos ensaios de otimização do sistema, com pH = 12, Q<sub>a</sub> = 3000 Lmin<sup>-1</sup>, Q<sub>líquido</sub> = 0,2 Lmin<sup>-1</sup> e C = 200 mgN-NH<sub>3</sub>L<sup>-1</sup>, os resultados experimentais indicaram eficiência média de remoção de 95,6%, próximo ao valor previsto pelo modelo matemático, igual a 92,9%.

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A utilização de tubos corrugados dispostos de forma helicoidal pode ser uma alternativa promissora para remoção de poluente por *air stripping*, particularmente a amônia. Em relação as torres convencionais com enchimento, os tubos corrugados podem ser vantajosos do ponto de vista construtivo (baixo custo e facilidade de instalação), operacional (menor altura manométrica de elevação da água residuária e baixa perda de carga para insuflação do ar), além de propiciar elevado tempo de contato ar-líquido, com elevada turbulência, o que favorece a transferência da amônia do líquido para o ar. Foi possível alcançar eficiências de remoção de nitrogênio de até 95,5%.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ – Chamada MCTI/CT-AGRONEGÓCIO/CNPQ N° 38/2013 - Fontes alternativas de nutrientes, pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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, mai. 1976
2. AWWA/APHA/WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21 ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2005.
3. BONMATI, A. FLOTATS, X. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion, *Waste Management* 23. 261–272. 2003.
4. CALLI, B., MERTOGLU, B., INANC, B., YENIGUN, O., Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. *Process Biochemistry* 40, 1285 - 1292. 2005.
5. CAMPOS J.C., MOURA D., COSTA A.P., YOKOYAMA, L. ARAUJO, F.V.F.; CAMMAROTA, M.C.; CARDILLO, L. 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*;48(9):1105-1113. 2013.
6. CHEN, J.L.; ORTIZ, R.; STEELE, T.W.J.; STUCKEY, D. C. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review. *Biotechnology Advances* December; 32(8): 1523–1534. 2014.
7. EL-GOHARY F.A., KHATER M., KAMEL G.M. Pretreatment of Landfill Leachate by Ammonia Stripping. *Journal of Applied Sciences Research*.9(6):3905-3913. 2013.
8. EMERSON, K.; RUSSO, R. C.; LUND, R. E.; THURSTON R. V. Aqueous Ammonia Equilibrium Calculations: Effect of pH and Temperature. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, v. 32 p 2379-2383. 1975.
9. FERRAZ F.M.; POVINELLI, J.; VIEIRA E.M.; Ammonia removal from landfill leachate by air stripping and absorption. *Environmental Technology*;34(13-16):2317-2326. 2013.
10. 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.
11. JIN R-C, YANG G-F, YU J-J, ZHENG P. The inhibition of the anammox process: a review. *Chemical Engineering Journal* 197(15):67–79. 2012.

12. 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.
13. METCALF & EDDY. *Tratamento de efluentes e recuperação de recursos*. Tradução Ivanildo Hespanhol, José Carlos Mierzwa. 5ª. ed. AMGH. Porto Alegre. 1980p. 2015.
14. O'BRIEN, D.J.; SENSKE, G.E., KOMANOWSKY, M. Ammonia removal from deliming effluent by stripping reabsorption. *Journal of the American Leather Chemists Association*. v. 81 n.4. 3667–3674. 1984.
15. RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos*. Campinas: Casa do Pão, 326 p. 2005.
16. USEPA. *Wastewater Technology Fact Sheet Ammonia Stripping*. EPA-832-F-00-019. Office of Water Development, U.S. Environmental Protection Agency, 4 p. 2000.
17. VIOTTI, P., GAVASCI, R, *Scaling of ammonia stripping towers in the treatment of groundwater polluted by municipal solid waste landfill leachate: study of the causes of scaling and its effects on stripping performance*. *Revista Ambiente Água, Taubaté*, v. 10, n. 2, p. 240-252, June 2015 .
18. ZHANG L., LEE Y., JAHNG D. Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*.v.199–200. 36–42. 2012.