

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

**CARLOS ALBERTO SEGATTO RIOS**

**RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS  
E *AIR STRIPPING* EM ÁGUA RESIDUÁRIA DE CURTUME**

**DISSERTAÇÃO**

**LONDRINA**

**2015**

**CARLOS ALBERTO SEGATTO RIOS**

**RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS  
E *AIR STRIPPING* EM ÁGUA RESIDUÁRIA DE CURTUME**

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

Orientador: Prof. Dr. Ajadir Fazolo

**LONDRINA**

**2015**

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

R586r Rios, Carlos Alberto Segatto

Recuperação de amônia por irradiação de micro-ondas e *air stripping*  
em água residuária de curtume / Carlos Alberto Segatto Rios  
– Londrina: [s.n.], 2015.  
103 f.: il.; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Ajadir Fazolo

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Londrina, 2015.  
Bibliografia: f. 94-101.

1. Águas Residuais. 2. Curtumes. 3. Amônia. I. Fazolo, Ajadir, orient. II.  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. III. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

CDD: 628



Ministério da Educação  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Campus Apucarana / Londrina  
Pró Reitoria de Pesquisa e Pós graduação  
Programa de Pós graduação em Engenharia Ambiental



## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS E AIR STRIPPING EM ÁGUA RESIDUÁRIA**

por

**CARLOS ALBERTO SEGATTO RIOS**

Esta Dissertação de Mestrado foi apresentada no dia 22 de outubro de 2015 como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Campus Apucarana/Londrina, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Ajadir Fazolo  
Prof. Orientador

---

Prof(a). Dr(a). Ana Cláudia Ueda  
Membro titular

---

Prof(a). Dr(a). Joseane Débora Peruço Theodoro  
Membro titular

---

Prof. Dr. Edson Fontes de Oliveira  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela oportunidade de participar do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, seus colaboradores, instalações, e todo o apoio para meu aperfeiçoamento e desenvolvimento desta pesquisa.

Ao coordenador do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Prof. Dr. Edson Fontes de Oliveira, e seu antecessor Prof. Dr. Jorge Alberto Martins.

Ao Prof. Dr. Ajadir Fazolo pela sua disponibilidade de tempo, sugestões e compartilhamento de conhecimento técnico como meu orientador nesta pesquisa.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental.

Ao curtume da Vancouros Indústria e Comércio de Couros Ltda por permitir acesso as suas instalações e disponibilizar as águas residuárias utilizadas nesta pesquisa.

Ao Sr. Alexandre Martines pela sua atenção e colaboração junto ao curtume da Vancouros.

Aos companheiros de turma, especialmente o Sr. Paulo Kiyoshi Taki Filho e Sra. Vivian de Oliveira Lima pela ajuda e compartilhamento do conhecimento no desenvolvimento desta pesquisa.

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

A minha família pela compreensão e pelo apoio no desenvolvimento desta pesquisa, meus pais Irma e Rubens e minha irmã Eliane.

Aos amigos que me incentivaram nesta jornada, em especial o Sr. Eduardo Fernandes Bueno.

E finalmente a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento e realização desta pesquisa.

## RESUMO

RIOS, Carlos Alberto Segatto. **Recuperação de amônia por irradiação de micro-ondas e *air stripping* em água residuária de curtume**. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

Compostos nitrogenados provenientes de efluentes líquidos de curtumes possuem um elevado potencial poluidor e são gerados, principalmente, na etapa de desencalagem do couro. Embora mantendo complexos sistemas de tratamento de efluentes líquidos, pode haver dificuldades em atender aos padrões de lançamento de 20 mg N-NH<sub>3</sub>, previsto pela Legislação Ambiental Brasileira. Esta pesquisa buscou contribuir com o desenvolvimento de alternativas tecnológicas aplicadas à remoção da amônia, presente no efluente da etapa de desencalagem, seguida da recuperação do nitrogênio em lavador de gases. Na primeira etapa, foram realizados 30 experimentos com irradiação de micro-ondas por 1 min em forno doméstico adaptado 700 W e 4 min de aeração, seguindo planejamento estatístico do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Variou-se a potência de irradiação (Pot.%), vazão de ar (Qar), pH inicial (pH) e diluição do efluente (Conc.). A máxima eficiência de remoção de amônia foi de 94,9% com potência de irradiação 80%, vazão de ar 1,5 L min<sup>-1</sup>, pH 12 e diluição do efluente de 60%. A recuperação do nitrogênio, em lavador de gases (solução de ácido sulfúrico 0,2 M), foi próximo de 100%. Na segunda etapa, foram realizados 20 experimentos (DCCR) utilizando torre de *air stripping* alterando-se a vazão de ar (Qar), vazão do efluente (Qliq.) e pH inicial (pH). A máxima eficiência de remoção de amônia foi de 84,3% com vazão de ar 2400 L min<sup>-1</sup>, vazão de efluente 0,6 L min<sup>-1</sup> e pH 11,4. O lavador de gases, constituído pela recirculação contínua e em contracorrente de solução de ácido sulfúrico 0,1 M, recuperou até 55% do nitrogênio. O pH influenciou decisivamente no desempenho dos dois sistemas testados, com os melhores valores na faixa de 11,4 – 12,0.

**Palavras chave:** *air stripping*, amônia, micro-ondas, curtume.

## ABSTRACT

RIOS, Carlos Alberto Segatto. **Recovery of ammonia by microwave irradiation and air stripping in tannery wastewater.** 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Federal Technology University of Paraná. Londrina, 2015.

Nitrogenous compounds from liquid effluents from tannery have a high pollution potential and are generated mainly in the leather delimiting process. While maintaining complex wastewater treatment systems, there may be difficulties in meeting the discharge standards of 20 mg N-NH<sub>3</sub>, provided by the Brazilian Environmental Legislation. This research sought to contribute to the development of alternative technologies applied to the removal of ammonia present in the effluent from the delimiting process, followed by nitrogen recovery in scrubber. In the first step, 30 experiments were performed with microwave irradiation for 1 min at 700 W domestic microwave adapted and 4 min aeration, following statistical design type Rotatable Central Composite Design (RCCD). It was varied in irradiation power (Pot.%), air flow (Qar), initial pH (pH), and dilution of the effluent (Conc.). The maximum ammonia removal efficiency was 94,9% with 80% irradiation power, air flow 1,5 L min<sup>-1</sup>, pH 12 and dilution of the effluent 60%. Nitrogen recovery in the gas washer (sulfuric acid solution 0,2 M) was close to 100%. In the second stage, it was performed 20 experiments (RCCD) using air stripping tower changing the air flow (Qar), effluent flow (Qliq.) and initial pH (pH). The maximum efficiency of ammonia removal was 84,3% with airflow 2400 L min<sup>-1</sup>, effluent flow 0,6 L min<sup>-1</sup> and pH 11,4. Scrubber, constituted by recirculation and continuous countercurrent sulfuric acid solution 0,1 M, recovered to 55% of nitrogen. The pH decisively influenced the performance of the two systems tested, with the best values in the range 11,4 to 12,0.

**Keywords:** air stripping, ammonia, microwave, tannery.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processamento da pele bovina.....	19
Figura 2 - Fotografia de bateira de fulões em curtume.....	21
Figura 3 – Proporção entre amônia livre e o íon amônio em função do pH .....	25
Figura 4 – Porcentagem correspondente à amônia livre no nitrogênio amoniacal, em relação ao pH e a temperatura.....	26
Figura 5 – Representação do balanço de massa na torre de arraste em contracorrente .....	29
Figura 6 – Esquema de um forno de micro-ondas .....	33
Figura 7 – Moléculas de água com (1) e sem (2) a influência do campo elétrico.....	34
Figura 8 - Diagrama das principais etapas experimentais.....	37
Figura 9 - Esquema do sistema de micro-ondas e dispositivos:.....	40
Figura 10 - Fotografia sistema de micro-ondas e dispositivos.....	40
Figura 11 - Fotografia do compressor de ar e do rotâmetro .....	41
Figura 12 - Fotografia do recipiente com água residual no interior do forno micro-ondas .....	41
Figura 13 - Fotografia do adaptador na cavidade interna do forno micro-ondas.....	42
Figura 14 – Curva de calibração do micro-ondas.....	43
Figura 15 - Esquema da torre de <i>air stripping</i> e dispositivos:.....	47
Figura 16 - Fotografia da torre de <i>air stripping</i> e dispositivos, vista da parte inferior do módulo .....	48
Figura 17 - Fotografia da torre de <i>air stripping</i> , vista da parte superior.....	49
Figura 18 - Fotografia do soprador de ar, e o manômetro de tubo em “U” .....	50
Figura 19 - Fotografia da bomba dosadora de alimentação da água residuária .....	51
Figura 20 - Fotografia da torre de arraste da amônia com recheio grade de enchimento (GE) .....	53
Figura 21 – Curva de calibração do soprador .....	54
Figura 22 – Gráfico de Pareto do sistema de micro-ondas .....	61
Fonte: Autoria própria.....	61
Figura 23 – Gráfico de valores previstos x valores observados .....	62
Figura 25 – Curva de contorno de remoção do N-NH <sub>3</sub> em função da potência e do pH.....	65
Figura 26 – Curva de contorno de remoção do N-NH <sub>3</sub> em função do pH e da vazão de ar .....	66
Figura 27 – Curva de contorno de remoção do N-NH <sub>3</sub> em função do pH e da concentração.....	67
Figura 28 – Gráfico do pH Inicial e Final em cada ensaio .....	69
Figura 29 – Gráfico da Alcalinidade Total Inicial e Final em cada ensaio .....	69
Figura 30 – Gráfico da Alcalinidade Parcial Inicial e Final em cada ensaio .....	70
Figura 31 – Gráfico da DQO Total Inicial e Final em cada ensaio.....	71



Figura 32 – Gráfico da DQO Total Inicial e Filtrada Inicial em cada ensaio .....	71
Figura 33 – Gráfico da variação da temperatura inicial e final durante o experimento .....	73
Figura 34 – Gráfico da Eficiência de Recuperação de N-NH <sub>3</sub> em cada ensaio.....	75
Figura 35 – Gráfico de Pareto da torre de <i>air stripping</i> .....	79
Figura 36 – Gráfico de valores previstos x valores observados .....	81
Figura 37 – Gráfico de superfície de remoção do N-NH <sub>3</sub> em função da vazão da água residuária e vazão do ar .....	82
Figura 38 – Gráfico de superfície de remoção do N-NH <sub>3</sub> em função do pH e da vazão do ar .....	83
Figura 39 – Gráfico de superfície de remoção do N-NH <sub>3</sub> em função da vazão do pH e vazão da água residuária .....	84
Figura 40 – Gráfico de pH Inicial e Final em cada ensaio .....	86
Figura 41 – Gráfico de Alcalinidade Total Inicial e Final em cada ensaio .....	86
Figura 42 – Gráfico de Alcalinidade Parcial Inicial e Final em cada ensaio .....	87
Figura 43 – Gráfico da DQO Total Inicial e Final em cada ensaio.....	88
Figura 44 – Gráfico da DQO Total Inicial e Filtrada Inicial em cada ensaio .....	88
Figura 45 – Gráfico da Eficiência de recuperação de N-NH <sub>3</sub> em cada ensaio .....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Consumo de água em curtume .....	22
Tabela 2 – Dados típicos de parâmetros medidos em efluentes brutos de curtumes. Dados em Kg t <sup>-1</sup> para pele bovina salgada.....	24
Tabela 3 – Valores máximos de N-NAT em função do pH – Resolução CONAMA n° 357/2005 .....	26
Tabela 4 - Valores codificados e reais para as variáveis estudadas – Sistema MO .	38
Tabela 5 – Valores codificados e reais para as variáveis estudadas – Sistema <i>Air Stripping</i> .....	38
Tabela 6 - Parâmetros analisados e métodos utilizados .....	39
Tabela 7 - Características e dimensões do micro-ondas .....	42
Tabela 8 - Características da água residuária.....	46
Tabela 9 - Características e dimensões da torre de <i>air stripping</i> .....	52
Tabela 10 - Características da grade de enchimento (GE) .....	52
Tabela 11 - Características das águas residuárias torre de <i>air stripping</i> .....	56
Tabela 12 – Remoção de N-NH <sub>3</sub> no sistema de micro-ondas .....	59
Tabela 13 – Coeficiente de Regressão no sistema de micro-ondas .....	60
Tabela 14 – Coeficiente de Regressão das variáveis significativas .....	61
Tabela 15 – Tabela ANOVA – F calculado.....	62
Tabela 16 – Validação - Valores de rem. de N-NH <sub>3</sub> experimentais, previstos no modelo, e erro .....	63
Tabela 17 – Remoção de N-NH <sub>3</sub> da torre de <i>air stripping</i> .....	76
Tabela 18 – Coeficiente de Regressão da torre de <i>air stripping</i> .....	78
Tabela 19 – Coeficiente de Regressão após simplificação .....	80
Tabela 20 – Tabela ANOVA – F calculado.....	80
Tabela 21 – Valores de rem. de N-NH <sub>3</sub> experimentais, previstos no modelo, e erro - Validação.....	81

## ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ANOVA	Análise de Variância
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
NAT	Nitrogênio Amoniacal Total
N-NH <sub>3</sub>	Nitrogênio na forma de amônia livre
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Nitrogênio na forma de amônia ionizada
GE	Grade de enchimento
PVC	Policloreto de Vinila
pHo	pH inicial
Qar	Vazão do ar
Qliq.	Vazão do efluente
Vol	Volume
Pot	Potência
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FIESP	Federação das Indústrias do Estado de São Paulo
CICB	Centro das Indústrias de Curtume do Brasil
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
ABQTIC	Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do couro
MO	Micro-ondas
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQOt	Demanda Química de Oxigênio total
DQOf	Demanda Química de Oxigênio filtrado
Alc. T.	Alcalinidade Total

Temp.	Temperatura
USEPA	United States Environmental Protection Agency
H	Constante de Henry
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
SDT	Sólidos dissolvidos Totais
Ó & G	Óleos e graxas
SS	Sólidos suspensos
Cr <sup>+3</sup>	Cromo
S <sup>-2</sup>	Sulfeto
Cl <sup>-</sup>	Cloreto
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Sulfato
NTK	Nitrogênio de Kjeldahl total
N	Nitrogênio

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	15
2 OBJETIVOS .....	16
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
3.1 CURTUMES E O PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DA PELE BOVINA.....	17
3.1.1 A indústria do couro .....	17
3.1.2 A pele bovina .....	17
3.1.3 Etapas do processamento da pele bovina .....	18
3.1.4 Efluente líquidos gerados no processamento do couro.....	22
3.2 NITROGÊNIO .....	24
3.2.1 Nitrogênio em soluções aquosas. ....	24
3.2.2 Padrões ambientais para lançamento de efluente com amônia.....	26
3.2.3 Remoção da amônia .....	27
3.2.4 <i>Air stripping</i> da amônia.....	27
3.2.5 Sistemas de recuperação de nitrogênio amoniacal.....	31
3.3 RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS .....	32
3.3.1 Conceito, histórico, usos .....	32
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	36
4.1 ORIGEM E COLETA DA ÁGUA RESIDUÁRIA.....	36
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	36
4.2.1 Etapa 1 – Influência da vazão do ar, pH, concentração do efluente, e potência de irradiação na remoção do N-NH <sub>3</sub> no forno de micro-ondas .....	37
4.2.2 Etapa 2 – Influência da vazão de ar, vazão de efluente e pH na remoção de N-NH <sub>3</sub> na torre de <i>air stripping</i> .....	38
4.3 MONITORAMENTO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS .....	39
4.4 SISTEMA DE MICRO-ONDAS .....	39
4.4.1 Configuração do sistema de micro-ondas. ....	39
4.4.2 Especificação do forno micro-ondas .....	42
4.4.3 Proteção contra vazamentos de radiação .....	44
4.4.4 Operação do sistema de micro-ondas.....	44

4.4.5 Água residuária 1 .....	45
4.5 TORRE DE AIR STRIPPING .....	47
4.5.1 Configuração da torre de <i>air stripping</i> .....	47
4.5.2 Material de recheio da torre de arraste .....	52
4.5.3 Operação do sistema .....	53
4.5.4 Água residuária 2 .....	55
4.6 PARÂMETROS CALCULADOS .....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1 SISTEMA DE MICRO-ONDAS .....	58
5.1.1 Remoção do N-NH <sub>3</sub> no planejamento experimental composto rotacional (DCCR) no sistema de micro-ondas. ....	58
5.1.2 Variação do pH e da alcalinidade.....	68
5.1.3 Variação da DQO total e DQO filtrada. ....	70
5.1.4 Influência da temperatura.....	72
5.1.5 Influência do pH .....	73
5.1.6 Influência da vazão de ar .....	74
5.1.7 Recuperação do nitrogênio amoniacal.....	74
5.2 TORRE DE AIR STRIPPING .....	76
5.2.1 Remoção do N-NH <sub>3</sub> no planejamento experimental composto rotacional (DCCR) na torre de <i>air stripping</i> .....	76
5.2.2 Variação do pH e da alcalinidade.....	85
5.2.3 Variação da DQO total e DQO filtrada. ....	87
5.2.4 Influência do pH .....	89
5.2.5 Influência da vazão de água residuária.....	89
5.2.6 Recuperação do nitrogênio amoniacal.....	90
6 CONCLUSÕES .....	92
7 SUGESTÕES .....	93
REFERÊNCIAS.....	94
APÊNDICES.....	102

## 1 INTRODUÇÃO

A bovinocultura destaca-se como um dos principais setores do agronegócio brasileiro. O Brasil é dono do segundo maior rebanho efetivo do mundo, com cerca de 200 milhões de cabeças e, desde 2004, assumiu a liderança nas exportações, com um quinto da carne comercializada internacionalmente e vendas para mais de 180 países (BRASIL, 2015).

Como consequência, em 2011, foram produzidos cerca de 43 milhões de couros bovinos, aproximadamente 14% da produção mundial (ABQTIC, 2012).

Atualmente, o Brasil conta com mais de 700 empresas ligadas à cadeia do couro, que empregam mais de 50 mil trabalhadores (CICB, 2015).

O processo de transformação de peles em couros é, geralmente, dividido em três etapas principais: ribeira, curtimento e acabamento. O maior volume de efluente tem origem nas operações de ribeira (PACHECO, 2005).

Na ribeira, a sub-etapa de desengalagem, compreende a lavagem e descalcinação do couro, é a principal fonte de compostos nitrogenados em um curtume. Nelas são removidos os compostos alcalinos depositados nas peles, por meio da adição de sais amoniacais (sulfato de amônio e cloreto de amônio) e bissulfito de sódio. Segundo Class e Maia (1994), são gerados aproximadamente 1,3 m<sup>3</sup> de efluente por tonelada de pele nesta sub-etapa.

Os curtumes, em geral, possuem complexas estações de tratamento de efluentes que conseguem tratar e remover grande parte dos poluentes. Entretanto, compostos nitrogenados em altas concentrações, associado ao pH elevado, podem inibir os tratamentos biológicos, principalmente na etapa de nitrificação (ANTHONISEN, 1976), e conseqüentemente não atenderem aos padrões de lançamento descritos na Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (BRASIL, 2011), de 20 mg N L<sup>-1</sup> para nitrogênio amoniacal total.

Nesta pesquisa buscou-se segregar os efluentes da etapa de desengalagem com o objetivo de remover e recuperar o nitrogênio amoniacal por meio de processos físico-químicos (*air stripping* + absorção) em torre de arraste e forno de micro-ondas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Remover e recuperar a amônia em sistema de micro-ondas, operado em bateladas, e em torre de *air stripping*, de forma contínua, tratando de águas residuárias provenientes da etapa de desengalagem do couro.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a influência das variáveis (potência, vazão do ar, pH e concentração) na remoção da amônia em sistema de micro-ondas.
- Determinar a influência das variáveis (vazão do ar, vazão da água residuária e pH) na remoção da amônia em torre de *air stripping*.
- Investigar o potencial de recuperação do nitrogênio, em lavadores de gases, com solução de ácido sulfúrico.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CURTUMES E O PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DA PELE BOVINA

##### 3.1.1 A indústria do couro

Segundo o Relatório de Acompanhamento Setorial da Indústria do Couro (CUNHA, 2011), a indústria mundial de couro se caracteriza pela natureza heterogênea do seu produto final, simplicidade do processo de produção, estrutura industrial heterogênea (coexistência de pequenos e médios curtumes), concentração da produção e do consumo mundial em um número reduzido de regiões, e concentração geográfica da produção dentro dos distintos países produtores (polos coureiro-calçadistas).

Os curtumes são classificados conforme o número de etapas do processo industrial a que a pele é submetida (CLASS E MAIA, 1994; PACHECO, 2005), sendo:

- Curtume integrado: realiza todas as etapas de processamento da pele.
- Curtume de *wet-blue*: processa desde a pele cru até o curtimento ao cromo.

Imprime uma cor azulada ao couro.

- Curtume de semiacabado: utiliza o couro *wet-blue* e processa em semi-acabado (*Crust*).

- Curtume de acabamento: processa o couro semi-acabado (*Crust*) em couro acabado.

##### 3.1.2 A pele bovina

De forma geral, couro é uma pele animal que passou por processos de limpeza, de estabilização (pelo curtimento) e de acabamento, para a confecção de calçados, peças de vestuário, revestimentos de mobília e de estofamentos de automóveis, bem como de outros artigos (PACHECO, 2005).

A maior parte da pele utilizada pelos curtumes é fresca (pele verde), constituída por 60% a 70% de água, proteínas (33%), gorduras (1,5%) e 1,5% de compostos inorgânicos. Na pele estão presentes vários tipos de proteínas, sendo a mais importante o colágeno (33% do total), além de pequenas quantidades de

queratina, elastina, albumina e globulina (GUTTERRES, 2004). Grande parte do nitrogênio presente em efluentes da indústria do couro é oriundo da quebra da molécula de proteína colágena. O colágeno contém alguns aminoácidos com grupos amida que em soluções alcalinas pode sofrer hidrólise, com a liberação de amônia (SOUZA, 2010).

A outra parcela sofreu prévio processo de conservação (cura), que tem por finalidade interromper a decomposição da pele até o início do processamento. Essa operação baseia-se na desidratação da pele com a utilização de cloreto de sódio (NaCl), que impede o desenvolvimento bacteriano e a ação enzimática. A desvantagem de sua utilização consiste na alta quantidade empregada, que deverá ser eliminada durante o processamento, gerando um efluente com alta concentração de sódio (CLASS & MAIA, 1994).

### 3.1.3 Etapas do processamento da pele bovina

O processo de transformação da pele em couro é constituído por uma sequência de operações, que envolvem desde o abate e a esola do animal, que ocorrem dentro da abatedouro, até a etapa final de acabamento nos curtumes.

O processamento industrial do couro é dividido em três etapas principais: ribeira, curtimento e acabamento, como mostrado na Figura 1.

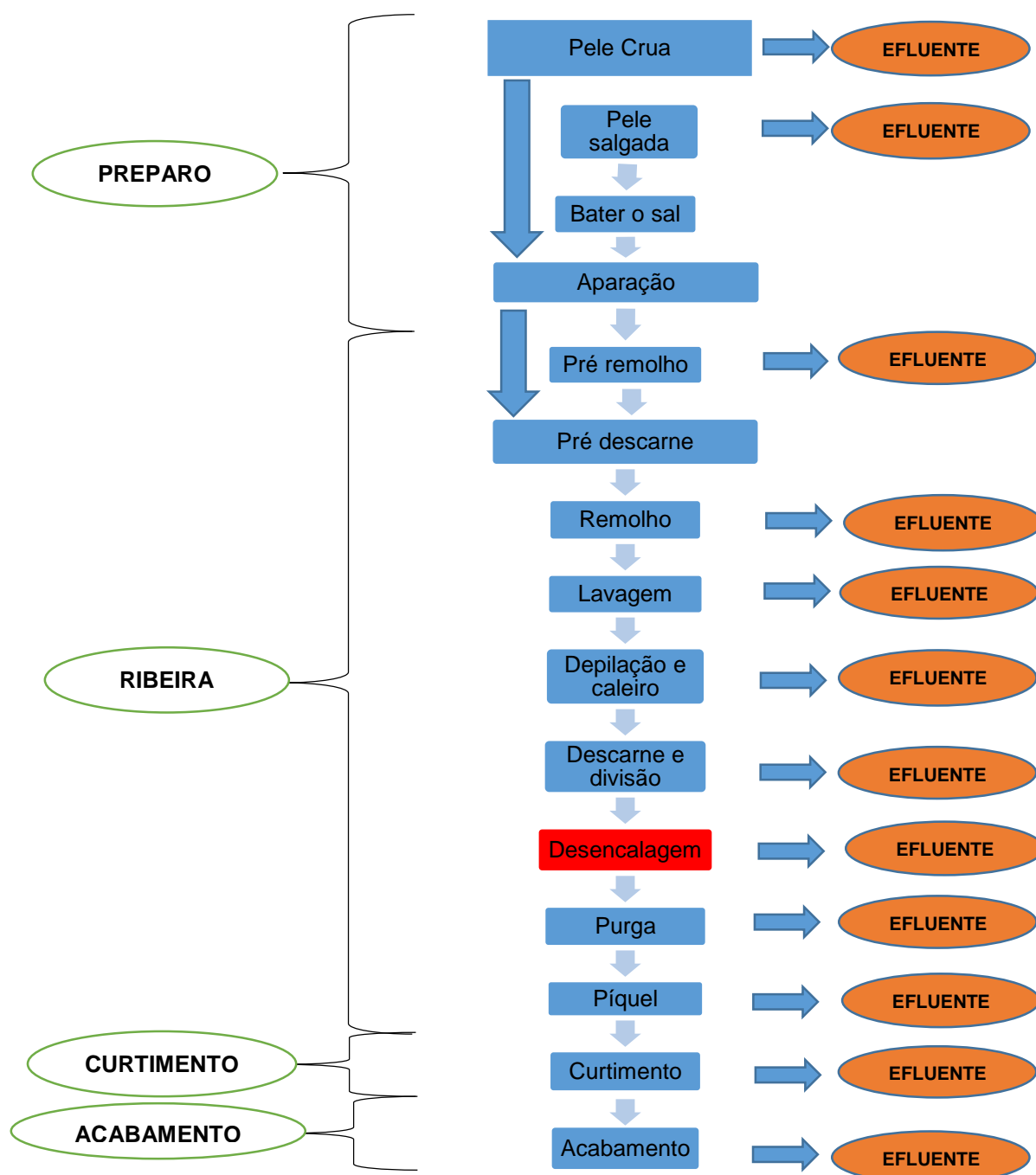


Figura 1 – Fluxograma do processamento da pele bovina  
Fonte: Adaptado de Martinez (2005).

### 3.1.3.1 Ribeira

Nesta etapa são realizados procedimentos e operações visando a remoção de impurezas e materiais estranhos ao couro. É caracterizada pelo alto consumo de

água e geração de efluentes (AQUIM, 2009). A seguir descrição das sub-etapas que pertencem à Ribeira:

Pré-remolho: A pele é inserida em um fulão junto com a água para que parte das sujidades e o sal sejam retirados, e a pele seja hidratada.

Pré-descarne: realiza uma primeira retirada de gordura, carne e fibras mecanicamente.

Remolho: neste processo ocorre a limpeza de sujidades e a reidratação das peles. São utilizados produtos químicos (hidróxido de sódio, hidróxido de amônio), tensoativos não iônicos, bactericidas e enzimas proteolíticas de origem bacteriana (MARTINEZ, 2005).

Depilação e caleiro: efetua a remoção dos pelos e proporciona a abertura dos poros e fibras do colágeno da pele pela adição de sais de cálcio. A retirada dos pelos é obtida adicionando sulfetos (sulfeto de sódio). Nesta etapa são geradas águas residuais com elevados valores de DBO e DQO devido ao alto teor de gorduras, pelos e proteínas extraídos da pele (AQUIM, 2009).

Descarne e divisão: realiza mecanicamente a retirada de materiais subcutâneos (músculos, nervos, vasos sanguíneos) com objetivo de facilitar a penetração dos produtos químicos nas próximas etapas. A pele sofre recortes, e é dividida em camada superficial (flor), que forma o couro, e inferior (raspa).

Desencalagem: esta sub-etapa é subdividida em lavagem e descalcinação. Procura remover as substâncias alcalinas depositadas na pele. Utiliza sais amoniacaís (cloreto de amônio e sulfato de amônio) e sais ácidos (bissulfito de sódio). Durante fase de lavagem são adicionados 30% de água e 0,3% de sulfato de amônio em relação ao peso da pele, e durante a fase de descalcinação são adicionados 5% de água e 1,2% de sulfato de amônio em relação ao peso da pele. Gera efluentes com pH e compostos nitrogenados elevados (CLASS E MAIA, 1994).

Purga: proporciona a retirada de materiais queratinosos degradados com a utilização de enzimas proteolíticas.

Píquel: realiza a preparação das fibras colágenas para a penetração de produtos químicos. Complementa a desencalagem, a desidratação das peles e a interrupção da atividade enzimática. Conforme Martinez (2005) o efluente proveniente das etapas Purga e Píquel podem ser reutilizados no processo.

Os fulões, (Figura 2), são equipamentos rotativos utilizados nas etapas dos processos que necessitam a adição de água e de produtos químicos, durante a ribeira e o curtimento. Podem utilizar aquecimento à vapor, operando com o auxílio de uma serpentina disposta junto às paredes do equipamento. Funcionam em regime de bateladas, com descargas após o tempo de ciclo de cada operação.



**Figura 2 - Fotografia de bateira de fulões em curtume**  
**Fonte: Autoria própria.**

### 3.1.3.2 Curtimento

A transformação de pele em couro é realizada na etapa de curtimento. Com a adição de água e de produtos químicos junto ao fulão são conferidas à pele estabilidade e resistência à putrefação. Pode ser classificado em curtimento mineral, vegetal e sintético (PACHECO, 2005).

O curtimento mineral utiliza principalmente o sulfato básico de cromo como agente. O couro proveniente deste tipo de curtimento é denominado *wet blue* devido à sua umidade e coloração, e são gera efluentes altamente poluentes devido ao cromo. Parte do efluente pode ser reutilizado no processo, e o excedente que deve ser retirado em sistemas de tratamento adequados (precipitação do cromo em meio básico), conforme Martinez (2005).

No curtimento vegetal são utilizados taninos provenientes de extratos vegetais, e o curtimento sintético é realizado com a adição de resinas e taninos sintéticos. Após conclusão da etapa de curtimento o couro é enxugado e rebaixado mecanicamente, uniformizando a espessura do couro.

### 3.1.3.3 Acabamento

Corresponde à etapa final de processamento do couro. Proporciona a adequação do couro às necessidades do produto final, como cor, resistência à tração, maciez, entre outros. Conforme Pacheco (2005), pode ser subdividido em três etapas, acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final.

O acabamento molhado complementa o curtimento. São realizadas operações como banho em fulões para a lavagem do couro, retirando resíduos e adicionando propriedades ao couro (cor, resistência, impermeabilidade, flexibilidade, etc.).

O pré-acabamento proporciona ao couro algumas propriedades físicas finais, eliminando irregularidades. O couro passa por algumas operações mecânicas e recebe a adição de polímeros termoplásticos.

E no acabamento final diversas etapas como aplicação de tinta proporcionam o aspecto final, seguido pela prensagem e medição. Assim o couro fica pronto para a expedição.

### 3.1.4 Efluente Líquidos gerados no processamento do couro

Os curtumes são caracterizados pelo alto consumo de água, consumo de energia e de produtos químicos (PACHECO, 2005).

O consumo de água em curtumes varia conforme as diferentes matérias primas e processos empregados no processamento do couro. Valores médios de consumo de água apresentados na Tabela 1, foram adaptados do relatório do *Integrated Pollution Prevention and Control - IPPC* (2013).

**Tabela 1 – Consumo de água em curtume**

<b>Etapas do Processo</b>	<b>Consumo de Água (m<sup>3</sup> t<sup>-1</sup> pele salgada)</b>
Ribeira (até purga)	7 - 25
Curtimento	1 - 3
Acabamento Molhado	4 - 8
Acabamento	0 - 1
<b>TOTAL</b>	<b>12 - 37</b>

Fonte: Adaptação de IPPC (2013).

Conforme Pacheco (2005), o volume de efluentes líquidos gerados em cada etapa do processamento do couro é similar ao total de água utilizada. Os volumes efetivos de efluente dependem da gestão e dos procedimentos operacionais da Estação de Tratamento de Efluentes – ETE. São gerados aproximadamente  $12 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$  de efluentes por couro processado nas etapas de ribeira,  $2,11 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$  nas etapas do curtimento,  $2,69 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$  nas etapas de acabamento e  $1,0 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$  em outros (graxaria e caldeiras). A etapa de descalcinação e purga corresponde a  $2,9 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$ .

Diversos produtos químicos são utilizados durante as etapas do processamento do couro, podendo ter origem orgânica, tais como enzimas (etapa de purga), e inorgânica, como tensoativos, sais, ácidos, bases, umectantes, engraxantes, e outros. Cabe ressaltar a utilização de hidróxido de sódio (soda cáustica) e cal hidratada utilizados na etapa de depilação e caleiro, e os sais amoniacais (cloreto de amônio e sulfato de amônio) e sais ácidos (bissulfito de sódio) utilizados na desencalagem, que vão compor o efluente utilizado neste estudo.

Assim, o efluente líquido proveniente do processamento do couro é caracterizado por apresentar em sua composição diversos tipos de poluentes. Conforme Baur et al. (2009), as principais características qualitativas são: presença de cal, sulfetos livres, pH elevado, nitrogênio, cromo, elevada DBO (sangue, soro, subprodutos decomposição de proteínas) e DQO, elevado teor de sólidos em suspensão (graxa, fibras e sujeira), turbidez, coloração (corantes) e salinidade elevada.

Parte do nitrogênio presente no efluente (nitrogênio proteico e nitrogênio amoniacal) é liberado nos banhos (ribeira) pela pele, através da quebra de aminoácidos existentes no colágeno. Os sais de amônio utilizados na desencalagem também são outra grande fonte de nitrogênio (BAUR et al., 2009).

Os dados referentes aos parâmetros medidos em efluentes brutos de curtumes com processos convencionais completos, utilizando pele bovina salgada como matéria prima, foram compilados pelo IPPC (2013) e são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Dados típicos de parâmetros medidos em efluentes brutos de curtumes. Dados em Kg t<sup>-1</sup> para pele bovina salgada.**

Etapa	DQO	DBO <sub>5</sub>	SS	Cr <sup>+3</sup>	S <sup>2-</sup>	NTK	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ó & G	SDT
Ribeira	120-160	40-60	70-120	-	2-9	9-14	120-150	5-20	5-8	200-300
Curtimento	10-20	3-7	5-10	2-5	-	0-1	20-60	30-50	1-2	60-120
Acabamento										
Molhado	15-40	5-15	10-20	1-2	-	1-2	5-10	10-40	3-8	40-100
Acabamento	0-10	0-4	0-5	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total</b>	<b>145-230</b>	<b>48-86</b>	<b>85-155</b>	<b>3-7</b>	<b>2-9</b>	<b>10-17</b>	<b>145-220</b>	<b>45-110</b>	<b>9-18</b>	<b>300-520</b>

Fonte: Adaptação de IPPC (2013).

As elevadas concentrações de nitrogênio, aliado ao pH elevado, tornam o efluente proveniente da desengalagem potencialmente tóxico, difícil de ser tratado por tratamento convencionais como os tratamentos biológicos de remoção de nitrogênio (ANTHONISEN et al., 1976).

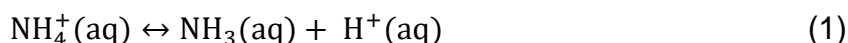
## 3.2 NITROGÊNIO

### 3.2.1 Nitrogênio em soluções aquosas.

O nitrogênio é um indicador da qualidade da água, conforme Von Sperling (2005). Tem origens naturais, procedente de proteínas, compostos biológicos, e antropogênicos, por despejo de esgotos, despejos industriais, excrementos de animais e fertilizantes. Pode ser encontrado das seguintes formas:

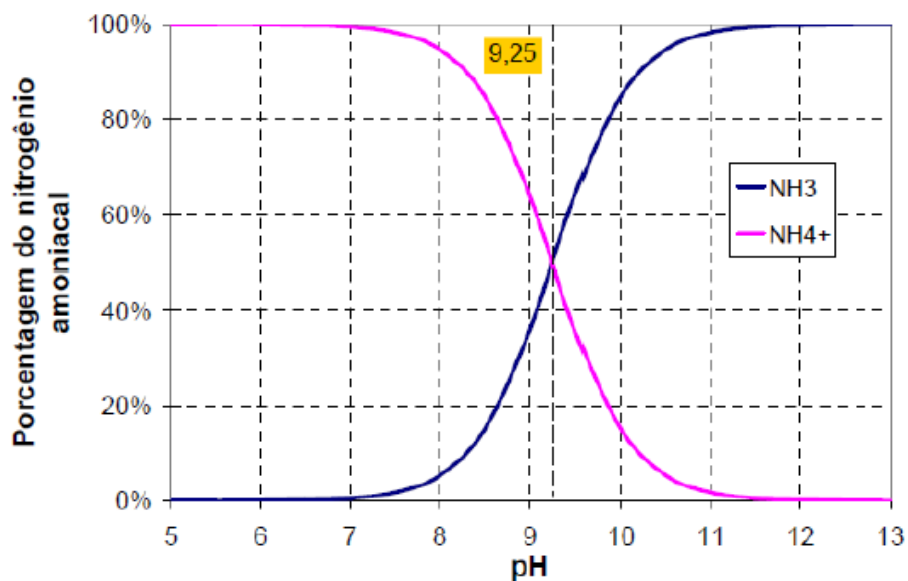
- nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>);
- nitrogênio orgânico;
- amônia (NH<sub>3</sub>);
- nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>);
- nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>);

A amônia é altamente solúvel em água, a 20 °C e 1 atmosfera de pressão, 53,1 g de NH<sub>3</sub> se dissolvem em 100 g de água, que corresponde a 702 volumes de amônia dissolvendo-se em 1 volume de água (LEE, 1999). Pode estar presente no meio aquático como íon amônio NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, e na forma livre NH<sub>3</sub> (gás volátil), conforme a Equação 1 de equilíbrio (RUSSELL, 1994).





A Figura 3 ilustra a proporção entre as formas de amônia, em função do pH do meio, e temperatura de 25 °C.



**Figura 3 – Proporção entre amônia livre e o íon amônio em função do pH**  
 Fonte: Adaptado de Lin et al. (2009a).

Conforme Emerson et al. (1975), Lin et al. (2009), quando o pH aumenta, o equilíbrio da reação tende a se deslocar para a direita com a formação de NH<sub>3</sub>. As porcentagens de NH<sub>3</sub> em relação ao nitrogênio amoniacal total (NAT) no meio líquido, em função do pH e da temperatura, podem ser expressa pela Equação 2 e representadas na Figura 4.

$$\%NH_3 = 100(100/(1+10^{pka-pH})) \quad (2)$$

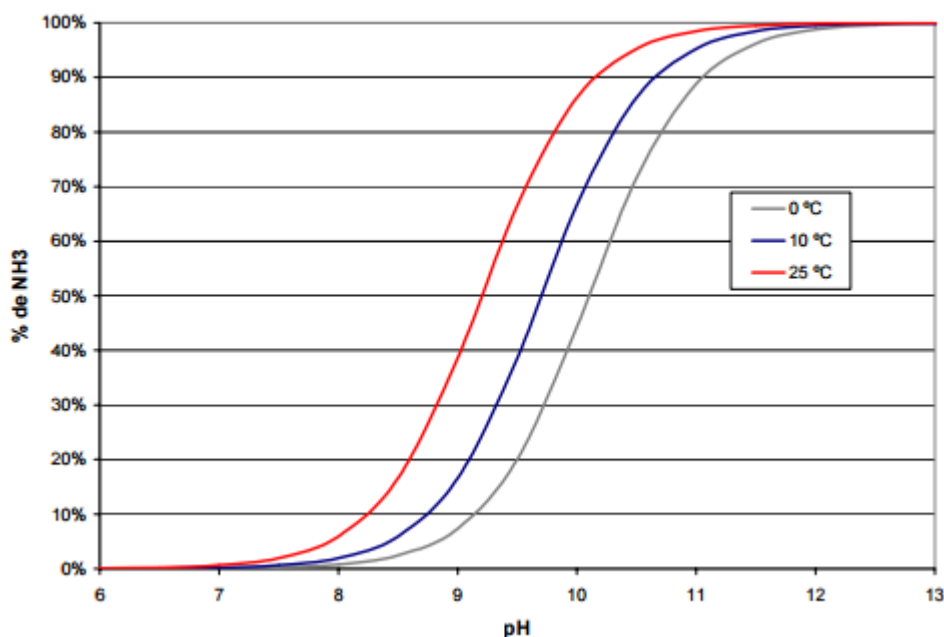
Sendo

$$pka = 0,09018 + 2729,92 T^{-1}$$

T = Temperatura (Kelvin)

%NH<sub>3</sub> = Porcentagem de amônia

pH = pH do meio



**Figura 4 – Porcentagem correspondente à amônia livre no nitrogênio amoniacal, em relação ao pH e a temperatura**  
**Fonte: Souto (2009).**

### 3.2.2 Padrões ambientais para lançamento de efluente com amônia

A toxicidade da amônia é atribuída a forma livre  $N-NH_3$  (von SPERLING, 2005), entretanto, a Resolução CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005), estabelece como padrão de qualidade de água em corpos receptores Classe 2 – Águas Doces, os valores máximos de Nitrogênio Amoniacal Total – NAT, indicados na Tabela 3.

**Tabela 3 – Valores máximos de N-NAT em função do pH – Resolução CONAMA nº 357/2005**

pH	N-NAT (mg N L <sup>-1</sup> )
≤ 7,5	3,7
7,5 < pH ≤ 8,0	2,0
7,5 < pH ≤ 8,0	1,0
pH > 8,5	0,5

**Fonte: Brasil (2005)**

A Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), em complementação, estabelece padrões e exigências de lançamentos no corpo receptor com concentração de NAT máxima de 20,0 mg N L<sup>-1</sup>, pH entre 5 e 9 e temperatura inferior à 40 °C.

### 3.2.3 Remoção da amônia

O nitrogênio pode ser removido por processos biológicos e/ou físico químicos. Em estações de tratamento de efluentes a remoção biológica da amônia é realizada, geralmente, em três etapas: amonificação e assimilação, nitrificação e desnitrificação (VAN HAANDEL et al., 1999). Na amonificação, o nitrogênio orgânico é convertido em amoniaco. Na assimilação o processo inverso ocorre. A nitrificação é a oxidação microbiológica da amônia ( $\text{NH}_4^+$ ) em nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) com formação de nitrito como intermediário ( $\text{NO}_2^-$ ). A desnitrificação corresponde ao processo de transformação do nitrato, e do nitrito, em nitrogênio gasoso. Podem ser empregados sistemas de lodos ativados, lagoas de estabilização, entre outros (von SPERLING, 2005).

### 3.2.4 *Air stripping* da amônia

Segundo Metcalf & Eddy, (2003) o *air stripping* da amônia é um processo de transferência de massa de um gás ( $\text{NH}_3$ ) de uma fase líquida para uma fase gasosa (ar). A transferência é realizada pelo contato de um líquido (efluente) contendo o gás a ser removido (amônia) com um gás (ar). Devem ser considerados fatores como as características do composto a ser removido (solubilidade e temperatura), o tipo de contato (área de contato entre o gás de arraste e o líquido) e o número de fases utilizadas, o balanço de massa das substâncias envolvidas dentro da torre de arraste (razão entre ar e líquido), e as dimensões da torre de arraste.

Conforme *UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA* (2000) para possibilitar a volatilização da amônia o pH deve ser elevado entre 10,8 e 11,5.

A remoção da amônia presente no líquido, depende da Lei de Henry, que estabelece o equilíbrio entre a fração molar da amônia livre no líquido e a fração molar de amônia livre no gás de arraste (ar).

$$P_g = (H/P_t)X_g \quad (3)$$

Sendo:

$P_g$  = fração molar do gás no ar

$H$  = constante de Henry (atm)

$P_t$  = pressão total (geralmente 1 atm)

$X_g$  – fração molar do gás

A amônia pode ser removida mais facilmente quanto maior for a constante de Henry, indicando que o composto tem uma afinidade maior pela fase gasosa do que pela fase líquida.

A constante de Henry sofre variação com a temperatura. Esta influência pode ser demonstrada conforme a Equação 4 (METCALF & EDDY. 2003).

$$\text{Log}_{10}H = (-1887,12/T) + 6,315 \quad (4)$$

Sendo:

$H$  = constante de Henry (atm)

$T$  = temperatura (Kelvin)

Conforme a Equação 4, a constante de Henry aumenta exponencialmente a medida que a temperatura aumenta.

O balanço de massa para a remoção da amônia em uma torre de *air stripping* foi sugerido por Metcalf e Eddy (2003) para uma torre operada de modo contínuo, e que também pode ser extrapolado para sistemas em batelada. A Figura 5 representa as entradas e saídas em uma torre de arraste em contracorrente.



**Figura 5 – Representação do balanço de massa na torre de arraste em contracorrente**  
 Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy.

Sendo:

$L$  = vazão molar do líquido que entra na torre ( $\text{mol min}^{-1}$ )

$C_o$  = concentração N-NH<sub>3</sub> no líquido que entra na torre ( $\text{mol N-NH}_3 \text{ mol liq}^{-1}$ )

$C_e$  = concentração N-NH<sub>3</sub> no líquido que sai da torre ( $\text{mol N-NH}_3 \text{ mol liq}^{-1}$ )

$G$  = quantidade de gás de arraste que entra na torre ( $\text{mol ar min}^{-1}$ )

$Y_o$  = concentração N-NH<sub>3</sub> que entra na torre pelo gás de arraste ( $\text{mol N-NH}_3 \text{ mol gás de arraste}^{-1}$ )

$Y_e$  = concentração de que sai da torre ( $\text{mol N-NH}_3 \text{ mol gás de arraste}^{-1}$ )

O balanço de massa para a remoção da amônia pode ser calculado conforme a Equação 5.

$$LC_o + GY_o = LC_e + GY_e \quad (5)$$

Considerando que a concentração da amônia livre do gás de arraste que entra na torre do *air stripping* é igual a zero ( $Y_o = 0$ ), a Equação 5 pode ser simplificada e descrita pela Equação 6.

$$Y_e = (G/L) (C_o - C_e) \quad (6)$$

O volume de ar teórico necessário para a remoção completa de N-NH<sub>3</sub>, considerando que a concentração de amônia no ar de entrada é nula, e na água residuária que sai também é nula (a amônia é totalmente removida), pode ser obtido pela Equação 7.

$$G/L = Pt/H \quad (7)$$

Em que:

G/L = razão ar-líquido (volume/volume)

Pt = pressão total (em geral 1 atm)

H = constante de Henry (adimensional)

A razão gás/líquido necessária para o arraste total da amônia livre de uma água residuária considerando a temperatura do líquido 20 °C, pressão atmosférica 1 atm, e a constante de Henry (H) igual a 0,75 atm, segundo Metcalf e Eddy (2003) e conforme a Equação 7, é de 1741 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

As diversas vantagens da utilização do *air stripping* para a remoção da amônia, conforme USEPA (2000), são:

- A operação do sistema é relativamente simples, não sendo afetada pela variação vazão da água residuária, desde que o pH e a temperatura se mantenham estáveis;
- A remoção da amônia não é afetada por componentes tóxicos, que poderiam interferir em tratamentos biológicos;
- O *air stripping* da amônia é um processo de remoção controlado.

Entre as desvantagens destacam-se:

- O líquido deve ser bombeado para a torre de arraste, gerando custos;

- A descarte dos gases de arraste contendo a amônia diretamente na atmosfera pode não ser aceitável conforme a regulamentação local;

- O *air stripping* da amônia não remove o nitrito;

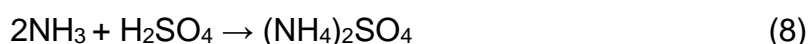
- O operação do sistema pode apresentar elevado ruído.

O sistema de remoção por *air stripping* tem sido amplamente utilizado em experimentos com diversos tipos de efluentes nitrogenados sintéticos e reais. Foram utilizados para tratamento de águas residuárias provenientes de chorume de aterros sanitários (SANTOS, 2011), efluentes de tratamento de esgoto doméstico (RABAH E DARWISH, 2013), água residuária proveniente da criação de animais (dejeito de suínos, GUSTIN E LOGAR, 2011), e de efluentes de curtumes (O' BRIEN et al., 1984) entre outros. A eficiência na remoção de N-NH<sub>3</sub> e na recuperação da amônia em solução ácida tem-se mostrado altamente viável, com remoções e recuperações próximas à 100%.

### 3.2.5 Sistemas de recuperação de nitrogênio amoniacal

O gás amônia proveniente do arraste por *air stripping* é tóxico, possui odor extremamente forte, e não deve ser liberado para a atmosfera sem tratamento adequado. É bastante solúvel em água e devido a esta propriedade, a amônia se dissolve facilmente em líquidos aquosos neutros, ou ácidos (FELIX, 2004).

A utilização do sistema de *air stripping* proporciona a recuperação da amônia presente no gás de arraste utilizando um lavador de gases com solução ácida. A utilização de ácido sulfúrico é bastante comum em lavadores de gases. A amônia presente no gás de arraste quando em contato com o ácido sulfúrico reage formando o sulfato de amônio, Equação 8, que pode ser recuperado e utilizado para diversos fins, como para fertilizante (MAURER et al., 2002).



Estudos com recuperação do N-NH<sub>3</sub> em lavadores de gases indicam uma alta eficiência de recuperação da amônia, com percentuais próximos de 100%, indicando um método eficiente e adequado para uso junto ao sistema de *air stripping* (BONMATÍ e FLOTATS, 2003, SOUTO, 2009, SANTOS, 2011).

### 3.3 RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

#### 3.3.1 Conceito, histórico, usos

Seguem algumas considerações sobre a utilização da radiação por micro-ondas (MO), quer seja em âmbito residencial, industrial, pesquisa em Universidades, e outros.

Pode-se afirmar que a radiação MO foi utilizada para cozimento de alimentos nos anos 40 do século passado, por Percy Spencer, que trabalhava na empresa Raytheon. Em 1946 a empresa patenteou o processo de cozer por MO. Em 1947 foi construído o *Radarange* – em *A invenção do forno de Micro-ondas* (SANSEVERINO, 2002).

Segundo Sanseverino (2002) micro-ondas são por definição radiação eletromagnética não ionizante, cuja faixa de frequência varia de 300 a 300.000 MHz, que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. No espectro eletromagnético, situam-se entre a região do infravermelho e das ondas de rádio.

As irradiações emanadas pelas MO ocasionam reações rápidas, dispõem seletividade e obtém-se produtos com maior grau de pureza, porque o aquecimento ocasionado pelas MO é proporcionado de forma rápida e uniforme, por isso ganha muita relevância nas pesquisas – em especial na Química, de acordo com Konrath e Eifler-Lima (2012).

O aquecimento seletivo difere dos fornos tradicionais (elétrico, à combustão) onde todos os componentes sofrem o aquecimento. No forno de MO o aquecimento dependerá da constante dielétrica e da frequência de relaxamento do material.

Os efeitos especificamente térmicos não podem ser reproduzidos pelo aquecimento convencional. Neste particular, o superaquecimento de solventes à pressão atmosférica, o aquecimento seletivo de reagentes e a formação de *hot spots* (pontos isolados de alta temperatura no meio reacional). Saliente-se que apesar destes efeitos serem produzidos exclusivamente na presença da radiação de micro-ondas, seus resultados observados são função do aumento da temperatura reacional (CHEMAT, ORRLING et al., 2004).

Pode-se afirmar que o princípio do funcionamento de um forno de micro-ondas, de acordo com Barboza et al. (2001), está na válvula de magnetron que gera



as MO. Trata-se de um dispositivo à vácuo que converte energia elétrica em radiação de MO. Uma diferença de potencial constante é aplicada entre o ânodo e o cátodo, proporcionando a aceleração dos elétrons do cátodo para ânodo sob a presença de um campo magnético (formado por um eletroímã entre os dois polos) fazendo com que os elétrons descrevam uma trajetória curva em espiral – resultando em radiofrequência (RF). Com a utilização de uma antena posta sobre o ânodo ocorre a emissão de ondas eletromagnéticas. Essas ondas produzidas serão guiadas até o material a ser irradiado. O forno de MO tem parede metálicas que absorvem um pouco da energia eletromagnética, mas a maior parte é refletida e dissipada por um dispositivo (*dummy load*) evitando danos à válvula de magnetron (ZLOTORZYNSKI, 1995<sup>1</sup> apud BARBOZA et al. 2001).

O esquema de um forno de MO é ilustrado na Figura 6. A radiação MO é gerada pela válvula magnetron, passa por um circulador que direciona a MO para a cavidade, e evita o retorno da MO para a válvula magnetron, desviando a MO para um dissipador. Na cavidade a radiação MO entra em contato com os elementos.

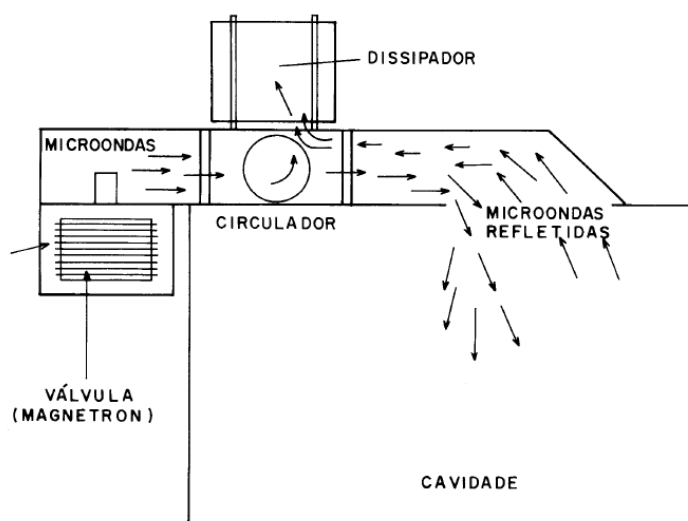


Figura 6 – Esquema de um forno de micro-ondas

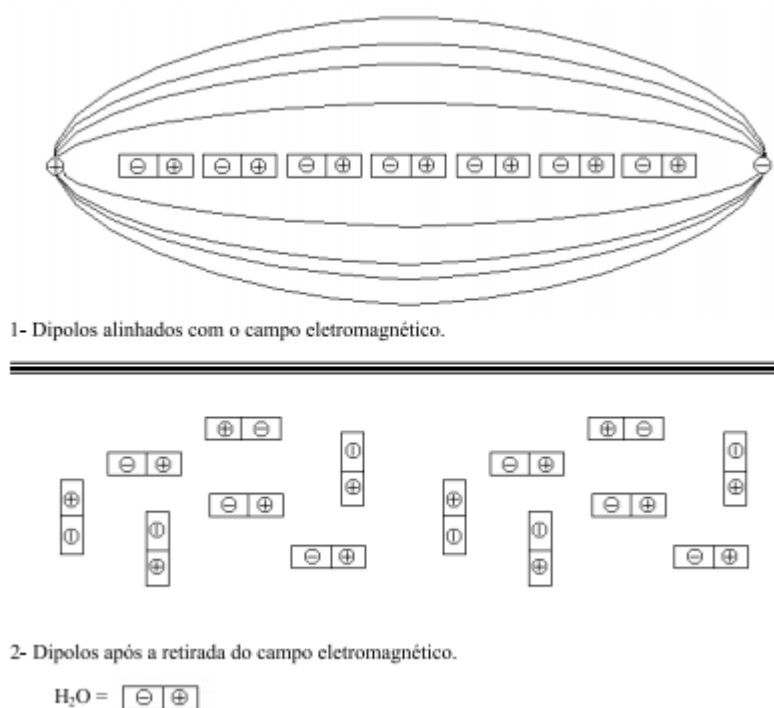
Fonte: Barboza et al. (2001).

---

<sup>1</sup> Zlotorzynski, A.; **Crit. Rev. Anal. Chem.**, 1995, 25, 43.

Conforme Barboza et al. (2001), o aquecimento de alimentos em um forno de MO doméstico é realizado com a frequência de 2450 MHz e a direção de MO tem campo que muda em  $2,45 \times 10^9$  vezes por segundos. Neste caso a absorção da água não é máxima mas otimizada para permitir a penetração máxima do MO em alimentos. Há dissipação de energia nos alimentos que contenham elevada quantidade de água. Por fim, há alinhamento e realinhamento das moléculas na irradiação de MO que produzem grande quantidade de calor e se cozinha o alimento.

Segundo Sanseverino (2002), o aquecimento por micro-ondas difere do forno convencional (a gás ou elétrico) porque nestes casos ocorrem aquecimento por condução, irradiação ou convecção. No aquecimento por MO, também denominado de dielétrico, existem dois mecanismos principais que ocasionam a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro caso é chamado de rotação de dipolo e alinha as moléculas (que tenham dipolos permanentes ou induzidas) com o campo elétrico aplicado. Retirando-se o campo as moléculas voltam ao estado desordenado e a energia que foi absorvida é dissipada na forma de calor. O campo elétrico de 2450 MHz oscila mudando de sinal  $4,9 \times 10^9$  vezes por segundo, causando o aquecimento das moléculas. A Figura 7 ilustra como os dipolos são ordenados pelo campo magnético.



**Figura 7 – Moléculas de água com (1) e sem (2) a influência do campo elétrico**  
**Fonte: Sanseverino, 2002.**

No segundo mecanismo designado como condução iônica, de acordo com Sanseverino (2002), o calor ocorre por perdas de fricção, através da migração de íons dissolvidos sob a ação de um campo eletromagnético. Mas as perdas ocorrem dependendo do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e da interação com os solventes.

Segundo Pecoraro (1996), o aquecimento por MO não deve ser confundido como forma de calor, pois esta forma de energia é resultante da ação da onda eletromagnética sobre o material a ser processado pelos mais diversos mecanismos de conversão, como por exemplo: condução iônica, rotação dipolar, polarização, histerese ferroelétrica, entre outros. A rotação dipolar é considerada como sendo o efeito mais importante de todos, segundo autor supracitado, seguido pelo de condução iônica. A condução iônica ocorre quando os íons que compõem o material são submetidos a um campo elétrico e esses íons adquirem movimento, por energia cinética, e colidem com outros íons que estão ou não em movimento. Estas colisões geram calor aquecendo o material.

Danielle Ito (2009), adverte quanto ao uso de MO em material reflexivo onde pode ocasionar o arco voltaico, entre a embalagem e a parede do forno, ocasionando inclusive explosões.

Conforme relatado por Remya e Lin (2011), as MO se destacam em aplicações domésticas, industriais e na área médica. As MO são também utilizadas em aplicações na área ambiental, como pirólise, separação de fase e processos de extração, remediação de solo, tratamento de lodo, catálise química e síntese de compostos orgânicos e inorgânicos. Os autores apresentam diferentes aplicações das micro-ondas, utilizadas isoladamente, com oxidantes, catalizadores e em processos oxidativos avançados (POA). Citam que existem muitas vantagens na utilização da tecnologia de micro ondas, como a redução no tempo da reação, aumento na seletividade da reação, redução da energia de ativação, aumento do tempo de reação, redução do tamanho do equipamento, redução na geração de resíduos, proporciona facilidade de controle, aumenta o rendimento e pureza dos produtos. Destacam que as micro-ondas são alternativas emergentes no tratamento das águas residuárias.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

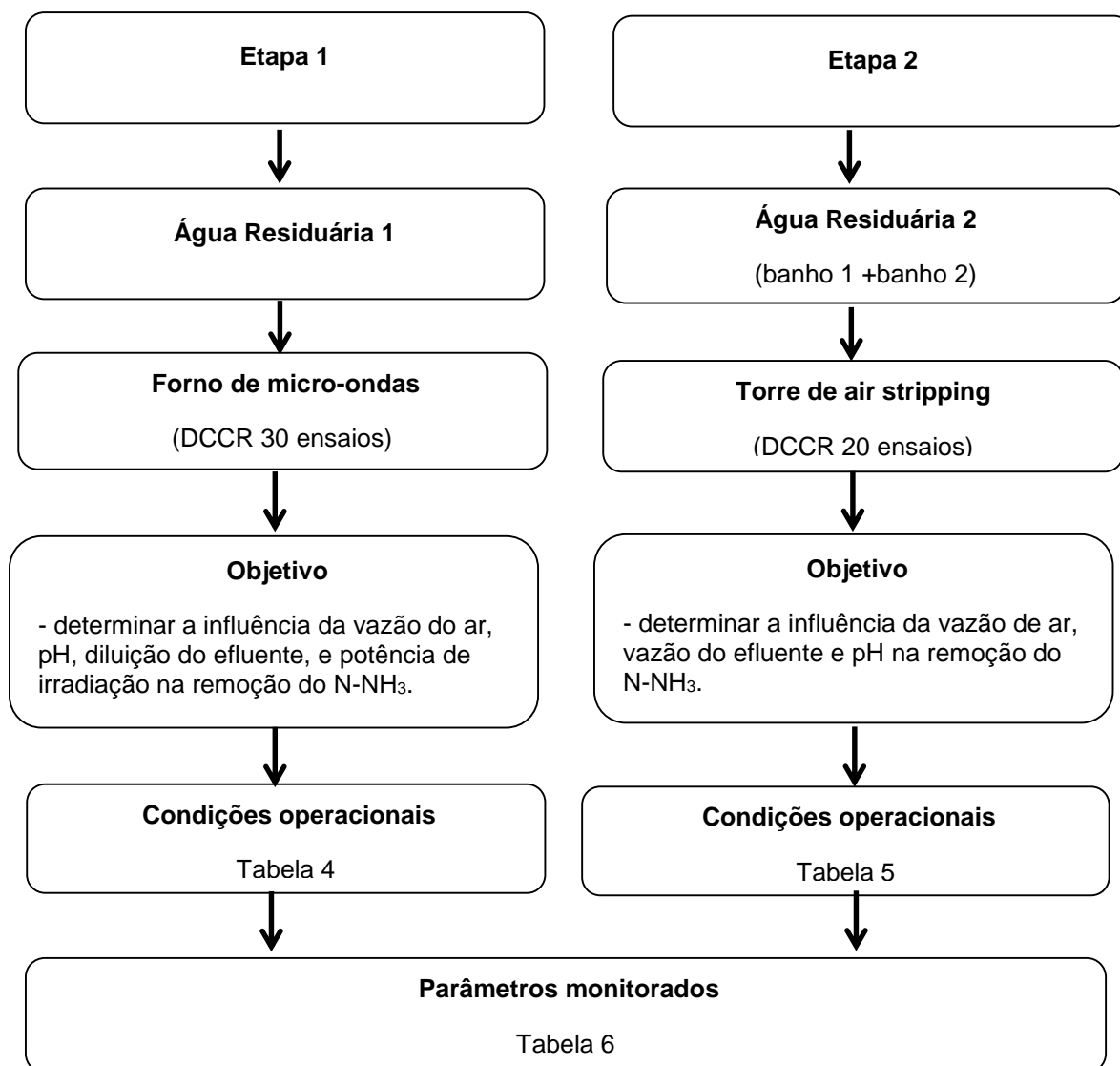
### 4.1 ORIGEM E COLETA DA ÁGUA RESIDUÁRIA

O objeto de estudo desta pesquisa foi a água residuária proveniente da sub- etapa de desengalgação (ribeira) do processamento do couro de curtume, localizado na cidade de Rolândia, norte do Paraná. O curtume processa aproximadamente 140 t de pele bovina diariamente. A água residuária foi coletada diretamente do fulão utilizando-se uma bomba elétrica submersível marca KARCHER, modelo SDP 7000 de 370 W acoplada a uma mangueira de 1". Para realizar os experimentos no sistema de micro-ondas, foram coletados 200 L de amostra de efluente proveniente da fase de descalcinação, denominada de "água residuária 1". Em um segundo momento foram coletadas 100 L de amostra de cada fase da desengalgação, a lavagem (banho 1) e a descalcinação (banho 2), totalizando 200 L de amostras, que misturadas foram denominadas de "água residuária 2", utilizadas para realizar experimentos na torre de *air stripping*. As amostras de água residuária coletadas foram armazenadas em bombonas de 50 L e transferidas posteriormente para embalagens de 5 L para refrigeração em freezer (4°C).

Os experimentos do sistema de micro-ondas e da torre de *air stripping* foram montados no Laboratório de Hidráulica da UTFPR, no câmpus de Londrina.

### 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram executadas duas etapas experimentais principais. Inicialmente, na etapa 1, foram realizados os ensaios no sistema do micro-ondas. Em seguida, na etapa 2, foram realizados os ensaios na torre de *air stripping*. A Figura 8 ilustra resumidamente o procedimento experimental de cada etapa. Foi executado em ambas as etapas o planejamento estatístico do tipo delineamento composto central rotacional – DCCR (RODRIGUES e IEMAA, 2005) para a investigação do efeito das variáveis independentes na remoção do nitrogênio amoniacal N-NH<sub>3</sub>.



**Figura 8 - Diagrama das principais etapas experimentais**  
**Fonte: Autoria própria.**

#### 4.2.1 Etapa 1 – Influência da vazão do ar, pH, concentração do efluente, e potência de irradiação na remoção do N-NH<sub>3</sub> no forno de micro-ondas

Foram executados trinta (30) ensaios, realizando o planejamento estatístico do tipo DCCR com quatro variáveis independentes: potência de radiação (%), pH inicial (pH), vazão de ar ( $Q_{ar}$ , L min<sup>-1</sup>), concentração do efluente (%). Na Tabela 4, elaborada conforme descrito por Rodrigues e Lemma (2005), são apresentados os valores codificados e reais das variáveis independentes utilizadas.

Tabela 4 - Valores codificados e reais para as variáveis estudadas – Sistema MO

Variáveis independentes	Valores codificados / reais				
	-2	-1	0	1	2
Potência (%)	60	70	80	90	100
Qar (L min <sup>-1</sup> )	0	0,75	1,5	2,25	3
pH	8	9	10	11	12
Concentração (%)	20	40	60	80	100

Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.2 Etapa 2 – Influência da vazão de ar, vazão de efluente e pH na remoção de N-NH<sub>3</sub> na torre de *air stripping*

Esta etapa foi realizada como o segundo experimento. Foram feitos vinte (20) ensaios, executando o planejamento estatístico do tipo DCCR com três variáveis independentes: pH inicial (pH), vazão de ar (Qar, L min<sup>-1</sup>) e vazão de efluente (Qliq., L min<sup>-1</sup>). Na Tabela 5 são apresentados os valores codificados e reais das variáveis independentes.

Tabela 5 – Valores codificados e reais para as variáveis estudadas – Sistema *Air Stripping*

Variáveis independentes	Valores codificados / reais				
	-1,68	-1	0	1	1,68
Qar (L min <sup>-1</sup> )	2000	2400	3000	3600	4000
Qliq. (L min <sup>-1</sup> )	0,5	0,6	0,75	0,9	1
pH	9	9,61	10,5	11,4	12

Fonte: Autoria própria.

Utilizando o planejamento estatístico do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR), conforme Rodrigues e lemma (2005), foi possível verificar as influências das variáveis independentes. Foram verificados os coeficientes de regressão, efeitos estimados, gráfico de Pareto, gráfico de valores observados vs previstos. Com os parâmetros significativos estatisticamente, no intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), foram gerados modelos matemáticos, gráficos de superfície e curvas de contorno. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e foram obtidos utilizando-se o *software* STATISTICA 12, StatSoft®.

### 4.3 MONITORAMENTO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

Os parâmetros analisados estão apresentados na Tabela 6 e seguiram as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA 2005).

**Tabela 6 - Parâmetros analisados e métodos utilizados**

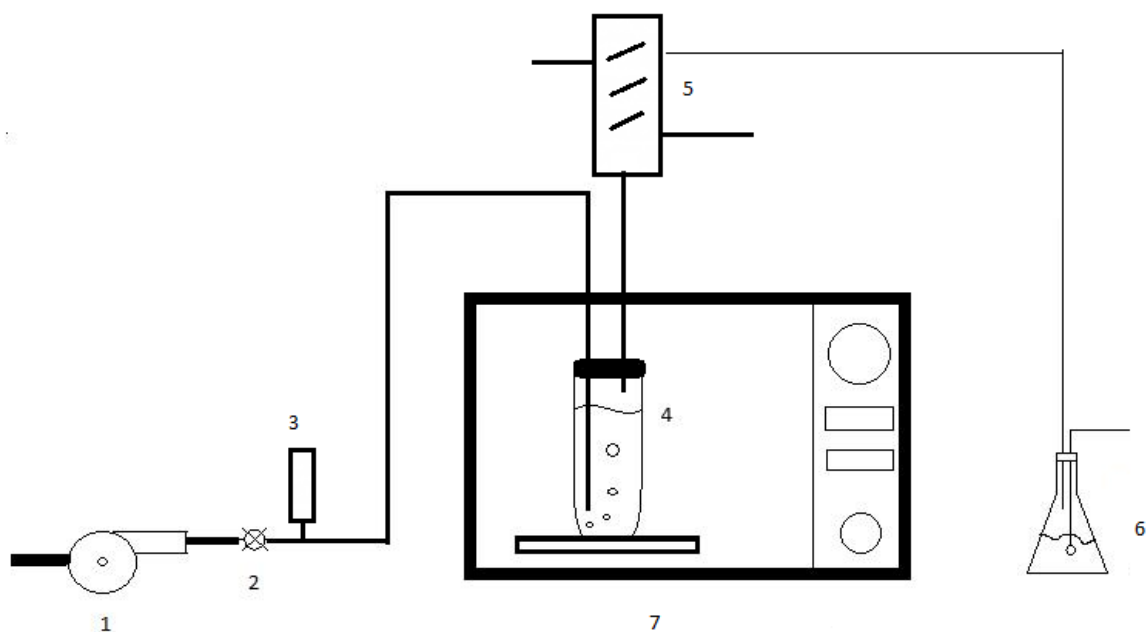
<b>Parâmetro analisado</b>	<b>Método utilizado</b>
Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	2510 B
pH	4500 H <sup>+</sup> B
Alcalinidade Total ( $\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$ )	2320 B
DQO ( $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ )	5220 D
NAT ( $\text{mg N-NH}_3 \text{L}^{-1}$ )	4500 NH <sub>3</sub> B e C
NKT ( $\text{mg N-NH}_3 \text{L}^{-1}$ )	4500 N <sub>org</sub> B
Sólidos Totais ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2540 B

**Fonte: A autoria própria.**

### 4.4 SISTEMA DE MICRO-ONDAS

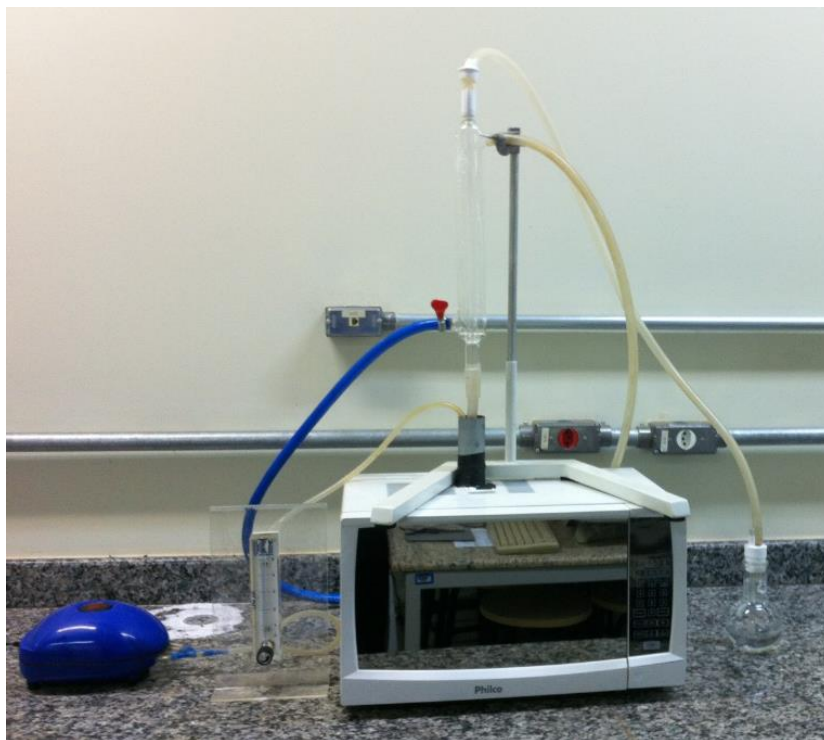
#### 4.4.1 Configuração do sistema de micro-ondas.

Os efeitos da radiação de MO aplicada à remoção e posterior recuperação do nitrogênio amoniacal da água residual da etapa de desencalagem (ribeira) foi investigado com o auxílio de um sistema de MO, montado em cima de uma bancada no Laboratório de Hidráulica da UTFPR câmpus Londrina. A Figura 9 ilustra o esquema da montagem do sistema de MO com seus dispositivos. A Figura 10 mostra a foto da montagem real do sistema de micro-ondas e dispositivos posicionados em cima de bancada, onde foram realizados os experimentos.



**Figura 9 - Esquema do sistema de micro-ondas e dispositivos:**  
(1) Compressor de ar; (2) válvula de regulagem; (3) rotâmetro; (4) recipiente com água residual;  
(5) condensador; (6) recipiente com solução de ácido sulfúrico; (7) forno de micro-ondas

Fonte: Autoria própria.



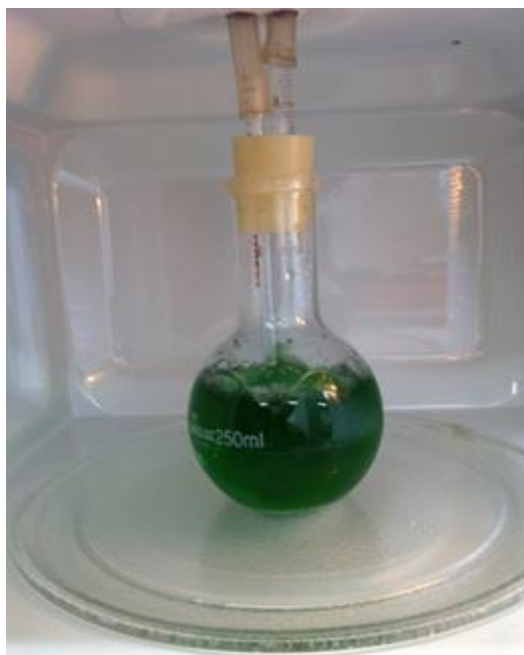
**Figura 10 - Fotografia sistema de micro-ondas e dispositivos**  
Fonte: Autoria própria.



A Figura 11, detalha fotografia do compressor de ar e do rotômetro, e as mangueiras de silicone para condução do ar. Na Figura 12, pode-se visualizar a cavidade interna do forno de micro-ondas, contendo o recipiente com a água residual, e na parte superior do recipiente a mangueira e o tudo de entrada de ar (lado esquerdo) e de saída de gases (lado direito).



**Figura 11 - Fotografia do compressor de ar e do rotômetro**  
Fonte: Autoria própria.



**Figura 12 - Fotografia do recipiente com água residual no interior do forno micro-ondas**  
Fonte: Autoria própria.

A Figura 13 mostra a foto do lado externo da parede superior da cavidade do forno de micro-ondas, com o detalhe da montagem e fixação do adaptador, instalado para evitar a fuga da radiação de micro-ondas.



**Figura 13 - Fotografia do adaptador na cavidade interna do forno micro-ondas**  
**Fonte: Autoria própria.**

#### 4.4.2 Especificação do forno micro-ondas

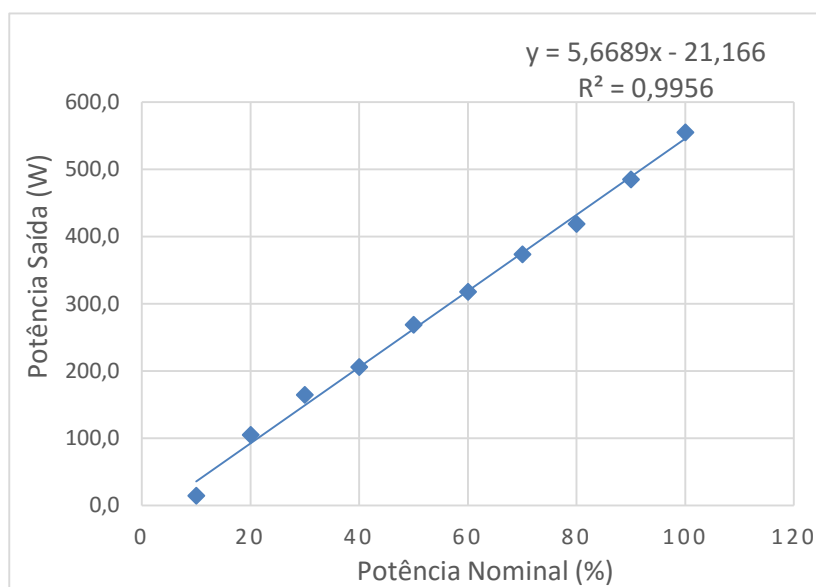
O forno micro-ondas utilizado foi do tipo doméstico, da marca Philips, modelo PME 22, voltagem 127 V, frequência 60 Hz, frequência do micro-ondas 2450 MHz. A Tabela 7 mostra as características e dimensões do forno de MO.

**Tabela 7 - Características e dimensões do micro-ondas**

<b>Características</b>	<b>Dimensões</b>
Largura	0,45 m
Altura	0,27 m
Volume Útil	10 L
Volume Total	20 L
Potência nominal	1.200 W
Potência de saída	700 W

**Fonte: Autoria própria.**

Foi realizada a calibração do forno micro-ondas, com ensaios de recipiente contendo 1 litro de água. Foram selecionadas diversas potências de irradiação (entre 0 e 100%), e medidas a temperatura inicial e final da água para a verificação da potência de saída da válvula de magnetron. Os dados e resultados obtidos foram plotados em gráfico, Figura 14.



**Figura 14 – Curva de calibração do micro-ondas**  
**Fonte: Autoria própria.**

O cálculo da potência de saída foi determinado pela medida do aumento da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) de 1 litro de água aquecida conforme potência selecionada, no tempo de 2 minutos. A Equação 9 foi utilizada para o cálculo da potência de saída.

$$P = c_p \cdot K \cdot \Delta T \cdot m / t \quad (9)$$

Sendo:

$P$  = potência absorvida pela amostra (W)

$K$  = fator de conversão de calorias para watts

$c_p$  = capacidade calorífica ( $\text{cal} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$m$  = massa da amostra (g)

$t$  = tempo (s)

#### 4.4.3 Proteção contra vazamentos de radiação

Para possibilitar a entrada da mangueira de silicone que conduziu o ar, e a saída da mangueira de silicone que conduziu os gases, foram realizados dois furos de aproximadamente 10 mm cada, com 14 mm de distância entre centros, no centro da parede superior da cavidade interna do forno de micro-ondas.

Furos na cavidade interna do forno de micro-ondas podem ser fontes de fuga de radiação de micro-ondas, quando não projetados adequadamente pelo fabricante (PECORARO et. al., 1996).

Foi fabricado um adaptador constituído de um anel de aço carbono, de 100 mm de diâmetro externo, 31,75 (1 1/4") de diâmetro interno e 6,35 mm de espessura (chapa 1/4"), soldado perpendicularmente a um tubo de aço carbono de diâmetro externo 31,75 mm (tubo 1 1/4"). O adaptador foi instalado no centro da parede superior da cavidade interna do forno de micro-ondas, no lado externo, e fixado por meio de fita adesiva - (Figura 13).

Para verificação de possíveis vazamento foi utilizado um aparelho Medidor de Vazamentos de Micro-ondas, marca ICEL, modelo MW-2020, escala de 0 a 9,00 mW/cm<sup>2</sup>, calibrado a 2450 MHz, exatidão  $\pm 1$  db. Conforme norma americana IEC 335-2-25 a fuga de radiação de micro-ondas máxima permitida é de 5,0 mW/cm<sup>2</sup> (INMETRO, 2015). Foram realizadas medições próximo ao forno micro-ondas simulando as condições do experimento e a medição máxima foi de 2,5 mW/cm<sup>2</sup>, demonstrando a eficiência do adaptador em conter a radiação de micro-ondas dentro das normas de segurança.

#### 4.4.4 Operação do sistema de micro-ondas

Inicialmente foi preparada a solução de água residuária utilizando-se água deionizada na diluição, conforme a concentração indicada na Tabela 12 para cada ensaio.

Em seguida foi ajustado o pH da água residuária, conforme Tabela 12, para cada ensaio (entre 8 e 12). Foi utilizado uma solução de NaOH (6 N).

Imediatamente após a correção do pH, foram segregadas as amostras para análise e para o experimento (150 mL cada). O recipiente contendo a água residuária

foi introduzido no forno micro-ondas e conectado às mangueiras de alimentação do ar de arraste, proveniente do compressor, e de retirada dos gases.

Na outra extremidade do tubo de saída de gases, na área externa, acima do forno de MO, foi conectado um condensador, (Figura 9). A água do condensador ficou o tempo todo em circulação para garantir a condensação do vapor de água evitando o arraste da solução de água residual.

O ar (gás de arraste) foi fornecido por um compressor, (Figura 11), marca SERA, modelo SERA AIR 550 R, tensão 110 V, frequência 60 Hz, potência 12 W, capacidade 550 L h<sup>-1</sup>, pressão 150 mbar. A vazão do ar foi regulada em uma válvula na entrada do rotâmetro (entre 0 e 3 L min<sup>-1</sup>) de marca KEY INSTRUMENTS, modelo FR 4000, série FR, conforme a necessidade de cada ensaio.

Para recuperar a amônia, um recipiente contendo 250 mL de solução de ácido sulfúrico 0,2 M foi conectado na mangueira de saída de gases do condensador, proporcionando o contato dos gases com a solução ácida e a lavagem dos gases.

A potência de irradiação para cada ensaio foi selecionada no forno micro-ondas conforme a Tabela 13 (entre 60 e 100%).

Em todos os ensaios, o tempo de funcionamento do forno de MO foi selecionado em 1 min e o forno de MO foi ligado, juntamente com a bomba de ar. Finalizado o tempo de 1 min de funcionamento do MO, foram cronometrados mais 3 min para que o ar do compressor realizasse o arraste completo dos gases presentes na solução de água residuária, totalizando 4 min de aeração. Logo após, o compressor de ar foi desligado, a solução de água residual foi retirada para as devidas medições e análises, bem como a solução de ácido sulfúrico.

Este procedimento foi repetido a cada ensaio.

#### 4.4.5 Água residuária 1

A água residuária 1 utilizada no sistema de micro-ondas foi retirada diretamente pela abertura de um fulão após o final da etapa de descalcinação do couro (desencalagem). A Tabela 8 indica as principais características da água residuária 1.

**Tabela 8 - Características da água residuária**

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Água Residuária 1</b>
DQO	g O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	20,34
ST	g L <sup>-1</sup>	52,35
STV	g L <sup>-1</sup>	20,2
N-NH <sub>3</sub>	g N L <sup>-1</sup>	5,43
NTK	g N L <sup>-1</sup>	6,43
Condutividade	uS cm <sup>-2</sup>	47
Alcalinidade	g CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	2,9
pH	-	8,49

**Fonte: Taki Filho (2015)**

## 4.5 TORRE DE *AIR STRIPPING*

### 4.5.1 Configuração da torre de *air stripping*

Foi utilizado uma torre de *air stripping* para a investigação da remoção e posterior recuperação do nitrogênio amoniacal da água residual da etapa de desencalagem (ribeira). O sistema foi montado no Laboratório de Hidráulica da UTFPR, câmpus Londrina. Para a montagem da torre foram utilizados tubos e conexões em policloreto de vinila (PVC). A Figura 15 ilustra o esquema da montagem da torre de *air stripping* e seus dispositivos.

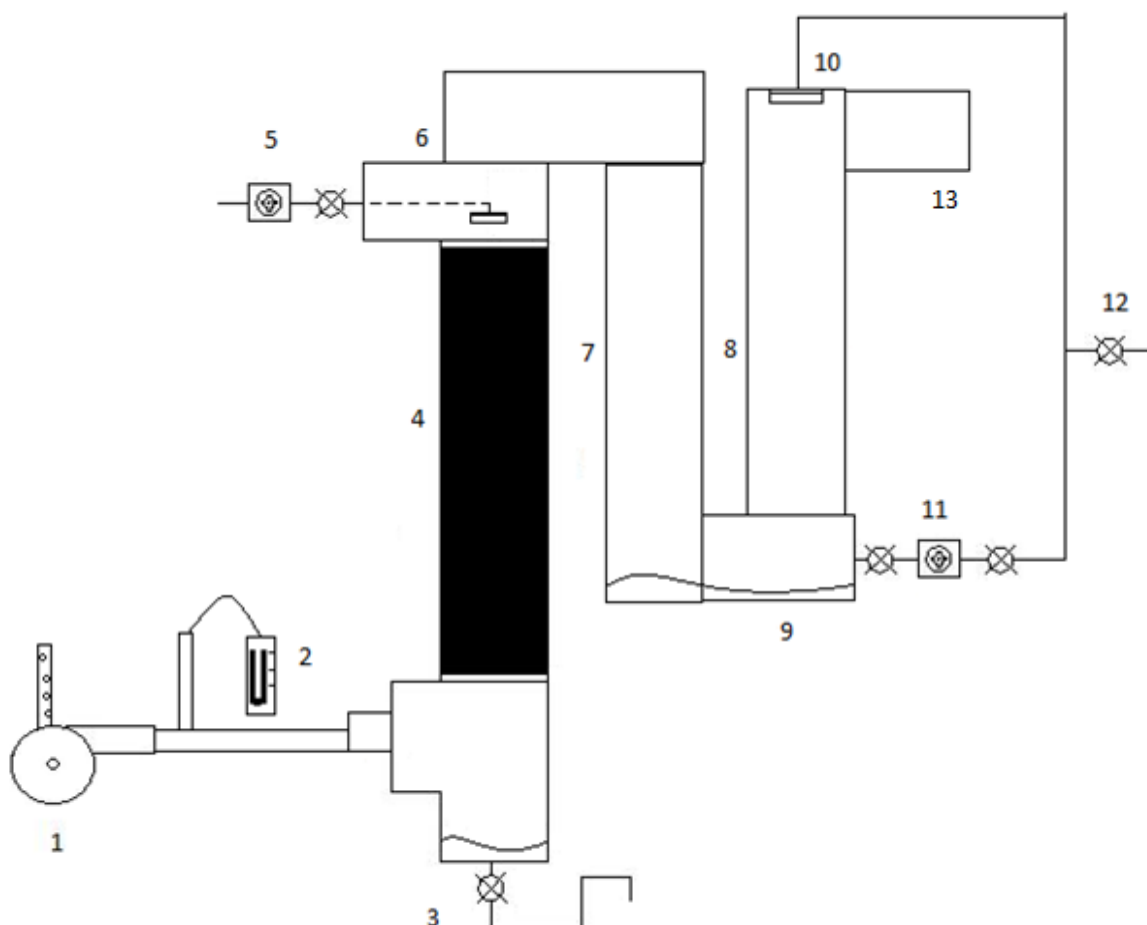


Figura 15 - Esquema da torre de *air stripping* e dispositivos:

(1) Soprador de ar; (2) manômetro de tubo em “U”; (3) dreno; (4) torre de arraste da amônia com recheio; (5) bomba dosadora de alimentação de efluente; (6) chuveiro; (7) torre de descida; (8) torre de lavagem dos gases; (9) reservatório de solução ácida; (10) chuveiro de lavagem; (11) bomba de circulação da solução ácida; (12) dreno; (13) tubo de saída de gases  
Fonte: Autoria própria.

A Figura 16 mostra uma vista da parte inferior do módulo. Pode-se visualizar o soprador de ar, o manômetro de tubo em “U”, o dreno da torre de arraste de amônia (onde foram coletadas as amostras de água residuária final), o reservatório com o dreno para coleta da solução ácida, e a bomba de circulação de solução ácida.



Figura 16 - Fotografia da torre de *air stripping* e dispositivos, vista da parte inferior do módulo

Fonte: Autoria própria.



A Figura 17 mostra uma vista da parte superior do módulo. Pode-se visualizar a conexão de entrada da água residuária (canto superior esquerdo) da torre de arraste da amônia, na região central a torre de descida, e a torre de lavagem de gases (canto inferior direito) com a conexão da entrada da recirculação da solução ácida, e o tubo de saída de gases.



**Figura 17 - Fotografia da torre de *air stripping*, vista da parte superior**  
**Fonte: Autoria própria.**

A Figura 18 mostra o detalhe do soprador de ar com um tubo perfurado acoplado na sucção para possibilitar o controle da vazão de ar. Ao lado o manômetro de tubo em “U”.



**Figura 18 - Fotografia do soprador de ar, e o manômetro de tubo em “U”**  
Fonte: Autoria própria.

A Figura 19, mostra o detalhe da bomba dosadora eletromagnética de alimentação de água residuária na torre de arraste de amônia. A água residuária foi alimentada no recipiente abaixo da bomba dosadora.



**Figura 19 - Fotografia da bomba dosadora de alimentação da água residuária**  
Fonte: Autoria própria.

As características e dimensões da torre de arraste de amônia, e da torre de lavagem dos gases são apresentadas na Tabela 9.

**Tabela 9 - Características e dimensões da torre de *air stripping***

<b>Características</b>	<b>Dimensões</b>
<b>Torre de arraste</b>	
Diâmetro interno	150 mm
Altura total	4,0 m
Altura do recheio	3,0 m
Volume ocupado pelo recheio	0,0547 m <sup>3</sup>
<b>Lavador de gases</b>	
Diâmetro interno	150 mm
Altura total	1,6 m
Volume da solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 N	4 L

**Fonte: Autoria própria.**

#### 4.5.2 Material de recheio da torre de arraste

O material de recheio da torre de arraste de amônia foi a grade de enchimento (GE), em polipropileno, utilizado em torres de resfriamento, conforme características indicadas na Tabela 10.

**Tabela 10 - Características da grade de enchimento (GE)**

<b>Características</b>	
<sup>1</sup> Densidade (kgm <sup>-3</sup> )	743,7
<sup>2</sup> Densidade aparente (kgm <sup>-3</sup> )	28,9
<sup>3</sup> Área superficial específica recheio (m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup> )	63,2
<sup>4</sup> Área superficial específica reator (m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup> )	63,2
<sup>5</sup> Volume de vazios (%)	96
<sup>6</sup> Área superficial (m <sup>2</sup> kg <sup>-3</sup> )	0,085

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

**Fonte: Taki Filho (2015).**

A Figura 20 mostra o tubo da torre de arraste de amônia antes da montagem final, com a parte superior aberta, possibilitando a visualização do recheio grade de enchimento (GE).



**Figura 20 - Fotografia da torre de arraste da amônia com recheio grade de enchimento (GE)**  
Fonte: Autoria própria.

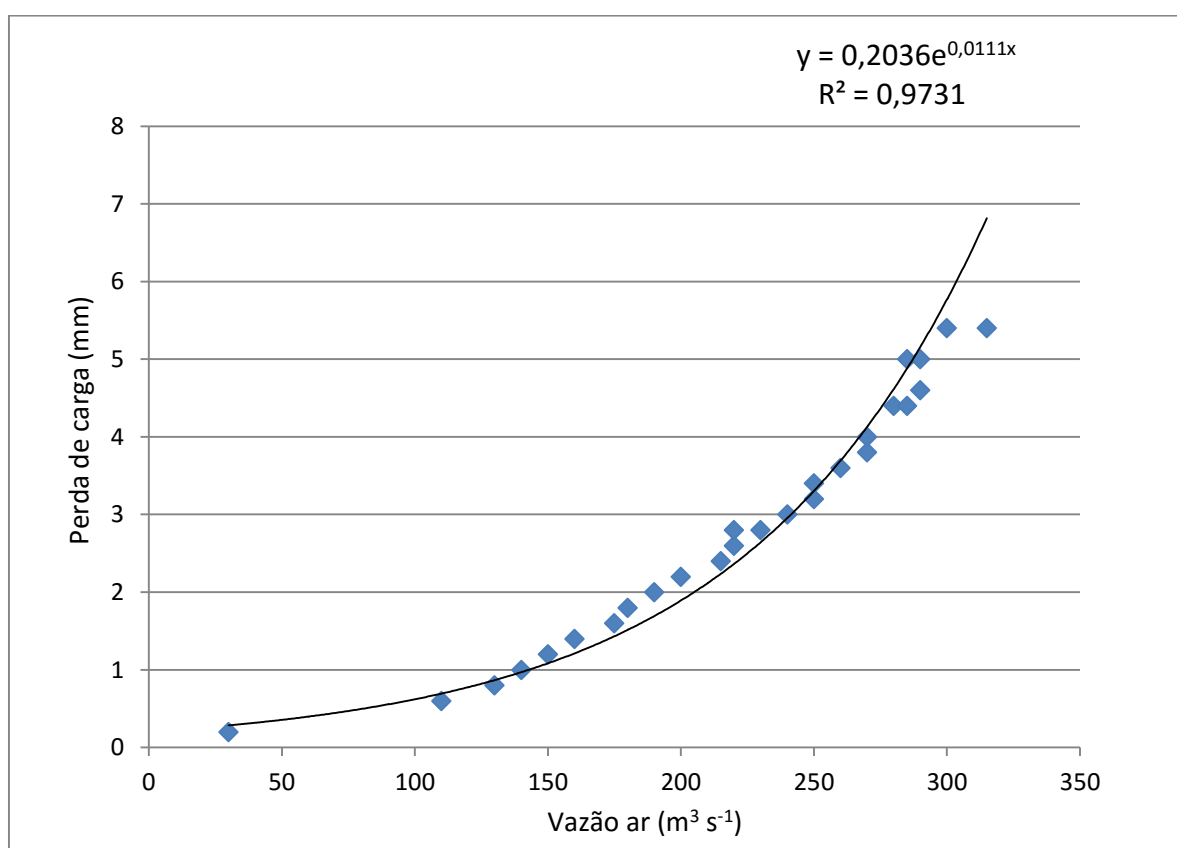
#### 4.5.3 Operação do sistema

Inicialmente foi feita a mistura em partes iguais das águas residuárias proveniente da lavagem (banho 1) e da descalcinação (banho 2), totalizando um volume de 5 litros, denominada de “água residuária 2”. Foi elevada a temperatura da água residuária 2 para próximo à 30 °C, com auxílio de forno de micro-ondas doméstico. Em seguida foi ajustado o pH da água residuária 2 (entre 9 e 12), utilizando solução de NaOH 10 N, conforme indicado na Tabela 17.

Imediatamente após a correção do pH, a torre de arraste foi alimentada continuamente pela bomba dosadora (Figura 19) até que todo o volume de 5 L fosse bombeado. O soprador com a vazão de ar previamente ajustada foi ligado, e também a bomba de recirculação da solução de ácido sulfúrico, conforme Tabela 17.

O ar (gás de arraste) foi fornecido por um soprador (exaustor centrífugo, bocais de 100 mm, rotação 1700 rpm, potência 1/8 hp), interligado a manômetro de tubo em “U”, possibilitando o ajuste e controle da vazão do ar, conforme Figura 18. Para a calibração da vazão do ar foi utilizado um anemômetro marca KIMO Instruments, modelo VT 110, de resolução:  $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , precisão:  $\pm 3\%$  da leitura  $\pm 0.03 \times$  área ( $\text{cm}^2$ ).

A calibração do exaustor foi realizada utilizando-se um tubo de PVC de diâmetro 150 mm por 4,0 m de comprimento, conforme curva de calibração Figura 21.



**Figura 21 – Curva de calibração do soprador**  
Fonte: Autoria própria.

A calibração da vazão de ar da torre de *air stripping* foi realizada por meio de um tubo de PVC de 100 mm perfurado, instalado na sucção do exaustor.

A alimentação da água residuária 2 foi realizada por uma bomba, marca HIDROGEROM, tipo Dosadora Eletromagnética Manual, Modelo 303, com faixa de operação entre 0,5 e 1,0 L min<sup>-1</sup>, conforme Figura 19.

A água residuária 2 foi distribuída na parte superior da torre de arraste de amônia por meio de um cap de PVC perfurado, fazendo a função de um chuveiro. O efluente descia por gravidade através do material de recheio em contracorrente à vazão do ar de arraste, e era retido na base da torre. Foi utilizado um tubo de PVC em forma de sifão na base da torre para fazer a selagem (evitar a entrada de ar) e o dreno por transbordamento do efluente retido na base da torre.

A recuperação da amônia retirada na torre de arraste foi realizada na torre de lavagem dos gases. Foram utilizados 4 L de solução de ácido sulfúrico 0,1 M. A solução estocada no reservatório de solução ácida, Figura 15, foi recirculada por uma bomba eletromagnética de vazão 5,2 L min<sup>-1</sup>, marca INVENSYS, modelo BAV1101-04U, sendo distribuída por um chuveiro na parte superior da torre. A solução ácida desceu por gravidade pela torre de lavagem dos gases, em contracorrente com o ar de arraste da amônia, sendo estocada novamente no reservatório de solução ácida.

Ao final de cada ensaio, foram coletados amostras do efluente inicial (150 mL), efluente final (150 mL), no dreno da torre de *air stripping*, e do ácido sulfúrico (10 mL) para posterior análise.

#### 4.5.4 Água residuária 2

A água residuária 2 utilizada na torre de *air stripping* foi uma mistura de partes iguais (2,5 L de cada) de dois efluentes coletados de fulões durante a lavagem (banho 1) e após o final da descalcinação do couro (banho 2), na sub-etapa de desencalagem.

As principais características das águas residuárias coletadas são descritas na Tabela 11.



Tabela 11 - Características das águas residuárias torre de *air stripping*

Parâmetro	Unidade	Banho1	Banho 2	Água Res. 2
DQO	g O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	22,25	29,73	26,07
ST	g L <sup>-1</sup>	28,18	54,3	39,33
STV	g L <sup>-1</sup>	16,4	26,03	24,22
N-NH <sub>3</sub>	g N L <sup>-1</sup>	0,57	3,63	1,8
NTK	g N L <sup>-1</sup>	2,72	5,16	4,34
Condutividade	uS cm <sup>-2</sup>	14093	37,5	26,94
Alcalinidade	g CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	8,65	7,51	8,12
pH	-	11,7	8,26	9,31

Fonte: Autoria própria.

#### 4.6 PARÂMETROS CALCULADOS

Para verificar o desempenho do sistema de micro-ondas e da torre de *air stripping* foram utilizados os resultados das análises físico-químicas para o cálculo de parâmetros e eficiências.

A eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal total - NAT na torre de arraste foi calculada utilizando a Equação 10.

$$E(\%) = ((C_{(N-NH_3)i} - C_{(N-NH_3)f}) / (C_{(N-NH_3)i})) \times 100 \quad (10)$$

Sendo:

E(%) = eficiência de remoção do NAT (%)

$C_{(N-NH_3)i}$  = concentração inicial de NAT (mg N L<sup>-1</sup>)

$C_{(N-NH_3)f}$  = concentração final de NAT (mg N L<sup>-1</sup>)

A massa de NAT removida (MRem) na torre de arraste foi calculada utilizando a Equação 11.

$$MRem(mg) = [(C_{(N-NH_3)i}) \cdot V_i] - [(C_{(N-NH_3)f}) \cdot V_f] \quad (11)$$



Sendo:

MRem(mg) = massa de NAT removida da torre de arraste (mg)

$C_{(N-NH_3)i}$  = concentração inicial de NAT (mg N L<sup>-1</sup>)

$V_i$  = volume inicial de água residuária (L)

$C_{(N-NH_3)f}$  = concentração final de NAT (mg N L<sup>-1</sup>)

$V_f$  = volume final de água residuária (L)

12. A massa de NAT recuperada no sistema foi calculada utilizando a Equação

$$MRec(mg) = [C_{(N-NH_3)f} \cdot V_f] \quad (12)$$

Sendo:

MRec(mg) = massa de nitrogênio recuperada no sistema (mg)

$C_{(N-NH_3)f}$  = concentração final de NAT (mg N L<sup>-1</sup>)

$V_f$  = volume final de água residuária (L)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SISTEMA DE MICRO-ONDAS

#### 5.1.1 Remoção do N-NH<sub>3</sub> no planejamento experimental composto rotacional (DCCR) no sistema de micro-ondas.

Foram executados 30 ensaios (6 no ponto central) com 4 variáveis independentes (potência de irradiação, vazão do ar, pH e concentração de N-amoniaco na água residuária).

A Tabela 12 sumariza os valores codificados e reais das variáveis independentes e as remoções de N-NH<sub>3</sub> obtidos pela equação 10.

Observa-se que os valores de remoção do N-NH<sub>3</sub> no ponto central do DCCR, (ensaios 25 a 30), apresentaram pouca variação, com média de 76,8 e desvio padrão 2,58, inferindo-se controle do processo.

A máxima remoção do N-NH<sub>3</sub> (94,9%) foi obtida no ensaio 22, com pH 12, porém elevadas eficiências também ocorreram nos ensaios com pH igual a 11. A menor eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub> foi de 3,5% (ensaio 21) com pH 8, indicando a forte influência desse parâmetro no desempenho do sistema.

Tabela 12 – Remoção de N-NH<sub>3</sub> no sistema de micro-ondas

Fatores – valores codificados/reais					
Ensaio	Potência (%)	Q ar (L min <sup>-1</sup> )	pH	Conc. (%)	Rem. N-NH <sub>3</sub> (%)
1	-1 (70)	-1 (0,75)	-1 (9)	-1 (40)	20,3
2	1 (90)	-1 (0,75)	-1 (9)	-1 (40)	20,6
3	-1 (70)	1 (2,25)	-1 (9)	-1 (40)	25,2
4	1 (90)	1 (2,25)	-1 (9)	-1 (40)	27,4
5	-1 (70)	-1 (0,75)	1 (11)	-1 (40)	75,6
6	1 (90)	-1 (0,75)	1 (11)	-1 (40)	70,4
7	-1 (70)	1 (2,25)	1 (11)	-1 (40)	91,3
8	1 (90)	1 (2,25)	1 (11)	-1 (40)	94,3
9	-1 (70)	-1 (0,75)	-1 (9)	1 (80)	29,0
10	1 (90)	-1 (0,75)	-1 (9)	1 (80)	26,0
11	-1 (70)	1 (2,25)	-1 (9)	1 (80)	25,2
12	1 (90)	1 (2,25)	-1 (9)	1 (80)	28,3
13	-1 (70)	-1 (0,75)	1 (11)	1 (80)	93,7
14	1 (90)	-1 (0,75)	1 (11)	1 (80)	81,0
15	-1 (70)	1 (2,25)	1 (11)	1 (80)	94,3
16	1 (90)	1 (2,25)	1 (11)	1 (80)	94,3
17	-2 (60)	0 (1,5)	0 (10)	0 (60)	58,5
18	2 (100)	0 (1,5)	0 (10)	0 (60)	74,0
19	0 (80)	-2 (0)	0 (10)	0 (60)	19,7
20	0 (80)	2 (3,0)	0 (10)	0 (60)	73,7
21	0 (80)	0 (1,5)	-2 (8)	0 (60)	3,5
22	0 (80)	0 (1,5)	2 (12)	0 (60)	94,9
23	0 (80)	0 (1,5)	0 (10)	-2 (20)	82,8
24	0 (80)	0 (1,5)	0 (10)	2 (100)	70,3
25	0 (80)	0 (1,5)	0 (10)	0 (60)	76,7
26	0 (80)	0 (1,5)	0 (10)	0 (60)	80,4
27	0 (80)	0 (1,5)	0 (10)	0 (60)	74,2
28	0 (80)	0 (1,5)	0 (10)	0 (60)	73,3
29	0 (80)	0 (1,5)	0 (10)	0 (60)	78,1
30	0 (80)	0 (1,5)	0 (10)	0 (60)	76,9

Fonte: Autoria própria.

Os resultados da Tabela 12 foram analisados estatisticamente, ao nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ), utilizando-se o *software* Statistica 12 (Statsoft). Foram estimados os coeficientes de regressão das variáveis independentes e obtido modelo matemático, validado pela análise de variância (ANOVA).

A tabela 13 apresenta o valores do Coeficiente de Regressão.

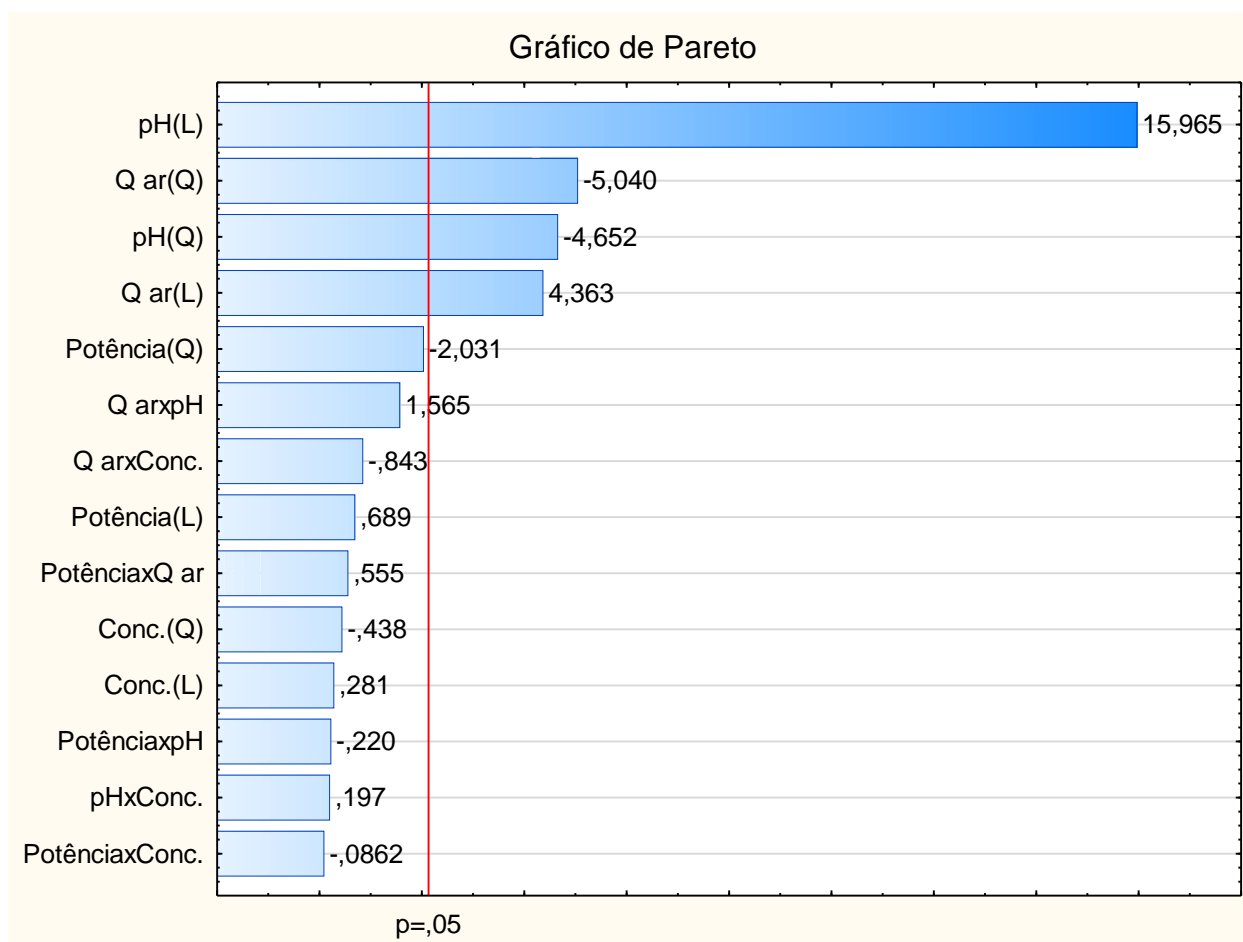
**Tabela 13 – Coeficiente de Regressão no sistema de micro-ondas**

<b>Fatores</b>	<b>Coef. De Reg.</b>	<b>Erro</b>	<b>t(15)</b>	<b>P</b>	<b>Lim. -95%</b>	<b>Lim +95%</b>
Média	76,606	3,474	22,051	0	69,201	84,011
Potência (L)	1,198	1,737	0,689	0,501	-2,505	4,9
Potência( Q)	-3,301	1,625	-2,032	0,06	-6,765	0,162
Q ar (L)	7,579	1,737	4,363	0,001	3,877	11,281
Q ar (Q)	-8,19	1,625	-5,041	0	-11,653	-4,727
pH (L)	27,732	1,737	15,965	0	24,029	31,434
pH (Q)	-7,559	1,625	-4,652	0	-11,022	-4,096
Conc. (L)	0,488	1,737	0,281	0,782	-3,214	4,191
Conc. (Q)	-0,713	1,625	-0,439	0,667	-4,176	2,751
Potência x Q ar	1,182	2,127	0,555	0,587	-3,353	5,716
Potência x Ph	-0,47	2,127	-0,221	0,828	-5,004	4,065
Potência x Conc.	-0,184	2,127	-0,086	0,932	-4,718	4,351
Q ar x Ph	3,331	2,127	1,566	0,138	-1,203	7,865
Q ar x Conc.	-1,795	2,127	-0,844	0,412	-6,33	2,739
Ph x Conc.	0,421	2,127	0,198	0,846	-4,114	4,955

**Fonte: Autoria própria.**

Pode-se verificar pela Tabela 13 que nos termos lineares, o aumento da potência, da vazão do ar (Q ar), do pH e da concentração elavam a eficiência de remoção de N-NH<sub>3</sub>. O efeito linear da potência (1,198) e da concentração (0,488) são muito inferiores aos da vazão de ar (7,579) e do pH (27,732) sendo pouco significativos.

Os efeitos estimados, visualizados na Figura 22 pelo gráfico de Pareto.



**Figura 22 – Gráfico de Pareto do sistema de micro-ondas**  
**Fonte: Autoria própria.**

Após a exclusão dos parâmetros não significativos, foram gerados novos valores de Coeficiente de Regressão, apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14 – Coeficiente de Regressão das variáveis significativas**

Fatores	Coef. De Reg.	Erro	t(15)	P	Lim. -95%	Lim +95%
Média	72,59	2,37	30,63	0	67,71	77,47
Q ar(L)	7,58	1,68	4,52	0	4,13	11,03
Q ar(Q)	-7,69	1,54	-4,99	0	-10,86	-4,52
pH (L)	27,73	1,68	16,55	0	24,28	31,18
pH (Q)	-7,06	1,54	-4,58	0	-10,23	-3,89

**Fonte: Autoria própria.**

Com os valores da Tabela 14, foi obtida a Equação 13, que representa o modelo matemático reparametrizado das variáveis codificadas, submetido a análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 15.

$$\text{Rem. de N-NH}_3 (\%) = 72,59 + 7,58 \text{ Qar} - 7,69 \text{ Qar}^2 + 27,73 \text{ pH} - 7,06 \text{ pH}^2 \quad (13)$$

Tabela 15 – Tabela ANOVA – F calculado

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F calculado
Regressão	22933,9	4	5733,5	85,1
Resíduos	1685,3	25	67,4	-
<b>Total</b>	<b>24619,2</b>	<b>29</b>	-	-

Fonte: Autoria própria.

O F calculado é 30 vezes maior que o F tabelado ( $F_{4,25} = 2,76$ ), indicando que o modelo descrito pela Equação 13 se ajusta bem aos dados experimentais.

Foi gerado o gráfico de valores observados vs valores previstos, Figura 23, que proporciona a visão de como o modelo se aproxima dos valores reais.

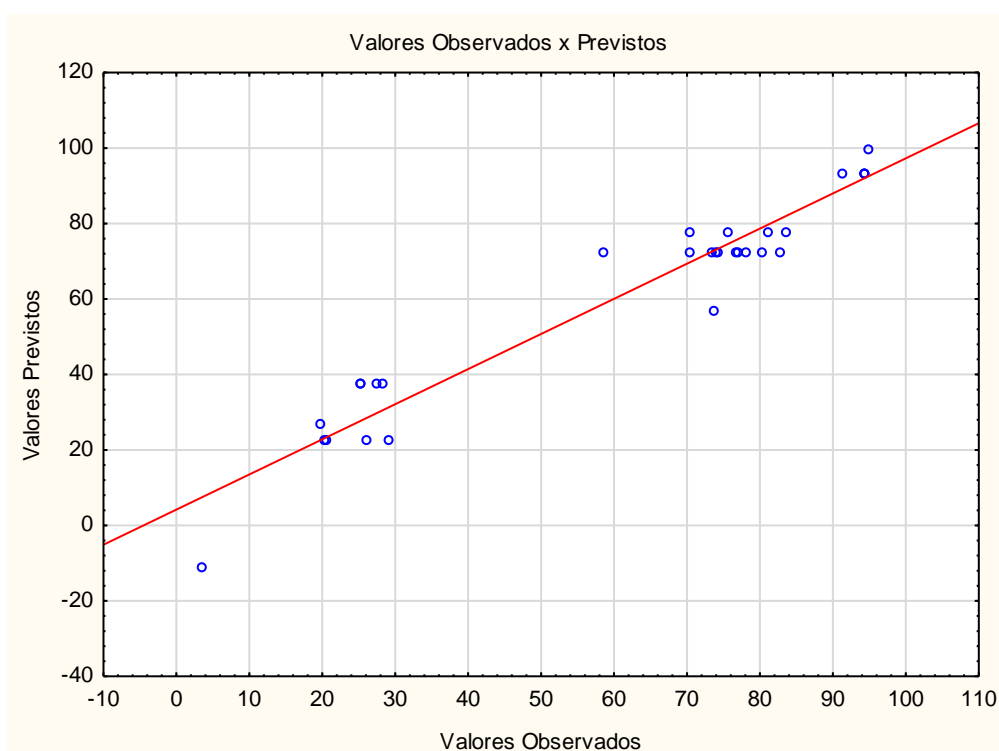


Figura 23 – Gráfico de valores previstos x valores observados  
Fonte: Autoria própria.

Foram realizados dois ensaios para verificar a validação do modelo matemático. Neste ensaios foram adotados os valores de potência 80%, vazão de ar  $1,5 \text{ L min}^{-1}$ , pH 11 e concentração 100%. Os valores de eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub> obtidos no experimento e previstos no modelo foram bem próximos, com o erro inferior a 5%, comprovando que o modelo se ajusta de forma adequada aos valores experimentais, conforme consta na Tabela 16.

**Tabela 16 – Validação - Valores de rem. de N-NH<sub>3</sub> experimentais, previstos no modelo, e erro**

Ensaio	Eficiência remoção N-NH <sub>3</sub> (%) experimento	Eficiência remoção N-NH <sub>3</sub> (%) modelo	Erro (%)
1	94.9	93.26	1.6
2	94.3	93.26	1,0

Fonte: Autoria própria.

As eficiências de remoção do N-NH<sub>3</sub> obtidas na Tabela 16 foram elevadas, comprovando a forte influência do pH, e a importância da Q ar.

As curvas de contorno permitem visualizar o efeito de cada variável independente na remoção do N-NH<sub>3</sub>.

Pode-se verificar, na Figura 24, o efeito positivo da vazão de ar na remoção do N-NH<sub>3</sub>, e a pouca influência da potência. A influência da vazão de ar também foi confirmada por Taki Filho (2015), em um experimento em torre *de air stripping*.

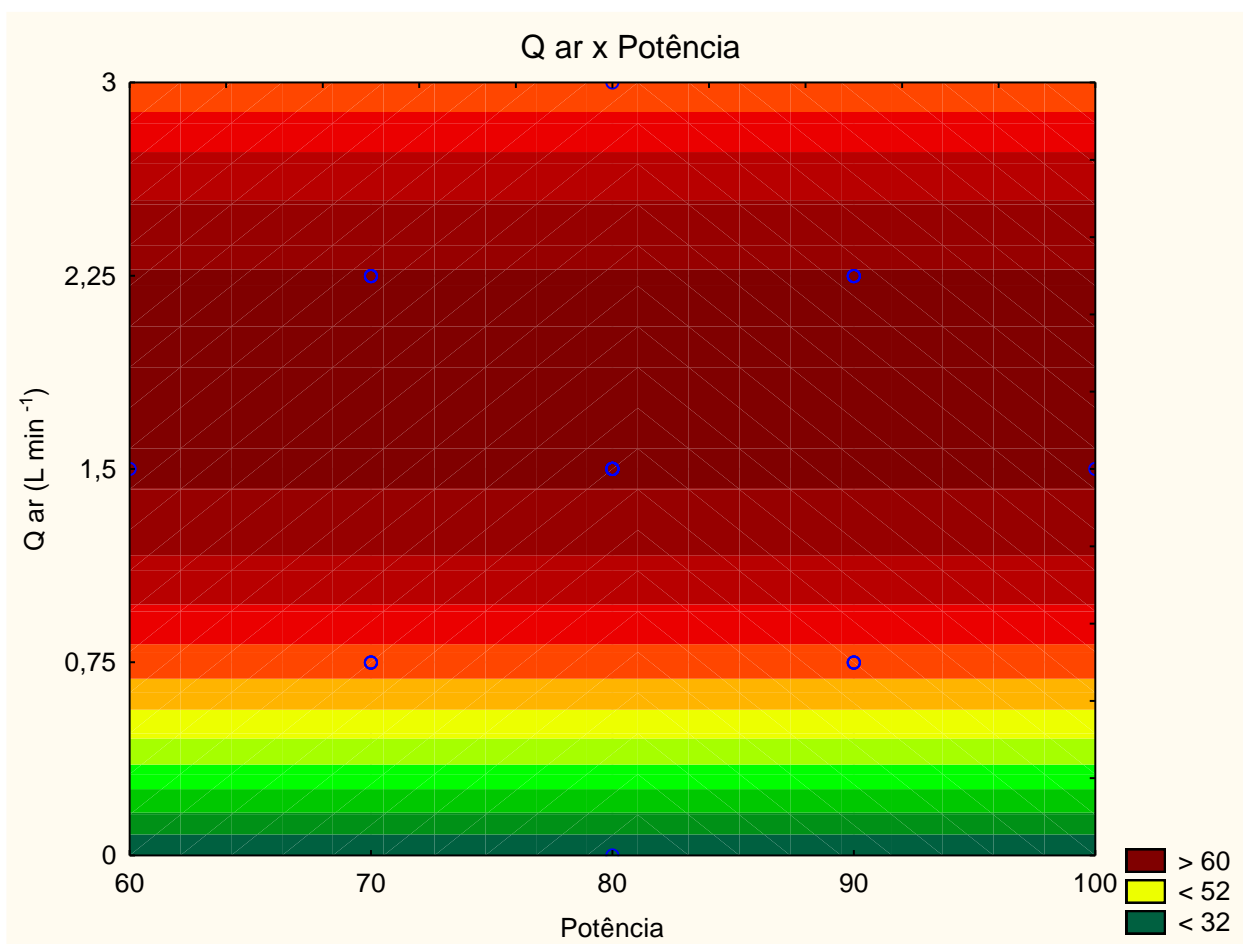
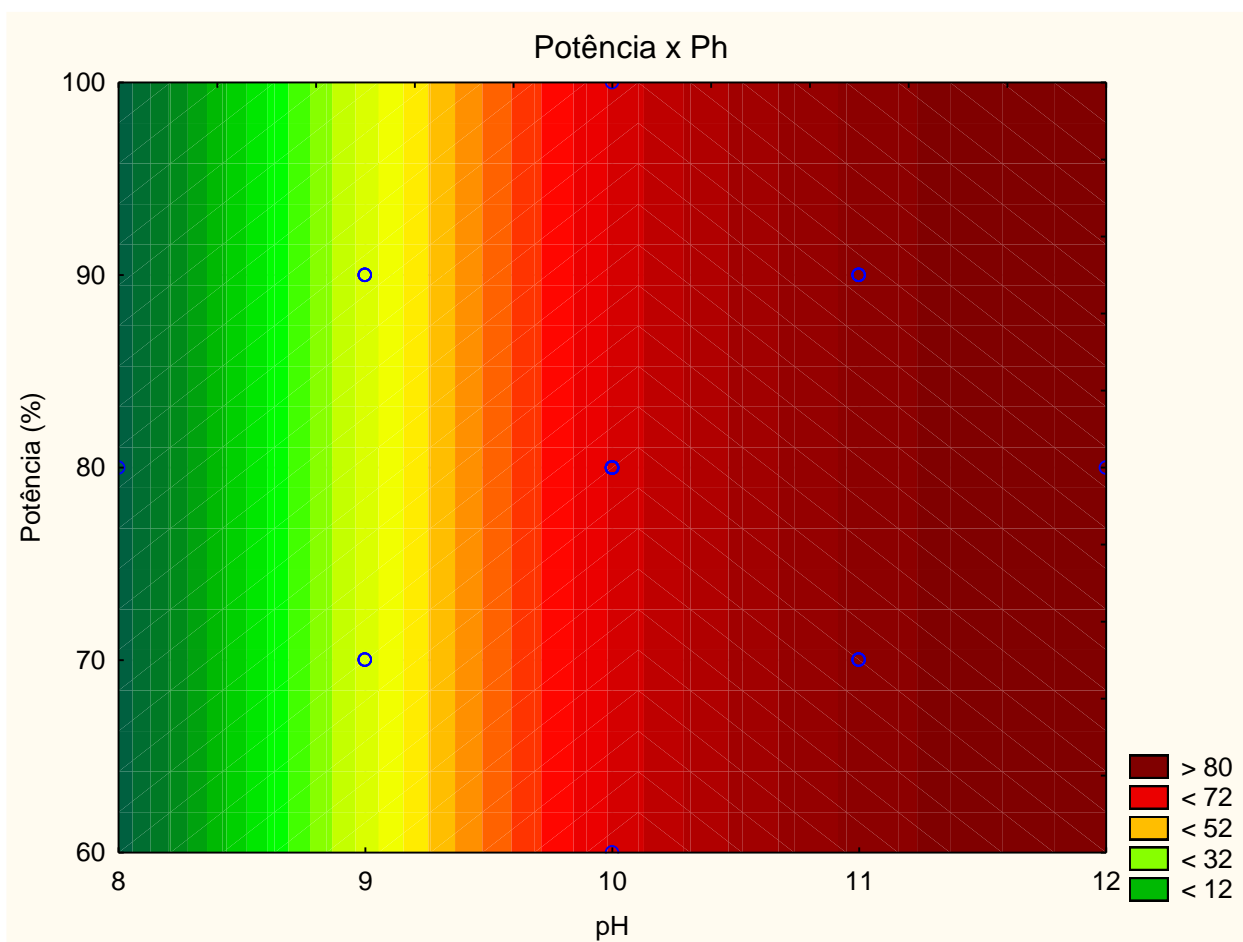


Figura 24 - Curva de contorno de remoção do N-NH<sub>3</sub> em função da Q ar e Potência

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 25, pode ser verificado o forte efeito positivo do pH na remoção do N-NH<sub>3</sub>, e a pouca influência da variação da potência, possivelmente por não resultar em diferença expressiva na temperatura do líquido.

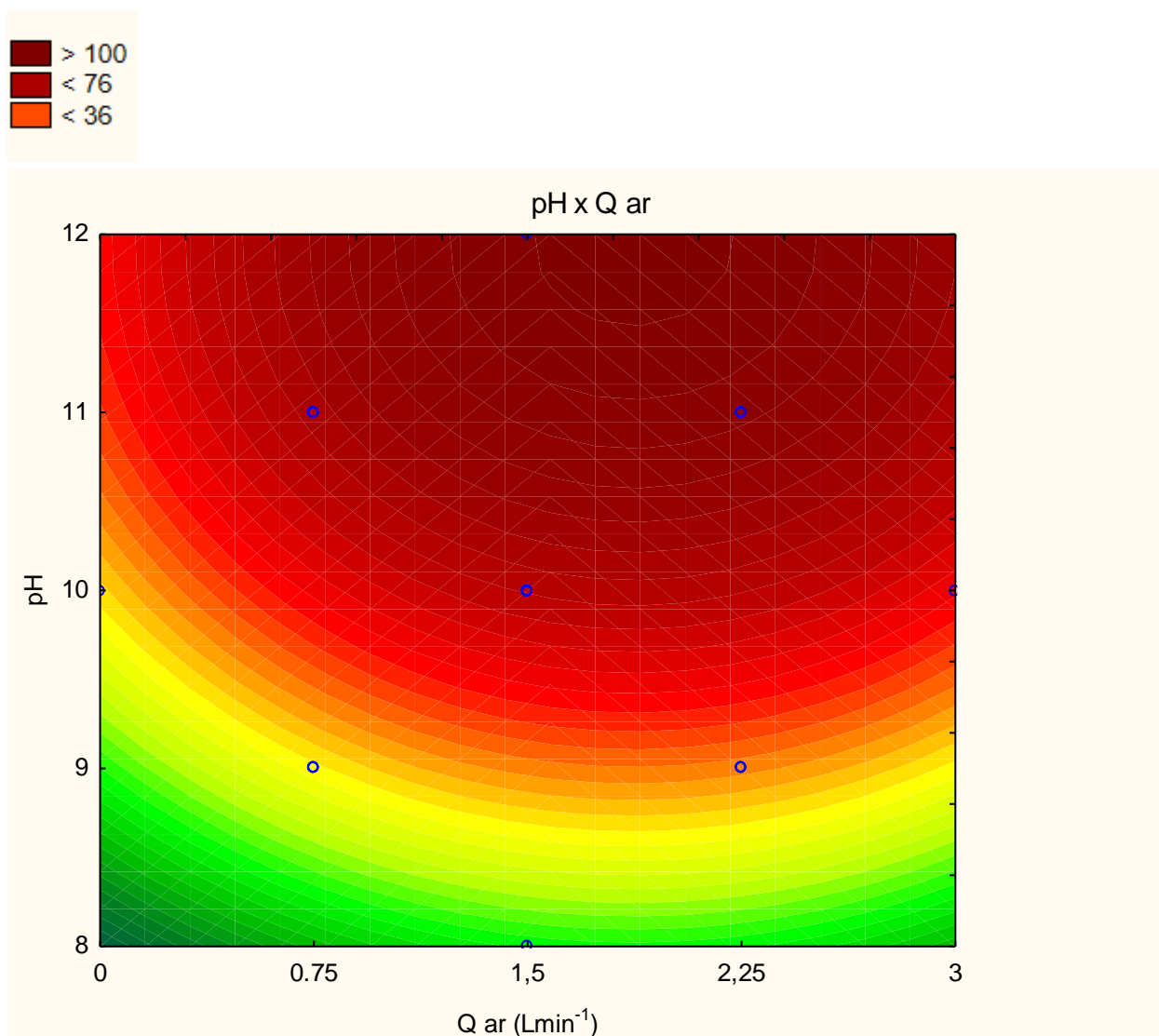




**Figura 25 – Curva de contorno de remoção do N-NH<sub>3</sub> em função da potência e do pH**  
**Fonte: Autoria própria.**

Em experimento semelhante, Rabah e Darwish (2013), utilizaram micro-ondas para investigar a influência da concentração inicial (25 a 100 mg L<sup>-1</sup> N-NH<sub>3</sub>), pH (9 a 12) e tempo de irradiação (0 a 5 min) na remoção de amônia de água residuária real e sintética de esgoto doméstico da estação de tratamento municipal de Gaza. Obtiveram eficiências de remoção de 91,1% em efluente sintético e de 90,5% no efluente real após o tempo de 4 minutos e com pH 11. Concluíram que o pH e o tempo de irradiação influenciaram de forma significativa na remoção da amônia, e que radiação por micro-ondas é um método efetivo de tratamento.

A curva de contorno da Figura 26 mostra claramente a forte influência positiva do pH e influência da vazão de ar na remoção do N-NH<sub>3</sub>.

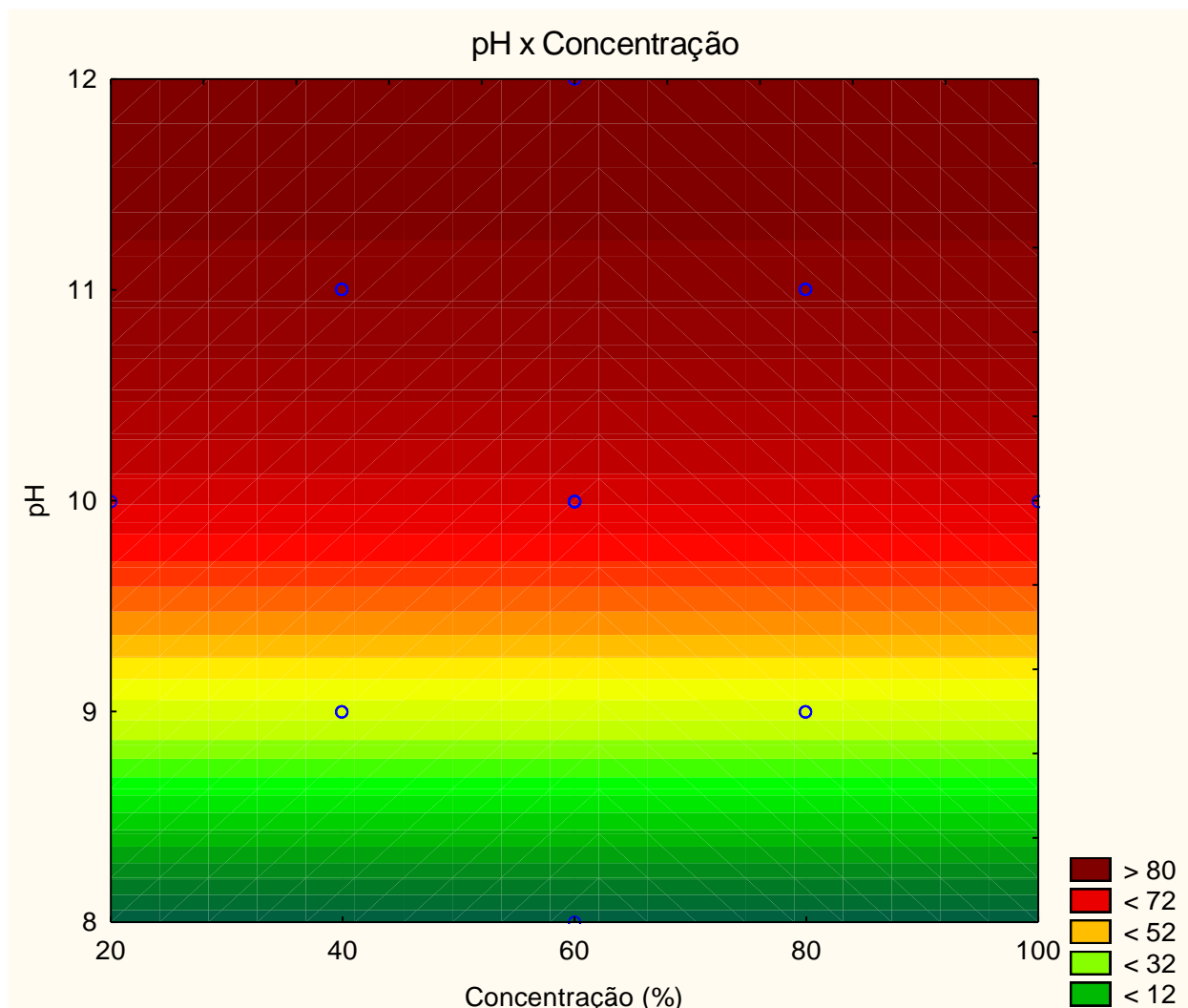


**Figura 26 – Curva de contorno de remoção do N-NH<sub>3</sub> em função do pH e da vazão de ar**  
 Fonte: Autoria própria.

Experimento realizado por Lin et. al. (2009a), utilizou um forno micro-ondas de potência 750 W para verificar a eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub> do efluente de uma planta de coque siderúrgico. Foram investigados os efeitos do pH (de 9 a 13), tempo de irradiação (de 1 a 5 min), vazão do ar de arraste (0 e 1 L min<sup>-1</sup>.) e concentração inicial de amônia (de 2.400 a 11.000 mgNH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>). Foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) na concentração 2,5 mol L<sup>-1</sup> para a correção do pH, e foi utilizado um volume de 100 ml de efluente em cada ensaio. A maior remoção de amônia obtida foi próximo a 98, 2% e ocorreu após 3 minutos de ensaio, com efluente de pH 11 e aeração 1 L

$\text{min}^{-1}$ . A concentração de amônia no efluente e a aeração tiveram pouca influência na remoção da amônia.

Na Figura 27 podemos verificar o forte efeito positivo do pH na remoção do  $\text{N-NH}_3$ , e a pouca influência da concentração.



**Figura 27 – Curva de contorno de remoção do  $\text{N-NH}_3$  em função do pH e da concentração**  
 Fonte: Autoria própria.

Em outro experimento, Lin et al. (2009b) verificaram em uma unidade piloto a eficiência de remoção de amônia do efluente de planta de coque siderúrgico. O reator de micro-ondas tinha potência de 4,8 KW, o efluente foi alimentado de forma contínua por 90 minutos e o pH do efluente foi aumentado de 9 para 12 utilizando uma solução de hidróxido de sódio de concentração  $3 \text{ g L}^{-1}$ . Foram investigados os efeitos da vazão do ar de arraste ( $0$  e  $30 \text{ L min}^{-1}$ ), concentração inicial de amônia (de  $2.400$  a  $11.000$

mgNH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>), temperatura inicial do efluente (26°C e 35°C) e vazão do efluente (2 e 3 L min<sup>-1</sup>). A maior eficiência de remoção de amônia do efluente, próximo de 80%, foi obtida com a vazão do efluente reduzida (2 L min<sup>-1</sup>) e temperatura ambiente mais elevada (35°C), que proporcionou o aumento da temperatura do efluente ocasionando maior eficiência na remoção da amônia. A aeração e a concentração inicial de amônia no efluente tiveram pouca influência na remoção do N-NH<sub>3</sub>.

Lin et al. (2009a), descreve a dependência do pH no equilíbrio entre o íon amônio NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e a molécula de amônia livre NH<sub>3</sub>. Soluções básicas (acima de pH 7) favorecem o deslocamento do equilíbrio da Equação 1 para formação de amônia livre, que é volátil, possibilitando sua retirada.

### 5.1.2 Variação do pH e da alcalinidade.

O pH inicial de cada ensaio, conforme gráfico da Figura 28, sofreu uma redução durante o experimento em função da remoção do N-NH<sub>3</sub>. A alcalinidade total inicial também foi reduzida de forma significativa nos ensaios, indicada no gráfico da Figura 29.

A aplicação de micro-ondas na remoção de amônia, no experimento em escala de laboratório, testada por Lin et al. (2009a), também relacionaram a redução do pH do efluente com o tempo de funcionamento do forno micro-ondas, indicando uma queda proporcional ao tempo do experimento.

A queda da alcalinidade está relacionada com a remoção da amônia. Conforme Lin et al. (2009a), o equilíbrio químico da amônia na água depende do pH. Com a elevação do pH o equilíbrio químico se desloca favorecendo a amônia livre.

A amônia livre do líquido é volátil, e é transferida para atmosfera seguindo a Lei de Henry, conforme concentração, temperatura e pressão.

Os sais de ácido carbônico (bicarbonatos e carbonatos) e os hidróxidos presentes no meio fornecem a alcalinidade necessária. Conforme Cardillo (2004) a amônia se encontra sob forma de carbonato de amônia em pH elevado. Conforme o pH elevado favorece o equilíbrio para a formação de amônia livre, a concentração de íons H<sup>+</sup> aumenta, reduzindo a alcalinidade e o pH.

Campos et al. (2013), realizaram experimento com chorume de aterro, investigando a influência do pH, razão de ar, temperatura e tempo operacional. Os

autores verificaram queda na alcalinidade, e relacionam com o stripping do  $\text{CO}_2$  e da amônia.

O gráfico da Figura 29 demonstra que houve queda significativa da alcalinidade nos ensaios com valores de alcalinidade mais elevados.

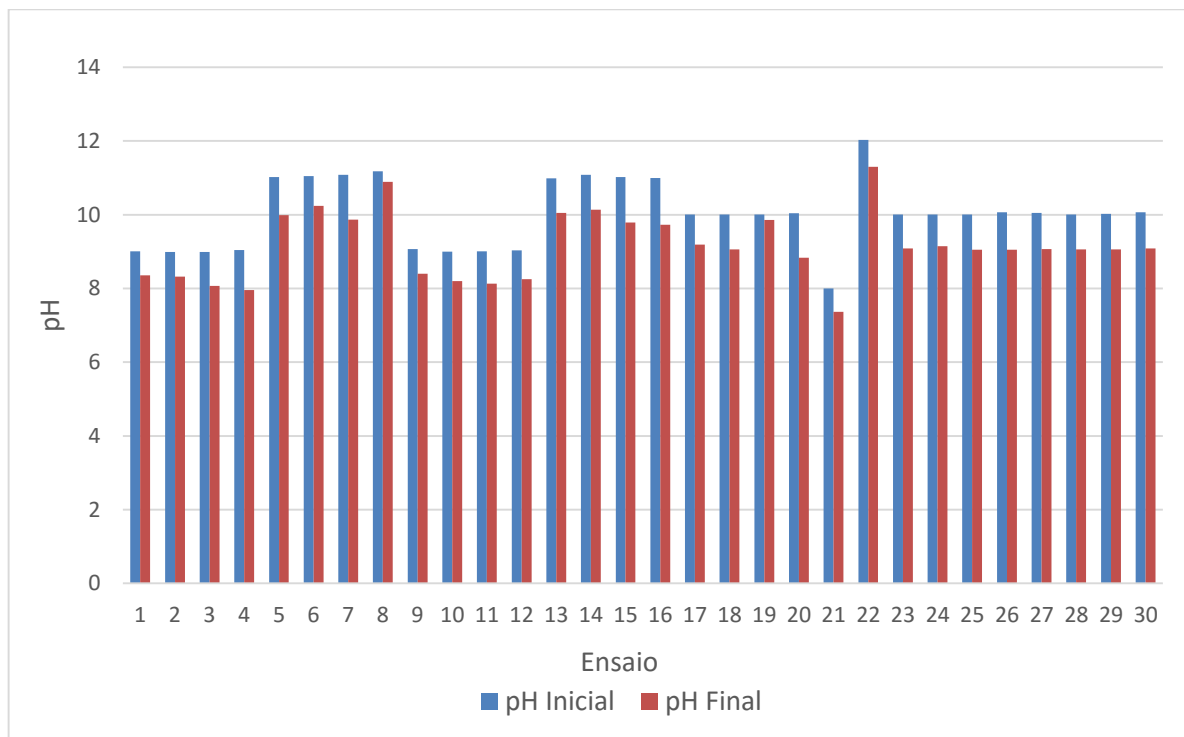


Figura 28 – Gráfico do pH Inicial e Final em cada ensaio

Fonte: Autoria própria.

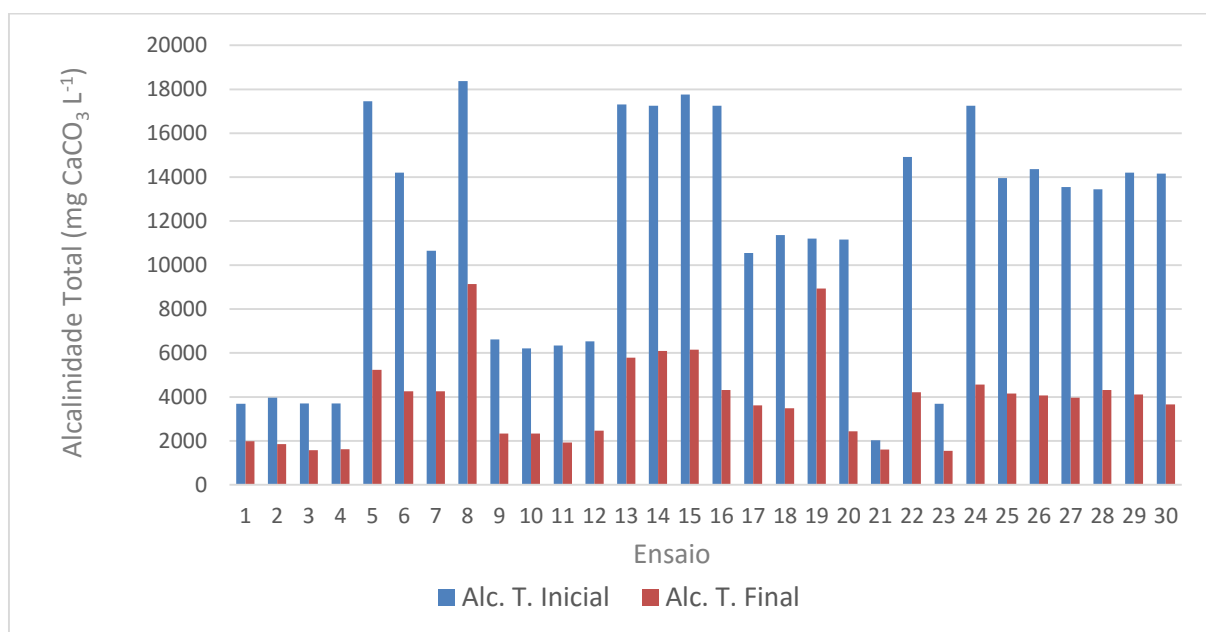
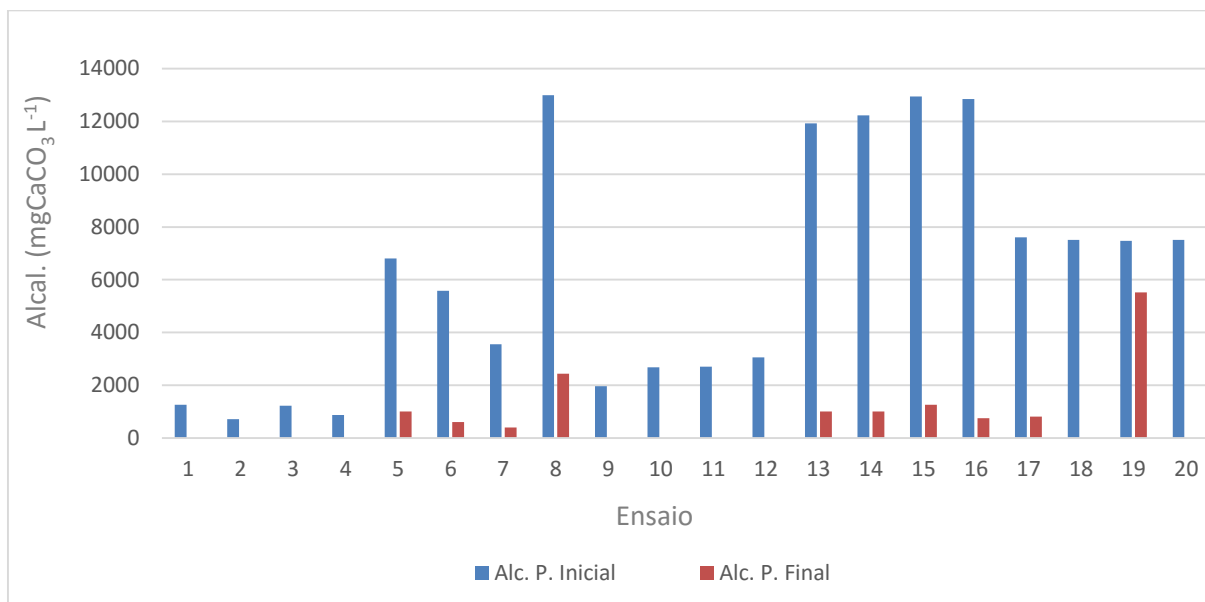


Figura 29 – Gráfico da Alcalinidade Total Inicial e Final em cada ensaio

Fonte: Autoria própria.

O gráfico da Figura 30 descreve os valores iniciais e finais da alcalinidade parcial. Pode-se observar a redução significativa da alcalinidade parcial inicial, composta principalmente por hidróxidos e carbonatos ( $\text{pH} > 9,4$ ).

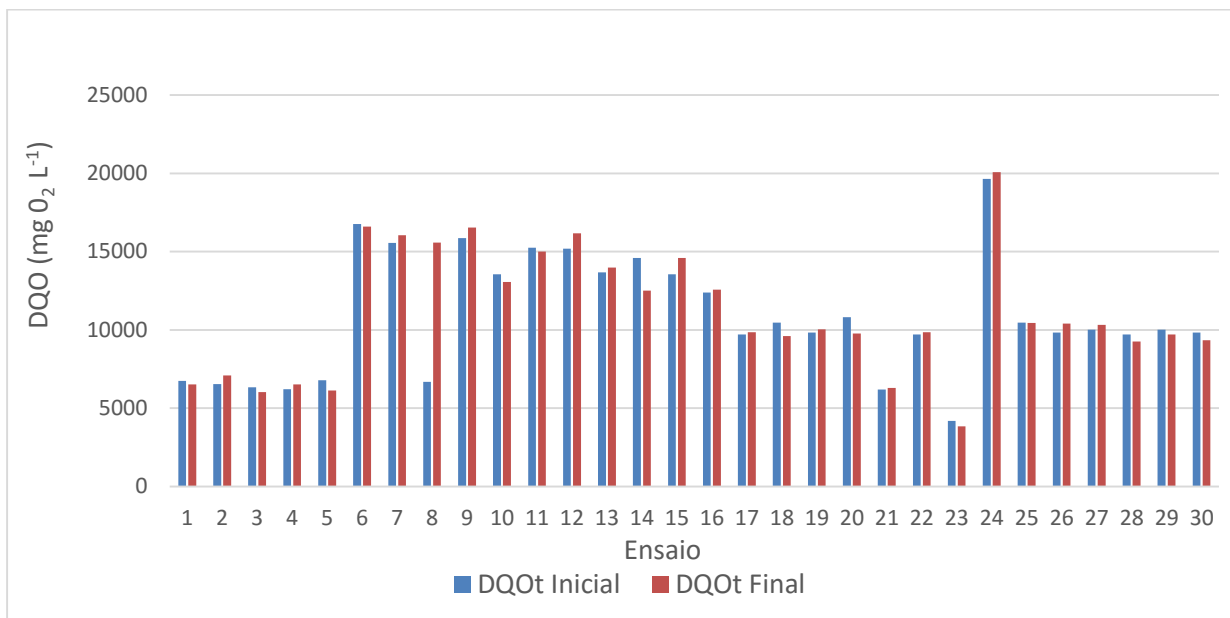


**Figura 30 – Gráfico da Alcalinidade Parcial Inicial e Final em cada ensaio**  
**Fonte: Autoria própria.**

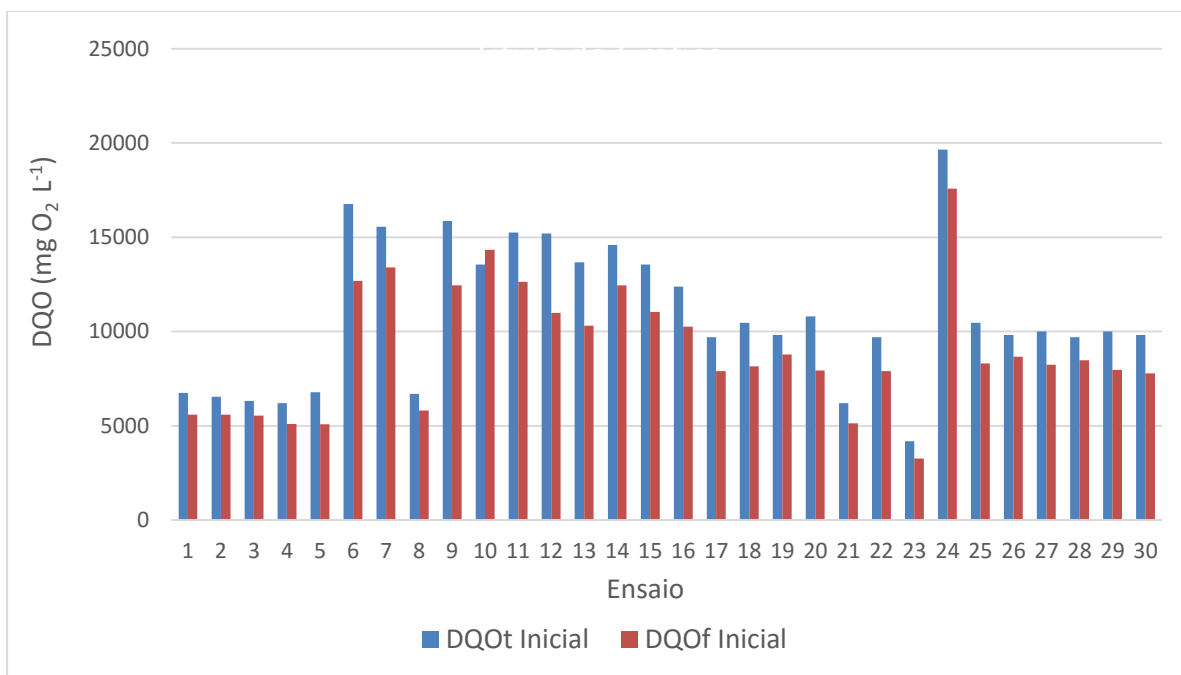
### 5.1.3 Variação da DQO total e DQO filtrada.

A DQO Total Inicial sofreu uma pequena redução em cada ensaio, quando comparado com a DQO final, conforme Figura 31. Foi verificado uma redução mais significativa, Figura 32, quando comparado com a DQO Inicial Filtrada, com a eliminação dos Sólidos em Suspensão Totais (SST). Pode-se verificar que a remoção da amônia afeta pouco na redução da DQO, e que a eliminação dos Sólidos em Suspensão Totais (SST) tem maior relevância.

Santos (2011) observou uma redução de 57% na DQO total na remoção do  $\text{N-NH}_3$  de lixiviados de aterro sanitário por torre de *air stripping*. Foi utilizado uma relação  $Q_{ar}/Q_{liq}$  igual a 200. Os experimentos foram realizados em regime de batelada, utilizando um volume de 22 L de lixiviado que foi recirculado e cada ensaio.



**Figura 31 – Gráfico da DQO Total Inicial e Final em cada ensaio**  
 Fonte: Autoria própria.



**Figura 32 – Gráfico da DQO Total Inicial e Filtrada Inicial em cada ensaio**  
 Fonte: Autoria própria.

#### 5.1.4 Influência da temperatura.

A temperatura influencia a solubilidade da amônia livre na água, conforme a Lei de Henry e, associada ao pH, conforme Emerson et al. (1975), o equilíbrio entre amônia livre e o íon amônio, favorecendo a formação de  $N-NH_3$ .

Potências de irradiação de micro-ondas elevadas favorecem o aumento de temperatura, a formação da amônia livre e a sua retirada por *air stripping*. Entretanto, pela Figura 4, observa-se que, possivelmente, nas faixas estudadas, o aumento de temperatura não foi substancial na elevação da fração de  $N-NH_3$ .

A aplicação de irradiação de micro-ondas na remoção de amônia, em escala de laboratório, testada por Lin et al. (2009a), e em unidade piloto, testada por Lin et al. (2009b), também relacionam de forma positiva o aumento da temperatura com o aumento da eficiência na remoção da amônia do efluente.

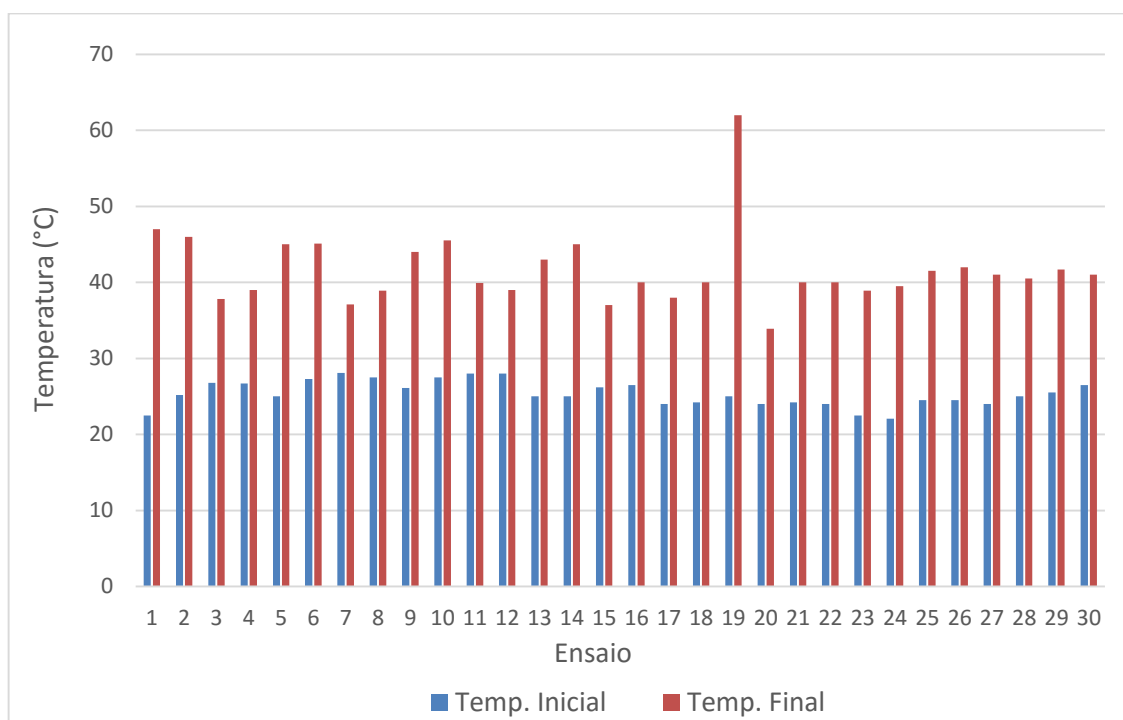
Efluente de dejetos de suínos proveniente de reator anaeróbio foram investigados por Gustin e Logar (2011) em experimentos de *air stripping* em torre contínua. Foram investigados o efeitos das variáveis pH, temperatura e vazão de ar. As temperaturas do efluente foram testadas entre 30°C e 70°C. Mantendo o pH 10 e a vazão de ar 0,8 L h<sup>-1</sup>, as eficiências de remoção ficaram entre 80% e 92,2%. Nestas condições a amônia livre variou entre 89,1% a 98,9%. Com o pH fixo, a variação de temperatura proporcionou o deslocamento do equilíbrio da Equação 1 de solubilidade da amônia em solução aquosa, proporcionando a formação do  $N-NH_3$ .

Nos ensaios foram observados valores elevados da temperatura nas amostras finais do efluente devido ao aquecimento pela irradiação de micro-ondas. O gráfico da Figura 33 mostra os valores de temperatura encontrados. Podemos notar que as temperaturas finais do ensaio ficaram em média próximas de 41 °C, com exceção do ensaio 19, quando não houve vazão de ar, a temperatura final chegou aos 62 °C.

A temperatura não foi uma variável considerada no Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) deste experimento, mas deve ser observada devido a sua importância no equilíbrio químico do  $N-NH_3$  presente na água, conforme citado anteriormente na Equação 2 proposta por Emerson et al. (1975).

O gráfico apresentado na Figura 33 demonstra a variação das temperaturas. A temperatura inicial foi a ambiente, variando conforme a hora e o dia da análise.





**Figura 33 – Gráfico da variação da temperatura inicial e final durante o experimento**  
**Fonte: Autoria própria.**

### 5.1.5 Influência do pH

No experimento realizado por Lin et al. (2009a), em escala de laboratório, foram investigados os efeitos do pH na faixa entre 9 e 13. Os resultados demonstraram um acréscimo na remoção do N-NH<sub>3</sub> a medida que o pH era aumentado.

Conforme citado anteriormente, Figura 3, o aumento do pH favorece a maior presença de amônia livre (NH<sub>3</sub>) em relação à forma ionizada (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), podendo ser volatilizada e removida pelo ar (von SPERLING, 2005; METCALF E EDDY, 2003).

Gustin e Logar (2011) investigaram o efluente de dejetos suínos proveniente de reator anaeróbio em experimentos de *air stripping* em torre contínua. Foram investigados o efeitos das variáveis pH, temperatura e vazão de ar. O pH do efluente testado foi entre 8,5 e 11. Mantendo a temperatura de 50°C e a vazão de ar constante, as eficiências de remoção ficaram entre 27,4% e 92,8%. Nestas condições a variação do pH proporcionou o deslocamento do equilíbrio da Equação 1 de solubilidade da amônia em solução aquosa, proporcionando a formação do N-NH<sub>3</sub>. Ele concluíram que o pH tem forte influência na remoção da amônia.

Foi demonstrado neste experimento que pH exerceu forte influência na remoção do N-NH<sub>3</sub>, alcançando eficiências acima de 80% na remoção da amônia com pH 10, e eficiências superiores com valores de pH 11 e 12. A máxima eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub> foi de 94,9% no ensaio 22 com pH 12, e menor eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub> foi de 3,5% no ensaio 21 com pH 8.

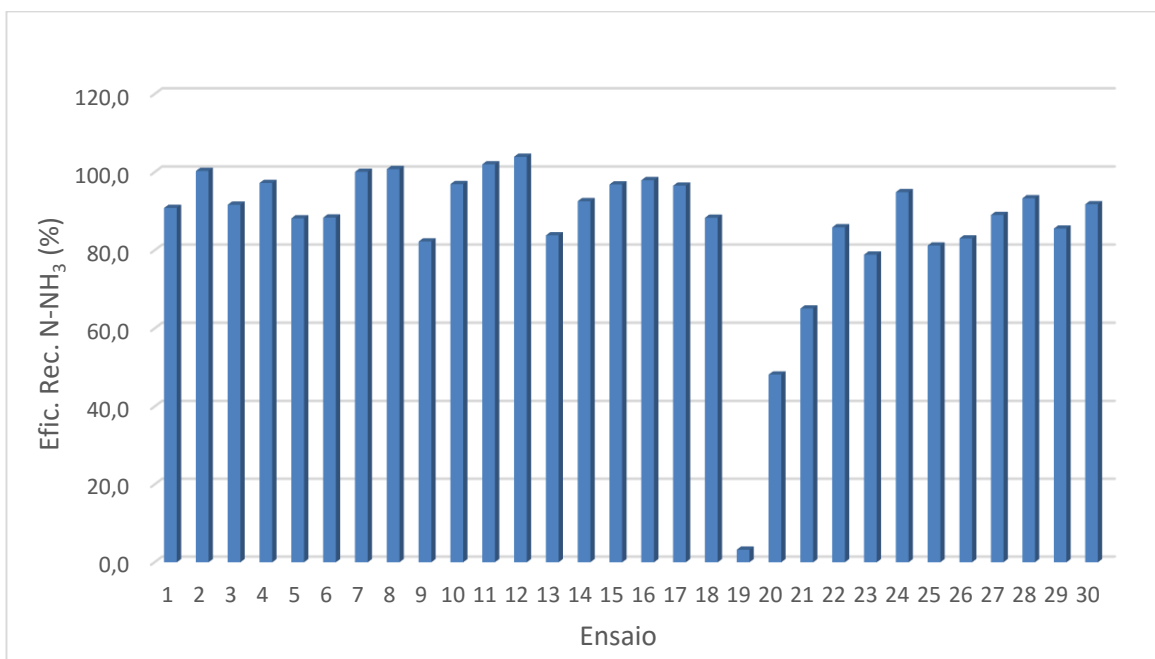
#### 5.1.6 Influência da vazão de ar

Lin et al. (2009b), observaram no experimento da unidade piloto que a aeração resulta no aumento da eficiência da remoção do N-NH<sub>3</sub> em aproximadamente 9%. Os ensaios foram realizados sem aeração e com aeração (3 L min<sup>-1</sup>), mantendo a vazão do efluente (3 L min<sup>-1</sup>) e temperatura inicial do efluente (35 °C) constantes.

Neste experimento foi realizado o ensaio 19 sem aeração, e o ensaio 20 com aeração (3 L min<sup>-1</sup>), as outras variáveis foram mantidas constantes. A eficiência da remoção do N-NH<sub>3</sub> sem aeração foi de 19,7% e com aeração de 73,7%, ou seja, um aumento substancial na eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub>, demonstrando ser muito significativa.

#### 5.1.7 Recuperação do nitrogênio amoniacal.

Foi utilizado um lavador de gases composto de um recipiente com solução de ácido sulfúrico 0,2 M para a recuperação do N-NH<sub>3</sub>. A recuperação foi bastante eficiente, chegando a 100% nos ensaios 2, 7 e 8. Nos ensaios 11 e 12 a recuperação ficou acima de 100% devido a erros de diluição da água residuária durante a análise, devendo ser também considerados como 100%. Houve uma baixa eficiência de remoção, observada no ensaio 19, causada pela ausência de aeração do efluente, conforme gráfico da Figura 34.



**Figura 34 – Gráfico da Eficiência de Recuperação de N-NH<sub>3</sub> em cada ensaio**  
**Fonte: Autoria própria.**

Os gases provenientes do arraste de amônia foram passados pelo lavador de gases, proporcionando o contato dos gases com o líquido, e a reação de formação de sulfato de amônio, Equação 8. Os sais de sulfato de amônio podem ser segregados e utilizados para diversos fins, como para fertilizante.

O sistema lavador de gases se mostrou muito confiável e recomendado para a recuperação da amônia.

No experimento realizado por Lin et al. (2009a), em escala de laboratório, a recuperação da amônia removida pelo ar de arraste foi realizada em um lavador de gases, composto por dois recipientes com solução de ácido sulfúrico ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), dispostos em série. Após 3 min de irradiação de micro-ondas, com aeração, a eficiência de recuperação da amônia foi próxima a 100% em todos os casos (pH de 9 a 13).

## 5.2 TORRE DE AIR STRIPPING

5.2.1 Remoção do N-NH<sub>3</sub> no planejamento experimental composto rotacional (DCCR) na torre de *air stripping*.

No segundo experimento foi executado o planejamento estatístico do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) na torre de *air stripping*, com 20 ensaios, sendo 6 no ponto central. Foram estudados o efeito da vazão do ar, vazão do líquido e pH do efluente na remoção do N-NH<sub>3</sub>.

Os valores codificados e os valores reais das variáveis independentes e os valores de remoção de N-NH<sub>3</sub> foram relacionados na Tabela 17.

**Tabela 17 – Remoção de N-NH<sub>3</sub> da torre de *air stripping***

Ensaio	Fatores – valores codificados/reais			Rem. N-NH <sub>3</sub> (%)
	Q ar (L min <sup>-1</sup> )	Q liq. (L min <sup>-1</sup> )	pH	
1	-1 (2400)	-1 (0,6)	-1 (9,61)	50,8
2	1 (3600)	-1 (0,6)	-1 (9,61)	52,3
3	-1 (2400)	1 (0,9)	-1 (9,61)	48,1
4	1 (3600)	1 (0,9)	-1 (9,61)	49,7
5	-1 (2400)	-1 (0,6)	1 (11,4)	84,3
6	1 (3600)	-1 (0,6)	1 (11,4)	83
7	-1 (2400)	1 (0,9)	1 (11,4)	83,1
8	1 (3600)	1 (0,9)	1 (11,4)	80,9
9	-1,682 (2000)	0 (0,75)	0 (10,5)	70,4
10	1,682 (4000)	0 (0,75)	0 (10,5)	79,1
11	0 (3000)	-1,682 (0,5)	0 (10,5)	82,9
12	0 (3000)	1,682 (1,0)	0 (10,5)	63,1
13	0 (3000)	0 (0,75)	-1,682 (9,0)	27,7
14	0 (3000)	0 (0,75)	1,682 (12,0)	77,8
15	0 (3000)	0 (0,75)	0 (10,5)	69,7
16	0 (3000)	0 (0,75)	0 (10,5)	71,4
17	0 (3000)	0 (0,75)	0 (10,5)	74,8
18	0 (3000)	0 (0,75)	0 (10,5)	73,9
19	0 (3000)	0 (0,75)	0 (10,5)	71,2
20	0 (3000)	0 (0,75)	0 (10,5)	67,4

Fonte: Autoria própria

Os valores de remoção do N-NH<sub>3</sub> observados no ponto central do DCCR, do ensaio 15 ao 20 na Tabela 17, apresentaram pouca variação, com média de 71,4 e desvio padrão 2,71.

A máxima eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub> foi de 84,3% no ensaio 5, com pH 11,4 e Q ar 2400 L min<sup>-1</sup>. Também foram obtidas eficiências elevadas de 83,1% no ensaio 7, com pH 11,4 e Q ar 2400 L min<sup>-1</sup>, no ensaio 6 com pH 11,4 e Q ar 3600 L min<sup>-1</sup>, e de 82,9% no ensaio 11, com pH 10,5 e Q ar 3000 L min<sup>-1</sup>. A menor eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub> foi de 27,7% no ensaio 13, com pH 9 e Q ar 3000 L min<sup>-1</sup>. Estes resultados indicam uma forte influência do pH, similar ao demonstrado no experimento do micro-ondas.

O'Brien et al. (1984), realizaram experimento por *stripping* em laboratório com escoamento contínuo do efluente, pH próximo de 12 e temperatura inicial entre 22 °C e 29 °C. O efluente utilizado foi proveniente da etapa de descalcinação do couro. Com a concentração média de NAT em 4340 mgN.L<sup>-1</sup> no efluente, foram verificadas remoções superiores a 90%. A absorção da amônia no lavador de gases com ácido sulfúrico também foi bastante eficiente, alcançando 99%.

O tratamento de água residuária proveniente de suinocultura foi investigada por Bonmatí e Flotast (2003). Eles utilizaram uma coluna de *air stripping* para investigar a influência do pH inicial (7,5, 9,5 e 11,5) do efluente bruto e pré-tratado em um reator anaeróbico, a uma temperatura inicial de 80°C. A torre de *air stripping* utilizada trabalhava em regime de bateladas, com o efluente e em recirculação por aproximadamente 4 horas, em uma vazão de 0,032 L h<sup>-1</sup> e vazão do ar de arraste 0,12 L h<sup>-1</sup>. A máxima eficiência de remoção, próximo a 100% foi alcançada com pH 11,5 nos dois diferentes tipos de efluente. A amônia removida foi recuperada em um lavador de gases com recipiente contendo solução de ácido sulfúrico e também alcançou eficiência próxima a 100%.

Souto (2009) utilizou lixiviado de aterro sanitário no estudo de remoção do nitrogênio amoniacal em uma torre de *air stripping*. Foi utilizada uma torre de altura 1 m e diâmetro 0,15 m, como recheio foram utilizados anéis de polietileno corrugado. A remoção do nitrogênio amoniacal foi muito eficiente, próximo a 100%, independente do pH inicial do lixiviado (com ou sem alcalinização). A relação vazão de ar/vazão de líquido adotada foi próxima a 188.

A remoção de amônia de lixiviados de aterro sanitário por torre de *air stripping* também foi estudada por Santos (2011). Foi utilizada uma torre de arraste de altura 1,95 m e diâmetro interno 0,15 m. Como recheio foram utilizados anéis tipo “rasching” de 5 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro. As vazões de lixiviado testadas foram de 9, 18, 20 e 40 L h<sup>-1</sup>, e as vazões de ar foram de 1.800 e 3.600 L h<sup>-1</sup>. As relações entre vazão de ar e vazão de lixiviado foram de 200, 90 e 45. Para a recuperação da amônia foram usados 3 frascos lavadores contendo 2,5 L de solução de ácido fosfórico, com concentrações de 0,12 e 0,24 mol L<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados em regime de batelada, utilizando um volume de 22 L de lixiviado que foi recirculado em cada ensaio. Os resultados demonstraram uma alta eficiência, próximo a 100%, tanto da remoção da amônia como da recuperação, utilizando o efluente com pH 12.

Taki Filho (2015) utilizou efluente proveniente da descalcinação de curtume para verificar a influência da temperatura, vazão do ar e do pH na remoção do N-NH<sub>3</sub> em uma torre de *air stripping*. Foi utilizado no experimento uma vazão de ar de 42 L min<sup>-1</sup>, pHo de 12,2 e temperatura de 31 °C obtendo uma eficiência de remoção de 83,7%. Para a recuperação da amônia foi utilizado um lavador de gases composto de solução de ácido sulfúrico 0,2 M contida em um frasco, e obteve eficiência próximo de 100%.

Foram analisados os resultados da Tabela 17 estatisticamente, utilizando-se o *software* Statistica 12 (Statsoft) ao nível de significância de 5 % ( $p < 0,05$ ). A Tabela 18 relacionou o Coeficiente de Regressão.

**Tabela 18 – Coeficiente de Regressão da torre de *air stripping*.**

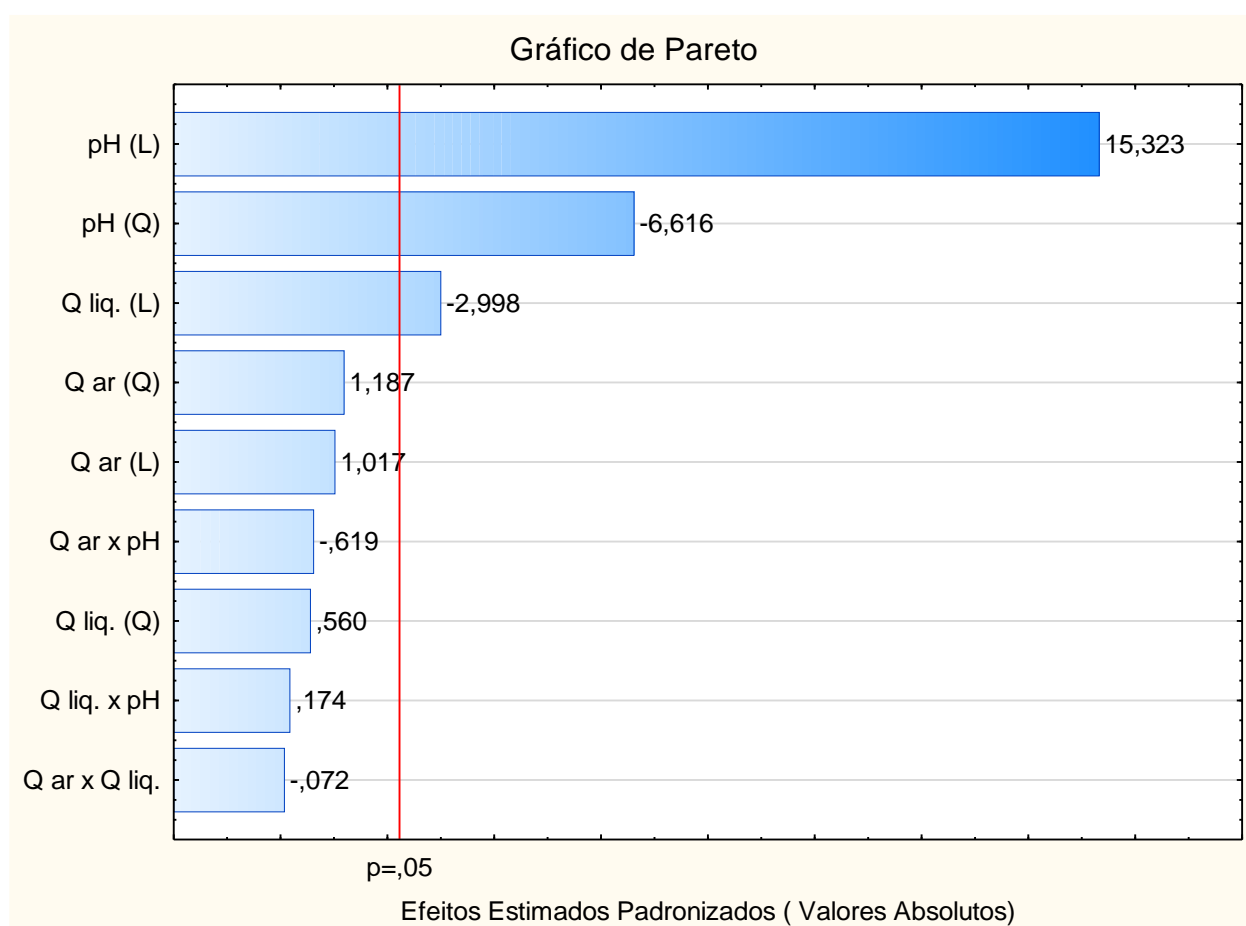
Fatores	Coef. De Reg.	Erro	t(15)	P	Lim. -95%	Lim +95%
Média	71.39	1.54	46.18	0	67.95	74.84
Q ar (L)	1.04	1.02	1.01	0.33	-1.24	3.32
Q ar (Q)	1.18	0.99	1.18	0.26	-1.03	3.41
Q liq. (L)	-3.07	1.02	-2.99	0.01	-5.36	-0.79
Q liq. (Q)	0.56	0.99	0.56	0.58	-1.66	2.78
pH (L)	15.71	1.02	15.32	0	13.43	18
pH (Q)	-6.6	0.99	-6.61	0	-8.83	-4.38
Q ar x Q liq.	-0.09	1.34	-0.07	0.94	-3.08	2.88
Q ar x pH	-0.83	1.34	-0.62	0.54	-3.81	2.15
Q liq. x pH	0.23	1.34	0.17	0.86	-2.75	3.22

Fonte: Autoria própria.

Pode-se verificar pela Tabela 18 que nos termos lineares, o aumento da vazão do ar ( $Q_{ar}$ ) e do pH, e nos termos quadráticos o aumento da vazão de ar e vazão do efluente ( $Q_{liq.}$ ), elevam a eficiência de remoção de  $N-NH_3$ . O efeito da vazão de ar linear (1,04), vazão de ar quadrática (1,18) e da vazão do efluente quadrática (0,56) são muito inferiores aos do pH (15,71) sendo pouco significativos.

Pode-se visualizar os efeitos estimados pelo gráfico de Pareto, (Figura 35).

A vazão de ar se mostrou pouco significativa, devido provavelmente a suas vazões serem suficientes para todo o arraste da amônia. A vazão de ar é um elemento fundamental para que ocorra o arraste da amônia, como demonstrado no experimento do sistema de micro-ondas.



**Figura 35 – Gráfico de Pareto da torre de *air stripping***  
 Fonte: Autoria própria.

Após a exclusão dos parâmetros não significativos, foram gerados novos valores de Coeficiente de Regressão, relacionados na Tabela 19.

**Tabela 19 – Coeficiente de Regressão após simplificação**

Fatores	Coef. De Reg.	Erro	t(16)	P	Lim. -95%	Lim +95%
Média	72.69	0.98	74.23	0	70.62	74.77
Q liq. (L)	-3.08	0.93	-3.32	0	-5.04	-1.11
pH (L)	15.72	0.93	16.96	0	13.75	17.68
pH (Q)	-6.76	0.89	-7.57	0	-8.66	-4.87

Fonte: Autoria própria.

Foi obtido a Equação 14 que representa o modelo reparametrizado das variáveis codificadas.

$$\text{Remoção de N-NH}_3 (\%) = 72,69 - 3,08 \text{ Q liq.} + 15,72 \text{ pH} - 6,76 \text{ pH}^2 \quad (14)$$

Pôde-se calcular e verificar o F calculado conforme a Tabela 20.

**Tabela 20 – Tabela ANOVA – F calculado**

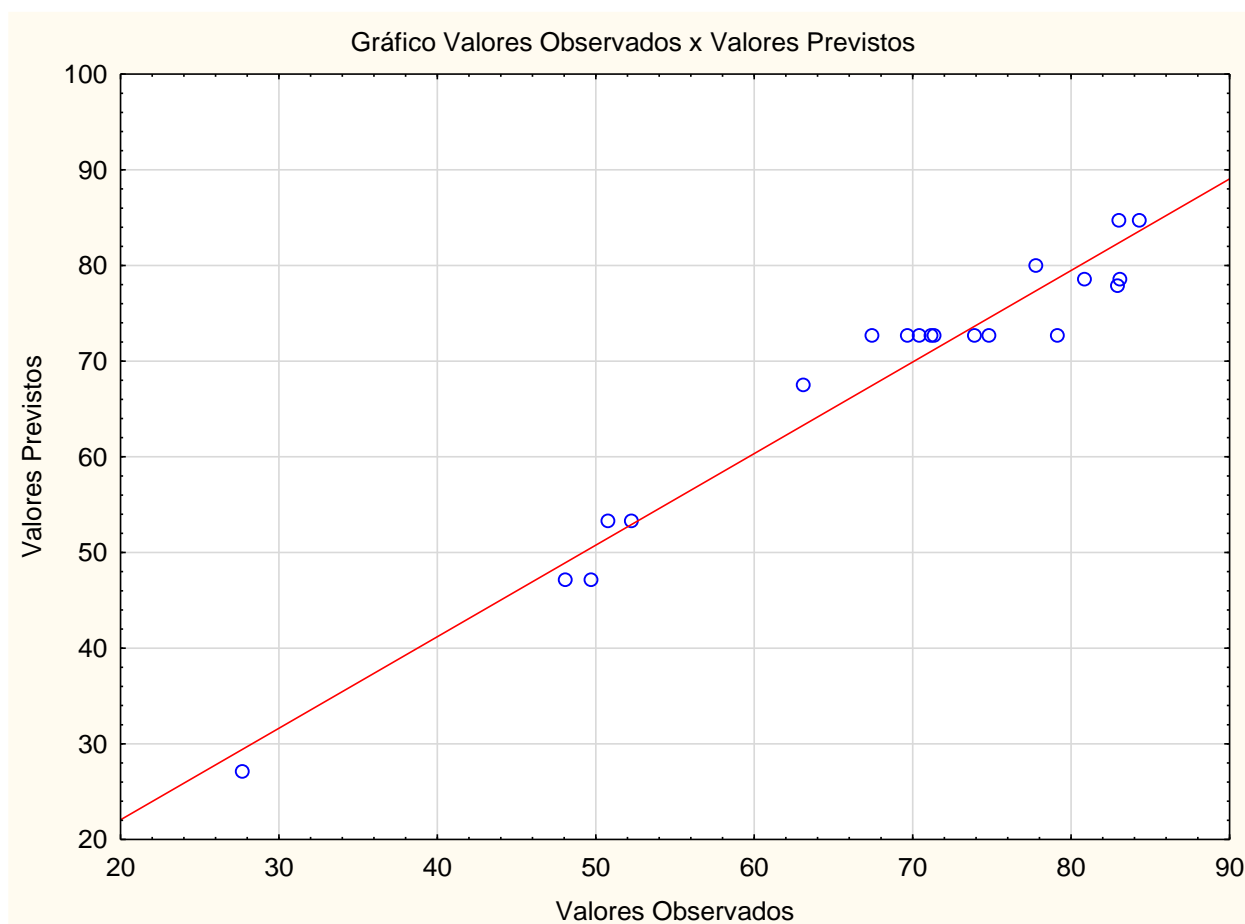
Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F calculado
Regressão	4174,4	3	1391,5	118,6
Resíduos	187,7	16	11,7	
<b>Total</b>	<b>4362,1</b>	<b>19</b>		

Fonte: Autoria própria.

O F calculado é 36 vezes maior que o F tabelado ( $F_{3,16} = 3,25$ ), indicando que o modelo gerado pela Equação 16 se ajusta bem aos dados experimentais.

Foi gerado o gráfico de valores observados vs valores previstos, Figura 36, que proporciona uma visão de como o modelo se aproxima dos valores reais.





**Figura 36 – Gráfico de valores previstos x valores observados**  
**Fonte: Autoria própria.**

Para verificar a validação do modelo matemático foram realizados dois ensaios. Nestes ensaios foram adotados os valores de vazão de ar  $2000 \text{ L min}^{-1}$ , vazão da bomba de água residuária  $0,6 \text{ L min}^{-1}$  e pH 11,4. Os valores de eficiência de remoção do  $\text{N-NH}_3$  obtidos no experimento e previstos no modelo se mostraram bem próximos, com o erro inferior a 5%, comprovando que o modelo se ajusta de forma adequada aos valores experimentais, conforme Tabela 21.

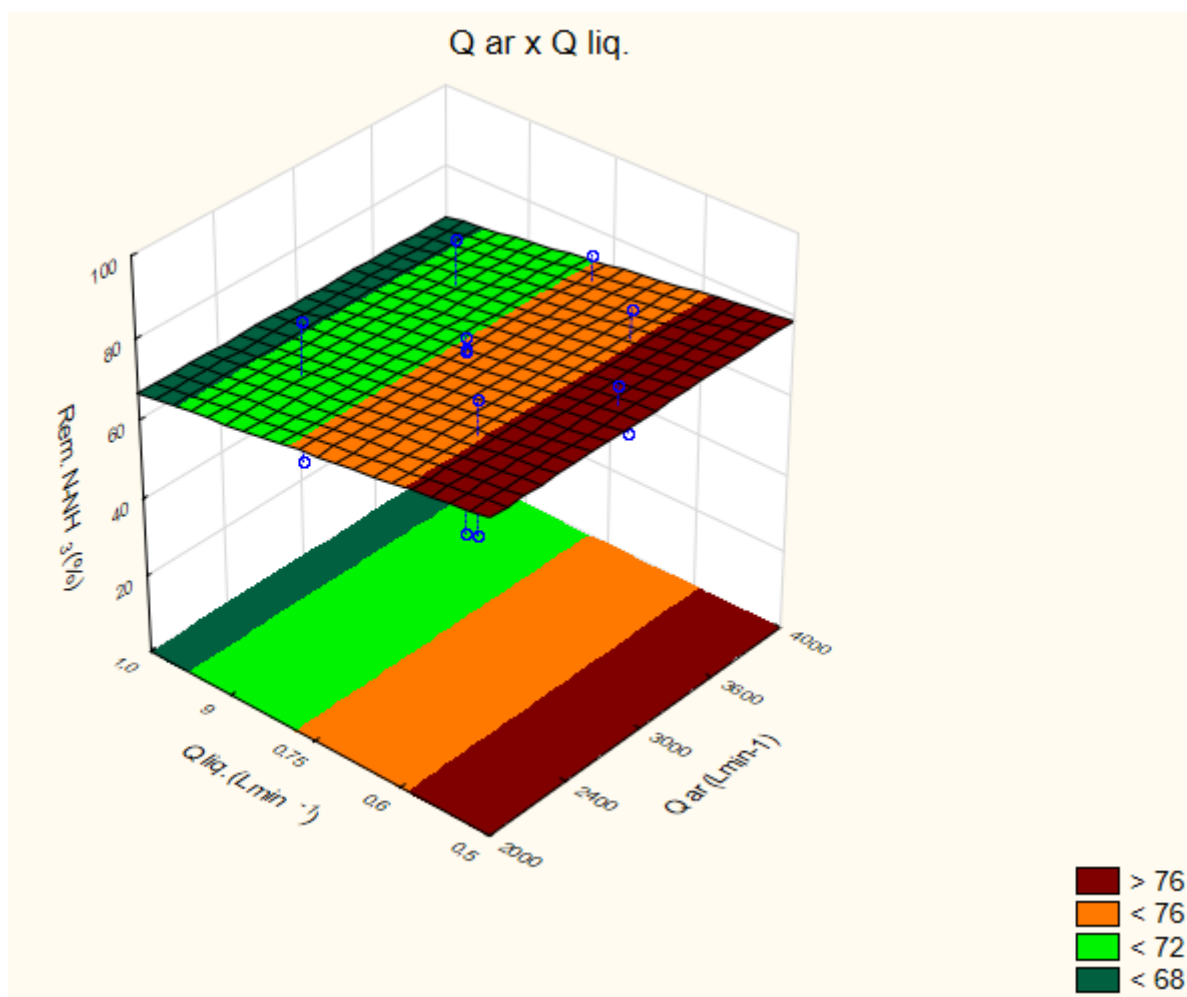
**Tabela 21 – Valores de rem. de  $\text{N-NH}_3$  experimentais, previstos no modelo, e erro - Validação**

Ensaio	Efic. rem. $\text{N-NH}_3$ (%) experimento	Efic. rem. $\text{N-NH}_3$ (%) modelo	Erro (%)
1	81,8	84,7	-2,9
2	81,2	84,7	-3,5

**Fonte: Autoria própria.**

As Figuras 37, 38 e 39 permitem visualizar o efeito de cada variável independente na remoção do N-NH<sub>3</sub>.

O gráfico da Figura 37 demonstra o efeito negativo da vazão da água residuária, reduzindo a eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub> a medida que aumenta, e a pouca influência da vazão de ar.



**Figura 37 – Gráfico de superfície de remoção do N-NH<sub>3</sub> em função da vazão da água residuária e vazão do ar**  
 Fonte: Autoria própria.

A alteração da vazão de ar não interferiu na remoção da amônia pois a vazão foi suficiente para remover toda a amônia, mesmo a vazão mínima (2000 L min<sup>-1</sup>), independente da vazão da água residuária.

O aumento da vazão da água residuária interferiu na remoção da amônia pois reduziu o tempo de contato do líquido com o ar, reduzindo consequentemente a remoção da amônia pelo arraste do ar. Quanto maior a vazão do líquido, menor o

tempo de funcionamento da bomba, pois o volume foi constante (5 L), sendo bombeado em menos tempo.

Na torre de *air stripping* utilizada por Santos (2011), foram testados vazões de 20 e 40 L h<sup>-1</sup> para verificar a influência da vazão do líquido, com a mesma vazão de ar (1800 L h<sup>-1</sup>). Com a vazão de 20 L h<sup>-1</sup> foram necessários 7 dias de funcionamento do sistema para a retirada de 98% da amônia inicial, com a relação de 14 m<sup>3</sup> ar para 1 g de N-NH<sub>3</sub> retirado. Com a vazão de 40 L h<sup>-1</sup> foram necessários 9 dias de funcionamento do sistema para a retirada de 99% da amônia inicial, com a relação de 18,9 m<sup>3</sup> ar para 1 g de N-NH<sub>3</sub> retirado. Concluiu que com a vazão do lixiviado maior (40 L h<sup>-1</sup>) foram necessários mais dias, e um consumo de ar maior, para a retirada da amônia com eficiência semelhante ao ensaio anterior (20 L h<sup>-1</sup>).

No gráfico de superfície da Figura 38, podemos verificar o significativo efeito positivo do pH na remoção do N-NH<sub>3</sub>, e a pouca influência da vazão do ar.

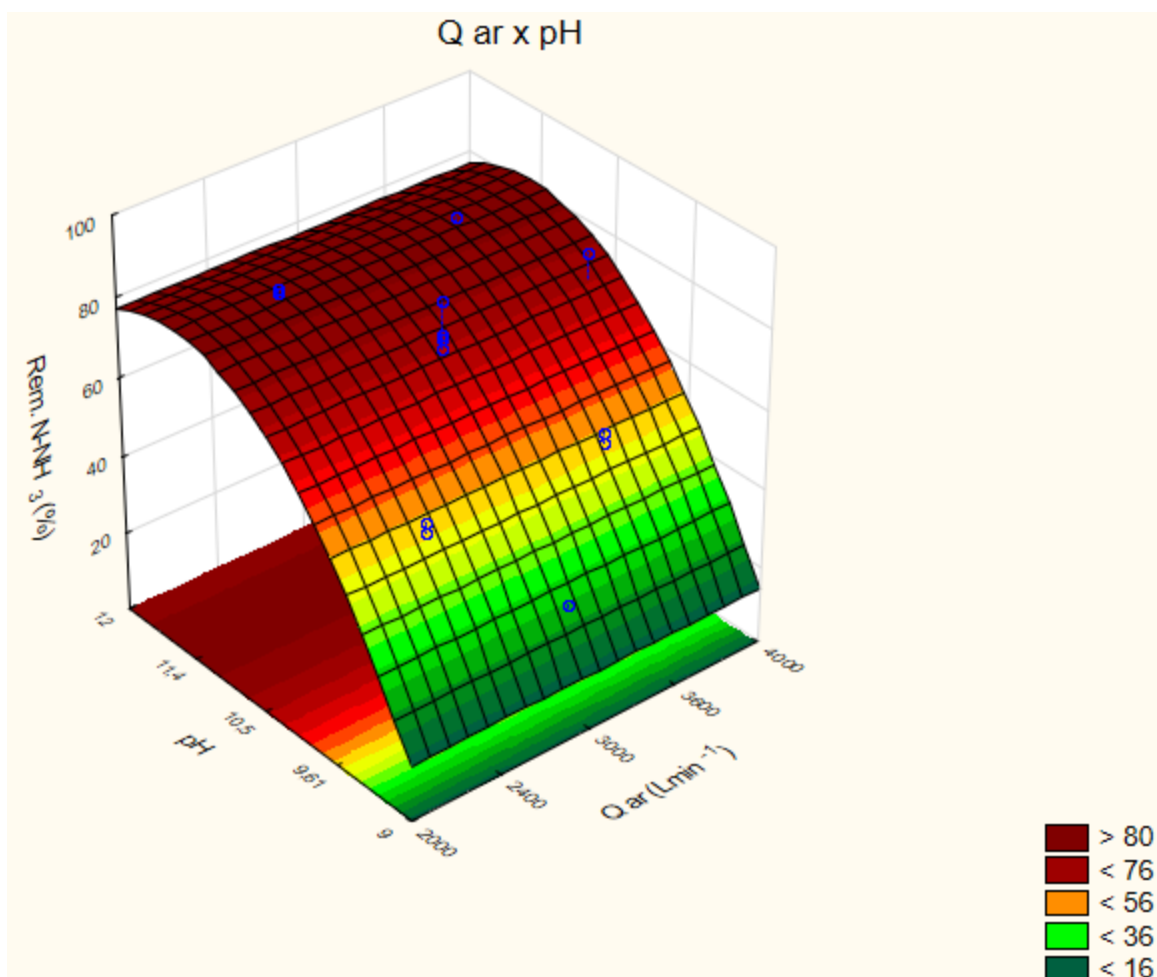


Figura 38 – Gráfico de superfície de remoção do N-NH<sub>3</sub> em função do pH e da vazão do ar  
Fonte: Autoria própria.

Taki Filho (2015) fez ensaios para verificar a influência da vazão do ar e do pH na remoção do N-NH<sub>3</sub> em uma torre de *air stripping*. Foi utilizado no experimento uma vazão de ar de 25 a 45 L min<sup>-1</sup>, e pH inicial de 9 a 13. Verificou que o pH exerceu forte influência positiva na remoção da amônia, e que a vazão de ar não foi significativa.

O gráfico de superfície da figura 39 mostra claramente a forte efeito positivo do pH na remoção do N-NH<sub>3</sub>, e o efeito negativo da vazão da água residuária.

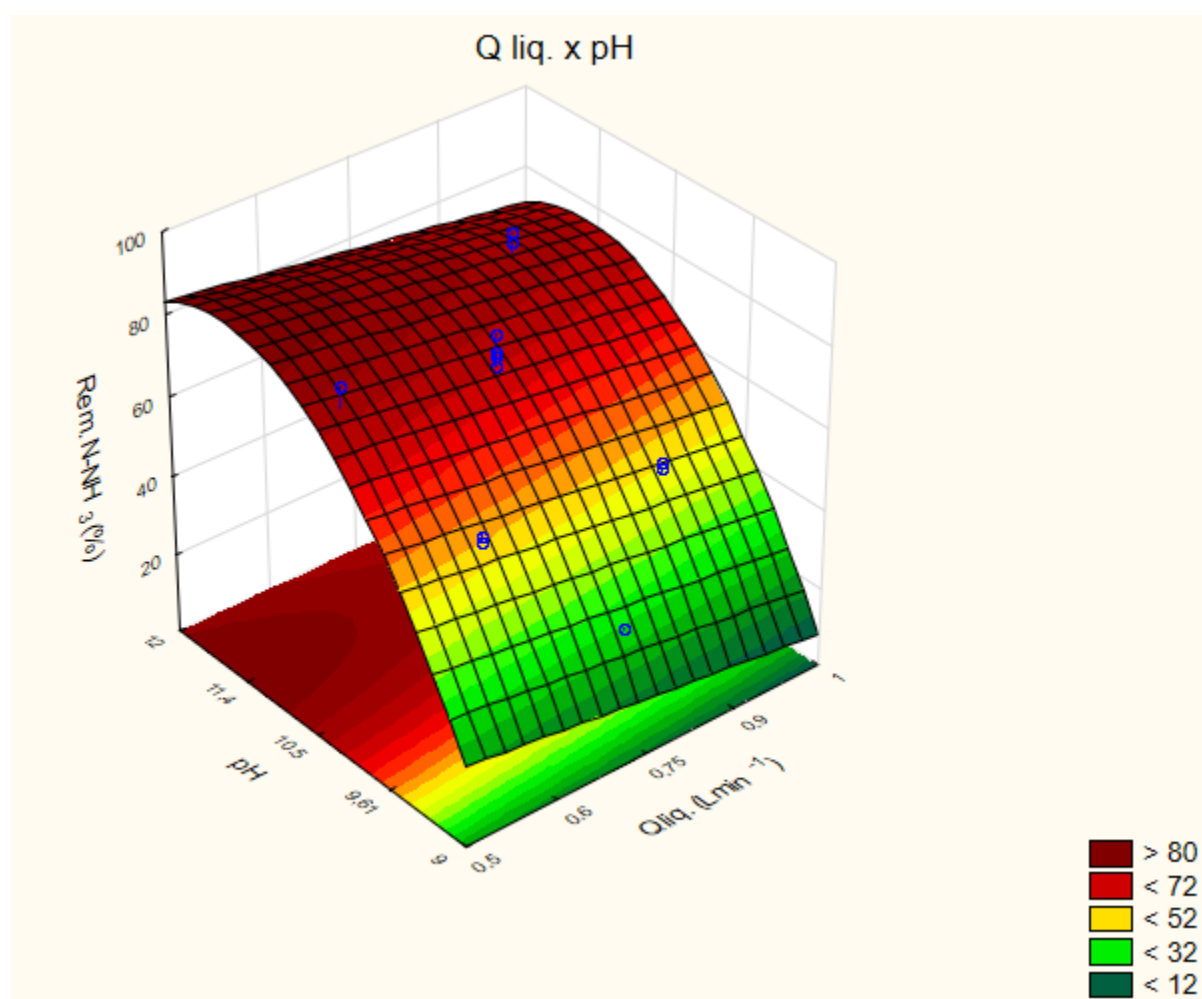


Figura 39 – Gráfico de superfície de remoção do N-NH<sub>3</sub> em função da vazão do pH e vazão da água residuária

Fonte: Autoria própria.

Santos (2011), fez ensaios mantendo fixos a vazão de ar (1800 L h<sup>-1</sup>) e a vazão do lixiviado (20 L h<sup>-1</sup>) para verificar a influência do pH inicial. Com o pH inicial de 8,8 obteve uma relação de 21,6 m<sup>3</sup> de ar para 1 g de N-NH<sub>3</sub> retirado, e com pH de 12,05 uma relação de 12,8 m<sup>3</sup> de ar para 1 g de N-NH<sub>3</sub> retirado. Concluiu que com o

aumento do pH a razão de retirada da amônia por volume de ar é bem maior, indicando a forte influência do pH na remoção da amônia.

### 5.2.2 Variação do pH e da alcalinidade.

Neste experimento, de forma similar ao ocorrido no experimento do sistema de micro-ondas, o pH também sofreu uma redução em função da remoção do N-NH<sub>3</sub>, e também a alcalinidade foi reduzida de forma significativa nos ensaios. Conforme descrito anteriormente existe uma relação entre a retirada do N-NH<sub>3</sub>, a redução do pH e da alcalinidade.

No tratamento de água residuária proveniente de suinocultura foi investigada por Bonmatí e Flotast (2003), houve uma significativa queda do pH inicial após 4 horas de funcionamento da coluna de *air stripping*.

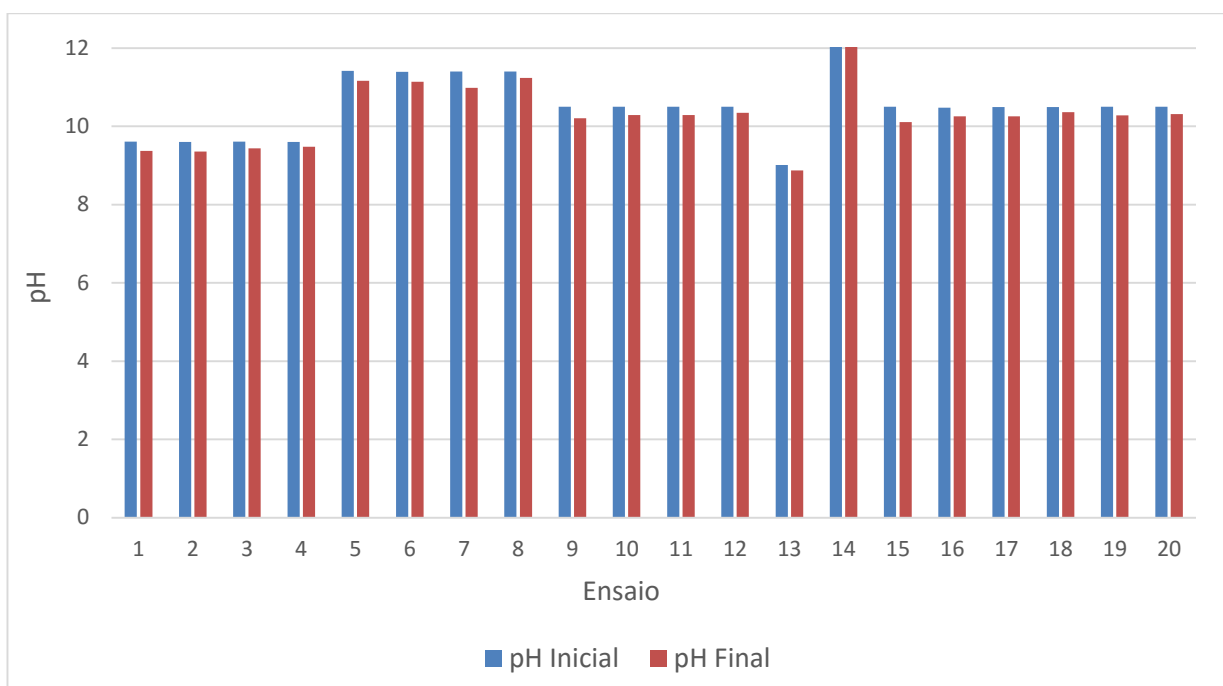
Hossaka (2008) realizou experimento utilizando lixiviado de aterro sanitário e verificou uma relação direta entre a remoção do N-NH<sub>3</sub> e a queda da alcalinidade.

Bastos (2011), testou o tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando *air stripping*. Foram realizados experimentos em regime de batelada, na temperatura de 29 °C. Quando utilizado pH inicial de 12 foi observado uma redução para 10,5 após 4 horas de ensaio.

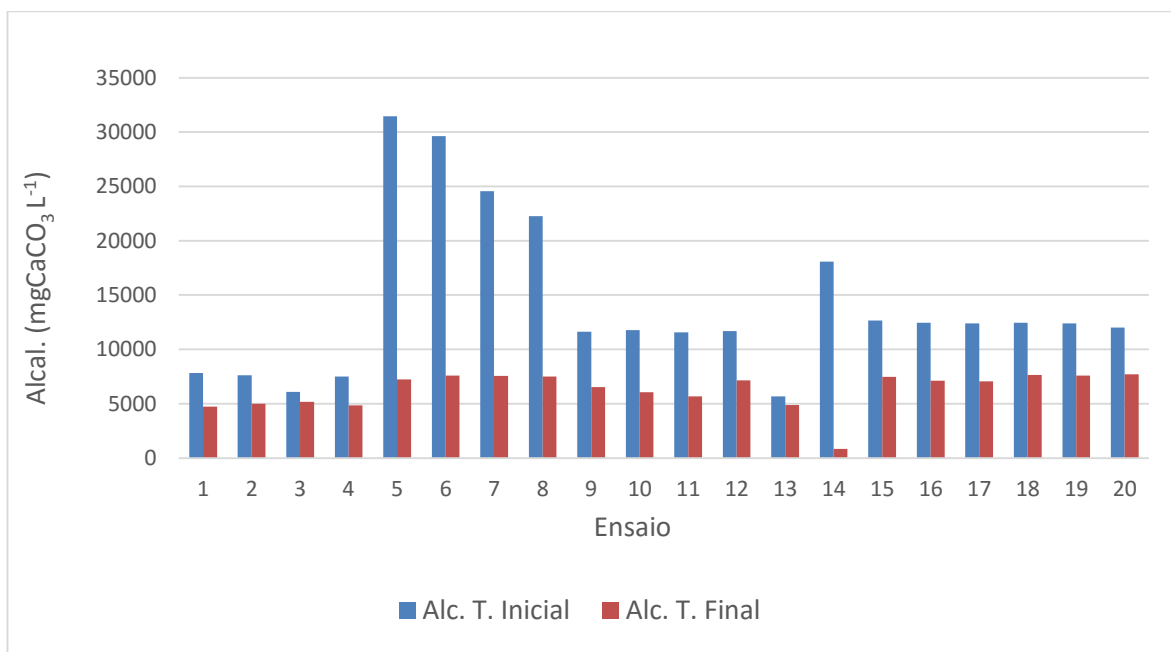
Taki Filho (2015), verificou a variação do pH e da alcalinidade total durante os ensaios, e relata a forte correlação entre a remoção de N-NH<sub>3</sub> e o decréscimo da alcalinidade. No experimento o pH inicial de 12,2 foi reduzido gradativamente em 24 horas de ensaio. Utilizando a vazão de ar de 10 L min<sup>-1</sup> o pH foi reduzido para 9,9 e no ensaio com vazão de ar de 25 L min<sup>-1</sup> o pH foi reduzido para 9,3 aproximadamente. A temperatura foi constante (25 °C).

O pH inicial apresentou uma pequena redução nos ensaios, conforme representado na Figura 40.

A Figura 41 demonstra os valores da alcalinidade total. Pode-se observar uma variação na alcalinidade inicial dos ensaios 5, 6 7 e 8, que podem ser atribuídos a erros na diluição das amostras na análise. Houve uma redução da alcalinidade total em todos os ensaios, que foi mais acentuada nos ensaios em que a remoção do N-NH<sub>3</sub> foi maior (Tabela 17).

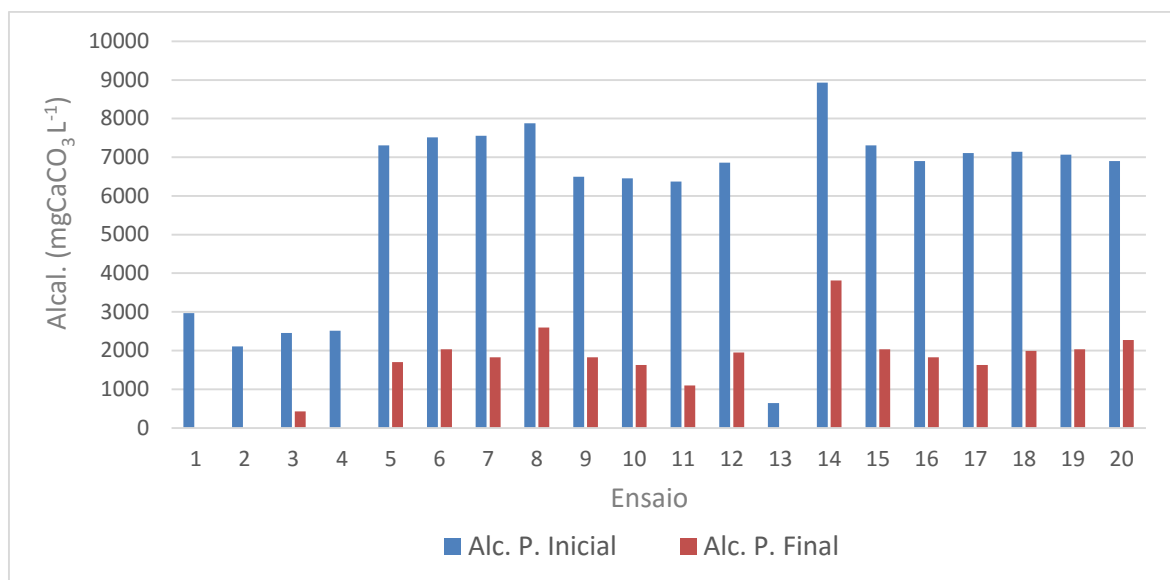


**Figura 40 – Gráfico de pH Inicial e Final em cada ensaio**  
**Fonte: Autoria própria.**



**Figura 41 – Gráfico de Alcalinidade Total Inicial e Final em cada ensaio**  
**Fonte: Autoria própria.**

O gráfico da Figura 42 descreve os valores iniciais e finais da alcalinidade parcial. Pode-se observar a redução significativa da alcalinidade parcial inicial, composta principalmente por hidróxidos e carbonatos ( $\text{pH} > 9,4$ ), semelhante ao ocorrido no sistema de micro-ondas.



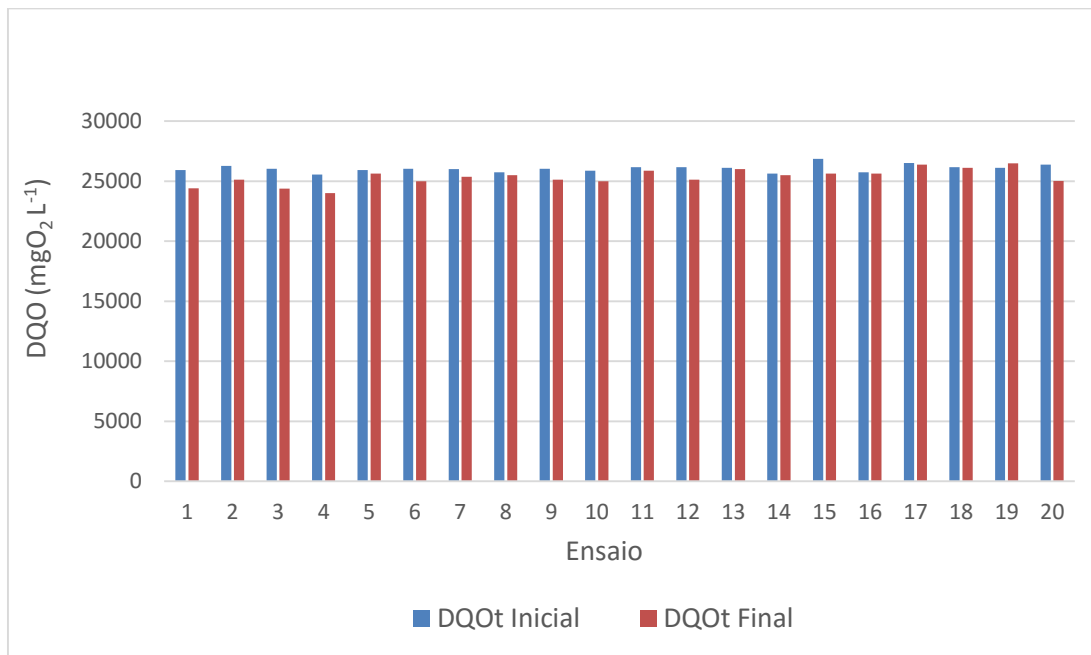
**Figura 42 – Gráfico de Alcalinidade Parcial Inicial e Final em cada ensaio**  
**Fonte: Autoria própria.**

### 5.2.3 Variação da DQO total e DQO filtrada.

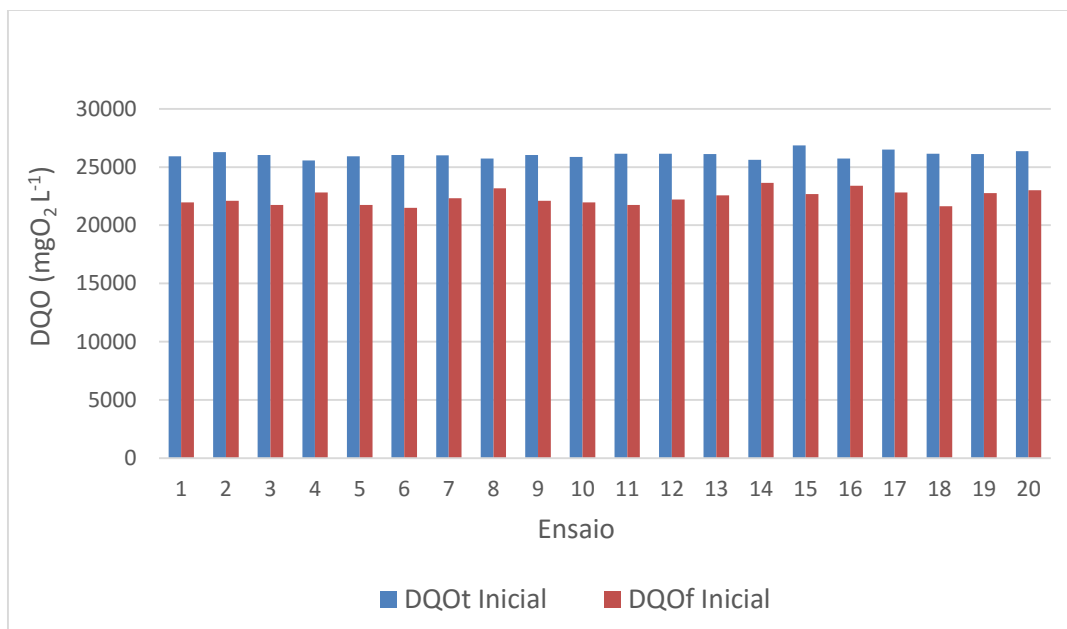
A DQO Total Inicial sofreu pequena redução comparada com a DQO final, (Figura 43). Pode-se verificar uma redução maior quando comparado com a DQO Inicial Filtrada, Figura 44, com a eliminação dos Sólidos em Suspensão Totais (SST), da mesma forma como observado no experimento do sistema de micro-ondas. Pôde-se verificar que a remoção da amônia afeta pouco na redução da DQO, e que a eliminação dos Sólidos em Suspensão Totais (SST) tem maior relevância.

Conforme citado anteriormente, Santos (2011,) observou uma redução de 57% na DQO total na remoção do  $\text{N-NH}_3$  de lixiviados de aterro sanitário por torre de *air stripping*.

Ferraz (2010), relatou que no ensaio com vazão de ar  $3600 \text{ L h}^{-1}$ , vazão do efluente  $18 \text{ L h}^{-1}$ , tempo de operação 4 dias, houve uma redução de 50 % na DQO do lixiviado. Em outro ensaio, com vazão de ar  $1600 \text{ L h}^{-1}$ , vazão do efluente  $18 \text{ L h}^{-1}$  e tempo de operação 19 dias houve redução de 41% na DQO.



**Figura 43 – Gráfico da DQO Total Inicial e Final em cada ensaio**  
 Fonte: Autoria própria.



**Figura 44 – Gráfico da DQO Total Inicial e Filtrada Inicial em cada ensaio**  
 Fonte: Autoria própria.



#### 5.2.4 Influência do pH

Neste experimento, de forma parecida com o ocorrido no sistema de micro-ondas, o pH também exerceu forte influência na remoção do N-NH<sub>3</sub>, alcançando eficiências acima de 80% na remoção da amônia com pH 10,5 e eficiências superiores com valores de pH 11,4. A máxima eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub> foi de 84,3% no ensaio 5 com pH 11,4 e a menor eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub> foi de 27,7% no ensaio 13 com pH 9.

O aumento do pH favoreceu a maior presença de amônia livre (NH<sub>3</sub>) em relação à forma ionizada (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), podendo ser volatilizada e removida pelo ar (von SPERLING, 2005; METCALF e EDDY, 2003).

No tratamento por *air stripping* de água residuária proveniente de suinocultura investigada por Bonmatí e Flotast (2003), nos testes com o efluente bruto, mesmo com a temperatura elevada (80°C), a remoção completa da amônia só foi possível com a elevação do pH para 11,5. Verificaram também que a elevação do pH de 7,5 para 9,5, e de 9,5 para 11,5 resultou em redução de aproximadamente 1 hora no tempo para a máxima remoção da amônia.

Gustin e Logar (2010) realizaram experimentos de *air stripping* com efluente de dejetos de suínos proveniente de reator anaeróbico. Foram investigados o efeitos da variáveis pH, temperatura e vazão de ar no *stripping* da amônia. Relataram que mantendo a temperatura (70°C) e vazão de ar (razão ar/líquido 2500) constantes obtiveram uma eficiência de 27,4 % utilizando efluente com pH 8,5 e uma eficiência de 92,8 utilizando efluente com pH 10,5. Concluíram que a elevação do pH foi a variável mais significativa na remoção do N-NH<sub>3</sub>.

O efeito do pH na eficiência de remoção da amônia por *air stripping* em efluente de lixiviado de aterro foi relatado por Guo et al. (2010). Verificaram que a elevação do pH de 8 para 13 favoreceu a eficiência da remoção do N-NH<sub>3</sub> chegando ao máximo de 96,6%.

#### 5.2.5 Influência da vazão de água residuária.

Ao contrário do pH, a vazão de água residuária reduziu a remoção do N-NH<sub>3</sub> à medida que foi incrementada. A máxima eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub> foi de 84,3

% no ensaio 5, com vazão de água residuária  $0,6 \text{ L min}^{-1}$ , e a menor eficiência de remoção do  $\text{N-NH}_3$  foi de 27,7% no ensaio 13, com vazão de água residuária  $0,75 \text{ L min}^{-1}$ . Esta influência pôde ser melhor observada nos ensaios 11 e 12, que foram realizados com valores de pH e vazão de ar iguais, e com vazões de água residuária  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e  $1,0 \text{ L min}^{-1}$ , resultando em remoção de 82,9% e 63,1% respectivamente.

O aumento da vazão de água residuária resultou em menos remoção da amônia, pois reduziu o tempo de contato do líquido com o ar, diminuindo consequentemente a remoção da amônia pelo arraste do ar.

Ferraz (2010), realizou experimentos com lixiviado de aterro sanitário e investigou a influência da vazão de água residuária na remoção do  $\text{N-NH}_3$ . A alteração da vazão de água residuária não resultou em mudança significativa da eficiência de remoção ao final dos ensaios.

#### 5.2.6 Recuperação do nitrogênio amoniacal.

Foi utilizada solução de ácido sulfúrico  $0,1 \text{ M}$  para recuperação do  $\text{N-NH}_3$  na forma de sulfato de amônio. A solução, armazenada em reservatório, foi bombeada e distribuída por chuveiro de lavagem de gases, (Figura 15). O contato dos gases de arraste da amônia com a solução de ácido sulfúrico foi realizado por contracorrente, a solução de ácido sulfúrico desceu por gravidade pela coluna, e os gases do arraste da amônia foram soprados em sentido contrário. As análises demonstraram valores de eficiência de recuperação de  $\text{N-NH}_3$  entre 30,2% no ensaio 13 e 55% no ensaio 6.

No experimento realizado por O'Brien et. al. (1984) foi utilizada solução de ácido sulfúrico 14% (massa), obteve eficiência próximo de 99%.

No tratamento de água residuária proveniente de suinocultura investigada por Bonmatí e Flotast (2003) a amônia removida foi recuperada em um lavador de gases composto por dois frascos com solução forte de ácido sulfúrico e alcançou eficiência máxima entre 84% e 94%.

Ferraz (2010) utilizou como lavador de gases dois frascos de 6 L, contendo 4 L de solução de ácido sulfúrico  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . A eficiência de recuperação da amônia foi próxima de 100%.

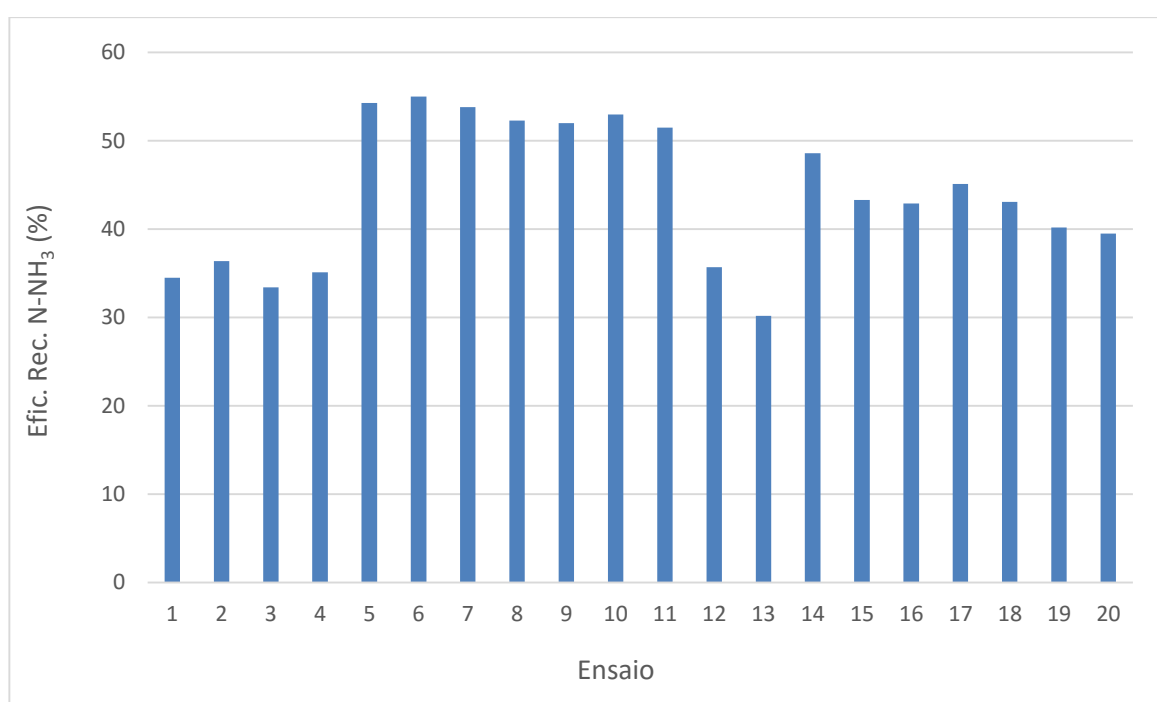
Santos (2011) utilizou para recuperação da amônia lavador de gases composto por 3 frascos lavadores contendo 2,5 L de solução de ácido fosfórico, com

concentrações de 0,12 e de 0,24 mol L<sup>-1</sup>. Foi verificado uma alta eficiência na recuperação, próximo à 100%.

Para a recuperação da amônia, Taki Filho (2015) utilizou um lavador de gases composto por uma solução de ácido sulfúrico 0,2 M contida em um frasco, e obteve eficiência próximo à 100%.

Os gases provenientes do arraste quando em contato com a solução de ácido sulfúrico proporcionam a reação de formação de sulfato de amônia, podendo ser reutilizado para outros fins.

A Figura 45 ilustra a eficiência de recuperação de N-NH<sub>3</sub> em cada ensaio.



**Figura 45 – Gráfico da Eficiência de recuperação de N-NH<sub>3</sub> em cada ensaio**  
**Fonte: Autoria própria.**

A máxima eficiência de recuperação da amônia, obtida nos ensaios pelo lavador de gases neste experimento, foi de 55% no ensaio 6.

## 6 CONCLUSÕES

### **Sistema de micro-ondas**

O experimento do sistema de micro-ondas se mostrou promissor na remoção da amônia de efluente de curtume.

O pH e a vazão de ar influenciaram de forma positiva a eficiência de remoção da amônia.

A potência de irradiação não foi significativa, podendo ser reduzida visando diminuir o consumo da energia.

A máxima eficiência de remoção de amônia foi de 94,9% com potência de irradiação 80%, vazão de ar 1,5 L min<sup>-1</sup>, pH 12 e concentração do efluente 60%.

O lavador de gases com solução de ácido sulfúrico 0,2 M do sistema de micro-ondas foi eficiente na recuperação da amônia (sulfato de amônia), com eficiências próximo de 100%.

### **Torre de *air stripping***

O experimento da torre de *air stripping* se mostrou eficaz e viável como ferramenta para remoção da amônia de efluente de curtume.

Nas condições experimentais testadas a influência do pH foi significativa na remoção da amônia

A máxima eficiência de remoção de amônia foi de 84,3% com vazão de ar 2400 L min<sup>-1</sup>, vazão de efluente 0,6 L min<sup>-1</sup> e pH 11,4.

O lavador de gases com solução de ácido sulfúrico 0,1 M da torre de *air stripping* teve eficiência máxima de 55% na recuperação da amônia para reuso, devendo ser objeto de estudo para futuros trabalhos.

## 7 SUGESTÕES

Avaliar no sistema de micro-ondas o consumo energético e verificar a viabilidade financeira da recuperação da amônia, em comparação com outras tecnologias de aquecimento do efluente.

Experimentar, no sistema de micro-ondas, o *air-stripping* de amônia em sistema contínuo de alimentação de efluente, possibilitando a alteração das condições operacionais da vazão do efluente.

Investigar a remoção da amônia em sistema de micro-ondas alterando a variável potência de irradiação em faixas de potência menores as utilizadas neste experimento, verificando a viabilidade na redução do consumo energético.

Realizar experimentos alterando a variável vazão de ar em faixas menores às utilizadas na torre de *air stripping*, buscando a redução no consumo energético e aumento na eficiência de recuperação de amônia no lavador de gases.

Investigar a utilização de aquecimento do efluente na torre de *air stripping* como variável independente (temperatura do efluente) visando o aumento na eficiência de remoção e de recuperação da amônia.

Realizar experimentos na torre de *air stripping* alterando a composição da mistura do efluente 2 (banho 1 e banho 2, 50% de cada), alterando conseqüentemente o pH e nitrogênio total do efluente inicial. Testar a eficiência de remoção e de recuperação da amônia.

Testar outros modelos de lavadores de gases na torre de *air stripping* visando aumento na eficiência de remoção.

## REFERÊNCIAS

ABQTIC - Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2012. Disponível em: <<http://www.abqtic.com.br>. Acesso em 07 de maio de 2014.

AGRONOMIA COM GISOMNTI. **Eficiência dos Fertilizantes - Parte I - perdas de Nitrogênio**. Disponível em <<http://agronomiacomgismonti.blogspot.com.br/2009/07/eficiencia-dos-fertilizantes-parte-i.html>. Acesso em: 07 Jun. 2015.

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

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

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

BARBOSA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. **Aquecimento em Forno de Micro-ondas/ Desenvolvimento de Alguns Conceitos Fundamentais**. Química Nova, vol. 24, nº 6, p. 901 – 904, 2001.

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

BAUR, Luciane; GUTTERRES, Mariliz; BORDIGNON, Soriene Roehrs. **Estudo e Remoção de Nitrogênio de Efluentes de Curtume**. SEMINÁRIO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA, 6 folhas., 2009, Porto Alegre. RS. 2009. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia

Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Escola de Engenharia. Porto Alegre. RS. 2009.

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

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. D.O.U. n° 53, Brasília, de 18 de março de 2005.

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

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Bovinos e bubalinos.** 2015. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/animal/espécies/bovinos-e-bubalinos>>. Acesso em: 05 de outubro de 2014.

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

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

CHEMAT, F.; ESVELD, E.; CHEM. Eng. Technol. 2001, 24, 735; ORRLING, K.; Nilsson, P.; GULLBERG, M.; LARHED, M.; Chem. Commun. 2004, 790; ZHANG, X.; HAYWARD, D. O.; MINGOS, D. M. P.; Cat. Lett. 2003, 88, 33. *apud* de Souza, Rodrigo Octavio MA. "Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: uma história de sucesso no Brasil." *Quim. Nova* 34.3 (2011): 497-506.

CICB – Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br>. Acesso em 10 de maio de 2014.

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

*Comtemp. Org. Synth.* 1997, 4, 373. *apud* Antonio Manzolillo Sanseverino, DE, CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, MINAS GERAIS, e LEANDRO GONÇALVES DIAS. "Estudo do Processo de Secagem em Estufa e por Microondas de Compósitos Cerâmicos de Argila e Resíduos de Esteatito." Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-900 Rio de Janeiro – RJ, *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 4.

CUNHA, Adriana Marques; **Relatório de Acompanhamento Setorial: Indústria de Couro**, Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial – ABDI, Núcleo de Economia Industrial e Tecnologia – NEIT/IE – Unicamp, Instituto de Economia da Universidade Estadual de Campinas – IE/Unicamp, Campinas, SP, 2011, 44p.

DIAS, Leandro Gonçalves . "Estudo do Processo de Secagem em Estufa e por Microondas de Compósitos Cerâmicos de Argila e Resíduos de Esteatito"., Centro Federal de Educação Tecnológica, Minas Gerais.

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



FELIX, Erica P.; CARDOSO, Arnaldo A. **Amônia (NH<sub>3</sub>) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise**. Química Nova, São Paulo v. 27, n. 1. 2004.

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

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

FONSECA, Aroldo Correa da. **Microorganismos e os Ciclos Biogeoquímicos**. 2005. 9 f. Trabalho Disciplinar, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná.

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

GUTTERRES, M. **Estrutura do colagênio da pele**. Revista do Couro, v.XXIX, n.170, p.76-80, 2004.

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

INMETRO. **Forno de Micro-ondas : Informação ao Consumidor**. Disponível em <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/microondas.asp>>. Acesso em: 17 de junho de 2015.

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

ITO, Danielle. "**Desenvolvimento de materiais de embalagens para forno de microondas.**" *Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens* 21.2 (2009): 1-3.

KONRATH, Eduardo L., Maristela PIEDADE, e Vera Lucia EIFLER-LIMA. "**SÍNTESE DA FENITOÍNA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS: PROPOSTA DE AULA PRÁTICA PARA ALUNOS DE GRADUAÇÃO.**" *Quim. Nova* 35.9 (2012): 1887-1890. *Apud* Raveglia, L. F.; Giardina, G. A. M.; *Future Med. Chem.* 2009, 1, 1019; Teixeira, E. F.; dos Santos, A. P. B.; Bastos, R. S.; Pinto, A.; Kümmerle, A. E.; Coelho, R. R.; *Quim. Nova* 2010, 33, 1603.

LANGA, F.; De La CRUZ, P.; De La HOZ, A.; Díaz-ORTIZ, A.; Díez-BARRA, E.; LIAO, P. H.; CHEN, A.; LO, K. V. **Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping.** *Bioresource technology.* V. 54 p. 17-20. 1995.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**, 5<sup>o</sup> edição, São Paulo, 1999.

LIN, L.; YUAN, S.; CHEN, J.; XU, Z.; LU, X. **Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation.** *Journal of Hazardous Materials.* 161. p.1063–1068. 2009a.

LIN, L.; CHEN, J.; XU, Z.; YUAN, S.; CAO, M.; LIU, H.; LU, X. **Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation: A pilot-scale study.** *Journal of Hazardous Materials* 168. p.862–867. 2009b.

MARTINES, Cláudia B. dos R.; Azevedo Fabio.; Winkaler, Elissandra U. **Toxicidade e Efeitos da Amônia em Peixes Neotropicais.** In: José Eurico Possebon Cyrino; Elisabeth Criscuolo Urbinati. (Org.). *Tópicos Especiais em Biologia Aquática e*

Aqüicultura. Jaboticabal - SP: Sociedade Brasileira de Aqüicultura e Biologia Aquática, p. 81-95. 2006.

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

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

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

MOREIRA, M. V.; TEIXEIRA, R. C. **Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro: Revisão Bibliográfica no Âmbito Internacional**. Centro Nacional de Tecnologias Limpas, Porto Alegre, 242 p, 2003.

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

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

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

PECORARO, É.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI, M. Jr. **Adaptações em Forno de Micro-ondas Doméstico para Utilização em Laboratório**, Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química de Araraquara - UNESP - CP 355 - 14801-970 - Araraquara – SP,1996.

RABAH, Fahid J. K.; DARWISH, Mohamad S. **Characterization of Ammonia Removal from Municipal Wastewater Using Microwave Energy: Batch Experiment**. Environmental and Natural Resources Research, v. 3, n. 1, p. 42-50, 2013.

REMYA, N.; LIN, J. G. **Current status of microwave application in wastewater treatment** - A review. Chemical Engineering Journal 166. 797–813. 2011.

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

RUSSELL, JOHN BLAIR, **Química Geral**, segunda edição, volume 2, ed. Pearson, São Paulo, 1994.

SANSEVERINO, Antonio Manzolillo. "**Microwaves in organic synthesis**." *Química Nova* 25.4 (2002): 660-667.

SANT'ANNA JUNIOR, G. L. **Tratamento Biológico de Efluentes: Fundamentos e Aplicações**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 398p., 2010.

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

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

SOUZA, Daniel Tassoni. **Tratamento Biológico para Remoção de Nitrogênio de Efluentes de Curtumes**. 2011. 46 folhas. Trabalho de diplomação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Escola de Engenharia. Porto Alegre. RS. 2011.

SOUZA, Franck da Rosa de. **Aplicação de Enzimas no Processamento de Couros: Comparação entre Processos Químicos e Coenzimáticos**. 2010. 144 folhas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Escola de Engenharia. Porto Alegre. RS. 2010.

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

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

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

van HAANDEL, A. C.; MARAIS, Gerrit **O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado**, Campina Grande, PB, 1999, 467 pg

Von SPERLING, Marcos. **Princípios do Tratamento Biológico de Água Residuárias: Introdução a Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 452 p.

ZLOTORZYNSKI, A.; **Crit. Rev. Anal. Chem.** 1995, 25, 43. *apud* Ana Claudia R. N. Barboza, Camila V. M. S. Cruz, Marcelo B. Graziani, Myrian C. F. Lorenzetti, Edvaldo Sabadini. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154 13083-970 Campinas – SP Recebido em 30/5/00; aceito em 28/5/01.

## APÊNDICES

Apêndice A – Tabela resumo das análises do sistema de micro-ondas.

Ensaio	Variáveis				N-NH <sub>3</sub> (mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )		Alc.Parcial (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )		Alc. Total (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )		pH		Condutividade (uS cm <sup>-1</sup> )		DQOt (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )		DQOs (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )		Temperatura (°C)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
1	-1	-1	-1	-1	2120,1	1712,3	1269	0	3684	1979	9,01	8,36	23,9	23,5	6736	6516	5588	5442	22,5	47
2	1	-1	-1	-1	2151,4	1730,6	720	0	3958	1857	8,99	8,32	23,9	23,4	6540	7077	5588	4734	25,2	46
3	-1	1	-1	-1	2009,3	1533,6	1228	0	3704	1573	8,99	8,07	23,8	23,6	6321	6028	5540	5125	26,8	37,8
4	1	1	-1	-1	2080,3	1530,8	873	0	3704	1613	9,04	7,96	23,5	23,5	6199	6516	5100	4783	26,7	39
5	-1	-1	1	-1	2000,8	495,3	6800	1015	17458	5227	11,02	9,99	40,6	41,3	6784	6125	5076	5100	25	45
6	1	-1	1	-1	2006,5	602,2	5582	609	14210	4263	11,05	10,24	43,6	44,4	16768	16597	12692	14205	27,3	45,1
7	-1	1	1	-1	2051,9	182,9	3552	406	10657	4263	11,08	9,87	44	45	15548	16036	13400	13790	28,1	37,1
8	1	1	1	-1	1961,0	114,0	12992	2436	18371	9135	11,18	10,89	40,2	41	6687	15572	5808	13570	27,5	38,9
9	-1	-1	-1	1	4263,0	3089,8	1969	0	6618	2334	9,07	8,4	41,6	44,4	15864	16535	12446	13850	26,1	44
10	1	-1	-1	1	4197,6	3171,4	2679	0	6212	2334	9	8,2	41,7	41	13545	13057	14338	11958	27,5	45,5
11	-1	1	-1	1	4211,8	3191,1	2710	0	6333	1928	9,01	8,13	40	40,9	15253	15009	12629	12812	28	39,9
12	1	1	-1	1	4052,7	2943,4	3065	0	6526	2458	9,03	8,25	41,4	42,3	15192	16169	10982	12934	28	39
13	-1	-1	1	1	4157,8	686,6	11920	1015	17305	5785	10,99	10,05	36,9	37,4	13667	13972	10311	10921	25	43
14	1	-1	1	1	4012,9	773,9	12230	1015	17255	6090	11,08	10,14	36,7	37	14582	12507	12446	10494	25	45
15	-1	1	1	1	3993,0	230,7	12941	1268	17762	6150	11,02	9,79	30,9	31,7	13545	14582	11043	11958	26,2	37
16	1	1	1	1	4106,7	236,4	12839	761	17255	4314	11	9,73	36,5	37	12385	12568	10249	10982	26,5	40
17	-2	0	0	0	3046,6	1291,6	7612	812	10550	3613	10,01	9,19	30,4	30,4	9701	9854	7901	8115	24	38
18	2	0	0	0	3094,9	816,1	7511	0	11368	3491	10,01	9,06	30,2	43,6	10464	9610	8145	7810	24,2	40
19	0	-2	0	0	3012,5	2420,0	7470	5521	11205	8932	10,01	9,86	30,3	41,1	9823	10037	8786	7931	25	62
20	0	2	0	0	3015,4	821,7	7511	0	11165	2436	10,04	8,83	30,1	30,6	10800	9762	7932	8267	24	33,9
21	0	0	-2	0	3237,0	3165,8	0	0	2030	1603	8	7,37	29,3	28,4	6193	6284	5125	5491	24,2	40
22	0	0	2	0	3063,7	160,4	10657	3045	14920	4210	12,03	11,3	31,2	32,1	9701	9854	7901	8115	24	40
23	0	0	0	-2	920,8	160,4	2395	0	3694	1542	10,01	9,09	12,3	12,5	4185	3844	3258	3124	22,5	38,9
24	0	0	0	2	5109,9	1536,4	12180	761	17255	4567	10,01	9,15	45,2	45,3	19647	20074	17572	15253	22,05	39,5
25	0	0	0	0	3254,1	768,2	9896	761	13956	4161	10,01	9,05	30,5	30,2	10464	10434	8298	8237	24,5	41,5
26	0	0	0	0	3285,4	652,8	9591	0	14362	4060	10,07	9,05	29,4	30,4	9823	10403	8664	9000	24,5	42
27	0	0	0	0	3097,8	810,4	9033	0	13550	3958	10,05	9,07	30,1	30,2	10007	10312	8237	7840	24	41
28	0	0	0	0	3046,6	824,5	9388	0	13448	4313	10,01	9,06	29,6	29,8	9701	9244	8481	8054	25	40,5
29	0	0	0	0	3160,3	700,7	9388	0	14210	4110	10,02	9,06	30,3	30,6	10007	9701	7962	8542	25,5	41,7
30	0	0	0	0	3032,4	709,1	9541	0	14159	3654	10,07	9,09	30,1	29,9	9823	9335	7779	7657	26,5	41

APÊNDICE B - Tabela resumo de análises do sistema de *air stripping*.

Ensaio	Variáveis			N-NH <sub>3</sub> (mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )		Alc. Parcial (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )		Alc. Total (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )		pH		Condutividade (uS cm <sup>-1</sup> )		DQOt (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )		DQOs (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )		Temp. (°C)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inic.	F.
1	-1	-1	-1	2188	1077	2970	0	7816	4740	9,61	9,37	22,91	22,05	25916	24407	21974	19769	30	
2	1	-1	-1	2120	1012	2111	0	7613	4984	9,6	9,36	21,9	22,02	26274	25123	22094	20349	31	
3	-1	1	-1	2157	1120	2456	426	6100	5177	9,61	9,44	21,41	21,7	26035	24375	21736	19743	30	
4	1	1	-1	2086	1049	2517	0	7511	4862	9,6	9,48	22,42	22,19	25557	24001	22810	19440	30	
5	-1	-1	1	2103	330	7308	1705	31465	7227	11,42	11,16	22,38	22,57	25916	25622	21736	20754	31	
6	1	-1	1	2072	352	7511	2030	29638	7592	11,39	11,14	22,34	22,47	26035	24998	21497	20248	31	
7	-1	1	1	2069	350	7552	1827	24563	7552	11,4	10,98	22,4	22,52	25995	25372	22333	21551	29	
8	1	1	1	2095	401	7876	2598	22249	7511	11,4	11,24	22,48	22,58	25746	25497	23169	21056	30	
9	-1,682	0	0	2154	637	6496	1827	11612	6537	10,5	10,21	22,79	22,48	26035	25123	22094	20425	30	
10	1,682	0	0	1989	415	6455	1624	11774	6049	10,5	10,29	22,77	22,43	25871	24998	21974	20248	30	
11	0	-1,682	0	2080	355	6374	1096	11571	5684	10,5	10,29	22,75	22,51	26155	25871	21736	20955	31	
12	0	1,682	0	2078	767	6861	1949	11693	7146	10,5	10,35	22,95	22,83	26155	25123	22213	20542	31	
13	0	0	-1,682	2072	1498	639	0	5684	4872	9,01	8,87	23,8	22,49	26120	25996	22572	21133	31	
14	0	0	1,682	2160	480	8932	3816	18067	853	12,08	12,07	22,14	22,41	25621	25497	23646	21652	31	
15	0	0	0	2060	625	7308	2030	12667	7470	10,5	10,11	22,94	22,89	26871	25622	22691	21008	30	
16	0	0	0	2095	600	6902	1827	12464	7105	10,48	10,26	21,55	21,44	25746	25622	23408	20753	31	
17	0	0	0	2078	523	7105	1624	12383	7064	10,49	10,26	21,86	22,33	26513	26370	22810	21258	31	
18	0	0	0	2092	546	7146	1989	12464	7633	10,49	10,36	22,25	22,23	26155	26120	21631	21157	30	
19	0	0	0	1970	568	7064	2030	12383	7592	10,5	10,28	22,2	22,46	26120	26495	22754	21460	29	
20	0	0	0	2024	659	6902	2274	12018	7714	10,5	10,31	22,17	22,15	26369	25017	23003	20013	31	