

## RECUPERAÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO A PARTIR DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE CURTUME

PAULO KIYOSHI TAKI FILHO <sup>1</sup>, JOSEANE DEBORA PERUÇO THEODORO <sup>2</sup>,  
MARCELO HIDEMASSA ANAMI <sup>3</sup>, KÁTIA VALÉRIA M.C. PRATES <sup>4</sup>, AJADIR  
FAZOLO <sup>5</sup>

<sup>1</sup> Engenheiro Ambiental, Professor do Departamento Acadêmico de Materiais, UTFPR, Londrina - PR Fone (43) 3376-9376, paulofilho@utfpr.edu.br.

<sup>2</sup> Engenheira Química, Professora do Departamento Acadêmico de Engenharia Ambiental, UTFPR, Londrina - PR.

<sup>3</sup> Engenheiro Agrônomo, Professor do Departamento Acadêmico de Engenharia Ambiental, UTFPR, Londrina - PR.

<sup>4</sup> Bióloga, Professora do Departamento Acadêmico de Engenharia Ambiental, UTFPR, Londrina - PR.

<sup>5</sup> Engenheiro Sanitarista, Professor do Departamento Acadêmico de Engenharia Ambiental, UTFPR, Londrina - PR.

Apresentado no  
XLIV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2015  
13 a 17 de setembro de 2015- São Pedro- SP, Brasil

**RESUMO:** O processamento industrial do couro é um setor com elevado potencial de poluição das águas, do ar e do solo. O nitrogênio presente nos efluentes da etapa de descalcinação das peles apresenta concentrações de até 5 gN-NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> e pH próximos a 9,0. Nestas circunstâncias, a amônia pode inibir processos biológicos de tratamento, intensivamente empregados no setor. Neste trabalho, buscou-se investigar, por meio de Delineamento Composto Central Rotacional, as melhores condições operacionais que permitem a remoção do N-NH<sub>3</sub>, pelo ar, em torre de *air stripping*, e posterior recuperação em meio ácido (0.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em lavador de gases, obtendo-se sulfato de amônio, aplicado como fertilizante na agricultura. Remoções de até 84% do N-amoniaco foram obtidas em pH de 11,5, temperatura de 25°C e taxa de 300 Lar.Láguas residuária<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. O potencial de recuperação foi estimado em 4 kg de nitrogênio, como sulfato de amônia, para 1000 L de efluente da etapa de descalcinação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Remoção amônia; recuperação nitrogênio, fertilizante, curtume.

### AMMONIUM SULPHATE RECOVERY FROM TANNING WASTEWATER

**ABSTRACT:** The leather processing industry is a sector with high pollution potential of water, air and soil. The nitrogen present in effluents of deliming skin operation presents concentrations up to 5 gN-NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> and pH near 9.0. In these circumstances, the ammonia can inhibit biological treatment processes, intensively employed in the sector. This work aimed to investigate, through *Central Rotational Delineation Compound*, the best operating conditions for the removal of N-NH<sub>3</sub>, by air, in the air stripping tower, and subsequent recovery in acid (0.2 M sulfuric acid) in washer gases obtaining ammonium sulfate, used as fertilizer in agriculture. Removal up to 84% of ammonia nitrogen were obtained at pH 11,5 temperature 25 ° C and rate of 300 Lar.Lwastewater<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. The recovery potential was estimated to be 4 kg of nitrogen such as ammonium sulfate by 1000 L of deliming operation effluent.

**KEYWORDS:** Ammonium removal; ammonium recovery; fertilizer; tannery

## INTRODUÇÃO

O Brasil possui o maior rebanho bovino comercializável do mundo, com 211,8 milhões de cabeças (BRASIL, 2013) e se destaca também na produção de couros. No terceiro trimestre de 2014, os curtumes Brasileiros adquiriram 9,2 milhões de peles bovinas para a fabricação de couro (BRASIL, 2014), configurando um importante segmento econômico.

O processo de transformação da pele animal em couro ocorre em três etapas principais: a ribeira, o curtimento e o acabamento. As operações de ribeira tem a finalidade de eliminar substâncias que não irão compor o produto final, no curtimento o objetivo é transformar o colágeno, principal componente das peles, em um material imputrescível, (JOST, 1989), e no acabamento o aspecto do couro é melhorado a fim de atender as especificações do produto final (MOREIRA E TEIXEIRA, 2003).

Na descalcinação, subetapa da ribeira, a adição de sais amoniacaais, com o objetivo de retirar substâncias alcalinas presentes no couro (CLAAS e MAIA, 1994) resulta em um efluente com pH básico e Nitrogênio Amoniacal Total (NAT) na ordem de 5 g.N-L<sup>-1</sup>, configurando-se como o maior contribuinte para a presença de Nitrogênio nas águas residuárias dos curtumes.

Segundo Sedlak (1991), efluentes com elevadas concentrações de nitrogênio são indesejáveis por diversas razões: o N-NH<sub>3</sub> é diretamente tóxico para os peixes e a presença do NAT nos ambientes aquáticos promove a depleção do oxigênio dissolvido dos lagos e rios, além de ser um dos percussores para o crescimento de organismos que levam ao processo de eutrofização de lagos e rios.

A elevada concentração de Nitrogênio, associada a altos valores de pH, pode se tornar inibitória nos sistemas biológicos de tratamento, particularmente na nitrificação. Nestas circunstâncias, esses sistemas dificilmente conseguem atender aos padrões de lançamento, preconizados pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), como o de 20 mg.N-L<sup>-1</sup> para nitrogênio amoniacal total.

Segundo Metcalf e Eddy (2003), tecnologia do *air stripping* se baseia na transferência de compostos voláteis presentes no meio líquido para um gás de arraste (ar atmosférico). Para o emprego desta tecnologia o NAT precisa estar sob forma de N-NH<sub>3</sub> e para isso o pH e a temperatura são fatores importantes para o deslocamento do equilíbrio químico no sentido de formação do N-NH<sub>3</sub> (equação 1).



Foi utilizado um planejamento estatístico denominado Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para avaliar os efeitos do pH, temperatura e vazão de ar na remoção do NAT em 20 ensaios com duração de 24 horas cada.

O N-NH<sub>3</sub> removido na torre de *air stripping* pode ser lavado em uma solução ácida, usualmente ácido sulfúrico, formando sulfato de amônia, sendo uma reação espontânea e irreversível (equação 2).



O sulfato de amônia apresenta uma elevada solubilidade em água, a 20 °C e 1 atm é possível solubilizar 744 gramas em um litro de água, conforme Lide (2006), e a solução formada pode ser utilizada como fertilizantes nitrogenados como reporta Laurení et al. (2013). Nesta pesquisa a eficiência do lavador de gás foi avaliada.

Este trabalho buscou estudar a remoção, por *air stripping*, e recuperação, em meio ácido, do nitrogênio amoniacal proveniente do efluente segregado da subetapa da descalcinação do couro, obtendo uma solução com sulfato de amônio.

## MATERIAL E MÉTODOS

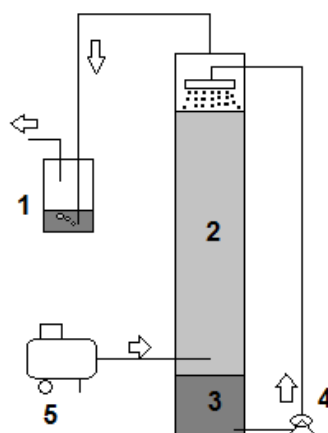
A água residuária estudada foi retirada de um fulão, após a etapa de descalcinação do couro, em um curtume localizado na região norte do Paraná. As principais características e a metodologia utilizada para as análises são apresentadas na Tabela (1).

**Tabela 1.** Características da água residuária.

Parâmetro	Metodologia utilizada	Unidade	Resultado
DQO	5220 D	$\text{gO}_2\text{L}^{-1}$	20,34
ST	2540 B	$\text{gL}^{-1}$	52,35
NAT	4500 $\text{NH}_3$ B e C	$\text{gNL}^{-1}$	5,43
NTK	4500 $\text{N}_{\text{org}}$ B	$\text{gNL}^{-1}$	6,43
Condutividade	2510 B	$\text{uScm}^{-2}$	47
Alcalinidade	2320 B	$\text{gCaCO}_3\text{L}^{-1}$	2,90
pH	4500 $\text{H}^+$ B	-	8,49

Metodologia utilizada - descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (APHA 2005).

A Figura (1) apresenta o esquema da torre de remoção e o sistema de recuperação de N- $\text{NH}_3$ . A água residuária entra na parte superior da torre e o gás de arraste ( ar atmosférico) na parte inferior . O gás de arraste após passar pelo recheio é então borbulhado em uma solução contendo ácido sulfúrico 0,2 M. Na tabela (2) são apresentadas as características e dimensões utilizadas no sistema.



**Figura 1.** Esquema da torre de remoção e recuperação. (1) recipiente de recuperação de amônia, (2) material recheio, (3) reservatório do efluente, (4) bomba de recirculação, (5) compressor de ar.

**Tabela 2.** Características e dimensões da torre de arraste e do lavador de gás.

Características	Dimensões
<b>Torre de arraste</b>	
Diâmetro interno	144 mm
Altura do recheio	90 cm
Volume de água residuária utilizado	5 L
<b>Recipiente de recuperação da amônia</b>	
Volume total	5 L
Volume da solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,2 M	4 L

Utilizou-se como material recheio, grade de enchimento utilizada em torres de resfriamento, com área superficial específica de  $63,2 \text{ m}^2/\text{m}^3$  com 96 % de volume de vazios. A vazão de recirculação da água residuária foi fixada em  $1,35 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os valores de pH, temperatura e vazão de ar ( Qar) utilizados nos ensaios experimentais constam na Tabela (3). Para a correção do pH foi utilizada uma solução de NaOH 8,42 M, a temperatura foi controlada por meio de um trocador de calor localizado no reservatório de água residuária e a Qar foi obtida com auxílio de um compressor de ar.

**Tabela 3.** Valores codificados e reais para as variáveis estudadas.

Variáveis independentes	Valores codificados / reais				
	-1,68	-1,0	0	+1,0	+1,68
T (°C)	15	19	25	31	35
Qar (Lmin <sup>-1</sup> )	25	29	35	41	45
pH inicial	9,0	9,8	11,0	12,2	13,0

O planejamento estatístico utilizado foi o DCCR com retirada de amostras, sendo cada ensaio com duração de 24 horas totalizando 20 ensaios.

Para avaliar a remoção e recuperação do N-NH<sub>3</sub> foi utilizado a equação (3) e (4) respectivamente.

Massa de NAT removida (MRem) na torre de arraste

$$MRem = [C_{(N-NH_3)i} \cdot V_i] - [(C_{(N-NH_3)f}) \cdot V_f] \quad (3)$$

Em que,

MRem - 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.

$$MRec = [(C_{(N-NH_3)f}) \cdot V_f] \quad (4)$$

Em que,

MRec - 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.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela (4) sumariza os valores codificados e reais das variáveis independentes e as respostas (remoção de N-NH<sub>3</sub>) após 12 horas dos ensaios.

**Tabela 4.** Remoção de N-NH<sub>3</sub> na torre de arraste após 12 h.

Ensaio	Fatores (valores codificados e reais)			Remoção N-NH <sub>3</sub> (%) em 12h
	Qar(Lmin <sup>-1</sup> )	pHo	T(°C)	
1	-1 (29)	-1 (9,8)	-1 (19)	20,3
2	+1 (41)	-1 (9,8)	-1 (19)	21,9
3	-1 (29)	+1 (12,2)	-1 (19)	63,0
4	+1 (41)	+1 (12,2)	-1 (19)	74,4
5	-1 (29)	-1 (9,8)	+1 (31)	22,9
6	+1 (41)	-1 (9,8)	+1 (31)	21,1
7	-1 (29)	+1 (12,2)	+1 (31)	78,1
8	+1 (41)	+1 (12,2)	+1 (31)	83,7
9	-1,68 (25)	0 (11,0)	0 (25)	57,7
10	+1,68 (45)	0 (11,0)	0 (25)	69,7
11	0 (35)	-1,68 (9,0)	0 (25)	3,7
12	0 (35)	+1,68 (13,0)	0 (25)	80,5
13	0 (35)	0 (11,0)	-1,68 (15)	51,1
14	0 (35)	0 (11,0)	+1,68 (35)	76,6
15	0 (35)	0 (11,0)	0 (25)	64,0
16	0 (35)	0 (11,0)	0 (25)	63,1
17	0 (35)	0 (11,0)	0 (25)	67,1
18	0(35)	0 (11,0)	0 (25)	66,0
19	0(35)	0 (11,0)	0 (25)	63,2
20	0(35)	0 (11,0)	0 (25)	62,2

Pode-se notar que as máximas eficiências de remoção de NAT, alcançaram 83,7% após 12h (ensaio 8). Os menores valores foram observados quando o pH inicial testado foi inferior a 10 (abaixo de 30%), o que evidencia a influência do pH na remoção do NAT. A variação da Qar e temperatura tiveram menores influências na remoção.

Os ensaios no ponto central do DCCR apresentaram variação pequena com média de 63,6 % com desvio padrão de 1,9, o que indica um bom controle do processo.

O funcionamento da torre de *stripping* após 12 horas, indo até 24 horas proporcionaram baixas remoções de NAT neste período, o fato pode estar relacionado com o decréscimo do pH durante a operação do sistema, maiores quedas no pH foram observadas nos ensaios com pH inicial maior, embora esta redução foi verificada em todos os ensaios.

Os valores obtidos experimentalmente são semelhantes aos relatados em literatura, embora haja poucos estudos sobre a remoção de NAT de águas residuárias por *air stripping*.

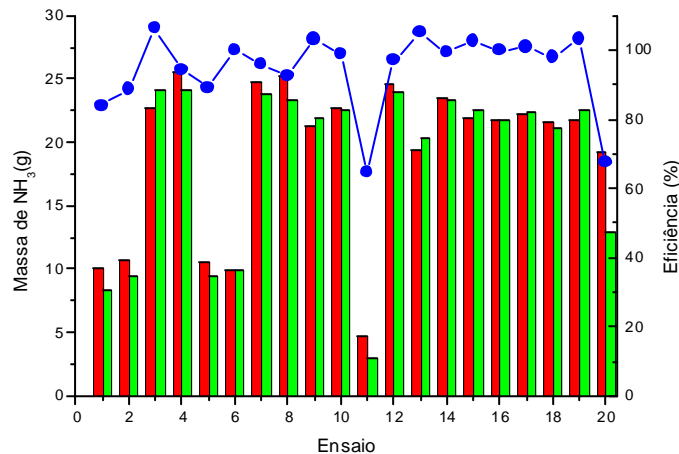
Estudando a remoção de NAT de efluente da etapa de descalcinação do couro por *stripping* O' Brien et al, (1984) realizaram experimentos em escala de laboratório, com escoamento contínuo, pH igual a 12 e temperatura na faixa de 22 a 29°C. As remoções de N-NH<sub>3</sub> foram superiores a 90 %, com concentração média de NAT no afluente de 4340 mgNL<sup>-1</sup>.

Campos et al., (2013) em experimento utilizando lixiviado de aterro sanitário sem correção do pH (8,3), removeu apenas 16,8% de NAT, atingindo 21,4% quando o pH foi elevado, pela adição de NaOH, para 9,5, após 7 h de experimento. O ar foi borbulhado (96 (Lar h<sup>-1</sup>)L<sup>-1</sup> efluente) em um béquer com volume de líquido igual a 2,5 L.

Bonmatí e Flotats (2003) estudaram a remoção de NAT de dejetos de suíno fresco e digerido anaerobicamente em uma torre de *air stripping*, a temperatura de operação foi de 80°C e os pH estudados foram de 7,7 ( dejetos fresco sem correção), 8,4 (dejetos digeridos sem correção), 9,5 e 11,5. Com o dejetos fresco obtiveram 65, 69 e 98,8 % de remoção

respectivamente, e com o dejetto digerido obteve eficiências superiores a 96 % em todos os ensaios. A duração das bateladas foi de 4 horas.

A Figura (2) demonstra a massa de N-NH<sub>3</sub> recuperada pelo lavador de gás após 24 horas de ensaio e a massa estimada de N-NH<sub>3</sub> que foi removida do efluente. Em alguns ensaios foram observadas eficiências de recuperação superiores a 100%. Estes resultados podem estar relacionados com erros experimentais, tais como precisão na medida dos volumes da solução e na determinação no N-NH<sub>3</sub>.



**Figura 2.** - Valores de N-NH<sub>3</sub> (■) removido na torre de arraste (■) recuperado em solução ácida e (●) eficiência de recuperação

O ensaio 11, que apresentou os menores valores de remoção, foi constatada baixa eficiência de recuperação, possivelmente pela baixa concentração de N-NH<sub>3</sub> presente na solução lavadora aumentando os erros experimentais.

De maneira geral o sistema de recuperação de N-NH<sub>3</sub> apresentou boas eficiências o que pode representar um potencial para a recuperar o nitrogênio sob forma de sulfato de amônio, amplamente utilizado como fertilizantes. Foi estimado que 1000 L do efluente em estudo pode resultar em 4 kg de nitrogênio sob forma de sulfato de amônio.

A tecnologia de lavagem do gás contendo N-NH<sub>3</sub> em solução ácida também foi estudada por outros pesquisadores. Ferraz et al. (2013) utilizaram em seus experimentos dois frascos lavadores contendo 4L cada e preenchidos com uma solução de ácido sulfúrico 0,4 molL<sup>-1</sup>. Os frascos foram ligados em série para a recuperação da N-NH<sub>3</sub>. Foi obtida uma eficiência em torno de 80 %. Também foi testada a utilização de água deionizada nos frascos lavadores, com eficiências de 75 %, no entanto os frascos lavadores precisaram ser substituídos diariamente devido a saturação da água.

O'Brien (1984) removeu N-NH<sub>3</sub> por *air stripping* utilizando água residuária do processo de descalcinação de um curtume e obteve eficiências de recuperação de 99%, em média. A solução preparada foi de ácido sulfúrico 14% (em massa).

Laurení et al. (2013) promoveram o *air stripping* da amônia de dejetos de suíno e recuperou o N-NH<sub>3</sub> em solução ácida, utilizando um frasco com 0,5 L. A concentração de ácido sulfúrico foi calculada de acordo com o teor inicial de NAT presente no efluente. As eficiências de recuperação foram superiores a 80%.

Bonmatí e Flotats (2003) também recuperaram a amônia em frascos lavadores contendo uma solução de ácido sulfúrico, e após realizar um balanço de massa do sistema foi

recuperado 84 % do N-NH<sub>3</sub>. Segundo os pesquisadores, esta perda pode estar relacionada com erros experimentais.

## CONCLUSÕES

A remoção do NAT da água residuária, nas condições operacionais testadas, foi favorecida, principalmente, pelos valores mais elevados de pH e pouca influência da temperatura e vazão de ar. A recuperação do N-NH<sub>3</sub> pelo lavador de gás apresentou boa eficiência, gerando sulfato de amônio com potencial uso como fertilizantes ou retorno ao processo industrial dos curtumes.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

- APHA, American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22st ed. Washington, DC, 2012.
- 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. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. D.O.U. nº 92, Brasília, p. 89, de 16 de maio de 2011.**
- \_\_\_\_\_. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, (IBGE). **Produção da pecuária municipal, PPM-2013**. Disponível em: <<http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticia&id=1&busca=1&idnoticia=2795>>. Acesso em 15 de Jan de 2015.
- \_\_\_\_\_. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, (IBGE). **Pesquisa Trimestral do couro, 2014**. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couro-ovos\\_201403\\_3.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couro-ovos_201403_3.shtm)> Acesso em 15 de Jan de 2015.
- 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.
- CLASS, Isabel C.; MAIA, Roberto A. **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume**. Senai, Porto Alegre, 1994.
- FERRAZ, Fernanda M.; POVINELLI, Jurandyr.; VIEIRA, Eny M. Ammonia removal from landfill leachate by air stripping and absorption. **Environmental Technology**, v. 34, n. 15, p. 2317–2326, 2013.
- JOST, Paulo de T. **Tratamento de Efluentes de Curtume**. Confederação Nacional da Indústria. Rio de Janeiro, . 185 p. 1989.
- LAURENI, Michele.; PALATSI, Jordi; LLOVERA Montserrat.; BONMATÍ, August. Influence of pig slurry characteristics on ammonia stripping efficiencies and quality of the recovered ammonium-sulfate solution. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v 88, p. 1654-1662, 2013.

LIDE, David R. Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 87 ed. CRC Press, 2006.

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

MOREIRA, Marina V.; TEIXEIRA, Regina 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.

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