

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

PAULO HENRIQUE MAZIEIRO POHLMANN

**REMOÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE NITROGÊNIO: *AIR STRIPPING* DA
AMÔNIA EM ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA
2013

PAULO HENRIQUE MAZIEIRO POHLMANN

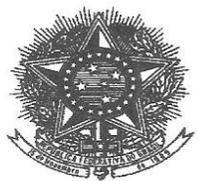
**REMOÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE NITROGÊNIO: *AIR STRIPPING* DA
AMÔNIA EM ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ajadir Fazolo

LONDRINA

2013



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

REMOÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE NITROGÊNIO: *AIR STRIPPING* DA AMÔNIA EM
ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA

por

PAULO HENRIQUE MAZIEIRO POHLMANN

Monografia apresentada no dia 04 de Setembro de 2013 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Profa. Dra. Joseane Debora Peruco Theodoro
UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Londrina

Prof. Dr. Orlando de Carvalho Junior
UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Londrina

Prof. Dr. Ajadir Fazolo
UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Londrina
Orientador

Profa. Dra. Joseane Debora Peruco Theodoro
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

AGRADECIMENTOS

À Deus, por indicar-me os caminhos a seguir.

À minha mãe, Neiva Madalena Mazieiro Pohlmann, pela dedicação e cuidados durante a infância, adolescência e fase adulta.

Ao meu pai, Sergio Silveira Pohlmann, pelo amor e dedicação mesmo à distância.

Ao meu irmão, Carlos Eduardo Mazieiro Pohlmann, pela amizade e companheirismo, fortalecidos ao longo dos anos.

Às minhas queridas tias, Vania Lucia Maziero e Vera Lucia Maziero, pelo apoio financeiro, carinho e cuidados. Minha dívida é eterna, mas buscarei formas de retribuir o amor que tenho recebido.

À Caroline de Souza Gonçalves e Família, pelo amor, carinho e amizade. Na vida, seguimos caminhos distintos, mas as lembranças permanecem na memória.

Aos meus sinceros amigos, Pedro M. Martins, Lucas M. Ramos, Rafael Dias, Mariana M. Larini, Caroline Dutra, Caroline G. de Carvalho, Rafael Abreu, Vitor Galdino, pelo apoio, risadas e brincadeiras. Estes momentos de alegria jamais serão esquecidos.

Ao Prof. Dr. Ajadir Fazolo, pelos ensinamentos, amizade, confiança e conselhos durante a graduação.

Ao mestrando Paulo, pela ajuda no planejamento e construção do sistema de tratamento utilizado neste experimento.

À todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste sonho.

RESUMO

POHLMANN, Paulo Henrique Mazieiro. Remoção Físico-química de nitrogênio: *Air Stripping* da amônia em água residuária sintética. 2013. 83p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2013.

Os efeitos da vazão de ar (Q_{ar}) e do pH sobre a remoção de $N-NH_3$ pelo processo de *air stripping* foram investigados em torre de *stripping* recheada, alimentada com água residuária sintética com concentração inicial de N-amoniaco de $4642 \pm 188 \text{ mgN.L}^{-1}$, operada em regime de batelada e em contracorrente. A temperatura foi mantida em 20°C por sistema de homogeneização composto por banho ultratermostático e trocador de calor. As vazões de recirculação (Q_r) utilizadas foram de 3,75 e 2,2 Lpm. Foi adotado tempo de ciclo (TC) de 24h, sendo realizada coleta de amostra com 12 horas de tratamento. O procedimento experimental foi subdividido em quatro fases sequenciais, totalizando 18 ensaios: Fase I – Testes preliminares (2 ensaios); Fase II – Planejamento Experimental (11 ensaios); Fase III – Validação dos Modelos Matemáticos (4 ensaios); Fase IV – Recuperação da amônia volatilizada (1 ensaio). As condições operacionais das Fases I, III e IV foram determinadas com base na Fase II do procedimento experimental. Os valores das variáveis independentes na Fase II foram estabelecidos pelo planejamento estatístico Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e permaneceram na faixa de 8,8 à 31,2 Lpm para a Q_{ar} e de 10,6 à 13,4 para o pH. Foram gerados modelos matemáticos, superfícies de resposta e curvas de contorno para as variáveis resposta $N-NH_3.12h$ (%) e $N-NH_3.24h$ (%), submetidos ao teste de Análise de Variância (ANOVA) ao nível de significância de 1%. Verificou-se que a elevação da Q_{ar} e do pH promove o aumento da eficiência de remoção de $N-NH_3$ pelo processo de *air stripping*. Eficiências superiores a 90% podem ser alcançadas com condições operacionais superiores a 20 Lpm para a Q_{ar} e de 13,0 para o pH. A solução de recuperação de ácido bórico mostrou-se altamente eficiente na recuperação do $N-NH_3$ volatilizado, alcançando eficiência de 95,06%. Neste ensaio, realizado com Q_{ar} de 28 Lpm, pH 13,0, Q_r de 2,2 Lpm e temperatura de 20°C , 96,77% do N-amoniaco inicial foi removido da água residuária.

Palavras-chave: *Air Stripping*, Amônia *Stripping*, Delineamento Composto Central Rotacional, Água Residuária Sintética;

ABSTRACT

POHLMANN, Paulo Henrique Mazieiro. Physical-chemistry nitrogen removal: Air Stripping of ammonia in synthetic wastewater. 2013. 83p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2013.

The effects of air flow (Q_{air}) and pH on the removal of $N-NH_3$ by air stripping process were investigated in packed stripping tower, fed with synthetic wastewater with initial concentration of N-ammoniacal of $4642 \pm 188 \text{ mgN.L}^{-1}$, operated under fed-batch and countercurrent. The temperature was maintained at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ by homogenization system composed of ultrathermostatic bath and heat exchanger. The recirculation flow (Q_r) used were 3.75 and 2.2 Lpm. It was adopted a cycle time (CT) of 24 hours, and the samples collected were under 12 hours of treatment. The experimental procedure was divided into four sequential phases, totaling 18 trials: Phase I - Preliminary tests (2 trials); Phase II - Planning Experimental (11 trials); Phase III - Validation of Mathematical Models (4 trials); Phase IV - Recovery of volatilized ammonia (1 trial). The operational conditions of Phases I, III and IV were determined based on Phase II, of the experimental procedure. The values of the independent variables in Phase II were established by the statistical planning Central Composite Rotational Design (CCRD) and remained in the range of 8.8 to 31.2 Lpm for Q_{air} and 10.6 to 13.4 for pH. The mathematical models generated were response surfaces and contour curves for the response variables $N-NH_3.12h$ (%) and $N-NH_3.24h$ (%) tested using the Analysis of Variance (ANOVA) at a significance level of 1%. It was found that the raise of the Q_{air} and the pH promotes an increase on the removal efficiency of $N-NH_3$ by the air stripping process. Efficiencies above 90% can be achieved with operational conditions higher than 20 Lpm for the Q_{air} and 13.0 for the pH. It was verified that the recovery solution of boric acid presented high efficiency in recovering the volatilized $N-NH_3$, reaching efficiency of 95.06%. In this assay, conducted with Q_{air} of 28 Lpm, pH 13.0, 2.2 Lpm of Q_r and temperature of $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 96.77% of the initial N-ammoniacal was removed from the wastewater.

Keywords: Air Stripping, Ammonia Stripping, Central Composite Rotatable Design, Synthetic Wastewater;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Proporção entre amônia livre e o íon amônio em função do pH	21
Figura 2 - Constante de Henry para amônia em função da temperatura	23
Figura 3 - Curvas de equilíbrio para amônia na água.....	24
Figura 4. Planejamento fatorial 2^K (K=2).....	31
Figura 5. Disposição dos tratamentos do DCC (K = 2)	33
Figura 6 - Sistema de Tratamento e recuperação de amônia	35
Figura 7 – Sistema de tratamento para remoção de N-NH ₃ por air stripping – vista frontal.....	36
Figura 8 – Sistema de Tratamento para remoção de N-NH ₃ por air stripping	37
Figura 9 – (a) Material utilizado como recheio e (b) Torre de stripping preenchida com recheio	38
Figura 10 – Distribuidor de água residuária no topo da torre de stripping.....	38
Figura 11 – Sistema de Recuperação de N-NH ₃ em destaque	39
Figura 12 – Sistema de recuperação de N-NH ₃ em funcionamento.....	40
Figura 13 – Fluxograma do tratamento por air stripping com recuperação de N-NH ₃	41
Figura 14 – PM1: (■) N-amoniaco Remanescente e (□) N-NH ₃ Removido	49
Figura 15 – PM2: (■) N-amoniaco Remanescente e (□) N-NH ₃ Removido	50
Figura 16 - Gráfico de Pareto para variável resposta N-NH ₃ .12h (%)	54
Figura 17 – Superfície de resposta para a variável resposta N-NH ₃ .12h (%)	56
Figura 18 - Curva de contorno para a variável resposta N-NH ₃ .12h (%).....	56
Figura 19 - Gráfico de Pareto para variável resposta N-NH ₃ .24h (%)	58
Figura 20 – Superfície de resposta para a variável resposta N-NH ₃ .24h (%) com todos os fatores.....	59
Figura 21 - Curva de contorno para a variável resposta N-NH ₃ .24h (%) com todos os fatores	60
Figura 22 – Relação entre a eficiência estimada e real para N-NH ₃ .12h (%).....	63
Figura 23 – Relação entre a eficiência estimada e real para N-NH ₃ .24h (%).....	64
Figura 24 – Efeito do pH com TC de 12 horas, Qar de 20 Lpm e Qr de 2,2 Lpm: (■) Eficiência real e (○) Eficiência estimada pelo modelo N-NH ₃ .12h (%).....	66
Figura 25 – Efeito do pH com TC de 24 horas, Qar de 20 Lpm e Qr de 2,2 Lpm: (■) Eficiência real e (○) Eficiência estimada pelo modelo N-NH ₃ .24h (%).....	66

Figura 26 – Efeito do Qar com TC de 12 horas, pH 12 e Qr de 2,2 Lpm: (■) Eficiência real e (Δ) Eficiência estimada pelo modelo N-NH₃.12h (%)68

Figura 27 – Efeito do Qar com TC de 24 horas, pH 12 e Qr de 2,2 Lpm: (■) Eficiência real e (Δ) Eficiência estimada pelo modelo N-NH₃.24h (%)68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição do nitrogênio amoniacal entre as formas livre e ionizada.....	20
Tabela 2. Total de Tratamentos em função do número de níveis e fatores	29
Tabela 3. Tratamento do planejamento fatorial 2^K (K = 2).....	30
Tabela 4. Valores de α em função do número de variáveis independentes (K)	32
Tabela 5. Combinações dos níveis codificados para K = 2	32
Tabela 6 - Parâmetros analisados e métodos utilizados	42
Tabela 7 – Condições operacionais dos testes preliminares.....	43
Tabela 8 - Matriz do planejamento DCCR com os valores codificados e reais	45
Tabela 9 – Valores das variáveis independentes nos ensaios na fase de validação.....	45
Tabela 10 – Consumo de Ca(OH)_2 para ajuste do pH.....	48
Tabela 11 – Perfis de Monitoramento: coeficientes de regressão e R^2	49
Tabela 12 – Remoção de N-NH_3 pelas variáveis resposta N-NH_3 .12h (%) e N-NH_3 .24h (%).....	51
Tabela 13 – Remoção de Alcalinidade Total com TC de 12 e 24 horas	52
Tabela 14 – Temperatura e condutividade com TC de 12 e 24 horas.....	53
Tabela 15 - Efeitos estimados dos fatores para variável resposta N-NH_3 .12h (%)	54
Tabela 16 – ANOVA para variável resposta N-NH_3 .12h (%)	55
Tabela 17 - Efeitos estimados dos fatores para variável resposta N-NH_3 .24h (%)	57
Tabela 18 – ANOVA para variável resposta N-NH_3 .24h (%)	58
Tabela 19 – Coeficientes de regressão dos modelos matemáticos	61
Tabela 20 – Eficiência de remoção de amônia livre nos ensaios de validação.....	61
Tabela 21 – Erros de ajuste e relativo para N-NH_3 .12h (%)	61
Tabela 22 – Erros de ajuste e relativo para N-NH_3 .24h (%)	61
Tabela 23 – Erro dos modelos para a variável resposta N-NH_3 .12h (%)	62
Tabela 24 – Erro de ajuste e relativo para a variável resposta N-NH_3 .24h (%).....	63
Tabela 25 – Efeito do pH com tempo de ciclo de 12 e 24 horas	65
Tabela 26 – Efeito do Qar com tempo de ciclo de 12 e 24 horas.....	67

Tabela 27 – Concentração de borato de amônio e nitrogênio nos recipientes R1 e R270

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works Association
ANOVA	Análise de Variância
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DCC	Delineamento Composto Central
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
G/L	Razão Ar-Líquido
Lpm	Litros por Minuto
N	Nitrogênio
N-NH ₃	Nitrogênio na forma de amônia livre
N-NH ₄ ⁺	Nitrogênio na forma de amônia ionizada
PVC	Policloreto de Vinila
PC	Ponto Central
Qar	Vazão de Ar
Qr	Vazão de Recirculação
TC	Tempo de Ciclo
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WEF	Water Environment Federation

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1 NITROGÊNIO AMONÍACAL NO MEIO AMBIENTE	16
3.1.1 REAÇÕES EM AMBIENTES AQUÁTICOS	16
3.1.2 REAÇÕES NA ATMOSFERA	18
3.2 EQUILÍBRIO QUÍMICO DA AMÔNIA	19
3.3 AIR STRIPPING DA AMÔNIA.....	21
3.3.1 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO AIR STRIPPING	27
3.3.2 RECUPERAÇÃO DA AMÔNIA VOLATILIZADA.....	28
3.4 METODOLOGIA ESTATÍSTICA.....	29
3.4.1 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	29
3.4.2 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL	31
4 MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1 INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS	34
4.2 FUNCIONAMENTO DO SISTEMA	40
4.3 PARÂMETROS MONITORADOS	42
4.4 FASE I: TESTES PRELIMINARES	43
4.5 FASE II: PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.6 FASE III: VALIDAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS	45
4.7 FASE IV: RECUPERAÇÃO DA AMÔNIA LIVRE	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 FASE I: ENSAIOS PRELIMINARES	48
5.2 FASE II: PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO	51
5.2.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA: VARIÁVEL RESPOSTA N-NH ₃ .12h (%)	53
5.2.2. ANÁLISE ESTATÍSTICA: VARIÁVEL RESPOSTA N-NH ₃ .24h (%)	57
5.3 FASE III: VALIDAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS	60
5.4 EFEITOS DA QAR E DO PH.....	64
5.5 FASE IV: RECUPERAÇÃO DA AMÔNIA VOLATILIZADA	69
5.6 PROBLEMAS OPERACIONAIS E RECOMENDAÇÕES	71
6. CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIAS	77

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 ineficientes, 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 n° 357/2005 e n° 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. 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, conseqüentemente, melhorar a tratabilidade biológica dos efluentes (GOTVAJN et al., 2009, p. 1450; KARGI; PAMUKOGLU, 2004, p. 286).

Neste contexto, o tratamento por *air stripping* de lixiviados de aterro sanitário, efluentes de curtume e de outros processos industriais destaca-se como a principal aplicabilidade do *air stripping*. Os efluentes acima referidos são caracterizados pela variabilidade na composição química, alta toxicidade aos ecossistemas e elevada geração, que é impulsionada pelo crescimento industrial, populacional e pelos padrões de consumo.

O processo de *air stripping* envolve a transferência de substâncias voláteis presentes na fase líquida (água residuária) para a fase gasosa (gás de arraste) (KAWAMURA, 2000, p. 549). A eficiência da remoção está diretamente ligada à solubilidade do contaminante nas fases líquida e gasosa, à temperatura do meio, à vazão do gás de extração e à área de contato entre as duas fases (METCALF; EDDY, 2003, p. 1163). Além disso, a concentração de nitrogênio amoniacal da água residuária e a configuração do reator são fatores com significativa influência sobre a eficiência do processo (CHEUNG et al., 1997, p. 219).

A liberação da amônia volatilizada para a atmosfera representa uma das principais limitações do emprego desta tecnologia e uma importante fonte de preocupação. A emissão deve ser evitada, já que a solução da poluição dos corpos hídricos não deve resultar em uma nova problemática: a poluição atmosférica, que, em geral, apresenta maior gravidade e dificuldade de controle.

A legislação brasileira, por meio das resoluções CONAMA n° 03/1990 e n° 05/1989, não prevê padrões primários e secundários de qualidade do ar no que se refere à amônia. Os padrões de emissão, definidos pelas resoluções CONAMA n° 08/1990, n° 382/2006 e n° 436/2011, estabelecem limites de emissão de amônia apenas para os processos industriais de refinarias de petróleo e da produção de fertilizantes, ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido nítrico. A inexistência de legislação específica, de parâmetros de qualidade do ar e de emissão para a amônia e os graves impactos ao meio ambiente corroboram com a necessidade de promover a recuperação da amônia volatilizada.

A visualização do processo de *air stripping* da amônia como uma alternativa para o tratamento de águas residuárias cujo emprego de vias biológicas é dificultada, seja pela elevada toxicidade aos microrganismos ou pela baixa biodegradabilidade do efluente, desperta o interesse em avaliar os efeitos do pH e da vazão de ar sobre a eficiência do processo. O desenvolvimento desta pesquisa pode contribuir para a redução dos impactos ambientais nos corpos receptores e na atmosfera, bem como, para o desenvolvimento de novas tecnologias.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar, por meio de metodologia de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), a influência da vazão de ar e do pH inicial no arraste do nitrogênio amoniacal, em uma torre de *stripping*, em escala de bancada, alimentada com água residuária sintética.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir torre de stripping recheada, operada em batelada, com recirculação de água residuária;
- Determinar as condições operacionais (pH e vazão de ar) que maximizem a remoção do nitrogênio amoniacal na torre de *stripping*;
- Avaliar o desempenho do sistema e o potencial de recuperação da amônia, buscando evitar a liberação para a atmosfera;

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 NITROGÊNIO AMONIACAL NO MEIO AMBIENTE

A amônia é um composto intermediário no ciclo do nitrogênio global e é essencial para diversos processos biológicos. Conseqüentemente, este componente é encontrado em baixas concentrações no meio ambiente e, quando em elevadas concentrações, é proveniente das atividades antrópicas (RONEY et al., 2004, p. 123).

A amônia é responsável por uma série de problemas ambientais, dentre os quais a degradação da qualidade do ar, a geração de odores, alterações climáticas, a acidificação do solo, a eutrofização dos corpos hídricos, entre outros. O desafio atual é otimizar o uso do nitrogênio para garantir a qualidade de vida sem, no entanto, comprometer a saúde humana e gerar impactos ambientais (ANEJA et al., 2009, p. 4238).

Diversas atividades antrópicas e processos naturais foram identificados como fontes de emissão de amônia. Destacam-se a fabricação e aplicação de fertilizantes, queima de combustíveis fósseis e biomassa, vazamentos durante a síntese comercial, manejo e gestão de animais e seus resíduos, esgotos e outros efluentes líquidos, erupções vulcânicas e a decomposição da matéria orgânica (USEPA, 1995, p. 1; RONEY et al., 2004, p. 126).

3.1.1 REAÇÕES EM AMBIENTES AQUÁTICOS

O nitrogênio sofre inúmeras alterações na biosfera como consequência de diversos processos bioquímicos. Em meio aquático, este nutriente pode ser encontrado como nitrogênio molecular (N_2), nitrogênio orgânico, amônia livre (NH_3), íon amônio (NH_4^+), íon nitrito (NO_2^-) e íon nitrato (NO_3^-) (MOTA; von SPERLING, 2009, p. 27).

A amônia atua como o componente central do ciclo do nitrogênio (von SPERLING, 2005a, p. 36) e representa uma das principais fontes de nitrogênio para os

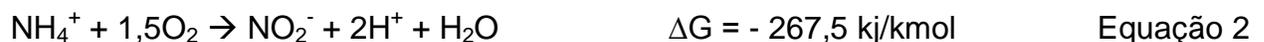
produtores primários, juntamente com o nitrato (ESTEVEES, 1999, p. 204). Nos meios aquáticos e no solo as diferentes formas de nitrogênio são metabolizadas pelos processos de amonificação, assimilação, nitrificação e desnitrificação (MAIER et al., 2009, p. 182).

A amônia é produzida nos corpos hídricos pelo processo de amonificação, que consiste na decomposição aeróbia ou anaeróbia da porção nitrogenada da matéria orgânica por microrganismos heterotróficos (ESTEVEES, 1999, p. 204). Como exemplo, destaca-se a degradação da ureia pela enzima extracelular *urease*, conforme a equação 1 (MAIER et al., 2009, p. 304):



A nitrificação corresponde à oxidação biológica da amônia para nitrato com a formação do nitrito como produto intermediário. Os microrganismos envolvidos são quimioautotróficas dos gêneros *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, os quais realizam o processo em duas etapas sequenciais: a nitrificação e a nitratação (SEDLAK, 1991, p. 7). Os microrganismos nitrificantes são gram-negativos, autotróficos, pois têm como fonte de carbono o CO_2 presente no ambiente, e utilizam o oxigênio como acceptor final de elétrons no processo de respiração celular (PELCZAR et al., 1996, p. 323).

A conversão do nitrogênio amoniacal à nitrito, realizada pelas bactérias do gênero *Nitrossomonas*, ocorre conforme a equação 2 (MAIER et al., 2009, p. 305). A variação negativa da energia livre de Gibbs (ΔG) indica que a reação, em condições de temperatura e pressão constantes, ocorre de forma espontânea (ATKINS; JONES, 2006, p. 315; BROWN; HOLME, 2009, p. 395).



A oxidação do nitrito à nitrato, conforme a equação 3, é efetuada pelas bactérias do gênero *Nitrobacter* (MAIER et al., 2009, p. 305).



A desnitrificação corresponde à conversão biológica do nitrato para formas mais reduzidas tais como: N_2 , N_2O e NO . O processo é realizado por uma variedade de microrganismos heterotróficos facultativos que podem utilizar o nitrato em vez de oxigênio como aceptor final de elétrons (SEDLAK, 1991, p. 18). A redução do nitrato ocorre por uma sequência específica de reações, nas quais são formados diversos produtos intermediários, conforme ilustrado abaixo (ATLAS et al., 1998, p. 423; PELCZAR et al., 1996, p. 323):



A reação estequiométrica para a desnitrificação depende da matéria carbonácea envolvida. Para o metanol, a reação é expressa conforme a equação 5 (SEDLAK, 1991, p.18):



3.1.2 REAÇÕES NA ATMOSFERA

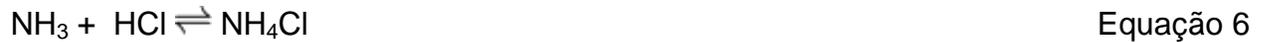
O nitrogênio gasoso (N_2) corresponde a 99% do nitrogênio presente na atmosfera e grande parte do 1% restante é composto pelo óxido nitroso (N_2O). As demais espécies nitrogenadas são encontradas em concentrações extremamente pequenas quando em condições naturais (WALLACE; HOBBS, 2006, p. 182).

Concentrações elevadas de amônia são encontradas exclusivamente nas proximidades da superfície e das fontes de emissão. Enquanto a concentração de fundo permanece em condições inferiores a 50 ppt ($0,035 \text{ mg.m}^{-3}$), nos ambientes poluídos a concentração pode atingir valores de 57 ppb ($39,90 \text{ mg.m}^{-3}$) e até mesmo de 360 ppb (252 mg.m^{-3}) em casos extremos (KRUPA, 2003, p. 212). Segundo Biswas et al. (2008, p. 7783), concentrações de amônia livre em torno de 50 mg.m^{-3} são indicativos de uma atmosfera altamente poluída.

A amônia desempenha um papel crucial na dinâmica da química atmosférica (WALLACE; HOBBS, 2006, p. 182). Esta espécie nitrogenada é responsável pela

neutralização dos ácidos presentes na atmosfera, tais como H_2SO_4 , HCl e HNO_3 , geralmente de origem antrópica, resultando na formação de sais que atuam como aerossóis (RONEY et al., 2004, p.126).

As reações de neutralização dos ácidos pela amônia na atmosfera ocorrem conforme as equações 6, 7 e 8 (HARRISON, 1999, p. 59).



As principais formas de remoção dos aerossóis atmosféricos são a deposição úmida e seca (WALLACE; HOBBS, 2006, p. 164; RONEY et al., 2004, p. 126). Devido as reações de neutralização, espera-se que a amônia tenha um tempo de residência relativamente curto de 5 à 10 dias (USEPA, 1989, p. 1-1).

3.2 EQUILÍBRIO QUÍMICO DA AMÔNIA

A amônia pode apresentar-se nas águas residuárias tanto na forma ionizada (NH_4^+) quanto na forma livre (NH_3) (von SPERLING, 2005b, p. 256). Contudo, somente a forma não ionizada do nitrogênio amoniacal pode ser removida pelo ar, pois é gasosa e pode ser volatilizada. A forma ionizada desses compostos está totalmente solúvel e não pode ser removida por arraste com ar (METCALF; EDDY, 2003, p. 1163).

O equilíbrio químico da amônia em solução aquosa é definido pela equação 9 (COTTON et al., 1995, p. 403; SHRIVER; ATKINS, 2008, p. 383).



De acordo com von Sperling (2005a, p. 99) o equilíbrio químico da amônia na água depende da temperatura e do pH, conforme apresentado na equação 10.

$$\frac{NH_3}{NH_4^+ + NH_3} = \frac{100}{1 + 10^{(0,09018 + \frac{2729,92}{T+273,20}) - pH}} \quad \text{Equação 10}$$

onde: T é a temperatura do meio em °C;

pH é o potencial hidrogeniônico do meio (adimensional);

Com a elevação do pH, o equilíbrio químico da reação (equação 9) se desloca para a esquerda, favorecendo a maior presença de amônia livre. Com pH em torno da neutralidade, praticamente toda a amônia se encontra na forma ionizada. Em condições de pH próximo de 9,5 a proporção é de 50% e com pH acima de 11, praticamente toda a amônia está na forma livre (von SPERLING, 2005a, p. 322).

A Tabela 1 apresenta a distribuição percentual do nitrogênio amoniacal entre as formas livre e ionizada conforme o pH e a temperatura.

Tabela 1 - Distribuição do nitrogênio amoniacal entre as formas livre e ionizada

pH	T= 15 °C		T = 20 °C		T=25 °C	
	% NH ₃	% NH ₄ ⁺	% NH ₃	% NH ₄ ⁺	% NH ₃	% NH ₄ ⁺
6,5	0,09	99,91	0,13	99,87	0,18	99,82
7	0,27	99,73	0,40	99,60	0,57	99,43
7,5	0,86	99,14	1,24	98,76	1,77	98,23
8	2,67	97,33	3,82	96,18	5,38	94,62
8,5	7,97	92,03	11,16	88,84	15,25	84,75
9	21,50	78,5	28,43	71,57	36,27	63,73
9,5	46,41	53,59	55,68	44,32	64,28	35,72

Fonte: von Sperling (2005a, p. 99).

A Figura 1 foi desenvolvida por Souto (2009, p. 157) e ilustra a proporção entre as formas de amônia em função do pH do meio. A temperatura foi mantida constante em 25 °C.

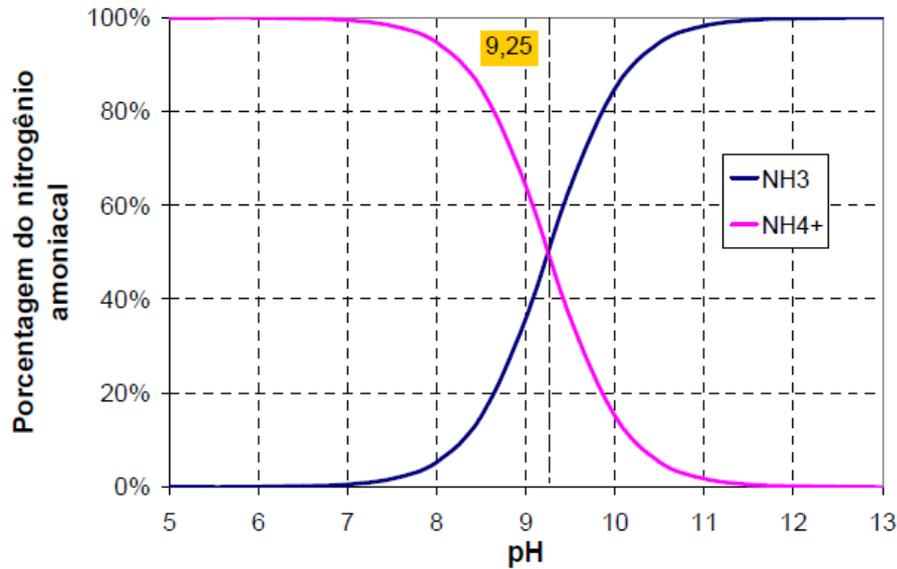


Figura 1 - Proporção entre amônia livre e o íon amônio em função do pH
Fonte: Souto (2009, p. 157).

3.3 AIR STRIPPING DA AMÔNIA

O *air stripping* é um processo de transferência de massa pelo qual um líquido, em geral água residuária, é mantido contato com um gás de arraste, no caso o ar, de modo que algumas substâncias voláteis indesejáveis presentes na fase líquida, como a amônia, sejam carregadas pela fase gasosa. Este processo ocorre em virtude da diferença de concentração da substância volátil nas duas fases do sistema (METCALF; EDDY, 2003, p. 1163).

Portanto, a remoção de componentes voláteis dissolvidos envolve o contato entre o líquido com contaminante e o gás de arraste sem contaminante. O componente em interesse, removido pelo processo, é eliminado da fase líquida e incorporada na fase gasosa satisfazendo a Lei de Henry, conforme a equação 11 (METCALF; EDDY, 2003, p. 1163; USEPA, 1986, p. 5-3).

$$p_g = \frac{H}{P_t} \cdot X_g$$

Equação 11

onde: p_g é a fração molar do gás no ar;
 H é a constante de Henry (atm);
 P_t é a pressão total, geralmente 1 atm;
 X_g é a fração molar do gás na água;

Sabendo-se que a fração molar do gás corresponde à pressão parcial do gás, temos que a Equação 12 pode ser apresentada na forma da equação 12.

$$P_g = H \cdot X_g$$

Equação 12

onde: P_g é a pressão parcial do gás, em atm;
 H é a constante de Henry, em atm;
 X_g é a fração molar do gás na água;

Na literatura, no que tange a solubilidade de gases na água e em água residuárias, a Lei de Henry é apresentada conforme a equação 13.

$$\frac{C_g}{C_s} = H$$

Equação 13

onde: C_g é a concentração do constituinte na fase gasosa (mg.L^{-1} ou ug.m^{-3});
 C_s é a concentração de saturação do constituinte no líquido (mg.L^{-1} ou ug.m^{-3});
 H é a constante de Henry (adimensional);

A aeração no processo de tratamento promove o estabelecimento da condição de equilíbrio entre a concentração dos constituintes nas fases líquida e gasosa. Este equilíbrio é definido como concentração de saturação e segue a Lei de Henry. A força motriz para a transferência de massa no sistema gás-líquido é a diferença entre a condição atual do sistema e a condição de equilíbrio (DYKSEN, 2005, p. 5-8).

A constante de Henry é muito importante no processo de tratamento de águas residuárias por *air stripping*. Substâncias com constantes de Henry elevadas são facilmente eliminadas pelo gás de arraste, enquanto que substâncias com constantes de Henry baixas são eliminadas com maior dificuldade (CORBITT, 1999, p. 5-147; DYKSEN, 2005, p. 5-9). Valores elevados da constante de Henry indicam maiores afinidades dos compostos orgânicos pela fase gasosa do que pela fase líquida (USEPA, 1986, p. 5-3).

A Figura 2 ilustra a variação da constante de Henry para a amônia em função da temperatura.

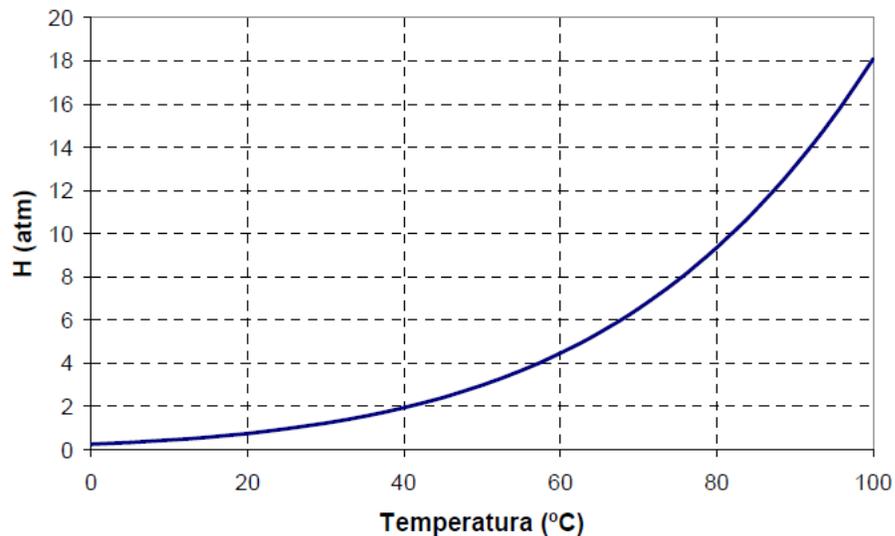


Figura 2 - Constante de Henry para amônia em função da temperatura

Fonte: Souto (2009, p. 174).

Em condições de escoamento turbulento na torre de stripping a quantidade de ar teórico para a remoção de amônia pode ser calculada pela Lei de Henry. Para tal, assume-se que as concentrações de amônia no ar de entrada e na água residuária tratada são nulas, o ar de saída da torre está em equilíbrio com o fluxo de entrada de água residuária e o ar de entrada está em equilíbrio com o fluxo de saída de água residuária (SEDLAK, 1991, p. 38). Nestas condições, a razão ar-líquido (G/L), que

indica a quantidade de ar teórica mínima necessária pode ser expresso de acordo com a equação 14 (METCALF; EDDY, 2003, p. 1168):

$$\frac{G}{L} = \frac{P_t}{H}$$

Equação 14

onde: G/L é a razão ar-líquido (m^3/m^3 ou L/L);

Pt é a pressão total (em geral 1 atm);

H Constante de Henry (adimensional);

As relações de equilíbrio da amônia na água, baseadas na Lei de Henry, em função da temperatura e para condições de pressão equivalente à 1 atm, estão ilustradas na Figura 3.

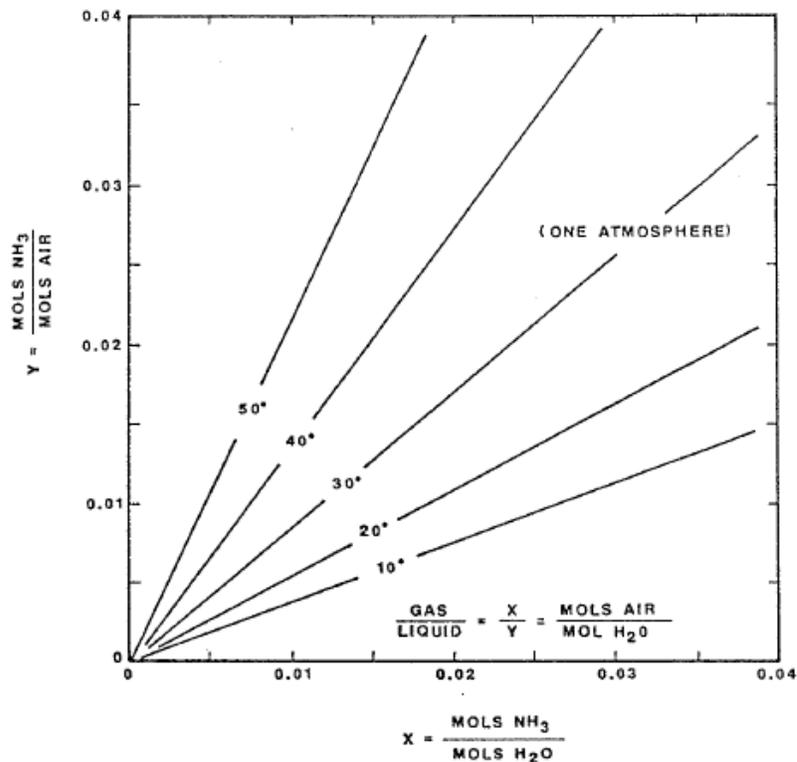


Figura 3 - Curvas de equilíbrio para amônia na água

Fonte: Sedlak (1991, p. 38)

Segundo METCALF e EDDY (2003, p. 1178), os fatores responsáveis pela eficiência de remoção dos compostos voláteis por *air stripping* envolvem a área de contato (gás de arraste e líquido), a solubilidade do contaminante na fase aquosa, a difusividade do contaminante no ar e na água, a turbulência das fases e a temperatura de operação. O pH também influi de forma considerável no processo, de forma que sua elevação tende a aumentar a eficiência da remoção (Bonmati; Flotats, 2003, p. 271). Além disso, a concentração de nitrogênio amoniacal da água residuária e a configuração do reator são fatores com significativa influência sobre a eficiência do processo (CHEUNG et al., 1997, p. 219).

Degermenci et al. (2012, p. 404) concluíram que a temperatura e a vazão de ar são parâmetros operacionais com maior influência sobre a eficiência da remoção de nitrogênio em relação à taxa de recirculação e a concentração de nitrogênio amoniacal inicial da água residuária. Por outro lado, Gustin e Marinsek-Logar (2011, p. 65) observaram que o pH tem efeito mais significativo sobre a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal que a variação da temperatura e da vazão de ar.

A verificação das dificuldades e limitações do tratamento por vias biológicas de determinadas águas residuárias, como lixiviados de aterro, efluentes de curtume, efluentes da suinocultura e despejos de processos industriais, têm despertado o interesse na aplicação de processos físico-químicos, dentre os quais o *air stripping*, como alternativa aos sistemas tradicionais, como um pré-tratamento ou na redução da toxicidade aos microrganismos, que melhora a tratabilidade biológica dos efluentes (KARGI; PAMUKOGLU, 2003, 2004, p. 595, p. 286; GOTVAJN et al., 2009, p. 1450; ZHANG; JAHNG, 2010, p. 542; LEI et al., 2007, p. 396).

De forma geral, os processos biológicos aeróbios e anaeróbios são ineficientes quando aplicados no tratamento de alguns despejos industriais devido a ausência dos substratos necessários ao metabolismo dos microrganismos, contudo, este problema pode facilmente ser solucionado pela adição de nutrientes ou pela mistura dos despejos industriais com esgoto sanitário doméstico (IMHOFF; IMHOFF, 1986, p. 173). Em outros casos, a baixa biodegradabilidade do efluente devido a baixa relação DBO/DQO exclui a possibilidade de tratamento biológico (DIAMADOPOULOS, 1994, p. 2439).

Condições de altas cargas de nitrogênio amoniacal e de pH elevado podem causar inibição aos microrganismos em sistemas biológicos, principalmente na etapa de nitrificação (ANTHONISEN et al., 1976; KIM et al., 2008, HASEN et al., 1998; LI; ZHAO, 1999). Nestas condições, o emprego do *air stripping* deve reduzir a concentração de nitrogênio amoniacal para um valor inferior ao nível de inibição para o tratamento biológico subsequente (CHEUNG et al., 1997, p. 219).

Cotman e Gotvajn (2010, p. 298) consideram o *air stripping* uma importante alternativa para a remoção de nitrogênio na forma de amônia e na redução da toxicidade de lixiviados de aterro sanitário com baixa biodegradabilidade (DBO_5/DQO de 0,01 à 0,06), obtendo eficiência de remoção por volta de 94% com pH igual a 11,0.

Zhang et al. (2012, p. 36) concluíram que a remoção de amônia em meio alcalino através dessa tecnologia representa uma medida viável na prevenção da falha de sistemas de digestão anaeróbia de águas residuárias da suinocultura. A produtividade do metano cresceu de 0,23 +/- 0,08 L $CH_4/L.d$ no meio controle para 0,75 +/- 0,11 L $CH_4/L.d$ e para 0,57 +/- 0,04 L $CH_4/L.d$ quando empregado o *air stripping* como pré-tratamento em condições operacionais de pH 9,5 e 10,0, respectivamente.

Queiroz et al. (2011, p. 404) considera atrativa a utilização do *air stripping* na redução da carga de amônia de lixiviados de aterro sanitário a montante de sistemas biológicos, uma vez que o valor de pH relativamente alto do efluente bruto ($pH > 8,5$) reduz a demanda de produtos químicos e desonera o processo de tratamento.

Gotvajn et al. (2009, p. 1446) avaliaram a eficiência de diversas técnicas para o tratamento de lixiviado de aterro, dentre os quais, o *air stripping* e um processo biológico aeróbio. Os autores verificaram que o tratamento biológico foi ineficiente quando o efluente encontrava-se concentrado e que o *air stripping* é eficiente, com 84% de remoção do nitrogênio amoniacal inicial em uma condição de pH 11,0.

Utilizando o mesmo tipo de efluente, Diamadopoulos (1994, p. 2444) obteve 95% de remoção de nitrogênio em lixiviado de aterro com vazões de 2 e 3,5 L de ar/L de amostra/minuto em condições de pH igual à 11,5 e com 24 horas de experimento.

3.3.1 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO *AIR STRIPPING*

Dentre as principais vantagens do emprego do *air stripping* na remoção de COV's, amônia e outros contaminantes em águas residuárias, destacam-se (USEPA, 2000, p. 2; METCALF; EDDY, 2003, p. 1178):

- a) A eficiência do processo não é sensível a substâncias tóxicas, como ocorre em processos biológicos;
- b) É capaz de promover o tratamento de águas residuárias para que estas atendam os limites impostos pela legislação ambiental;
- c) Permite o controle da quantidade de amônia que se deseja remover;
- d) A operação é relativamente simples e a eficiência não é afetada pelas flutuações nas características da água residuária se a temperatura do ar e o pH permanecerem estáveis;

Apesar dos resultados satisfatórios amplamente descritos na literatura, o processo de *air stripping* apresenta diversas desvantagens e limitações, que devem ser consideradas na escolha desta tecnologia de tratamento de águas residuárias e/ou no projeto das unidades de tratamento.

Dentre as principais dificuldades e limitações, destacam-se (KAWAMURA, 2000, p. 550; USEPA, 1986, p. 5-5; USEPA, 2000, p. 2; METCALF; EDDY, 2003, p. 1178; SEDLAK, 1991, p. 39):

- a) Dependência da temperatura, formação de gelo e dificuldade de aplicação em climas frios;
- b) Liberação dos poluentes na atmosfera;
- c) Alta relação ar/água para eliminar COV's;
- d) Possível desenvolvimento de microrganismos dentro das unidades de tratamento;
- e) Problemas de ruído e estética;
- f) Custos operacionais elevados;

- g) Necessidade de grandes quantidades de produtos químicos para o controle do pH (usualmente cal);
- h) Problemas com incrustações nas unidades de tratamento;
- i) Somente a forma livre da amônia é eliminada. Outras formas de nitrogênio como nitrito, nitrato e nitrogênio orgânico não são eliminadas;

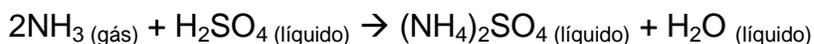
3.3.2 RECUPERAÇÃO DA AMÔNIA VOLATILIZADA

A ação humana têm causado perturbações significativas nas concentrações naturais de compostos de nitrogênio em todos os compartimentos ambientais, principalmente nos corpos d'água e na atmosfera. A emissão de grandes concentrações de amônia na atmosfera, por exemplo, pode resultar na mudança do pH das chuvas e em efeitos sobre a saúde humana e dos animais de criação (FELIX; CARDOSO, 2004, p. 128).

Neste contexto, a liberação de compostos orgânicos voláteis (COV's) e de amônia para a atmosfera durante o tratamento por *air stripping* representa uma considerável fonte de preocupação na área da engenharia (GOTVAJN et al., 2009, p. 1450) e mostra-se uma das principais limitações desta tecnologia (KAWAMURA, 2000, p. 550).

O processo de *air stripping* pode, no entanto, ser realizado em combinação com a recuperação da amônia volatilizada. A amônia transferida da água residuária para o gás de arraste é absorvida em uma solução de ácido forte, em geral ácido sulfúrico, gerando sulfato de amônio, que é passível de cristalização (BONMATI; FLOTATS, 2003, p. 268; SEDLAK, 1991, p. 39).

A reação entre amônia e ácido sulfúrico caracteriza-se como irreversível e espontânea, conforme a equação 15 (FERRAZ, 2010, p. 47).



Equação 15

A remoção de nitrogênio por *air stripping* combinado com a recuperação subsequente de amônia é uma técnica viável e de fácil controle operacional. O emprego da recuperação da amônia em uma solução absorvente é ambientalmente preferível, pois evita que a amônia seja liberada na atmosfera (SARACCO; GENON, 1994, p. 204). Segundo Moura (2008), a recuperação da amônia com ácido sulfúrico concentrado é eficiente e impede a geração de odores.

3.4 METODOLOGIA ESTATÍSTICA

3.4.1 PLANEJAMENTO FATORIAL

Planejamentos fatoriais são amplamente utilizados em experimentos que envolvem vários fatores, onde é necessário investigar a associação os efeitos das variáveis independentes sobre a variável resposta (variável dependente) (MYERS et al. 2009, p. 147). Estes delineamentos são de grande importância, pois são utilizados como base para a concepção de diversos outros planejamentos estatísticos (MONTGOMERY, 2001, p. 218).

Os planejamentos fatoriais completos podem ser expressos de forma genérica como N^K , onde K é o número de fatores e N é o número de níveis do planejamento. O emprego de diversos fatores e níveis (com valores elevados de N e K) torna-se extremamente dispendioso, devido ao número de tratamentos possíveis (RODRIGUES; IEMMA, 2005, p. 96).

A Tabela 2 apresenta o número de tratamentos dos planejamentos fatoriais em função dos valores de N e K.

Tabela 2. Total de Tratamentos em função do número de níveis e fatores

Níveis	Fatores							
	k = 2	k = 3	k = 4	k = 5	k = 6	k = 7	k = K
2	$2^2 = 4$	$2^3 = 8$	$2^4 = 16$	$2^5 = 32$	$2^6 = 64$	$2^7 = 128$	2^K
3	$3^2 = 9$	$3^3 = 27$	$3^4 = 81$	$3^5 = 243$	$3^6 = 729$	$3^7 = 2187$	3^K
....
N	N^2	N^3	N^4	N^5	N^6	N^7	N^K

Fonte: (RODRIGUES; IEMMA, 2005, p. 96).

Os delineamentos em esquema fatorial com dois níveis são aqueles denominados 2^K e podem apresentar inúmeros fatores. Estes planejamentos são, em geral, utilizados nos estágios iniciais do trabalho experimental, nos quais existe um grande número de variáveis para investigar, já que resultam em um pequeno número de tratamentos (MONTGOMERY, 2001, p. 218).

O planejamento fatorial 2^K mais simples é aquele que possui apenas dois fatores combinados em dois níveis, denominado fatorial 2^2 . Os fatores são as variáveis independentes e recebem a notação A e B. Os níveis correspondem aos parâmetros experimentais atribuídos aos fatores e recebem a notação alto (+) e baixo (-) (MYERS et al., 2009, p. 148). A Figura 4 ilustra um esquema fatorial 2^2 , sendo os termos “a”, “b”, “ab” e “(1)” os tratamentos do delineamento, que são definidos conforme a Tabela 3.

Tabela 3. Tratamento do planejamento fatorial 2^K (K = 2)

Tratamento	Fatores e Níveis	
	A	B
a	+	-
b	-	+
ab	+	+
(1)	-	-

Fonte: adaptado Rodrigues e lemma (2009, p. 97).

O termo “a” é o tratamento resultante da combinação do fator A no nível alto (+) com o fator B no nível baixo (-); “b” é o tratamento resultante da combinação do fator A no nível baixo (-) com o fator B no nível alto; “ab” é tratamento resultante da combinação dos fatores A e B no nível alto; e (1) é o tratamento resultante da combinação dos fatores A e B no nível baixo (MYERS et al. 2009, p. 149).

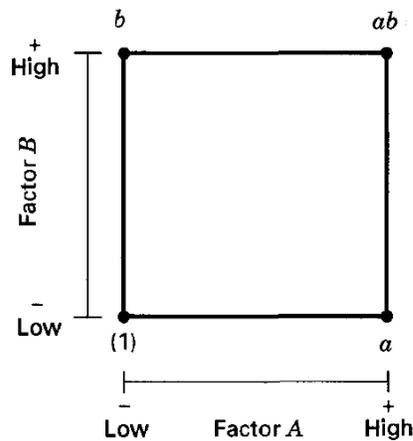


Figura 4. Planejamento fatorial 2^K ($K=2$).

Fonte: Adaptado MONTGOMERY (2001, p. 219).

3.4.2 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL

O Delineamento Composto Central (DCC) é um planejamento experimental simétrico e de segunda ordem, composto por uma parte fatorial 2^K , uma parte axial (α) e uma parte central (MENDONÇA, 2012, p. 10).

A adição das partes axial e central ao delineamento fatorial 2^K tem como finalidade permitir a inserção de termos quadráticos para o ajuste de modelo de segunda ordem e proporcionar variância estável da resposta prevista, respectivamente (MONTGOMERY, 2001, p. 458). Os pontos fatoriais são os únicos que contribuem para a estimação dos termos de interação no modelo matemático (MYERS et al., 2009, p. 532).

Quando os valores codificados dos pontos axiais utilizados no planejamento estatístico são obtidos através da equação 16, o DCC é denominado rotacional, ou seja, Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (RODRIGUES; IEMMA, 2009, p. 116):

$$\alpha = (2^K)^{1/4}$$

Equação 16

Alguns dos valores codificados de α em função de número de variáveis independentes (K) estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de α em função do número de variáveis independentes (K)

K	2	3	4	5	6
α (+/-)	1,4142	1,6818	2,0	2,3784	2,8284

Fonte: (RODRIGUES; IEMMA, 2009, p. 116)

A distribuição e o total de pontos no espaço experimental depende diretamente do número de fatores (K) envolvidos. A quantidade de tratamentos no planejamento DCC é a somatória dos pontos fatoriais (2^K), axiais ($2 \times K$) e do número de repetições do ponto central (RODRIGUES; IEMMA, 2009, p. 116).

No caso de planejamento experimental com dois fatores (K=2), que recebem a notação X1 e X2, o DCC é composto por 4 pontos axiais, 4 pontos fatoriais e, em geral, de 3 a 5 repetições no ponto central. Para cada fator do DCC são previstos 5 níveis (valores codificados), os quais recebem a notação “+ α ”, “- α ”, “+1”, “-1” e “0”.

A parte fatorial do delineamento é definida a partir da combinação dos valores codificados “+1” e “-1” e parte axial é formada através da combinação dos valores codificados “+ α ” e “- α ” com os valores codificados “0”. O ponto central é, naturalmente, formado pelo conjunto dos níveis “0”, recebendo um número arbitrário de repetições. A Tabela 5 apresenta os valores codificados dos fatores para os tratamentos do DCC.

Tabela 5. Combinações dos níveis codificados para K = 2

Tratamento	Fatores		Ponto
	X1	X2	
1	+1	+1	Fatorial
2	+1	-1	
3	-1	-1	
4	-1	+1	
5	α	0	Axial
6	0	α	
7	- α	0	
8	0	- α	
9	0	0	Central

Fonte: adaptado (MONTGOMERY, 2001; MYERS et al., 2009)

A Figura 5 apresenta a disposição dos tratamentos no espaço experimental para o DCC com duas variáveis independentes. No caso de um DCCR, os valores adotados para α são de $\pm 1,4142$.

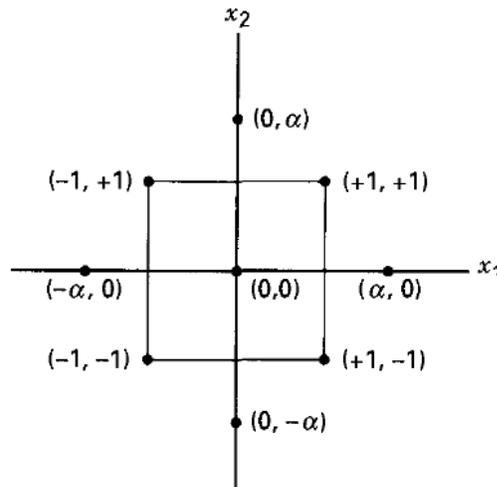


Figura 5. Disposição dos tratamentos do DCC ($K = 2$)

Fonte: (MONTGOMERY, 2001, p. 457).

O emprego do DCCR é vantajoso pois permite o planejamento de experimentos e a otimização de processos com um número menor de ensaios, sem comprometer a qualidade dos resultados, explorando todo o espaço experimental (RODRIGUES; IEMMA, 2009, p. 126).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido nos Laboratórios de Saneamento Ambiental e Hidráulica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina. Os experimentos foram realizados utilizando torre de *stripping* recheada e água residuária sintética.

O procedimento experimental adotado foi subdividido em quatro fases sequenciais, totalizando 18 ensaios, conforme descrito abaixo:

- Fase I - Testes Preliminares: 2 ensaios;
- Fase II - Planejamento Experimental: 11 ensaios;
- Fase III - Validação dos Modelos Matemáticos: 4 ensaios;
- Fase IV - Recuperação da Amônia Livre removida: 1 ensaio;

A água residuária foi produzida pela dissolução de 100 gNH₄Cl em 5L de água destilada (20 gNH₄Cl.L⁻¹), resultando em concentração de N-amoniacal em torno de 5000 mgN.L⁻¹. O pH da água residuária foi ajustado através da adição de cal hidratada utilizada na construção civil ou hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) até ser atingido o valor previamente estabelecido para os ensaios do procedimento experimental.

Optou-se pela escolha do efluente sintético pela simplicidade e agilidade na preparação em laboratório, por dispensar sistemas de armazenamento de efluentes e por atuar como meio de referência para estudos posteriores (com efluentes de curtume, lixiviados de aterro e águas residuárias industriais).

4.1 INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS

A torre de arraste de nitrogênio por *air stripping* foi construída com tubulação de policloreto de vinila (PVC) com 150 mm de diâmetro e altura de 170 cm. O sistema de tratamento foi composto, de forma simplificada, pelos seguintes componentes: torre de *stripping* recheada com reservatório para água residuária; bomba de recirculação e

tubulação de recalque com registros; trocador de calor e banho ultratermostatizado para homogeneização da temperatura do líquido; compressor de ar e registro de esfera para controle da vazão de ar. As instalações experimentais podem ser visualizadas nas Figuras 6, 7 e 8.

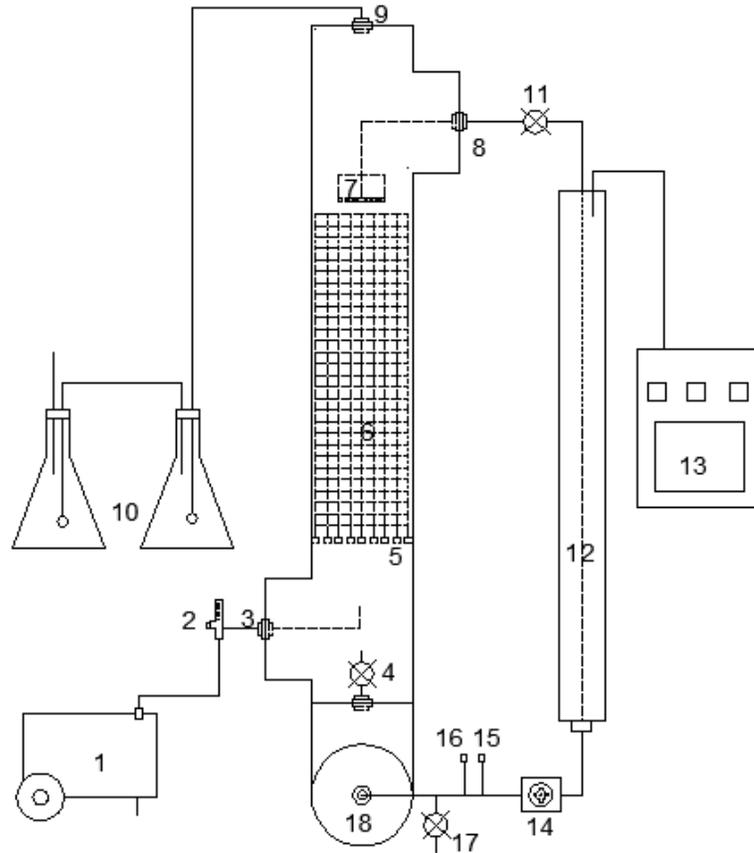


Figura 6 - Sistema de Tratamento e recuperação de amônia: (1) Compressor de ar; (2) Medidor de vazão de ar; (3) Entrada de ar limpo; (4) Registro de alimentação; (5) Fundo Falso; (6) Recheio da torre de stripping; (7) Recipiente distribuidor de água residuária; (8) Entrada de água residuária; (9) Saída de ar contaminado; (10) Sistema de recuperação de amônia; (11) Registro de controle da vazão de água residuária; (12) Trocador de calor; (13) Banho Ultratermostatizado; (14) Bomba de recirculação; (15) Eletrodo de pH; (16) Eletrodo de temperatura; (17) Registro de coleta de amostra e esgotamento do reservatório; (18) Reservatório de água residuária;

A bomba utilizada para recirculação da água residuária sintética no interior da torre de stripping foi adquirida em loja especializada no conserto e manutenção de máquinas de lavar roupa, sendo utilizada para esgotamento do reservatório destes

equipamentos domésticos. A vazão máxima obtida para a altura geométrica de 1,70 metros de altura foi de aproximadamente 11,3 Lpm. A perda de carga na sucção e no recalque não foi mensurada. Considerando que a vazão máxima da bomba, na condição do experimento, é inadequada para a remoção de amônia livre pelo processo de *air stripping*, promoveu-se a instalação de registro na parte superior da tubulação de recalque para obstrução da passagem de líquido e redução da vazão de recirculação.

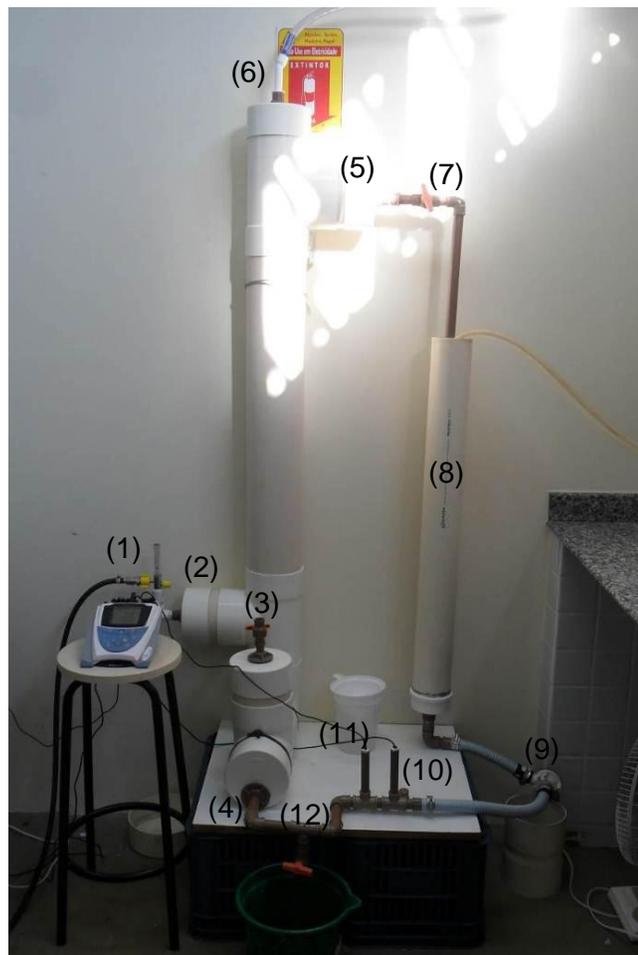


Figura 7 – Sistema de tratamento para remoção de N-NH₃ por *air stripping* – vista frontal: (1) Medidor de vazão de ar; (2) Entrada de ar limpo; (3) Registro de alimentação; (4) Saída de água residuária; (5) Entrada de água residuária; (6) Saída de ar contaminado; (7) Registro de controle da vazão de água residuária; (8) Trocador de calor; (9) Bomba de recirculação; (10) Eletrodo de pH; (11) Eletrodo de temperatura; (12) Registro de coleta de amostra e esgotamento do reservatório;

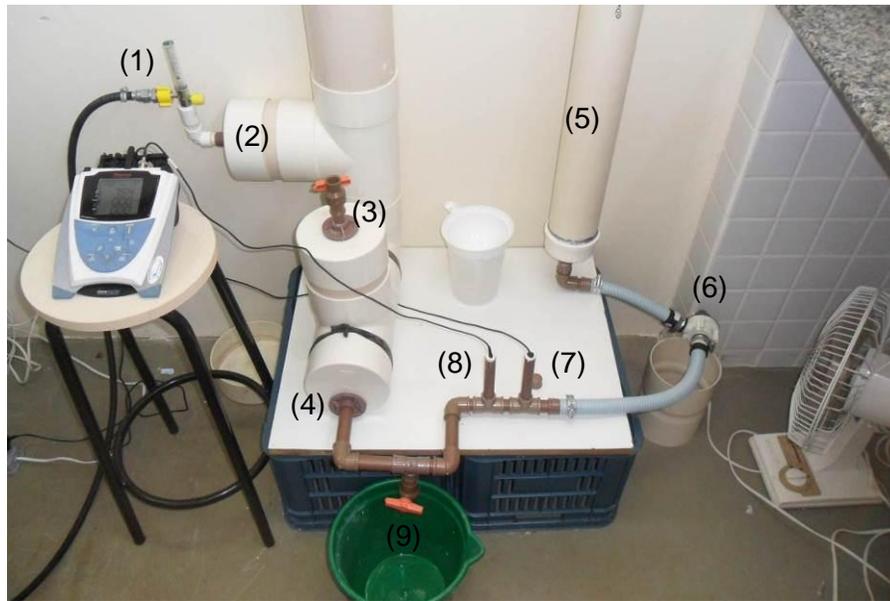


Figura 8 – Sistema de Tratamento para remoção de $N-NH_3$ por *air stripping*: (1) Medidor de vazão de ar; (2) Entrada de ar limpo; (3) Registro de alimentação; (4) Saída de água residuária; (5) Trocador de calor; (6) Bomba de recirculação; (7) Eletrodo de pH; (8) Eletrodo de temperatura; (9) Registro de coleta de amostra e esgotamento do reservatório;

Foram instaladas duas entradas na tubulação de recalque, após o registro para coleta de amostras, com a finalidade de introduzir os eletrodos de monitoramento do pH e da temperatura da água residuária em tratamento.

A água residuária sintética foi distribuída no interior da torre de *air stripping* por recipiente perfurado fixado ao final da tubulação de recalque e dispersa por material de recheio (placa coalescente de caixa separadora de gordura), conforme visualizado nas Figuras 9a, 9b e 10. Foi instalado fundo falso como suporte para o recheio da torre de *stripping*. A distribuição e dispersão adequada da massa líquida no interior da torre de *stripping* são fundamentais para o desempenho satisfatório do sistema de tratamento, uma vez que influi na transferência de massa envolvida no processo.

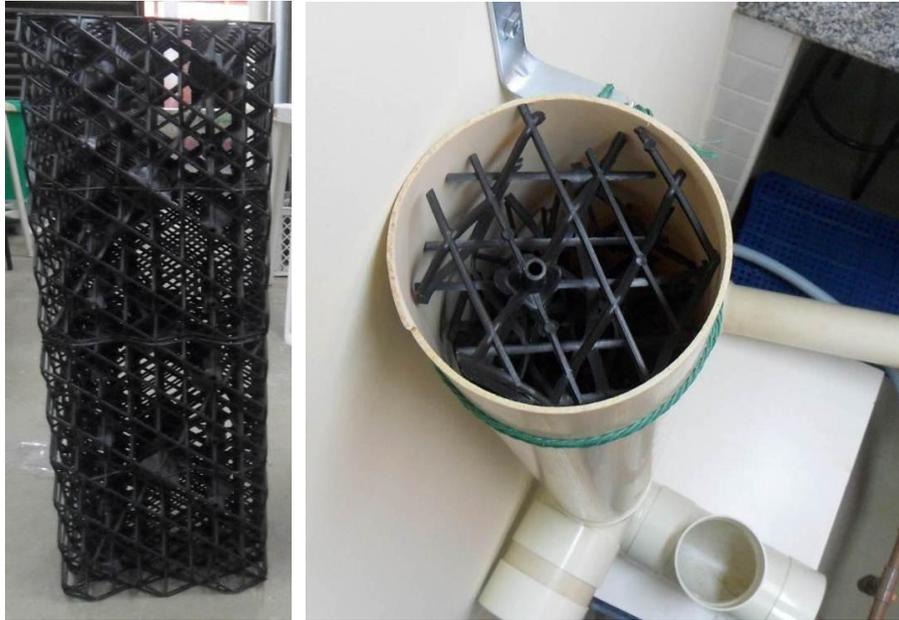


Figura 9 – (a) Material utilizado como recheio e (b) Torre de *stripping* preenchida com recheio

O ar contaminado com NH_3 foi removido do sistema de tratamento por abertura na parte superior da torre de *stripping*, conduzido ao ambiente externo ao laboratório por tubulação transparente e disperso na atmosfera durante os ensaios preliminares (Fase I), do delineamento experimental (Fase II) e de validação dos modelos matemáticos (Fase III).



Figura 10 – Distribuidor de água residuária no topo da torre de *stripping*

O sistema para recuperação do nitrogênio removido na forma de NH_3 , utilizado exclusivamente na Fase IV do experimento, foi composto por dois erlenmeyers (R1 e R2), com capacidade de 5L, conectados em série e preenchidos com 4L de solução de recuperação de ácido bórico. O ar contaminado com amônia foi distribuído na solução ácida contida nos erlenmeyers por pedras difusoras, conforme a Figura 11.

A Figura 12 ilustra o sistema de recuperação do N- NH_3 removido por arraste de ar na torre de *stripping* em funcionamento. A coloração verde da solução no recipiente R1 indicou a formação de borato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$) pela reação entre o ácido bórico (H_3BO_3) e a amônia livre (NH_3), a qual promoveu o aumento do pH da solução e alterou a coloração roxa original da solução ácida.

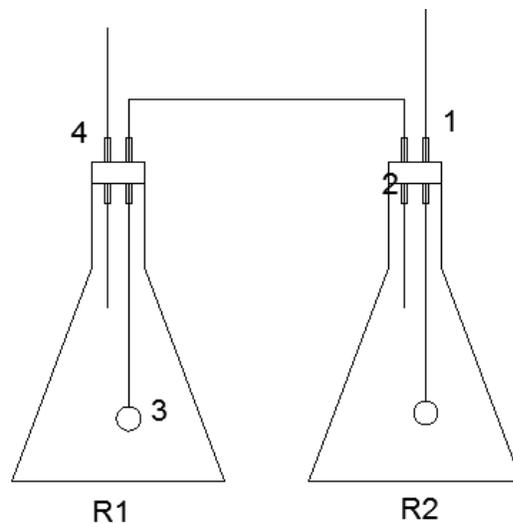


Figura 11 – Sistema de Recuperação de N- NH_3 em destaque: (1) Entrada de ar contaminado; (2) Rolha de vedação; (3) Pedra difusora de ar; (4) Saída de ar descontaminado;



Figura 12 – Sistema de recuperação de N-NH_3 em funcionamento

4.2 FUNCIONAMENTO DO SISTEMA

A torre de *stripping* foi operada em regime de batelada, em contracorrente e teve tempo de ciclo (TC) de 24 horas, sendo realizada coleta de amostra com 12 horas de tratamento para verificação do desempenho do sistema. No interior da torre de *stripping*, o fluxo de ar teve sentido ascendente e o fluxo de água residuária sintética sentido descendente, conforme ilustrado na Figura 13.

O ar contaminado foi liberado diretamente para a atmosfera, sem qualquer forma de tratamento, durante as Fases I, II e III. A recuperação do N-NH_3 presente no ar contaminado foi realizada exclusivamente na Fase IV do procedimento experimental, realizada justamente para este fim.

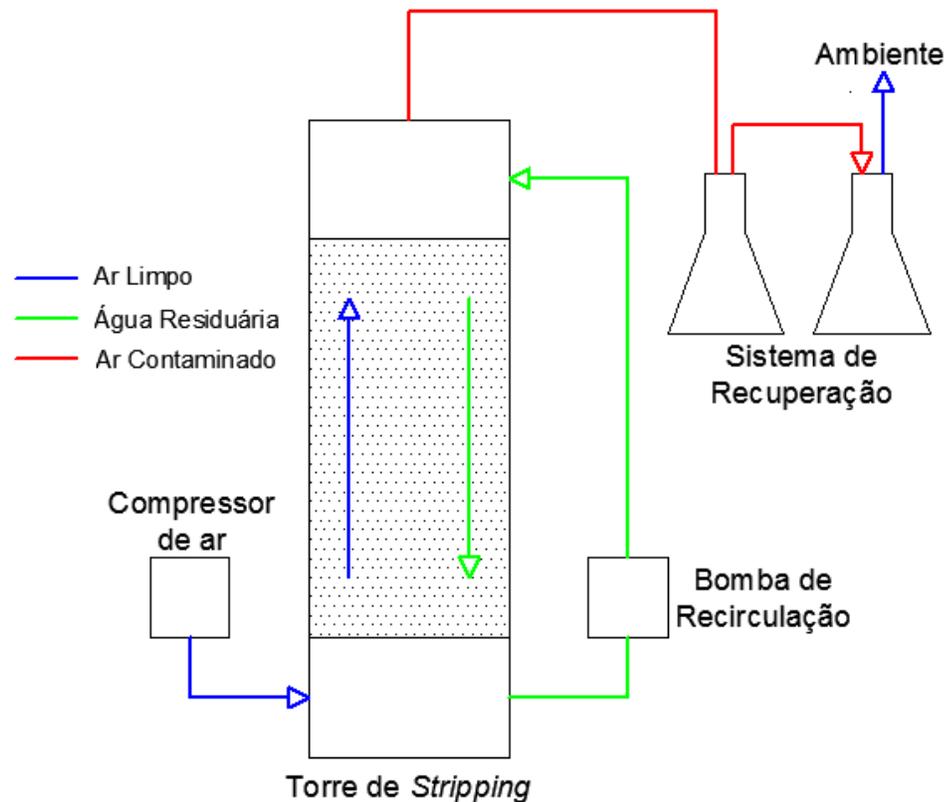


Figura 13 – Fluxograma do tratamento por *air stripping* com recuperação de N-NH_3

A alimentação do sistema de tratamento foi realizada manualmente, no início de cada ensaio, após o preparo e ajuste do pH da água residuária sintética. A temperatura foi mantida constante em 20 °C utilizando trocador de calor e banho ultratermostatizado. Por fim, as vazões de ar e de recirculação de água residuária foram reguladas através do controle da abertura dos registros instalados para este fim.

A coleta de amostras e o esgotamento do reservatório da torre de *stripping* foram realizados por meio da abertura de registro localizado na tubulação de recalque da bomba de recirculação. Para coleta de amostras, foi seguido o procedimento abaixo:

- 1) Abertura do registro e coleta do líquido estagnado na tubulação;
- 2) Introdução do líquido coletado no reservatório de água residuária;
- 3) Reabertura do registro e coleta de amostra;

Este procedimento foi rigorosamente seguido para evitar a coleta e análise laboratorial de amostra composta pelo líquido estagnado na parte superior do registro, o qual, não é submetido ao tratamento. No caso das amostras iniciais dos ensaios, a coleta foi precedida de homogeneização da água residuária com o líquido contido no interior da tubulação de recalque, promovida pela recirculação da massa líquida por 5 minutos. Somente a partir deste período a amostra foi coletada e submetida à análise.

4.3 PARÂMETROS MONITORADOS

As metodologias utilizadas para o monitoramento dos parâmetros operacionais do experimento são descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* AWWA/APHA/WEF (2012), conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros analisados e métodos utilizados

Parâmetro analisado	Método utilizado
Condutividade	2510 B
pH	4500 H ⁺ B
Alcalinidade Total	2320 B
N-amoniacal	4500 NH ₃ B e 4500 NH ₃ C

Para determinação da concentração de N-amoniacal, as amostras coletadas foram diluídas na proporção de 1/50 e as análises realizadas em quintuplicata. A primeira iniciativa teve a finalidade de reduzir o consumo de reagentes na titulação, enquanto que a segunda buscou minimizar eventuais erros de diluição. A concentração de N-amoniacal foi determinada pela média aritmética dos resultados, excluindo os valores extremos. Não foi realizada diluição para análise da alcalinidade total.

4.4 FASE I: TESTES PRELIMINARES

A fase de testes preliminares foi composta por dois perfis de monitoramento, nos quais as amostras foram coletadas com frequência de 1h durante as 4h iniciais do experimento, com frequência de 2h até 12h de tratamento e ao final do ensaio, ao ser completado o tempo de ciclo de 24h. A Fase I teve como principais objetivos:

- Verificar o correto funcionamento do sistema de tratamento;
- Correção de eventuais falhas e visualização das possibilidades de melhoria;
- Padronização do procedimento de preparo da água residuária, ajuste de pH, alimentação e coleta de amostras;
- Verificar a adequação dos valores reais estabelecidos para os fatores do DCCR;
- Verificar a adequação da vazão de recirculação estabelecida;
- Visualizar a progressão da remoção de N-NH₃ durante o tratamento;
- Estimar a massa de reagente utilizada no ajuste do pH inicial;

A Tabela 7 apresenta as condições operacionais estabelecidas para os perfis de monitoramento 1 (PM1) e 2 (PM2).

Tabela 7 – Condições operacionais dos testes preliminares

Ensaio	pH	Qar (Lpm)	Qr (Lpm)	T (°C)
PM1	10,3	24	3,75	20
PM2	12,3	22	2,2	

4.5 FASE II: PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O estudo dos efeitos das variáveis independentes (pH inicial e vazão de ar) na remoção de N-NH₃ foi realizado utilizando o planejamento estatístico do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), conforme Tabela 8. Os valores

das variáveis independentes (Q_{ar} e pH) foram adotados com base na literatura técnica especializada.

Os resultados experimentais, os efeitos das variáveis independentes, as curvas de contorno e os modelos matemáticos gerados foram analisados estatisticamente ao nível de significância de 1% através do teste de análise de variância (ANOVA).

A vazão de ar (Q_{ar}) estabelecida para o ponto central do planejamento estatístico foi inicialmente determinada a partir do ar teórico calculado para pressão atmosférica de 1 atm e na temperatura de 20 °C, conforme a equação 14 e a Figura 3. Nestas condições, a razão ar-líquido (G/L) é de 1741 m³ ar/ m³ H₂O. Decidiu-se, visando garantir o adequado funcionamento do sistema, adotar para a remoção de nitrogênio por *air stripping* Q_{ar} 50% superior ao ar teórico calculado (1,5 Q_{ar} teórico), o qual, considerando um volume útil do reservatório da torre de stripping de 5L e um tempo de ciclo de 24 horas, encontra-se por volta de 18 Lpm. Por fim, a Q_{ar} estipulada para o ponto central foi de 20 Lpm.

A vazão de recirculação (Q_r) foi fixada inicialmente em 3,75 Lpm através da regulagem do registro na parte superior da tubulação de recalque, contudo, verificou-se nos testes preliminares que a Q_r de 2,2 Lpm é mais adequada para a remoção de N-amônia pelo processo de *air stripping*. As G/L adotadas para o experimento permaneceram na faixa de 1,76 à 6,24 L/L.min ou 105,6 à 374,4 L/L.h. As faixas de G/L considerando os TC de 12 e 24 horas permaneceram em torno de, respectivamente, 1267,2 à 4492,8 m³/m³ e 2534,4 à 8985,6 m³/m³.

O planejamento estatístico DCCR previsto foi composto por 2 fatores em níveis (+1 e -1) combinados, resultando em 4 ensaios, 3 pontos centrais (0) resultando em 4 ensaios, e 4 pontos axiais +1,414 e -1,414 combinados com os pontos centrais, totalizando 11 ensaios.

A Tabela 8 apresenta a matriz do planejamento experimental DCCR com fatores codificados e reais.

Tabela 8 - Matriz do planejamento DCCR com os valores codificados e reais

Ensaio	Fatores (Valores Codificados)		Fatores (Valores Reais)	
	Qar	pH inicial	Qar (Lpm)	pH inicial
1	-1	-1	12,0	11,0
2	+1	-1	28,0	11,0
3	-1	+1	12,0	13,0
4	+1	+1	28,0	13,0
5	-1,414	0	8,8	12,0
6	+1,414	0	31,2	12,0
7	0	+1,414	20,0	13,4
8	0	-1,414	20,0	10,6
9	0	0	20,0	12,0
10	0	0	20,0	12,0
11	0	0	20,0	12,0

4.6 FASE III: VALIDAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

A fase de validação é de fundamental importância para a verificação da qualidade dos modelos matemáticos gerados. Para tal, foram realizados quatro ensaios em condições operacionais não previstas pelo delineamento experimental, mas com combinações das variáveis independentes contidas nas faixas de valores estabelecidas para o DCCR, ou seja, com pH de 10,6 à 13,4 e Qar de 8,8 à 31,2 Lpm. A Qr foi mantida em 2,2 Lpm.

A Tabela 9 apresenta as condições operacionais previstas para os ensaios de validação. Foi realizada, nestes ensaios, exclusivamente análise da concentração de N-amoniaco das amostras iniciais, com tempo de ciclo de 12 horas e 24 horas.

Tabela 9 – Valores das variáveis independentes nos ensaios na fase de validação

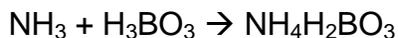
Ensaio	Qar (Lpm)		pH inicial	
	Codificado	Real	Codificado	Real
VL1	0	20,0	-0,7	11,3
VL2	0	20,0	0,7	12,7
VL3	0,7	25,6	0	12,0
VL4	-0,7	14,4	0	12,0

4.7 FASE IV: RECUPERAÇÃO DA AMÔNIA LIVRE

A eficiência do sistema de recuperação de N-NH₃ foi avaliada por ensaio único com Qar de 20 Lpm, Qr de 2,2 Lpm, pH 13 e tempo de ciclo de 24 horas. Não foi analisada, nesta fase do procedimento experimental, a eficiência de recuperação com 12 horas de tratamento, devido a impossibilidade de realizar-se coleta de amostra durante a operação do sistema de recuperação.

A operação do teste de recuperação foi inicialmente prevista com a melhor condição do planejamento estatístico da Fase II, ou seja, com pH 13 e Qar 28 Lpm. Contudo, a elevada perda de carga nas tubulações do sistema de recuperação resultou em aumento da pressão interna do sistema e, como consequência, foram verificados vazamentos e desencaixe dos componentes do sistema. Decidiu-se, portanto, realizar o ensaio de recuperação com pH 13, correspondente ao ensaio de melhor eficiência de remoção (ensaio 4), e Qar de 20 Lpm, correspondente ao ponto central do delineamento experimental.

O N-NH₃ removido da água residuária na torre de stripping foi coletada por solução de recuperação de ácido bórico. Este processo é realizado conforme a equação 17. O ar contaminado é disperso por pedras difusoras no interior dos recipientes R1 e R2, nos quais ocorre a reação entre o ácido bórico (H₃BO₃) e a amônia livre (NH₃) para a formação do sal borato de amônio (NH₄H₂BO₃).



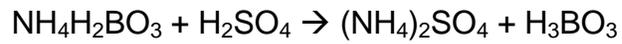
Equação 17

A solução de recuperação foi produzida pela dissolução de 240 g de H₃BO₃ em 8L de água destilada, resultando em concentração de 30 gH₃BO₃.L⁻¹ ou 0,4852 mol H₃BO₃.L⁻¹. Foi adicionado 80 mL de indicador misto, produzido pela dissolução de 0,1 g de azul de metileno e 0,2 g de vermelho de metila em 150 mL de álcool etílico absoluto. Cada erlenmeyer foi preenchido com 4L desta solução.

A concentração de borato de amônio e, conseqüentemente, de nitrogênio na solução de recuperação ao final do tempo de ciclo de 24 horas foi determinada pelo

método titulométrico, utilizando solução de ácido sulfúrico 2 N ou 1 mol.L⁻¹. Para tal, foram coletadas três amostra dos recipientes R1 e R2.

Na titulação, o ácido sulfúrico (H₂SO₄) reage com o borato de amônio (NH₄H₂BO₃), resultando na formação dos produtos sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) e ácido bórico (H₃BO₃), de acordo com a equação 18.



Equação 18

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FASE I: ENSAIOS PRELIMINARES

O perfil de monitoramento 1 (PM1), realizado com pH inicial 10,3, Qar de 24 Lpm e Qr de 3,75 Lpm. O perfil de monitoramento 2 (PM2), por sua vez, foi executado com pH inicial 12,3, Qar de 22 Lpm e Qr de 2,2 Lpm. A temperatura em ambos foi mantida em 20 °C.

O pH inicial no PM 1 foi ajustado com cal hidratada utilizada na construção civil, substituída pelo Ca(OH)_2 no Perfil de Monitoramento 2, nos ensaios do delineamento estatístico e de validação do modelo matemático. A grande quantidade de impurezas presentes na cal hidratada resultou em incrustações no reservatório de água residuária da torre de *stripping*, na tubulação de recalque e causou interferência na determinação da concentração de N-amoniaco.

Foram realizados testes de ajuste de pH em recipiente de 1L com concentração de N-amoniaco de 5000 mgN.L^{-1} para estimar a massa de Ca(OH)_2 a ser utilizada para atingir o pH pré-estabelecido pelo delineamento experimental, visando evitar o desperdício de reagente químico, reduzir a liberação de NH_3 para o ambiente e estimar a demanda de reagente para a realização do experimento. A massa de reagente químico estimada para o ajuste do pH da água residuária até os valores de 11, 12 e 13 estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Consumo de Ca(OH)_2 para ajuste do pH

pH	Ca(OH)_2 (g/L)	Ca(OH)_2 (g) ⁽¹⁾
11	13	65
12	16	80
13	19	95

⁽¹⁾ Considerando volume de água residuária de 5L;

As Figuras 14 e 15 ilustram a variação da concentração remanescente de N-amoniaco e a remoção de amônia livre durante o tempo de tratamento para os ensaios PM1 e PM2, respectivamente.

As curvas do N-amoniaco remanescente e do N-NH₃ removido em termos de mgN.L⁻¹ foram, respectivamente, ajustadas por funções exponencial e logarítmica, conforme as equações 19 e 20. Os coeficientes de regressão e de determinação são apresentados na Tabela 11.

$$\text{N-Amoniaco Remanescente (\%)} = C_0 \cdot e^{(-K_L \cdot t)} \quad \text{Equação 19}$$

$$\text{N-NH}_3 \text{ Removido (\%)} = K_E \cdot \ln(t - C_0) \quad \text{Equação 20}$$

Tabela 11 – Perfis de Monitoramento: coeficientes de regressão e R ²			
Ensaio Preliminar		PM 1	PM 2
N-amoniaco Remanescente (mgN.L ⁻¹)	C ₀	5137,0	4319,7
	K _E	0,0425	0,0362
	R ²	0,9648	0,8817
N-NH ₃ Removido (mgN.L ⁻¹)	C ₀	0	0
	K _L	818,549	696,095
	R ²	0,8997	0,9207

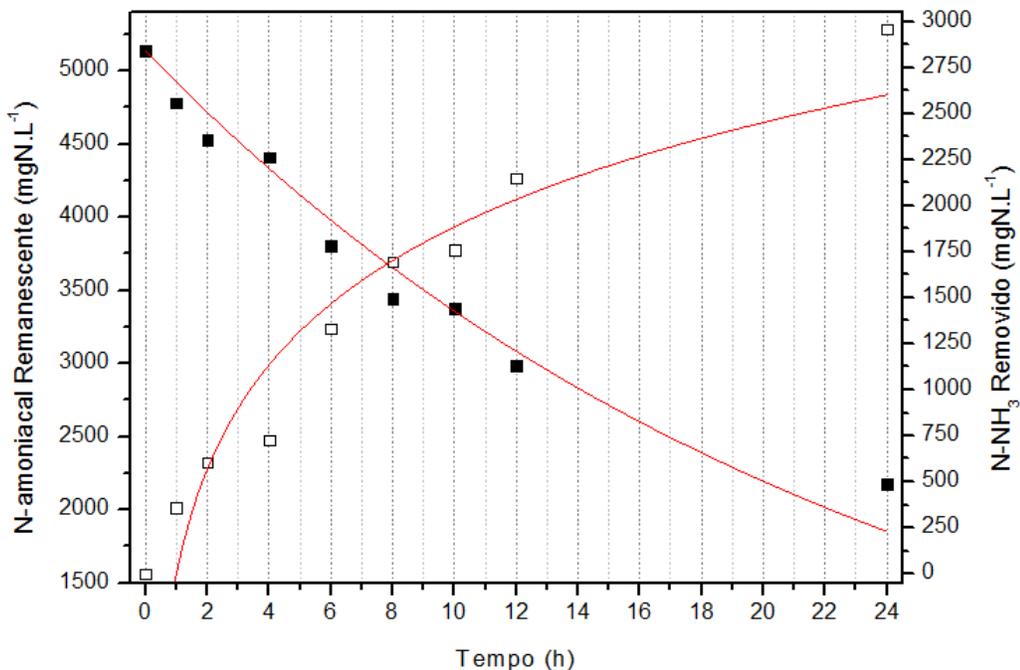


Figura 14 – PM1: (■) N-amoniaco Remanescente e (□) N-NH₃ Removido

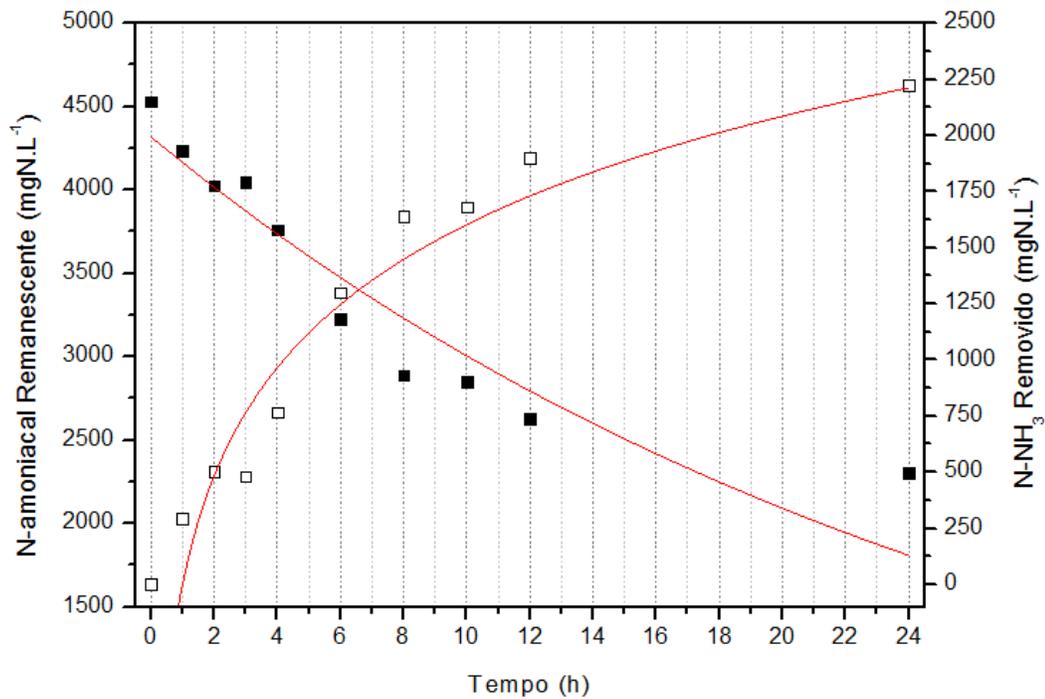


Figura 15 – PM2: (■) N-amoniaco Remanescente e (□) N-NH₃ Removido

O nitrogênio remanescente é apresentado na forma de N-amoniaco, pois parte do nitrogênio que permanece na água residuária sintética ao longo do tratamento está sob a forma ionizada, obedecendo ao equilíbrio químico da amônia. No entanto, é utilizada a terminologia N-NH₃ na remoção de nitrogênio, uma vez que apenas a amônia na forma livre pode ser removida por *air stripping*,

As concentrações de N-amoniaco inicial, com 12 e 24 horas de tratamento no PM1 foram de, respectivamente, 5137, 2988 e 2178 mgN.L⁻¹, conforme indicado na Figura 14. Estes valores correspondem a eficiências de remoção de 41,82% com 12 horas e 57,59% com 24 horas de tempo de ciclo. No que se refere ao PM2 apresentado na Figura 15, as concentrações de N-amoniaco inicial, com 12 e 24 horas de tratamento foram de 4529, 2630 e 2304 mgN.L⁻¹, respectivamente, correspondendo a eficiências de remoção de 53,90% com 12 horas e de 67,53% com 24 horas.

Os resultados experimentais, nas condições operacionais dos testes preliminares, indicam que o tempo de ciclo de 12 horas é insuficiente para atingir eficiências de remoção de N-NH₃ satisfatórias pelo processo de *air stripping*. Dessa

forma, foi indicado que os ensaios do planejamento experimental sejam realizados com tempo de ciclo de 24 horas e com coleta de amostra com 12 horas de tratamento. Esperava-se considerável elevação da eficiência de remoção nos ensaios operados com os maiores fatores do delineamento experimental (28 e 31,2 Lpm para a Qar e 13 e 13,4 para o pH).

5.2 FASE II: PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

O valor médio da concentração inicial de N-amoniaco nos 11 ensaios do delineamento experimental foi de $4642 \pm 188 \text{ mgN.L}^{-1}$. A diferença entre o valor inicialmente desejado (5000 mgN.L^{-1}) e o obtido foi resultado da liberação de amônia para o ambiente no procedimento de ajuste de pH e pela diluição do efluente sintético na torre de *stripping*, uma vez que houve retenção de cerca de 500 mL de líquido na tubulação de recalque do sistema de recirculação em cada ensaio.

A Tabela 12 apresenta a matriz do planejamento DCCR com os fatores reais, as concentrações de N-amoniaco na água residuária sintética e a eficiência de remoção de nitrogênio na forma de NH_3 pelas variáveis resposta N- NH_3 .12h (%) e N- NH_3 .24h (%).

Tabela 12 – Remoção de N- NH_3 pelas variáveis resposta N- NH_3 .12h (%) e N- NH_3 .24h (%)

Ensaio	Qar	pH	N-amoniaco (mgN.L^{-1})			N- NH_3 .12h (%)	N- NH_3 .24h (%)
			0h	12h	24h		
1	12,0	11,0	4461	2486	1857	44,27	58,37
2	28,0	11,0	4540	905	905	80,06	80,06
3	12,0	13,0	4553	1861	707	59,12	84,46
4	28,0	13,0	4680	368	131	92,14	97,21
5	8,8	12,0	4665	2494	1342	46,54	71,23
6	31,2	12,0	4689	672	79	85,67	98,32
7	20,0	13,4	4711	810	134	82,81	97,15
8	20,0	10,6	4275	1331	1264	68,86	70,44
9	20,0	12,0	4704	823	543	82,50	88,45
10	20,0	12,0	4816	1068	502	77,83	89,57
11	20,0	12,0	4855	887	497	81,74	89,77

A melhor condição operacional para remoção de N-NH₃ pelo processo de *air stripping* foi aquela pré-estabelecida para o ensaio 4 (Tabela 12), com Qar de 28 Lpm e pH igual a 13,0, no qual atingiu-se eficiências de 92,14 e 97,21% com tempos de ciclo de 12 e 24 horas. Os ensaios 6 e 7 apresentaram eficiências de 98,32 e 97,15%, equiparáveis ao alcançado no ensaio 4 com 24 horas de tratamento. No entanto, a remoção de N-NH₃ foi consideravelmente inferior com TC de 12 horas nestes ensaios.

A Tabela 13 apresenta os valores inicial, final e a variação percentual da alcalinidade total para os 11 ensaios do planejamento experimental DCCR com tempo de ciclo de 12 e 24 horas.

Tabela 13 – Remoção de Alcalinidade Total com TC de 12 e 24 horas

Ensaio	pH			Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)			Redução (%)	
	0h	12h	24h	0h	12h	24h	12h	24h
1	11,0	9,9	9,6	15400	7300	3120	52,60	79,74
2	11,0	8,9	7,6	15100	800	300	94,70	98,01
3	13,0	12,4	11,6	18240	8240	4300	54,82	76,43
4	13,0	12,38	11,7	17800	2420	2240	86,40	87,42
5	12,0	11,3	10,8	16840	11300	5160	32,90	69,36
6	12,0	11,6	10,1	16786	3569	2348	78,74	86,01
7	13,4	12,5	11,7	18280	3640	2060	80,09	88,73
8	10,6	9,4	8,5	12460	840	1420	93,26	88,60
9	12,0	10,2	8,8	17420	1780	440	89,78	97,47
10	12,0	10,4	8,7	18340	3620	560	80,26	96,95
11	12,0	9,8	8,4	18460	3520	640	80,93	96,53

Ao contrário do esperado inicialmente, houve elevada variação do pH e da alcalinidade da água residuária sintética durante o tratamento. Como hipótese para este comportamento, destaca-se o deslocamento do equilíbrio químico da amônia pela conversão do nitrogênio na forma de íon amônio e para amônia livre.

A alcalinidade inicial da água residuária foi resultado da liberação dos íons OH⁻ pela dissolução de Ca(OH)₂ em água destilada, que promove também a liberação de íons Ca⁺. A adição do NH₄Cl como fonte de nitrogênio resulta na liberação de Cl⁻ e NH₄⁺. O nitrogênio na forma ionizada foi convertido à forma livre devido ao alto pH da solução. Os íons Ca⁺ e Cl⁻ reagem e resultam na formação do precipitado CaCl₂. O

tratamento da água residuária reduz a concentração de NH_3 e promove a conversão do NH_4^+ à NH_3 para manter a proporção de equilíbrio estabelecida pela equação 9, o que promove o consumo dos íons OH^- e a redução da alcalinidade total.

A condutividade e a temperatura do efluente encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Temperatura e condutividade com TC de 12 e 24 horas

Ensaio	Temperatura (°C)			Condutividade (us.cm^{-2})		
	0h	12h	24h	0h	12h	24h
1	19,5	21,5	19,5	29,5	29,3	29,1
2	19,8	20,2	19,8	33,5	33,2	32,8
3	20,5	21,1	20,5	37,7	37,3	36,7
4	21,9	20,1	21,9	38,3	38,0	37,6
5	20,8	21,1	20,8	37,7	38,1	37,8
6	20,3	20,5	20,3	35,6	35,5	34,9
7	20,1	20,5	20,1	37,7	36,6	36,1
8	22,8	22,3	22,8	37,1	36,9	36,3
9	20,5	20,3	20,5	32,1	33,6	33,2
10	19,3	20,2	19,3	34,6	34,8	34,0
11	20,5	21,1	20,5	35,3	34,5	34,1

Houve variação da temperatura da água residuária durante o tratamento em todos os ensaios do planejamento experimental, principalmente em dias frios. Esta constatação revela que o sistema de homogeneização, composto por trocador de calor e banho ultratermostatizado, é ineficiente no controle da temperatura. A manutenção da temperatura constante é de grande relevância para a verificação dos efeitos da Qar e do pH, uma vez que possui influi significativamente sobre a remoção de N- NH_3 por *air stripping*.

5.2.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA: VARIÁVEL RESPOSTA N- NH_3 .12h (%)

Na Tabela 15 estão apresentados os valores dos efeitos estimados e os coeficientes de regressão dos fatores para a remoção de amônia livre pelo processo de *air stripping* pela variável resposta N- NH_3 .12h (%).

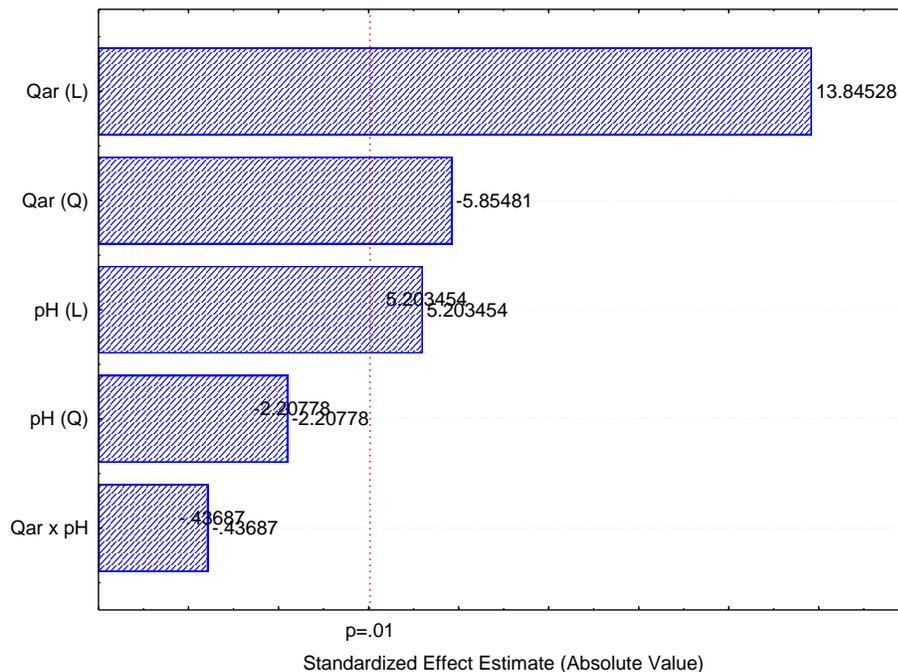
Tabela 15 - Efeitos estimados dos fatores para variável resposta N-NH₃.12h (%)

Parâmetro	Efeito	Erro padrão ¹	t(5)	p-valor	Coef. de Regressão	Erro padrão ²
Intercepto	80,6904	1,830360	44,08446	0,000000	80,69042	1,830360
Qar (L)	31,0396	2,241893	13,84528	0,000035	15,51982	1,120946
Qar (Q)	-15,6249	2,668730	-5,85481	0,002059	-7,81246	1,334365
pH (L)	11,6656	2,241893	5,20345	0,003457	5,83279	1,120946
pH (Q)	-5,8920	2,668730	-2,20778	0,078323	-2,94599	1,334365
Qar x pH	-1,3850	3,170276	-0,43687	0,680428	-0,69250	1,585138

¹Erro padrão efeito; ²Erro padrão do coeficiente; L:linear; Q:quadrático;

Em consequência da baixa variabilidade dos processos físico-químicos, foram considerados significativos para o estudo os fatores com nível de significância 1% (p-valor < 0,01). Foram significativos para a remoção de nitrogênio pela variável resposta N-NH₃.12h (%) os termos Qar (L), Qar (Q) e pH (L). Dentre estes fatores, o termo linear da Qar apresenta o maior efeito sobre a eficiência do processo.

A Figura 16 representa o gráfico de Pareto, que ordena de forma decrescente de significância os fatores envolvidos no estudo. Os valores que ultrapassaram a linha tracejada foram considerados significativos ao nível de confiança de 99%.

Figura 16 - Gráfico de Pareto para variável resposta N-NH₃.12h (%)

A significância do modelo matemático, gerado a partir dos resultados experimentais para remoção de nitrogênio com tempo de ciclo de 12 horas, foi avaliado pelo teste de análise de variância (ANOVA) ao nível de confiança de 99%, conforme a Tabela 16.

Tabela 16 – ANOVA para variável resposta N-NH₃.12h (%)

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	2547,81	5	509,56		
Resíduo	50,25	5	10,05	50,70	10,97
Total	2598,06	10			

Constatou-se que a curva de contorno, a superfície de resposta e o modelo matemático são significativos ao nível de confiança de 99%, já que o valor do F_{calculado} é maior que o valor do F_{tabelado}. O modelo de regressão quadrática para remoção de nitrogênio, apresentado na equação 21, teve R² ajustado igual a 0,98066. Pode-se, portanto, concluir que o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais.

A Equação 21 é o modelo matemático gerado a partir dos coeficientes de regressão de todos os fatores do delineamento estatístico, representando o percentual de nitrogênio na forma de amônia livre removida nas faixas de pH e Qar em experiência e com tempo de ciclo de 12 horas. Vale ressaltar que as variáveis são consideradas na forma codificada.

$$\text{N-NH}_3.12\text{h}(\%) = 80,69042 + 15,51982.Qar - 7,81246.Qar^2 + 5,83279.pH - 2,94599.pH^2 - 0,69250.Qar.pH \quad \text{Equação 21}$$

As Figuras 17 e 18 representam, respectivamente, a superfície de resposta e a curva de contorno para a remoção de nitrogênio pelo processo de *air stripping* da amônia livre pela variável resposta N-NH₃.12h (%) considerando todos os fatores do delineamento experimental DCCR.

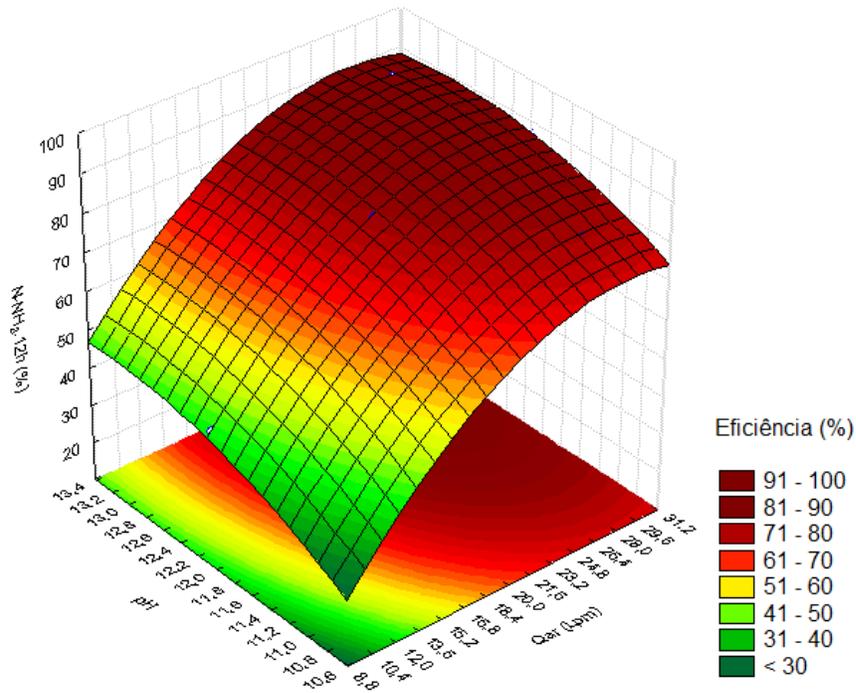


Figura 17 – Superfície de resposta para a variável resposta $N-NH_3.12h$ (%)

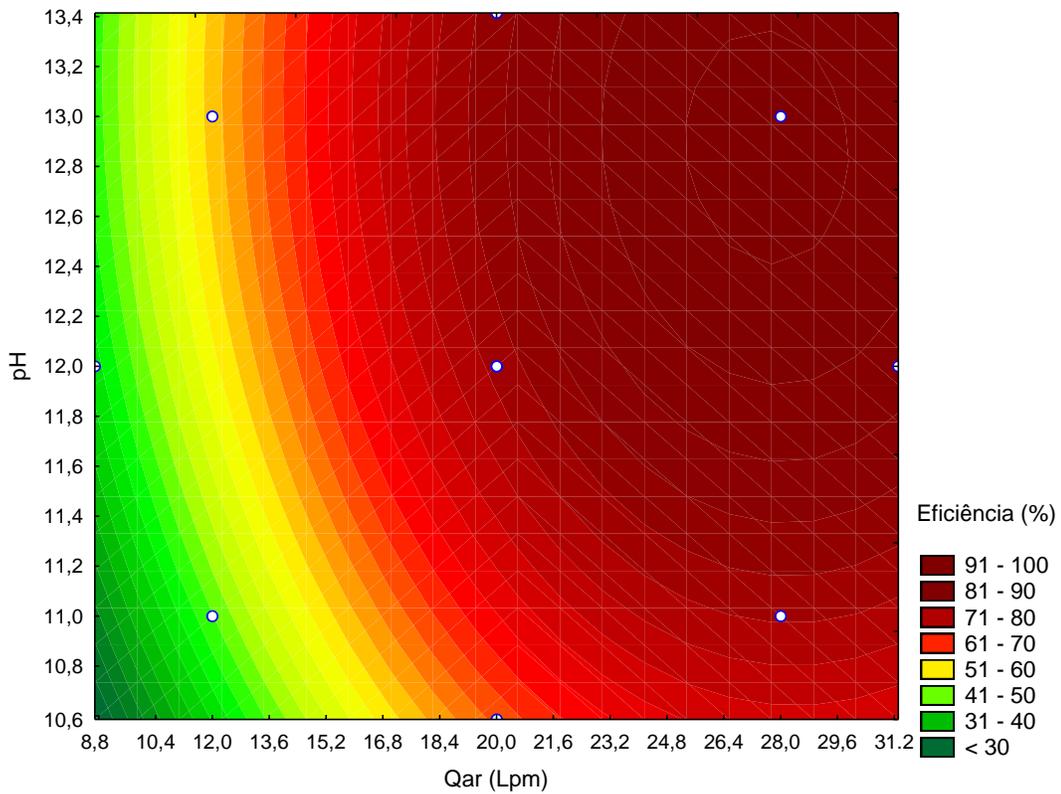


Figura 18 - Curva de contorno para a variável resposta $N-NH_3.12h$ (%)

As Figuras 17 e 18 indicam que eficiências de remoção de N-NH₃ superiores a 90% podem ser alcançadas com valores superiores a 12,0 para o pH e 21,6 Lpm para a Qar, utilizando tempo de ciclo de 12 horas e Qr de 2,2 Lpm.

É, no entanto, possível alcançar eficiências de 60 à 80% em condições operacionais não contidas nas faixas otimizadas acima referidas. Com pH igual a 13,0 e Qar de 15,4 Lpm, a eficiência estimada pelo modelo matemático é 72,51%. Com Qar de 28,0 Lpm e 10,8 a eficiência prevista pelo modelo é de 77,99%.

A operação da torre de *stripping* com valores de pH ou Qar fora da faixa otimizada pode estar condicionada à necessidade de remoção parcial da concentração de N-amoniaco, como uma etapa precedente a sistemas biológicos, por exemplo.

5.2.2. ANÁLISE ESTATÍSTICA: VARIÁVEL RESPOSTA N-NH₃.24h (%)

Na Tabela 17 são apresentados os valores dos efeitos estimados e os coeficientes de regressão dos fatores para a remoção de N-NH₃ pelo processo de *air stripping* pela variável resposta N-NH₃.24h (%).

Tabela 17 - Efeitos estimados dos fatores para variável resposta N-NH₃.24h (%)

Parâmetro	Efeito	Erro padrão ¹	t(5)	p-valor	Coef. de Regressão	Erro padrão ²
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

¹Erro padrão efeito; ²Erro padrão do coeficiente; L:linear; Q:quadrático;

Para a variável resposta N-NH₃.24h (%) foram considerados significativos ao nível de confiança de 99% (p-valor 1%) os termos Qar (L) e pH (L), sendo que, este último, possui maior efeito sobre a eficiência do processo. A Figura 19 representa o gráfico de Pareto para esta variável resposta.

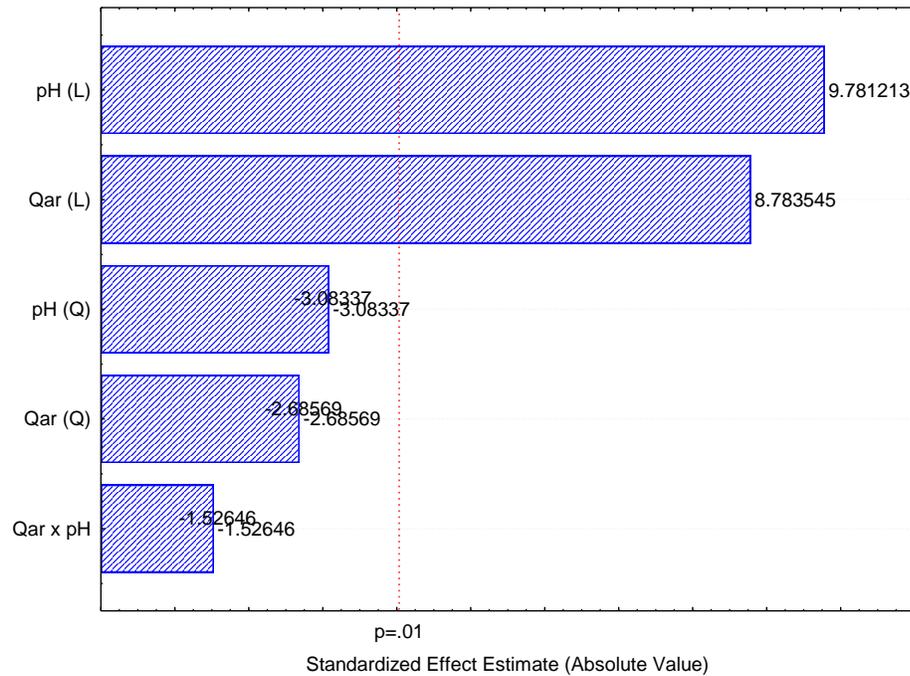


Figura 19 - Gráfico de Pareto para variável resposta N-NH₃.24h (%)

A Tabela 18 corresponde ao teste de ANOVA para o modelo matemático gerado para a variável resposta N-NH₃.24h (%), ao nível de confiança de 99%.

Tabela 18 – ANOVA para variável resposta N-NH₃.24h (%)

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

Constata-se que a curva de contorno, a superfície de resposta e o modelo matemático são significativos ao nível de confiança de 99%, já que o valor do F_{calculado} é maior que o valor do F_{tabelado}. O modelo de regressão quadrática para remoção de N-NH₃, apresentado na equação 21, teve R² ajustado igual a 0,97411. Pode-se, portanto, concluir que o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais.

A Equação 22 é o modelo matemático gerado a partir dos coeficientes de regressão de todos os fatores do delineamento estatístico, representando o percentual de nitrogênio na forma de NH_3 removida nas faixas de pH e Qar em experiência e com tempo de ciclo de 24 horas.

$$\text{N-NH}_3.24\text{h} (\%) = 89,26419 + 9,09453.\text{Qar} - 3,31022.\text{Qar}^2 + 10,12752.\text{pH} - 3,80037.\text{pH}^2 - 2,23500.\text{Qar}.\text{pH} \quad \text{Equação 22}$$

As Figuras 20 e 21 representam, respectivamente, a superfície de resposta e a curva de contorno para a remoção de nitrogênio pelo processo de *air stripping* de NH_3 pela variável resposta $\text{N-NH}_3.24\text{h} (\%)$ considerando todos os fatores do delineamento experimental DCCR.

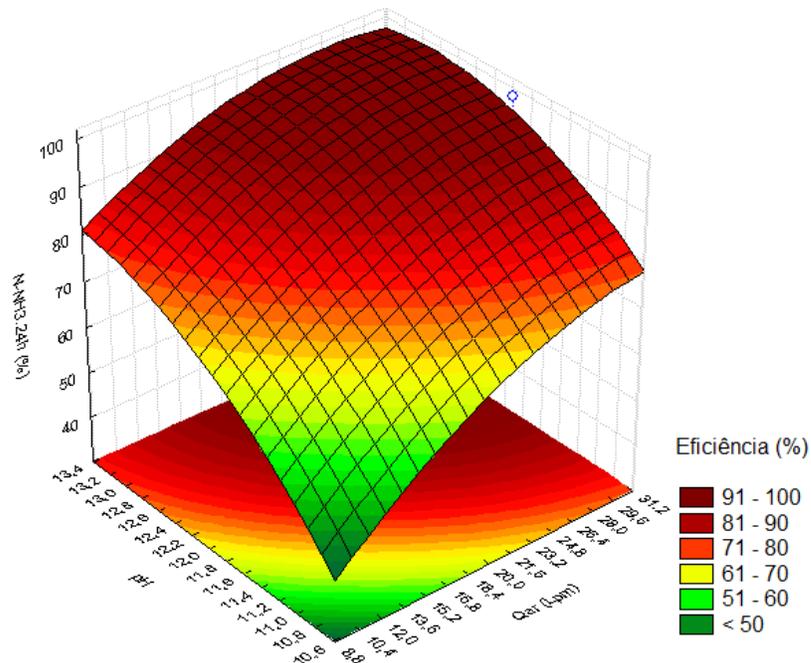


Figura 20 – Superfície de resposta para a variável resposta $\text{N-NH}_3.24\text{h} (\%)$ com todos os fatores

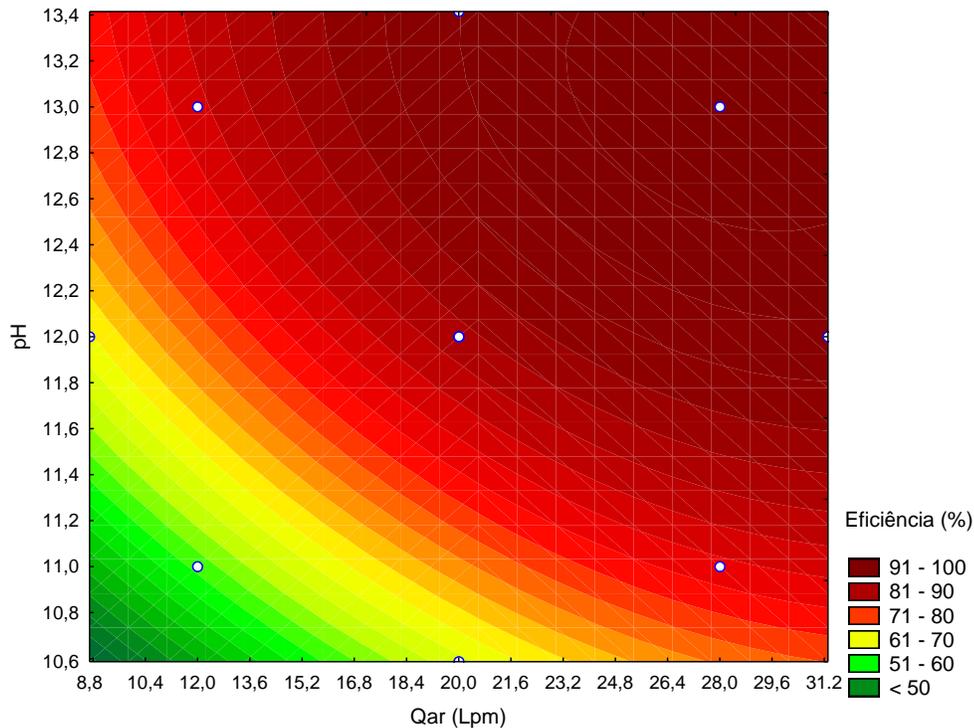


Figura 21 - Curva de contorno para a variável resposta N-NH₃.24h (%) com todos os fatores

As Figuras 20 e 21 indicam que eficiências de remoção de N-NH₃ 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.

Eficiências por volta de 80% podem ser obtidas em condições operacionais não contidas na faixa otimizada para remoção de N-NH₃ 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-amoniaco e não de sua totalidade.

5.3 FASE III: VALIDAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

A Tabela 19 apresenta os coeficientes de regressão dos modelos gerados com tempo de ciclo de 12 e 24 h.

Tabela 19 – Coeficientes de regressão dos modelos matemáticos

Modelo	Coeficientes de Regressão					
	Intercepto	Qar (L)	Qar (Q)	pH (L)	pH (Q)	Qar x pH
N-NH ₃ .12h (%)	80,69042	15,51982	-7,81246	5,83279	-2,94599	-0,69250
N-NH ₃ .24h (%)	89,26419	9,09453	-3,31022	10,12752	-3,80037	-2,23500

Na Tabela 20 encontram-se os resultados da eficiência de remoção de N-NH₃ na água residuária sintética pelas variáveis N-NH₃.12h (%) e N-NH₃.24h (%) para os quatro ensaios de validação dos modelos matemáticos.

Tabela 20 – Eficiência de remoção de amônia livre nos ensaios de validação

Ensaio	Qar (Lpm)	pH	N-amoniacoal (mgN.L-1)			N-NH ₃ .12h (%)	N-NH ₃ .24h (%)
			0h	12h	24h		
VL1	20,0	11,3	4659	1314	1025	71,79	78,01
VL2	20,0	12,7	4769	1635	1024	65,71	78,51
VL3	25,6	12,0	4812	924	851	80,80	94,31
VL4	14,4	12,0	4754	1737	983	63,45	79,32

A qualidade dos modelos matemáticos deve ser atestada pela comparação entre os valores estimado e real para a eficiência de remoção de N-NH₃ nas condições operacionais previstas para os ensaios de validação, os quais estão apresentados nas Tabelas 21 e 22.

Tabela 21 – Erros de ajuste e relativo para N-NH₃.12h (%)

Ensaio	Eficiência Real	Eficiência Estimada	Erro de Ajuste	Erro Relativo (%)
VL1	71,79	75,16	-3,37	-4,69
VL2	65,71	83,33	-17,62	-26,81
VL3	80,80	87,73	-6,93	-8,58
VL4	63,45	66,00	-2,55	-4,02

Tabela 22 – Erros de ajuste e relativo para N-NH₃.24h (%)

Ensaio	Eficiência Real	Eficiência Estimada	Erro de Ajuste	Erro Relativo (%)
VL1	78,01	80,31	-2,30	-2,95
VL2	78,51	94,49	-15,98	-20,35
VL3	94,31	94,01	0,30	0,32
VL4	79,32	81,28	-1,96	-2,47

Conforme visualizado nas Tabelas 21 e 22, o modelo matemático para TC de 24 horas teve, nos ensaios de validação, erros de ajuste e relativo consideravelmente menores em relação aos erros apresentados pelo modelo com TC de 12 horas, indicando o melhor ajuste aos resultados experimentais do primeiro em relação ao segundo.

A eficiência real obtida no ensaio de validação VL2 foi inferior ao valor estimado pelos modelos matemáticos, sendo, este fato, explicado pelas condições climáticas no dia de realização do teste de validação. A temperatura ambiente esteve, neste dia, por volta de 6 °C e a temperatura do líquido em torno de 14 °C. Sabe-se que baixas temperaturas são inadequadas para o processo de *air stripping*, uma vez que reduzem a proporção íon amônio/amônia livre e a difusividade do contaminante nas fases líquida e gasosa. A temperatura do líquido foi mantida em torno de 20 °C nos demais testes de validação executados.

O ajuste dos modelos matemáticos gerados para a remoção de N-NH₃ com TC de 12 e 24 horas pode ser avaliado pelo cálculo dos erros de ajuste e relativo, conforme as Tabelas 23 e 24. Avaliar o erro nos ensaios da Fase II é de grande importância na identificação da existência de regiões de menor representatividade. Os valores negativos indicam que a eficiência estimada pelo modelo é maior que a eficiência real apresentada pelo sistema.

Tabela 23 – Erro dos modelos para a variável resposta N-NH₃.12h (%)

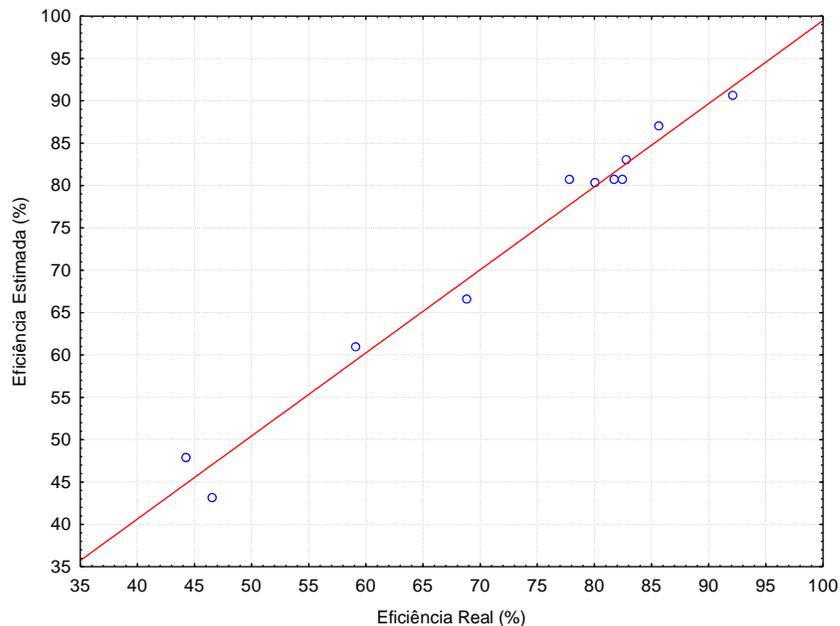
Ensaio	Eficiência Real	Eficiência Estimada	Erro de Ajuste	Erro Relativo (%)
1	44,27	47,89	-3,62	-8,18
2	80,06	80,31	-0,25	-0,31
3	59,12	60,94	-1,82	-3,08
4	92,14	90,59	1,55	1,68
5	46,54	43,13	3,41	7,33
6	85,67	87,02	-1,35	-1,58
7	82,81	83,05	-0,24	-0,29
8	68,86	66,55	2,31	3,35
9	82,50	80,69	1,81	2,19
10	77,83	80,69	-2,86	-3,67
11	81,74	80,69	1,05	1,28

Tabela 24 – Erro de ajuste e relativo para a variável resposta N-NH₃.24h (%)

Ensaio	Eficiência Real	Eficiência Estimada	Erro de Ajuste	Erro Relativo (%)
1	58,37	60,70	-2,33	-3,99
2	80,06	83,36	-3,30	-4,12
3	84,46	85,42	-0,96	-1,14
4	97,21	99,14	-1,93	-1,99
5	71,23	69,79	1,44	2,02
6	98,32	95,51	2,81	2,86
7	97,15	95,99	1,16	1,19
8	70,44	67,35	3,09	4,39
9	88,45	89,26	-0,81	-0,92
10	89,57	89,26	0,31	0,35
11	89,77	89,26	0,51	0,57

Pode-se verificar que, de forma geral, o erro relativo para os modelos N-NH₃.12h (%) e N-NH₃.24h (%) permaneceu abaixo de 4%, valor considerado satisfatório. Os ensaios 1 e 5 para TC de 12 horas apresentaram os maiores valores, atingindo -8,18 e 7,33%, respectivamente. Concluiu-se que não há regiões de eficiência estimada pelos modelos matemáticos com baixa representatividade.

As Figuras 22 e 23 representam a relação entre as eficiências reais e estimadas dos ensaios do planejamento experimental para as variáveis resposta N-NH₃.12h (%) e N-NH₃.24h (%), respectivamente.

**Figura 22 – Relação entre a eficiência estimada e real para N-NH₃.12h (%)**

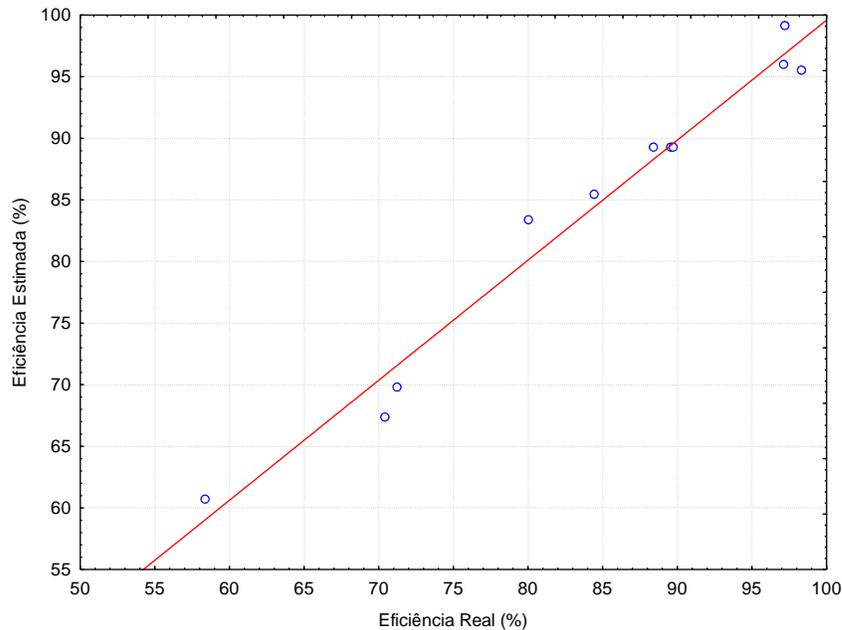


Figura 23 – Relação entre a eficiência estimada e real para N-NH₃.24h (%)

O comportamento linear apresentado pela dispersão dos pontos nas Figuras 22 e 23 indica que há proximidade entre os valores estimados e reais para a remoção de N-NH₃ pelo processo de *air stripping* e, conseqüentemente, que os modelos se ajustam adequadamente aos dados experimentais. Para o TC de 12 horas, as eficiências de remoção concentraram-se em torno de 80%. Para o TC de 24 horas, os valores concentraram-se na faixa acima de 85%.

5.4 EFEITOS DA Qar E DO pH

O pH e a Qar são parâmetros operacionais cujo controle é de fundamental importância para a remoção de N-NH₃ pelo processo de *air stripping* em torre recheada. O pH está diretamente relacionado com o equilíbrio químico da amônia em solução aquosa. A Qar, por sua vez, mantém o gradiente de concentração do contaminante entre a fase líquida e a fase gasosa, indispensável para a remoção do nitrogênio da água residuária para o gás de arraste.

Os resultados experimentais apresentados na Fase II do experimento, demonstram que a elevação da eficiência de remoção de N-NH₃ pode ser alcançada pelo aumento dos valores de pH e da Qar. Recomenda-se a operação da torre de stripping com valores de pH e Qar superiores a 12,0 e 20 Lpm, respectivamente. No que se refere ao tempo de ciclo, tanto a utilização de 12 horas quanto de 24 horas podem resultar em eficiências de remoção acima de 90%.

O efeito do pH sobre a eficiência da remoção de N-NH₃ pelo processo de *air stripping* pode ser verificado através da comparação dos resultados obtidos nos ensaios 7, 8, ponto central (Fase II), VL1 e VL2 (Fase III), conforme a Tabela 25 e as Figuras 24 e 25. Estes ensaios foram realizados com diferentes valores de pH, porém, com Qar de 20 Lpm, Qr de 2,2 Lpm e temperatura de 20 °C.

Tabela 25 – Efeito do pH com tempo de ciclo de 12 e 24 horas

Ensaio	pH	N-NH ₃ .12h (%)		N-NH ₃ .24h (%)	
		Real	Estimado	Real	Estimado
8	10,6	68,86	66,55	70,44	67,35
VL1	11,3	71,79	75,16	78,01	80,31
PC	12,0	80,69	80,69	89,26	89,26
VL2	12,7	65,71	83,33	78,51	94,49
7	13,4	82,81	83,05	97,15	95,99

Qar: 20 Lpm; Qr: 2,2 Lpm; T: 20°C; PC: média aritmética;

As Figuras 24 e 25 permitem verificar que o aumento do pH resulta na elevação da eficiência da remoção de N-NH₃. Observou-se pequena variação da eficiência com valores de pH superiores a 12,7, permanecendo em torno de 82,5 e 95% com tempo de ciclo de 12 e 24 horas, respectivamente, e em condições de Qar de 20 Lpm, Qr de 2,2 Lpm e temperatura de 20 °C. Os resultados apresentados nos pontos com pH 12,7, referentes ao ensaio VL2, estão discrepantes em relação ao valores estimado pelo modelo devido as condições climáticas no dia de realização do experimento, como descrito no item 5.3.

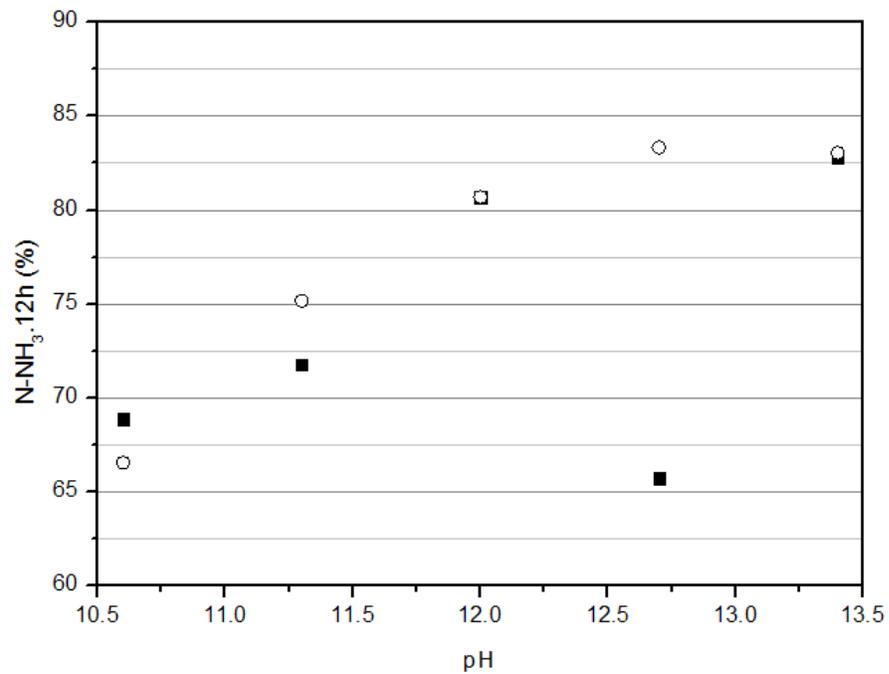


Figura 24 – Efeito do pH com TC de 12 horas, Qar de 20 Lpm e Qr de 2,2 Lpm: (■) Eficiência real e (○) Eficiência estimada pelo modelo N-NH₃.12h (%)

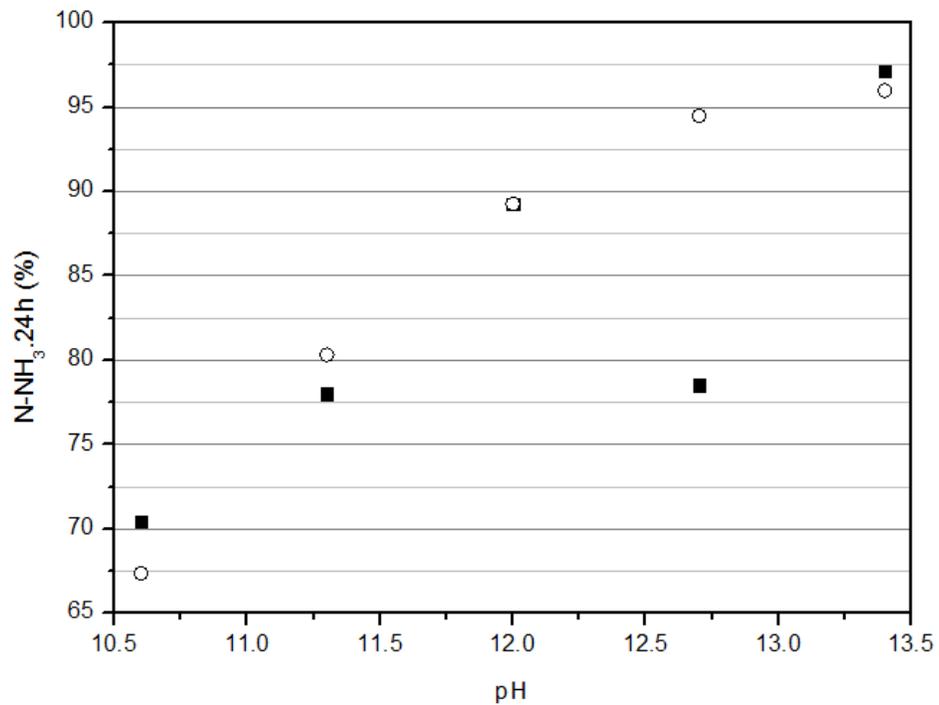


Figura 25 – Efeito do pH com TC de 24 horas, Qar de 20 Lpm e Qr de 2,2 Lpm: (■) Eficiência real e (○) Eficiência estimada pelo modelo N-NH₃.24h (%)

Os resultados apresentados pela USEPA (1973, p. 12) demonstram que a elevação do pH tende a elevar a eficiência da remoção de nitrogênio por *air stripping*. A eficiência de remoção reduziu de 86,2% com pH 11,7 para 80,2% com pH 10,5 e para 51,8% com pH 9,7.

Guo et al. (2010, p. 701) avaliaram o efeito do pH sobre a eficiência da remoção por *air stripping* em lixiviado de aterro com concentração inicial de nitrogênio amoniacal na faixa de 1000 - 1750 mgN.L⁻¹. Em condições de pH 8,0, 10,0 e 13,0 as eficiências de remoção obtidas foram de, respectivamente, 82%, 88% e 94%.

Bonmati e Flotats (2003, p. 265) verificaram que para todos os valores de pH inicial avaliados houve completa remoção do N-amoniacoal inicial, contudo, o tempo de tratamento necessário reduziu de 5h para 3h com a variação do pH de 7,5 para 11,5. Gustin e Marinsek-Logar (2011, p. 65) observaram aumento da eficiência de 27,4% para 92,8% na variação do pH de 8,5 para 10,5.

O efeito da Qar, por sua vez, pode ser avaliado isoladamente através da comparação das eficiências alcançadas nos ensaios 5, 6, ponto central (Fase II), VL3 e VL4 (Fase III), conforme a Tabela 26 e as Figuras 26 e 27. Estes ensaios foram realizados com diferentes valores de Qar, porém, com pH 12,0 e Qr de 2,2 Lpm e temperatura de 20 °C.

Tabela 26 – Efeito do Qar com tempo de ciclo de 12 e 24 horas

Ensaio	Qar	N-NH ₃ .12h (%)		N-NH ₃ .24h (%)	
		Real	Estimado	Real	Estimado
5	8,8	46,54	43,13	71,23	69,79
VL4	14,4	63,45	66,00	79,32	81,28
PC	20	80,69	80,69	89,26	89,26
VL3	25,6	80,80	87,73	94,01	94,01
6	31,2	85,67	87,02	95,51	95,51

pH: 12,0; Qr: 2,2 Lpm; T: 20 °C; PC: media aritmética;

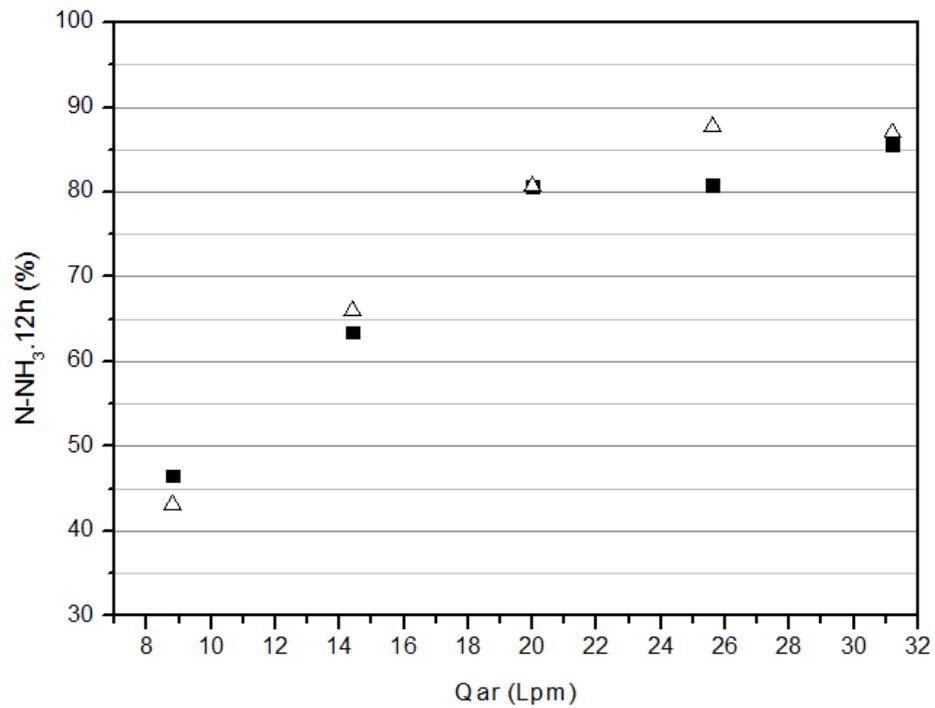


Figura 26 – Efeito do Qar com TC de 12 horas, pH 12 e Qr de 2,2 Lpm: (■) Eficiência real e (Δ) Eficiência estimada pelo modelo N-NH₃,12h (%)

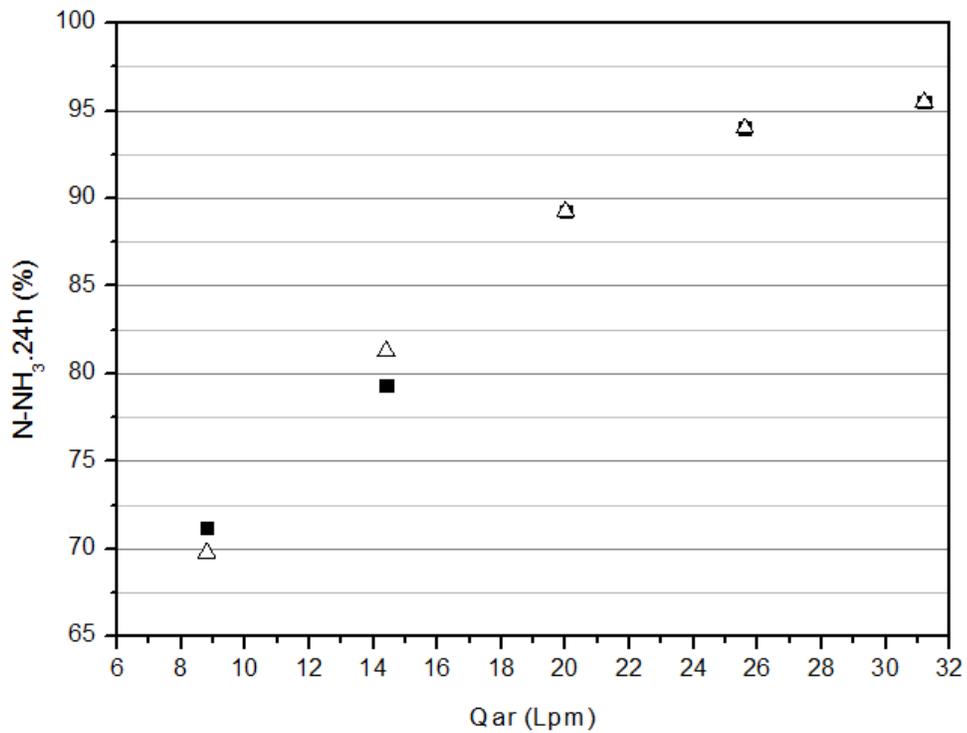


Figura 27 – Efeito do Qar com TC de 24 horas, pH 12 e Qr de 2,2 Lpm: (■) Eficiência real e (Δ) Eficiência estimada pelo modelo N-NH₃,24h (%)

De forma análoga ao pH, as Figuras 25 e 26 permitem verificar que o aumento do Qar resulta na elevação da eficiência da remoção de N-NH₃ com 12 e 24 horas de tratamento, porém, com pequena variação com valores a partir de 25,6 Lpm em condições de pH 12,0, Qr de 2,2 Lpm e temperatura de 20 °C. Neste intervalo, a eficiência permaneceu na faixa de 80 a 85% para 12 horas de tratamento e de 95% para 24 horas de tratamento.

Marttinen et al. (2002, p. 855) verificaram que a eficiência de remoção de amônia em lixiviado de aterro com concentração de 150 mgN.L⁻¹ 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, 20 °C e tempo de tratamento de 24 horas.

Cheung et al. (1997, p. 215) avaliaram a remoção de amônia por livre *stripping* (remoção da amônia volatilizada com ausência de fluxo de ar) e por *air stripping* utilizando lixiviados de aterro com concentrações de 555 mgN.L⁻¹ e 705 mgN.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal em um período de 24 horas. Na situação de livre *stripping* as eficiências de remoção foram de, respectivamente, 75% e 65%. Na situação de *air stripping* as eficiências de remoção foram elevadas para 86% e 93%, respectivamente.

5.5 FASE IV: RECUPERAÇÃO DA AMÔNIA VOLATILIZADA

O ensaio de recuperação de NH₃ removida pelo processo de *air stripping*, correspondente à Fase IV do procedimento experimental, foi realizado com pH 13, temperatura de 20 °C, Qar de 20 Lpm, Qr de 2,2 Lpm e tempo de ciclo de 24 horas.

A concentração de N-amoniacal da água residuária sintética no teste de recuperação foi de 4743 mgN.L⁻¹ e a concentração final de 153 mgN.L⁻¹, resultando em uma eficiência de remoção de 96,77%. Considerando que a torre de *stripping* foi alimentada com 5L de água residuária 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 Tabela 27 apresenta os valores das concentrações de borato de amônio e nitrogênio nos recipientes do sistema de recuperação da amônia livre volatilizada.

Tabela 27 – Concentração de borato de amônio e nitrogênio nos recipientes R1 e R2

Recipiente	Volume H ₂ SO ₄ (mL) ⁽¹⁾	Concentração NH ₄ H ₂ BO ₃ (mol.L ⁻¹)	Concentração Nitrogênio (g.L ⁻¹)	Nitrogênio Recuperado
R1	15,355	0,205	2,866	21,81
R2	13,865	0,185	2,588	

⁽¹⁾Ácido sulfúrico com concentração de 2 N ou 1 mol.L⁻¹;

A remoção de N-NH₃ da água residuária 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-NH₃.

Bonmati e Flotast (2003, p. 268) investigaram o tratamento de água residuária da suinocultura e obtiveram eficiências de recuperação de NH₃ na faixa de 84% à 94%, em frascos com líquido absorvente à temperatura ambiente. Ferraz (2010, p. 109), por sua vez, obteve eficiência de recuperação média de 80%, utilizando soluções de ácido sulfúrico e água deionizada no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Moura (2008) obteve 82,5% de recuperação no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

A eficiência de recuperação atingiu níveis satisfatórios, reduzindo drasticamente a emissão de N-NH₃ para a atmosfera em decorrência do processo de *air stripping* em torre recheada, permanecendo acima dos resultados obtidos na literatura com solução de recuperação de ácido sulfúrico.

A solução de recuperação com ácido bórico torna-se após finalizado o tratamento, no entanto, um passivo ambiental, o qual demanda esforços para que sejam reconhecidas formas de destinação ambientalmente adequadas. Segundo Siegrist et al. (1996, p. 399) a solução de recuperação pode tornar-se um produto fertilizante após o processamento.

Vale ressaltar, no entanto, que a ausência de legislações e normas específicas acerca da poluição atmosférica pela NH_3 impossibilita afirmar que a redução da emissão de N-NH_3 pelo sistema de recuperação impede a ocorrência de danos ao meio ambiente e à saúde pública.

5.6 PROBLEMAS OPERACIONAIS E RECOMENDAÇÕES

Ao longo da execução do procedimento experimental foram enfrentados diversos problemas operacionais, os quais subsidiaram a elaboração as seguintes recomendações:

- Ajuste de pH: o ajuste do pH foi realizado inicialmente com cal hidratada utilizada na construção civil. No entanto, verificou-se que este produto causou interferência nas análises de N-amoniaco, devido à elevada concentração de materiais em suspensão quando adicionado à água residuária. Recomenda-se a substituição da cal hidratada pelo hidróxido de cálcio ou a filtração da amostra como etapa precedente à diluição. Além disso, o hidróxido ocasionou menor incrustação no sistema de tratamento.
- Bomba de recirculação: A recirculação da água residuária foi efetuada por bomba de máquina de lavar roupas, projetada e fabricada para curtos ciclos de operação, com a finalidade de reduzir a demanda de recursos para construir a torre de stripping recheada. A durabilidade da bomba nas condições operacionais do experimento (vazão de recirculação de 2,2 Lpm, altura geométrica de 1,7 m e funcionamento de 24 horas) foi de cerca de 15 dias ou 10 ensaios. A troca da bomba foi realizada duas vezes durante o procedimento experimental, devido a ruptura da ligação eixo-rotor.

- Controle da temperatura da água residuária: A homogeneização da temperatura da água residuária foi realizada por sistema composto por trocador de calor externo, localizado na tubulação de recirculação e banho ultratermostatizado. Este sistema não foi eficiente na manutenção da temperatura do líquido em 20 °C, conforme previsto no planejamento do experimento. A temperatura média foi de 20,63 °C. Em dias frios, como no caso do ensaio VL2 da Fase III, ocorreu drástica redução da temperatura do líquido, comprometendo a eficiência da remoção de N-NH₃ pelo processo de *air stripping* e, conseqüentemente, a realização do ensaio nesta data. Recomenda-se a utilização de termostato ou trocador de calor com serpentina de cobre, instalados no interior do reservatório de água residuária, para o controle da temperatura.
- Lavagem da torre de *stripping*: Devido a incrustação de hidróxido de cálcio nos componentes do sistema de tratamento, verificou-se a alteração do pH inicial da água residuária já nos minutos iniciais da recirculação do líquido, principalmente nos ensaios com baixos valores. Recomenda-se a lavagem da torre de *stripping*, ao menos entre os ensaios com diferentes valores de pH inicial.
- Acúmulo de condensado: O acúmulo de líquido no interior do reservatório pressurizado do compressor, devido à condensação do vapor de água contido no ar, é previsto pelo fabricante. No entanto, verificou-se o acúmulo de líquido no interior da mangueira que conduz o ar do compressor à torre de *stripping* e do medidor de vazão hospitalar. O medidor de vazão foi lavado com solvente para remoção da água contida no mesmo ao final dos ensaios realizados. A utilização de equipamento de aeração alternativo, como compressor de diafragma, soluciona esta problemática. No entanto, a substituição acima referida pode demandar a troca do medidor de vazão, uma vez que o utilizado neste experimento funciona apenas sob pressão.
- Redução da vazão de ar: A vazão de ar máxima prevista pelo delineamento experimental foi de 31,2 Lpm. Nestas condições, o tempo de funcionamento do

compressor, que em ciclos intermitentes de esvaziamento e enchimento do reservatório de ar, é muito maior que o tempo de repouso, causando sobrecarga no equipamento. A redução da vazão máxima para valor em torno de 28 Lpm pode evitar a quebra do compressor de ar.

- Perda de carga no sistema de recuperação: O diâmetro reduzido das mangueiras do sistema de recuperação do N-NH₃ e a utilização de pedras difusoras resultaram em acentuada elevação da perda de carga e da pressão interna da torre de *stripping*. Foram verificados, como consequência, vazamentos e o desencaixe dos componentes da torre recheada. É recomendado o uso de mangueiras de maior diâmetro no sistema de recuperação de N-NH₃.
- Solução de recuperação de N-NH₃: Os autores na literatura nacional e internacional, de forma geral, utilizam solução de ácido sulfúrico para recuperação do N-NH₃ removido pelo processo de *air stripping* em torre recheada. A solução de ácido sulfúrico resulta na formação de sulfato de amônio e pode, posteriormente ao tratamento, ser utilizada em diversos setores, até mesmo na agricultura. Apesar da elevada eficiência de recuperação, a solução de ácido bórico resulta na formação do sal borato de amônio e não pode ser destinado ao uso agrícola (após processamento), uma vez que o elemento químico Boro possui alta toxicidade.

6. CONCLUSÃO

Este estudo teve como objetivos avaliar os efeitos das variáveis independentes (Qar e pH) sobre a eficiência da remoção de N-NH₃ pelo processo de *air stripping* em torre recheada através da aplicação do planejamento estatístico DCCR e o potencial de recuperação do contaminante volatilizado em solução de ácido bórico. Os resultados experimentais apresentados permitem concluir que:

- Os perfis de monitoramento PM1 e PM2 indicam que o arraste de N-NH₃ na torre de stripping apresenta comportamento exponencial;
- A elevação da Qar e do pH promove o aumento da eficiência de remoção de N-NH₃ pelo processo de *air stripping*. Na Fase II do experimento, a eficiência de remoção foi de 68,86% com pH 10,6 (ensaio 8) para 82,81% com pH 13,4 (ensaio 7), para TC de 12 horas, Qar de 2,2 Lpm e Qar de 20 Lpm. Comparando com ensaios 5 e 6, verificou-se crescimento da eficiência de remoção de N-NH₃ de 46, 54% com Qar de 8,8 Lpm para 85,67% com Qar de 31,2 Lpm, para TC de 12 horas, Qar de 2,2 Lpm e pH 12,0. Este comportamento foi, de forma análoga, observado com TC de 24 horas;
- A condição operacional otimizada para o processo de *air stripping* foi obtida, na Fase II do experimento, com Qar de 28 Lpm e pH 13,0, atingindo eficiências de 92,14 e 97,21% com TC de 12 e 24 horas, respectivamente;
- A adoção do TC de 24 horas resulta em aumento da eficiência do processo em comparação com os resultados obtidos com 12 horas de tratamento. No entanto, o ganho percentual é mínimo e não justifica os custos operacionais;
- A redução do pH e da alcalinidade da água residuária durante o tratamento foi superior ao esperado inicialmente. A principal hipótese para este comportamento

é o consumo dos íons OH^- na conversão do N-NH_4^+ à N-NH_3 para manter o equilíbrio químico da amônia em meio aquoso. A condição de desequilíbrio é causada pelo arraste do contaminante pelo ar;

- Os modelos matemáticos gerados para as variáveis resposta $\text{N-NH}_3.12\text{h}$ (%) e $\text{N-NH}_3.24\text{h}$ (%) foram significativos ao nível de significância de 1% e ajustam-se adequadamente aos resultados experimentais, apresentando valores de R^2 de 0,98066 e 0,97411, respectivamente;
- Para TC de 12 horas o termo linear da Q_{ar} teve maior efeito sobre a variável resposta $\text{N-NH}_3.12\text{h}$ (%) enquanto que para TC de 24 horas o termo linear do pH teve maior efeito;
- Recomenda-se, pela visualização das superfícies de resposta e as curvas de contorno geradas a partir dos modelos matemáticos, a operação da torre de stripping com valores superiores a 20 Lpm para a Q_{ar} e 13,0 para o pH, com as quais pode-se obter eficiências acima de 90%;
- A qualidade dos modelos matemáticos foi comprovada pelos ensaios de validação (Fase III), os quais apresentaram erros de ajuste e relativo considerados satisfatoriamente baixos;
- A drástica redução da eficiência do ensaio VL2 em relação aos valores estimados pelos modelos, devido às condições climáticas adversas, indicam que a temperatura é altamente significativa para o processo de *air stripping*;
- A solução de ácido bórico possui elevado potencial de recuperação do N-NH_3 volatilizado na torre de *stripping*. No ensaio de recuperação (Fase IV), com TC de 24 horas, Q_{ar} de 20 Lpm, Q_r de 2,2 Lpm, pH 13,0 e temperatura de 20 °C, as eficiências de remoção e recuperação foram de 96,77 e 95,06 %, respectivamente;

- Recomenda-se a utilização de solução de ácido sulfúrico, apesar do desempenho satisfatório da solução de recuperação de ácido bórico, devido à possibilidade de reúso do sulfato de amônio como fertilizante na agricultura após processamento;

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ANEJA, Viney P.; SCHLESINGER, William H.; ERISMAN, Jan W. Effects of agriculture upon the air quality and climate: Research, policy, and regulations. **Environmental Science and Technology**, v. 43 n. 12, p. 4234-4240, 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.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.

ATLAS, Ronald M.; BARTHA, Richard. **Microbial ecology: fundamentals and applications**. 4. ed. Menlo Park: Addison Wesley Longman, 1998. 694 p.

BISWAS, Karabi F.; GHAURI, Badar M.; HUSAIN, Liaquat. Gaseous and aerosol pollutants during fog and clear episodes in South Asian urban atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 33, p. 7775-7785, 2008.

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, 2002.

BROWN, Lawrence S.; HOLME, Thomas A. **Química geral aplicada à engenharia**. São Paulo: Cengage Learning, 2009. 653 p.

CHEUNG, Kwai C.; CHU, Lee M.; WONG, Ming H. Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 94, n. 1-2, p. 209-211, 1997.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar – PRONAR.** Resolução CONAMA n° 005, de 15 de junho de 1989. D.O.U., Brasília, Seção I, p. 14713-14714, de 25 de agosto de 1989.

_____. **Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR.** Resolução CONAMA n° 003, de 28 de junho de 1990. D.O.U., Brasília, Seção I, p. 15937-15939, de 22 de agosto de 1990.

_____. **Dispõe sobre o estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão externa de fontes fixas de poluição.** Resolução CONAMA n° 008, de 06 de dezembro de 1990. D.O.U., Brasília, Seção I, p. 25539, de 28 de dezembro de 1990.

_____. **Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas.** Resolução CONAMA n° 382, de 26 de dezembro de 2006. D.O.U., Brasília, Seção I, p. 131-137, de 02 de janeiro de 2007.

_____. **Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007.** Resolução CONAMA n° 436, de 22 de dezembro de 2011. D.O.U., Brasília, Seção I, p. 304-311, de 26 de dezembro de 2011.

_____. **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, 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 n° 430, de 13 de maio de 2011. D.O.U. n° 92, Brasília, p. 89, de 16 de maio de 2011.

CORBITT, Robert A. **Standard Hand Book of Environmental Engineering.** 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1999. 1216 p.

COTMAN, Magda; GOTVAJN, Andreja Z. Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 298-305, 2010.

COTTON, Frank A.; WILKINSON, Geoffrey; GAUS, Paul L. **Basic inorganic chemistry**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 838 p.

DEGERMENCI; Nedjet; ATA, Osman N.; YILDIZ, Ergun. Ammonia removal by air stripping in a semi-batch jet loop reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 399-404, 2012.

DIAMADOPOULOS, Evan. Characterization and treatment of recirculation-stabilized leachate. **Water Research**, v. 28, n. 12, p. 2439-2445, 1994.

DYKSEN, John E. **Aeration and Air Stripping**. In: AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS (ASCE). **Water Treatment Plant Design**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2005. 959 p.

ESTEVEZ, Francisco de A. **Fundamentos de limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1999. 602 p.

FELIX, Erika P.; CARDOSO, Arnaldo A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 123-130, 2004.

FERRAZ, Fernanda de 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, Andreja Z.; TISLER, Tatjana; ZAGORC-KONCAN, Jana. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1446-1456, 2009.

GUO, Jin-Song; ABBAS, Abdulhussain A.; CHEN, You-Peng.; LIU, Zhi-Ping; FANG, Fang; CHEN, Peng. 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, Simon; MARINSEK-LOGAR, Romana. 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, Kaare H.; ANGELIDAKI, Irini; AHRING, Birgitti K. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. **Water Research**, v. 32, n. p. 5-12. 1998.

HARRISON, Roy M. **Understanding Our Environment: An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution**. 3. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. 463 p.

IMHOFF, Karl; IMHOFF, Klaus R. **Manual de tratamento de aguas residuarias**. São Paulo: E. Blucher, 1986. 301 p.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 33, n. 5, p. 588-595, 2003.

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.

KAWAMURA, Susumu. **Integrated design and operation of water treatment facilities**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. 691 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.

KRUPA, S.V. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. **Environmental Pollution**, v. 124, p. 179–221, 2003.

LEI, Xiaohui; SUGIURA, Norio; FENG, Chuanping; MAEKAWA, Takaaki. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, n. 3, p. 391-397, 2007.

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

MAIER, Raina M.; PEPPER, Ian L.; GERBA, Charles P. **Environmental microbiology**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2009. 598 p.

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

MENDONÇA, Layanne A. **Desempenho do delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação**. Dissertação (Mestrado em Estatística Aplicada e Biometria) – Universidade Federal de Viçosa, 2012.

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

MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of Experiments**. 5.ed. New York: John Wiley, 2001. 684 p.

MOTA, Francisco S.B.; von SPERLING, Marcos. **Nutrientes de esgoto sanitário: Utilização e remoção**. 1ª ed. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 430p. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/prosab>>. Acesso em: 08/01/2013.

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

MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 2.ed. New York: John Wiley, 2002. 1247p.

PELCZAR, Michael J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, Noel R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2 ed. São Paulo: Makron, 1997. 2 v.

QUEIROZ, Luciano M.; AMARAL, Mailer S.; MORITA, Dione M.; YABROUDI, Suher C.; SOBRINHO, Pedro A. Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 4, p. 403-410, 2011.

RODRIGUES, Maria I.; IEMMA, Antônio F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas: Casa do Pão, 2005. 326 p.

RONEY, Nickolette; LLADOS, Fernando; LITTLE, Susan S.; KNAEBEL, David B. **Toxicological Profile of Ammonia**. U.S. Department of Health and Human Services, 2004. 269 p.

SARACCO, G.; GENON, G. **High temperature ammonia stripping and recovery from process liquid wastes**. Journal of Hazardous Materials. v. 37, n. 1, p. 191-206, 1994.

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

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 4^a ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2008. 847 p.

SIEGRIST, H. Nitrogen removal from digester supernatant – comparison of chemical and biological methods. **Water Science and Technology**, v.34, n.1-2, p. 399-406, 1996.

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

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Nitrogen Removal by Ammonia Stripping**. EPA-670/2-73-040. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 1973. 32 p.

_____. **Mobile Treatment Technologies for Superfund Wastes.** EPA/540/2-86/003F. Office of Solid Waste and Emergency Response, Office of Emergency and Remedial Response, U.S. Environmental Protection Agency, 1986. 149 p.

_____. **Summary Review of Health Effects Associated with Ammonia – Health Issue Assessment.** EPA/600/8-89/052F. Office of Health and Development, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 1989. 62 p.

_____. **Control and Pollution Prevention Options for Ammonia Emissions.** EPA-456/R-95-002. Control Technology Center, U.S. Environmental Protection Agency, 1995, 69 p.

_____. **Wastewater Technology Fact Sheet: Ammonia Stripping.** EPA 832-F-00-019. Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, 2000. 4 p.

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, 2005a. 452 p.

von SPERLING, Marcos. **Princípios do Tratamento Biológico de Água Residuárias: Lodos Ativados.** Belo Horizonte: UFMG, 2005b. 428 p.

WALLACE, John M.; HOBBS, Peter V. **Atmospheric science: an introductory survey.** 2. ed. Burlington: Academic Press, 2006. 483 p.

ZHANG, Lei; JAHNG, Deokjin. Enhanced anaerobic digestion of piggery wastewater by ammonia stripping: Effects of alkali types. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n.1-3, p. 536–543, 2010.

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.