

II-142 - IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS E *AIR STRIPPING* EM SISTEMA CONTÍNUO PARA REMOÇÃO DE AMÔNIA DE ÁGUA RESIDUÁRIA

Stephanie Luri Kacuta⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Londrina.

Ajadir Fazolo⁽²⁾

Engenheiro Sanitarista pela UFSC. Mestrado e Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela USP. Docente e pesquisador da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Londrina.

Lílian Rodrigues de Lima Costa⁽³⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Londrina.

Thalita Pereira Delduque⁽⁴⁾

Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Londrina.

Endereço⁽¹⁾: Avenida dos Pioneiros, 3131 – Jardim Morumbi - Londrina - PR - CEP: 86015-040 - Brasil - Tel: (43) 3315-6100 – e-mail: luri_sk@hotmail.com

RESUMO

Nesta pesquisa foi investigada a remoção de N-amoniaco pela combinação da irradiação de micro-ondas e *air stripping* em sistema contínuo. Foi avaliada a influência do pH inicial (9 a 12), da vazão do líquido (60 a 100 mL.min⁻¹) e da concentração inicial de N-NH₃ (1 a 5 g.L⁻¹) na remoção de N-NH₃, utilizando-se planejamento estatístico Delineamento Composto de Central Rotacional (DCCR), em 20 ensaios. A potência de irradiação do aparelho de micro-ondas foi mantida em 100% (545 W) e a vazão de ar 0,95 m³.min⁻¹. Os resultados indicaram que o percentual de remoção de N-NH₃ pode ser representado por modelo matemático, com intervalo de confiança de 95% (p<0,05). O valor do pH inicial teve maior influência nos resultados, enquanto que o efeito da vazão da bomba (tempo de detenção hidráulica e de irradiação das micro-ondas) e concentração inicial de N-NH₃ foram menos expressivos. Possivelmente, as vazões da bomba adotadas resultaram em pequena variação da temperatura na saída do aparelho de micro-ondas, com valores entre 77 a 64°C. A porcentagem máxima de remoção de amônia foi de 81,1%, indicando o potencial da combinação da irradiação das micro-ondas e torre de *air stripping* operado continuamente.

PALAVRAS-CHAVE: *Air Stripping*, Micro-ondas, Remoção de amônia, Água Residuária.

INTRODUÇÃO

Entre as principais alternativas tecnológicas de remoção do nitrogênio destacam-se os processos biológicos e os físico-químicos. A combinação de elevadas concentrações de N-amoniaco e altos valores de pH, podem tornar os efluentes tóxicos e inibidores aos microrganismos dos sistemas biológicos de tratamento, particularmente no processo de nitrificação (ANTHONISEN et al. 1976; HANSEN et al., 1998). Assim, o principal enfoque descrito na literatura técnica é a remoção do nitrogênio por processos físico-químicos (com ou sem recuperação) buscando-se melhorar as características das águas residuárias para posterior tratamento biológico.

A remoção por *air stripping*, consiste em um processo físico de transferência de um gás solúvel, do líquido para o ar, em virtude de a concentração no líquido ser maior que a concentração de equilíbrio com o gás (FOUST et al. 2002).

A remoção da amônia por *air stripping* é possível com a formação de NH₃ (forma gasosa), pelo aumento do pH e/ou temperatura (T), conforme equação 1, proposta por Emerson et al. (1975).

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

Pesquisas realizadas por Lin et al. (2009a), Lin et al. (2009b), Remya e Lin (2011) e Rabah e Darwish (2012) investigaram os efeitos da irradiação das micro-ondas na remoção de $N-NH_3$ da água. Os autores destacam que, além da elevação da temperatura (efeito térmico) a aplicação das micro-ondas poderia favorecer a remoção da NH_3 por efeitos não térmicos.

Recentemente, Rabah e Darwish (2012), realizaram um experimento utilizando o micro-ondas na remoção de amônia de águas residuais municipal e sintética. Características como o pH, concentração inicial de amônia e tempo de irradiação foram analisados. O sistema utilizado foi em batelada, com um aparelho doméstico de micro-ondas adaptado. Os resultados apresentados pelos autores mostram que os parâmetros de pH inicial e o tempo de irradiação de micro-ondas são diretamente proporcionais a remoção, quando são fixados valores de pH igual a 11 e concentração inicial de 55 mg.L^{-1} de $N-NH_3$. Após 4 minutos de irradiação, a concentração de $N-NH_3$ chegou a $4,9 \text{ mg.L}^{-1}$ (redução de 91%). Os autores consideraram que os melhores resultados foram alcançados em pH igual a 11 e tempo de radiação de 4 minutos, com potência 700W. Remya e Lin (2011) também relataram as possíveis aplicações das micro-ondas no tratamento de águas residuais. Lin et al. (2009), pesquisaram a aplicação das micro-ondas na remoção da amônia por *air stripping*, em sistemas operados em batelada, obtendo eficiências acima de 80%. Segundo os pesquisadores, o efeito térmico foi o principal responsável pelo desempenho do sistema.

Esta pesquisa buscou associar as tecnologias de irradiação das micro-ondas e torre de *air stripping* visando remover $N-NH_3$, em sistema operado continuamente.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado nos laboratórios de Saneamento Ambiental e Hidráulica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O sistema de remoção de amônia foi constituído por aparelho de micro-ondas doméstico adaptado seguido por torre de *air stripping* recheada com anéis de tubo corrugado.

Instalações experimentais: A Figura 1 detalha as unidades do sistema de remoção/recuperação de $N-NH_3$.

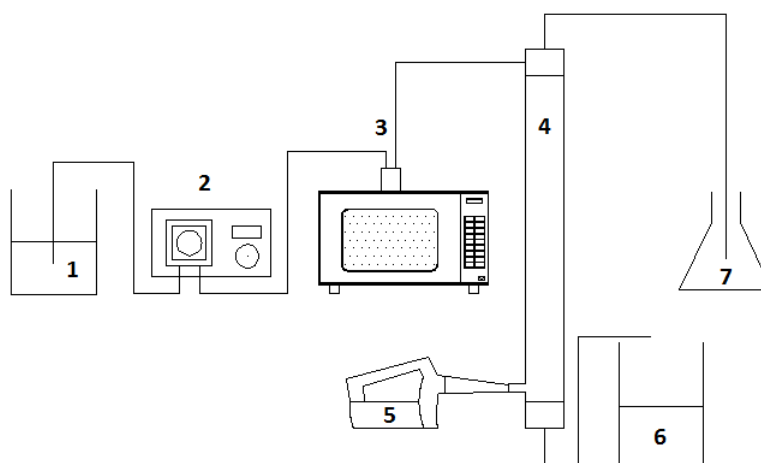


Figura 1 – Esquema do sistema de remoção/recuperação de nitrogênio: (1) reservatório alimentação; (2) bomba dosadora; (3) forno de micro-ondas adaptado; (4) torre de *air stripping* recheada; (5) soprador de ar; (6) saída do efluente; (7) recuperação da amônia em H_2SO_4 0,2 M.

Bomba dosadora: marca Provitec com vazão ajustável entre 0 a 100 mL.min^{-1} .

Forno de micro-ondas adaptado: marca Philips, modelo PME 22, capacidade de 25 Litros, potência nominal de 750 W (medida 545 W) e frequência de 2450 MHz. Na parte superior, foram executados 2 furos, para entrada e saída de uma mangueira de silicone, que conduzia o líquido (Figura 2a). Em seu interior foi colocado um erlenmeyer com 500 mL de água para segurança do equipamento. O tempo de irradiação da água residuária pelas

micro-ondas variou entre 55s e 91s, correspondentes às vazões da bomba de 100 mL.min⁻¹ e 60 mL.min⁻¹ (taxa de 22,6 L.m⁻².min⁻¹ e 13,6 L.m⁻².min⁻¹), respectivamente.

Soprador de ar: marca Makita, modelo MUB103, potência de 530W e vazão de ar ajustada em 0,95 m³.min⁻¹.

Torre de air stripping: construída em PVC 75 mm, altura de 1,20m (Figura 2b), preenchida com tubos corrugados de 20 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento (Figura 2c) e operada em contracorrente.

Recuperação do nitrogênio: o N-NH₃ que saía da torre era recuperado em solução de H₂SO₄ 0,2M, obtendo-se sulfato de amônio, com uso potencial como fertilizante.



2(a)



2(c)



2(b)

Figura 2. Detalhe (a) Forno de micro-ondas adaptado, (b) torre de air stripping e (c) recheio da torre

Protocolo experimental: Foi utilizado planejamento estatístico Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), descrito por RODRIGUES E IEMMA (2005), com 03 variáveis independentes: pH inicial (pH₀), vazão da bomba (Q_b) e concentração inicial de nitrogênio amoniacal (C₀ N-NH₃), totalizando 20 ensaios. A Tabela 1 apresenta os valores codificados e reais das variáveis independentes.

Tabela 1 – Valores codificados e reais das variáveis independentes

Variáveis Independentes	Valores codificados e reais				
	-1,68	-1	0	1	1,68
pH ₀	9,0	9,6	10,5	11,4	12,0
Q _b (mL.min ⁻¹)	60	68	80	92	100
C ₀ N-NH ₃ (g.L ⁻¹)	1,0	1,8	3,0	4,2	5,0

Como resposta (variável independente) estimou-se a remoção de N-NH₃, E(%) pela equação 2:

$$E(\%) = \frac{C_{(N-NH_3)a} - C_{(N-NH_3)e}}{C_{(N-NH_3)a}} \times 100 \quad (2)$$

Sendo: E(%) remoção N-NH₃ (%); C_{(N-NH₃)a} concentração afluyente de N-NH₃ (mgN-NH₃.L⁻¹); C_{(N-NH₃)e} concentração efluente de N-NH₃ (mgN-NH₃.L⁻¹)

Parâmetros monitorados: Em cada ensaio, foram monitorados pH, temperatura, alcalinidade total e parcial, condutividade, nitrogênio amoniacal de acordo com metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* AWWA/APHA/WEF (2005).

Operação do sistema: De acordo com o planejamento experimental, no início de cada ensaio, foram preparados 2 L de solução, variando-se a concentração inicial de N-NH_3 , pela adição de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ previamente pesados, o pH com NaOH 6M e ajustada a vazão da bomba. A potência do micro-ondas, mantida em 100%, foi estimada experimentalmente em 545 W, conforme metodologia descrita em Lin et al. (2009b). A temperatura do líquido foi medida no reservatório de alimentação (ambiente) e na saída do micro-ondas. Em cada ensaio a vazão de ar foi mantida em $0,95 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, medida com anemômetro marca KIMO Instruments, modelo VT 110, precisão $\pm 3\%$ da leitura. Para as análises do experimento foram coletadas amostras da solução inicial (reservatório de alimentação) e final (saída da torre de *air stripping*).

RESULTADOS

A Tabela 2 sumariza os valores codificados e reais para as variáveis independentes estudadas e as respostas remoção de N-NH_3 obtidas.

Tabela 2 – Valores utilizados no planejamento fatorial e respostas obtidas

Ensaio	(Valores codificados)			(Valores reais)			Resposta
	Q_b	pH_0	$C_{0\text{N-NH}_3}$	Q_b ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	pH_0	$C_{0\text{N-NH}_3}$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Remoção N-NH_3 (%)
1	-1	-1	-1	68	9,6	1,8	37,9
2	1	-1	-1	92	9,6	1,8	28,7
3	-1	1	-1	68	11,4	1,8	81,1
4	1	1	-1	92	11,4	1,8	72,1
5	-1	-1	1	68	9,6	4,2	19,6
6	1	-1	1	92	9,6	4,2	17,0
7	-1	1	1	68	11,4	4,2	75,4
8	1	1	1	92	11,4	4,2	70,1
9	-1,68	0	0	60	10,5	3,0	65,3
10	1,68	0	0	100	10,5	3,0	51,8
11	0	-1,68	0	80	9,0	3,0	6,5
12	0	1,68	0	80	12,0	3,0	71,4
13	0	0	-1,68	80	10,5	1,0	64,9
14	0	0	1,68	80	10,5	5,0	51,0
15	0	0	0	80	10,5	3,0	55,4
16	0	0	0	80	10,5	3,0	54,0
17	0	0	0	80	10,5	3,0	50,4
18	0	0	0	80	10,5	3,0	56,6
19	0	0	0	80	10,5	3,0	57,5
20	0	0	0	80	10,5	3,0	55,5

Observa-se na Tabela 2 que a menor remoção de N-NH_3 ocorreu no ensaio 11, com pH_0 9, e a melhor eficiência obtida (81,1%) para Q_b 68 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, pH_0 11,4 e concentração de 1,8 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pela análise estatística (STATSOFT® 2015) pode-se inferir, ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$), que todas as variáveis independentes (Q_b , pH_0 e $C_{0\text{N-NH}_3}$) influenciaram os resultados. Além disso, foi possível obter e validar modelo matemático das variáveis codificadas estatisticamente significativas, equação 2 (ANOVA $F_{\text{calculado}} = 128,83 > F_{\text{tabelado } 4; 15; 0,05} = 3,06$) e gerar curvas de contorno (Figuras 3a e 3b).

$$\text{Remoção } \text{N-NH}_3(\%) = 56,34 + 22,31 \cdot \text{pH} - 6,14 \cdot \text{pH}^2 - 4,47 \cdot C_{\text{N-NH}_3} - 3,57 \cdot Q_b \quad (2)$$

INFLUÊNCIA DO pH

No processo de *air stripping*, o nitrogênio, na forma gasosa (NH_3), é transferido do líquido para o ar, sendo favorecido pelo aumento do pH e da temperatura, conforme a equação 1, anteriormente apresentada, proposta por Emerson et al. (1975).

Nas condições experimentais testadas, as frações de NH_3 estimadas pela eq. 1, na saída do forno de micro-ondas, foram superiores a 99%, entretanto as remoções na saída da torre, inferiores a esse valor. Tal fato se deve ao processo dinâmico que ocorre na torre de *air stripping*. A medida que o N-NH_3 é removido, há consumo de alcalinidade e, consequentemente, redução dos valores de pH, deslocando o equilíbrio. Nos testes realizados, estimou-se o consumo médio de 3,4 g CaCO_3 por g de N-NH_3 removido e reduções nos valores de pH na saída da torre. Assim, as eficiências experimentais e estimadas pelo modelo (Figuras 3a e 3b) foram ligeiramente superiores a 80% para pH_0 acima de 11,25, concentração de N-NH_3 de até 2 g.L⁻¹ e Q_b de 70 mL.min⁻¹. Valores de pH acima de 11,5 não resultam em aumento significativo de remoção e abaixo de 11 as eficiências caem drasticamente.

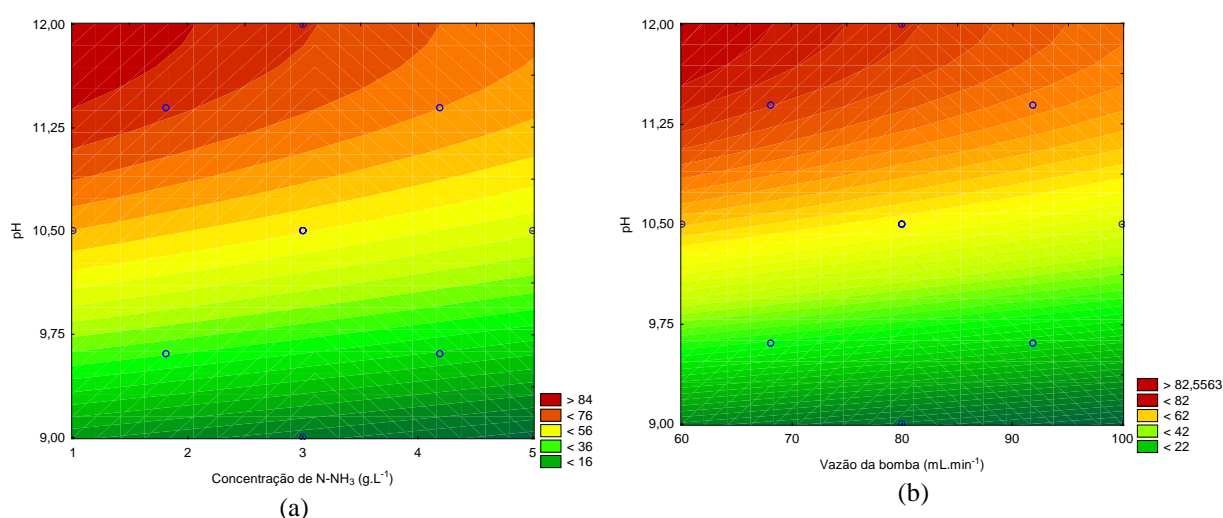


Figura 3 – Curvas de contorno para a remoção de N-NH_3 (%) em função do pH e (a) da concentração inicial de N-NH_3 e (b) vazão da bomba.

As Figuras 3(a) e 3(b) ilustram forte efeito do pH no desempenho do sistema, confirmando os resultados obtidos por Lin *et al.* (2009a) e Lin *et al.* (2009b).

INFLUÊNCIA DA VAZÃO DA BOMBA/IRRADIAÇÃO DAS MICRO-ONDAS

A Figura 4(a) permite observar o efeito da vazão da bomba na temperatura (saída do micro-ondas) e remoção de N-NH_3 (efluente da torre de *air stripping*). A faixa de Q_b adotada (60 a 100 mL.min⁻¹) implicou em tempos de irradiação pelas micro-ondas entre 91s e 55s, resultando em temperaturas de 77°C e 64°C, respectivamente.

Vários pesquisadores (Lin *et al.* 2009a, Lin *et al.* 2009b, Remya e Lin, 2011, Rabah e Darwish, 2013) apontam efeitos térmicos (elevação da temperatura) e não térmicos das micro-ondas na remoção do N-NH_3 . As moléculas de H_2O e NH_3 são polares e podem ser polarizadas pelas micro-ondas, levando ao enfraquecimento das pontes de hidrogênio entre elas, o que contribuiria para o desprendimento da amônia do meio líquido, favorecendo a transferência para o gás de arraste.

Assim, a irradiação de micro-ondas favoreceu a elevação da fração de N-NH_3 , principalmente nos valores de pH entre 9,0 e 10,5. Além disso, contribuiu para a melhoria de transferência da NH_3 , da água para o gás de arraste (ar), pela elevação da constante de Henry ($H = 5,2$ atm a 64°C e $H = 8,4$ atm a 77°C) (METCALF & EDDY, 2003).

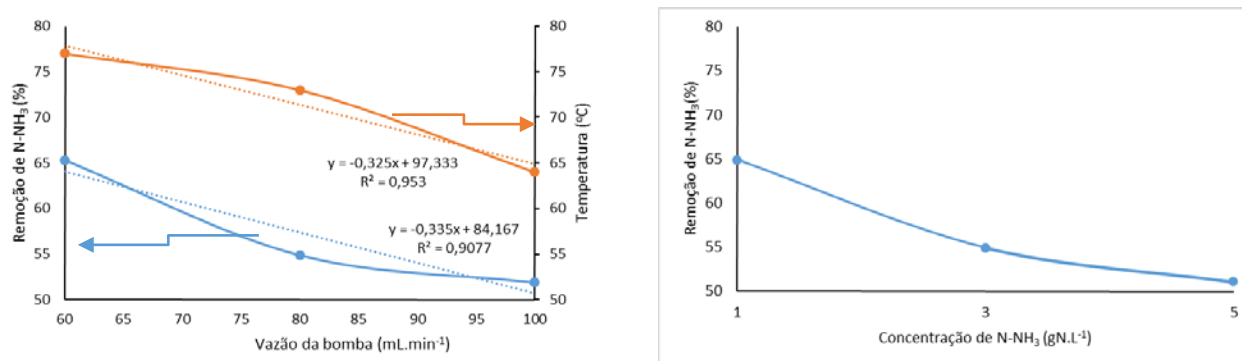
Também, a redução da vazão da bomba, possivelmente, melhorou a transferência de NH_3 na torre de *air stripping*, pela redução do filme formado no material de recheio.

Entretanto, comparando-se as Figuras 3(b) fica destacada a maior influência do pH em relação a vazão da bomba provavelmente pelo pequeno tempo de irradiação (Lin et al. 2009a obteve redução de $5,00 \text{ gN-NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ para $0,35 \text{ gN-NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ em pH 11 e 10 min de radiação ($7,5 \text{ kWh g N-NH}_3$ removido contra $2,4 \text{ kWh gN-NH}_3$ desse estudo).

O comportamento da redução da eficiência de remoção de N-NH_3 e da temperatura com o aumento de Q_b (retas paralelas) sugerem a predominância dos efeitos térmicos.

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE N-NH_3

A Figura 4b destaca tendência semelhante da elevação da concentração de N-NH_3 e de Q_b na remoção da amônia, indicando mesma ordem de importância dessas variáveis no desempenho do sistema, conforme previsto pelos coeficientes do modelo matemático ($-4,47 \cdot C_{\text{N-NH}_3}$ e $-3,57 \cdot Q_b$).



(a) (b)

Figura 4. (a) Remoção de N-NH_3 e variação da temperatura em função da vazão da bomba (Ensaio 9, 10 e média do 15 ao 20) e, (b) da concentração inicial de N-NH_3 (Ensaio 3, 14 e média do 15 ao 20)

Embora o percentual removido de N-NH_3 diminuiu ($64,9\%$ para $51,0\%$) com o aumento da concentração inicial, a massa retirada foi quase 04 vezes superior ($0,65 \text{ gN}$ e $2,55 \text{ gN}$) respectivamente, indicando que a maior C_{NH_3} favorece a transferência de NH_3 da água para o ar.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a combinação de irradiação das micro-ondas e *air stripping* pode ser uma alternativa promissora no tratamento de águas residuárias com elevadas concentrações de nitrogênio, podendo-se alcançar eficiências de remoção de N-NH_3 acima de 80% .

O pH influenciou decisivamente o desempenho do sistema, com eficiências máximas alcançadas na faixa de 11,0 a 11,5. Valores inferiores resultam em queda acentuada da remoção de N-NH_3 , e acima, há gastos adicionais de alcalinizante sem o correspondente incremento na eficiência;

A vazão da bomba está relacionada com o tempo de irradiação pelas micro-ondas e espessura do filme no recheio da torre de *air stripping*. Tempos de irradiação entre $1,0 \text{ min}$ ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e $1,5 \text{ min}$ ($60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) favoreceram a remoção de NH_3 , pela elevação de temperatura (64°C e 77°C) e, possivelmente, melhor transferência de massa;



Concentrações iniciais de N-NH_3 entre 1 g.L^{-1} e 5 g.L^{-1} podem ser tratadas em torres de *air stripping* com taxas de aplicação superficial de 13,6 a $22,6 \text{ L.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AWWA/APHA/WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21. ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
2. ANTHONISEN, A.C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. S.; SRINATH, E.G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. Journal of Water Pollution Control Federation, v. 48, n. 5, p. 835 – 852, mai. 1976.
3. EMERSON, K.; RUSSO, R. C.; LUND, R. E.; THURSTON R. V. Aqueous Ammonia Equilibrium Calculations: Effect of pH and Temperature. Journal of the Fisheries Research Board of Canada, v. 32 p. 2379-2383. 1975.
4. FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. Princípios das Operações Unitárias. 2ª Ed. LTC Editora, Rio de Janeiro. 670 p. 1982.
5. HANSEN, K.H.; ANGELIDAKI, I.; AHRING, B.K. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia, Water Research 32 p. 5-12. 1998.
6. LIN, Li; et al. Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation: A pilot-scale study. Journal of Hazardous Materials, v. 168, p. 862-867, 2009a.
7. LIN, Li; et al. Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation. Journal of Hazardous Materials, v. 161, p. 1063-1068, 2009b.
8. METCALF; EDDY, INC. Wastewater engineering, treatment and reuse. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003. 1819 p.
9. RABAH, F. J. K.; DARWISH, M. 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.
10. REMYA, N.; LIN, J. G. Current status of microwave application in wastewater treatment – A review. Chemical Engineering Journal, v. 166, p. 797-813, 2011. RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. Campinas: Casa do Pão, 2005. 326 p.