



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Luísa Sofia Felício Mendes

RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO ATRAVÉS DA  
PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITE PARA PRODUÇÃO  
DE FERTILIZANTES

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia  
Química, orientada pela Professora Doutora Margarida João de Quina  
e pela Mestre Andreia Filipa Ferreira dos Santos e apresentada ao  
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e  
Tecnologia da Universidade de Coimbra.

setembro de 2022



Luísa Sofia Felício Mendes

RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO ATRAVÉS DA  
PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITE PARA PRODUÇÃO  
DE FERTILIZANTES

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química submetida ao  
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade de Coimbra.

**Supervisores:**

Prof<sup>ª</sup>. Doutora Margarida João de Quina

Mestre Andreia Filipa Ferreira dos Santos

Coimbra, setembro 2022



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA



## **Agradecimentos**

Este trabalho representa o fim de uma das etapas mais importantes da minha vida, onde criei verdadeiros amigos e conheci novas pessoas que me apoiaram em todo este percurso. Como tal, deixo algumas notas de agradecimento.

Primeiramente agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Margarida Quina, um muito obrigada por toda a disponibilidade que sempre demonstrou, toda a partilha de conhecimento e pelas palavras de incentivo e calma.

À Mestre Andreia Santos por todo o acompanhamento desde o início ao fim, todas as palavras de incentivo e ajuda. A tua ajuda, simpatia e disponibilidade tornaram, sem dúvida, esta etapa mais fácil. Um obrigada do fundo do coração por me teres recebido tão bem!

A todos os meus amigos, obrigada por terem feito parte deste percurso e tornarem os dias menos bons sempre um pouco melhores. Um obrigada ainda mais especial ao Paulo, Pinho, PP e Rute, que me ensinaram fundamentos básicos do word e me alegraram os dias deste semestre, sempre com as suas palavras (des)motivadoras

Agradeço também às minhas meninas, Mariana, Inês e Rita, que apesar de não estarem aqui presentes durante esta etapa, estiveram sempre à distância de uma mensagem. À Necas, que me acompanha desde sempre, obrigada pela paciência, pelos desabafos e por todas as palmas que batias sempre que escrevia uma página! À minha afilhada, obrigada por sempre acreditares em mim e alegrares os meus dias com fofoquices!

Ao Paiva, obrigada por toda a paciência e apoio ao longo destes anos e pelo incentivo constante. Fizeste-me sempre acreditar que conseguia.

Por último e mais importante, à minha família, que sempre me apoiou em tudo e me acalmou. Aos meus pais e à minha irmã, obrigada por acreditarem sempre em mim!



## Resumo

Considerando que o fósforo é um elemento crítico para a vida no planeta Terra, é urgente o desenvolvimento de novas tecnologias que permitam recuperar este macronutriente e manter os fluxos no seu ciclo natural, minimizando as perdas e evitando a sua extração mineral do solo. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo otimizar as condições de operação da tecnologia de remoção de fósforo de matrizes aquosas através da formação de estruvite. Inicialmente, os estudos incidiram em efluente sintético, mas numa fase posterior foi também avaliada a precipitação de estruvite em efluente real. A caracterização de amostras de efluente real indicou que a concentração de P varia consideravelmente nas diferentes zonas das ETAR urbanas, tendo-se verificado que a maior concentração de P ocorre após o tratamento biológico (lamas mistas).

Através dos ensaios preliminares em efluente sintético verificou-se que a concentração mínima viável para a precipitação de estruvite é de 30 mg P/L e que a razão Mg/P 2 conduziu à maior recuperação de fósforo (RP) (83,7%). De forma a aproximar os estudos a um cenário real, avaliou-se a influência dos íons cálcio e sódio. O cálcio foi o que apresentou maior influência, sendo que na presença de 200 mg Ca/L foi possível recuperar 86,1% do P inicial. O precipitado obtido apresenta como única fase cristalina a estruvite, contrastando com a previsão do *software Visual MINTEQ* que indicava que a hidroxiapatite seria o mineral mais relevante. O sódio não interferiu com a RP, verificando-se, no entanto, uma provável diminuição no tempo de indução dos cristais.

O fenómeno de *seeding* foi também avaliado neste trabalho, recorrendo a estruvite e cinzas de biomassa para este efeito. Nestas condições, a maior RP foi de 75,4% para partículas de tamanhos entre 53 e 63  $\mu\text{m}$ . Além da cinza, estudou-se o efeito da estruvite como *seed*, porém não se observaram melhorias na RP, o que pode indicar um aumento no tempo de indução do processo de cristalização.

Por fim, importa salientar que no efluente real as recuperações de P foram superiores aos obtidos nos testes preliminares em condições semelhantes. Obteve-se uma RP máxima de 94,5% para o efluente das lamas mistas, contrastando com os 69,9% alcançados nas mesmas condições em efluente sintético. A análise XRD indicou que o precipitado obtido continha 15% de estruvite e 23,2% de hazenite (mistura de estruvite-K e estruvite-Na), que também apresenta boas características como fertilizante.

**Palavras-chave:** fósforo, águas residuais, cristalização, estruvite, *seeding*.





## Abstract

Considering that phosphorus is a critical element for life on planet Earth, it is urgent the development of new technologies to recover this macronutrient and maintain flows in its natural cycle, minimizing losses and avoiding its mineral extraction from the soil. In this sense, this work aims to optimize the operating conditions of the technology for phosphorus removal from aqueous matrices through the formation of struvite. Initially, the studies focused on synthetic effluent, but at a later stage the precipitation of struvite in real effluent was also evaluated. Characterization of real effluent samples indicated that the concentration of P varies considerably in the different zones of urban wastewater treatment plants, and it was found that the highest concentration of P occurs after biological treatment (mixed sludge).

Through preliminary tests in synthetic effluent, it was found that the minimum viable concentration for struvite precipitation is 30 mg P/L and that the Mg/P 2 ratio led to the highest phosphorus recovery (PR) (83.7%). To bring the studies closer to a real scenario, the influence of calcium and sodium ions was evaluated. Calcium had the greatest influence, and in the presence of 200 mg Ca/L, it was possible to recover 86.1% of the initial P. The precipitate obtained presents as the only crystalline phase the struvite, contrasting with the prediction of the Visual MINTEQ software that indicated that hydroxyapatite would be the most relevant mineral. Sodium did not interfere with the RP, but there was a probable decrease in the induction time of the crystals.

The seeding phenomenon was also evaluated in this work, using struvite and biomass ash for this purpose. Under these conditions, the highest RP was 75.4% for particle sizes between 53 and 63  $\mu\text{m}$ . In addition to ash, the effect of struvite as seed was studied, but no improvements in RP were observed, which may indicate an increase in the induction time of the crystallization process.

Finally, it should be noted that in the real effluent the P recoveries were higher than those obtained in the preliminary tests under similar conditions. A maximum PR of 94.5% was obtained for the mixed sludge effluent, contrasting with the 69.9% achieved under the same conditions in synthetic effluent. XRD analysis indicated that the precipitate obtained contained 15% struvite and 23.2% hazenite (a mixture of struvite-K and struvite-Na), which also has good characteristics as a fertilizer.

**Keywords:** phosphorus, wastewater, crystallization, struvite, seeding.



# Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo .....	iii
Abstract .....	v
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas .....	xiii
Nomenclatura.....	xv
Acrónimos .....	xvii
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Motivação do trabalho.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Objetivo.....</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Organização do trabalho .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Fundamentos Teóricos.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. A importância do fósforo.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Estações de águas residuais como fonte de fósforo.....</b>	<b>5</b>
2.2.1. Legislação europeia e nacional .....	7
<b>2.3. Processos de cristalização para recuperação de fósforo.....</b>	<b>9</b>
2.3.1. Descrição do processo e aplicações .....	9
2.3.2. Variáveis do processo.....	12
2.3.3. Tecnologias industriais.....	13
<b>2.4. Impacto da estruvite no mercado dos fertilizantes .....</b>	<b>15</b>
<b>3. Estado da Arte.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1. Concentrações de fósforo na ETAR.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2. Recuperação de fósforo por estruvite .....</b>	<b>18</b>
3.2.1. Variáveis operatórias para controlo do processo .....	18
3.2.2. Efeito de outros iões na matriz aquosa.....	21
3.2.3. Efeito do <i>seeding</i> .....	23
<b>4. Materiais e Métodos.....</b>	<b>27</b>
<b>4.1. Amostragem.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2. Técnicas analíticas .....</b>	<b>28</b>
<b>4.3. Ensaio de precipitação em soluções sintéticas .....</b>	<b>29</b>
<b>4.4. Ensaio de precipitação em efluente real .....</b>	<b>33</b>
<b>4.5. Caracterização do Material.....</b>	<b>33</b>
<b>4.6. Análise Estatística.....</b>	<b>34</b>
<b>5. Resultados e Discussão.....</b>	<b>35</b>
<b>5.1. Influência da concentração inicial de P .....</b>	<b>35</b>

<b>5.2. Influência da razão Mg/P</b> .....	37
<b>5.3. Influência de outros íons</b> .....	39
5.3.1 Influência do íon cálcio .....	39
5.3.2. Influência do íon sódio .....	42
<b>5.4. Influência da temperatura</b> .....	44
<b>5.5. Influência do <i>Seeding</i></b> .....	45
5.5.1 Influência do <i>seeding</i> com estruvite.....	45
5.5.2. Influência do <i>seeding</i> com cinzas .....	47
<b>5.6 Formação de estruvite em efluente real</b> .....	51
<b>6. Conclusões e Trabalhos Futuros</b> .....	57
<b>Referências</b> .....	59
<b>Anexos</b> .....	65
Anexo A. Cinéticas das reações .....	65
A.1 Cinética relativa à análise da influência da razão Mg/P.....	65
A.2 Cinética relativa à análise da influência de íons cálcio na RP. ....	65
A.3. Cinética relativa à análise da influência dos íons sódio na RP. ....	66
A.4 Cinética relativa à análise da influência da temperatura na RP .....	66
A.5 Cinética relativa à análise da influência do <i>seeding</i> de estruvite na RP.....	67
A.6 Cinética relativa à análise da influência do <i>seeding</i> de cinzas na RP. ....	67
Anexo B. Caracterização das cinzas de biomassa utilizadas como <i>seeds</i> .....	68
Anexo C. Análises de XRD .....	69
C.1 Efluente sintético com razão Mg/P 1.....	69
C.2 Amostra de efluente sintético com 200 mg Ca/L.....	69
C.3 Precipitado do <i>seeding</i> com cinzas.....	70
C.4 Precipitado da amostra A2.2 de efluente real. ....	70

## Índice de Figuras

Figura 2.1. Fluxo do fósforo na sociedade atual (adaptado de Desmidt et al. (2015)).	4
Figura 2.2. Especificação de íões orto-fosfato em solução, em função do pH (adaptado de Rybalkina et al. (2019)).	4
Figura 2.3. Representação esquemática dos processos de uma ETAR com tratamento primário e secundário.	5
Figura 2.4. Representação esquemática do tratamento de lamas de uma ETAR (adaptado de Baslev (2018))	7
Figura 2.5. Representação da zona metaestável num processo de cristalização (adaptado de Duroudier (2016)).	9
Figura 2.6. Representação esquemática do processo de cristalização (adaptado de Krishnamoorthy et al. (2021)).	10
Figura 2.7. Formação de estruvite e outros minerais em função do pH (adaptado de Kim et al. (2017)).	12
Figura 2.8. Diagrama de processo da tecnologia A) NuReSys (adaptado de Ye et al. (2017), B) Ostara Pearl (adaptado de Urdalen (2013)).	14
Figura 4.1. Representação esquemática parcial da ETAR A, indicando os pontos de recolha das amostras.	27
Figura 4.2. Métodos analíticos para determinar orto-fosfatos e fósforo total de acordo com o Método 365.3 da EPA.	28
Figura 4.3. Configuração experimental dos ensaios para avaliação do processo de formação de estruvite.	31
Figura 4.4. Tamanhos de seeds estudados para cada um dos materiais de seeding.	32
Figura 4.5. Configuração experimental do tratamento das amostras de efluente real.	33
Figura 5.1. Cinética da recuperação de P para diferentes concentrações iniciais de P em soluções sintéticas.	35
Figura 5.2. a) Previsão do modelo da cinética de reação para as diferentes razões Mg/P e respetivos valores experimentais; b) Cinética da recuperação de fósforo para as diferentes razões Mg/P.	37
Figura 5.3. a) Modelos de previsão da cinética para diferentes concentrações de Ca e respetivos valores experimentais, b) Influência de diferentes concentrações de cálcio na RP [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes para $p < 0,05$ ; as análises foram realizadas em separado para cada tempo – 5 min (cinzento), 10 min (preto) e 60 min (verde)].	39

Figura 5.4. a) Previsão do modelo cinético para diferentes concentrações de Ca e respectivos valores experimentais, b) Influência de diferentes concentrações de sódio na RP. [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes para  $p < 0,05$ ; as análises foram realizadas em separado para cada tempo – 5 min (cinzento), 10 min (preto) e 60 min (verde)]. ..... 42

Figura 5.5. (a) Previsão do modelo da cinética de reação para diferentes temperaturas e respectivos valores experimentais, b) Recuperações de P ao longo do tempo para diferentes temperaturas..... 44

Figura 5.6. Recuperações de P com diferentes tamanhos de seeds de estruvite a) ao longo do tempo b) aos 5 e 10 min [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes para  $p < 0,05$ ; as análises foram realizadas em separado para cada tempo – 5 min (preto) e 10 min (verde)]. ..... 46

Figura 5.7. Recuperações de P com diferentes tamanhos de seeds de cinza [NP: não peneirada- letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes para  $p < 0,05$ ; as análises foram realizadas em separado para cada tempo – 5 min (cinzento) e 10 min (verde)]...... 47

Figura 5.8. Imagens de SEM do precipitado a) branco com ampliação de 500 vezes, b) seeding com cinzas com ampliação 500 vezes, c) branco com ampliação de 2000 vezes, d) seeding com cinzas com ampliação de 2000. .... 49

Figura 5.9. Mapping de vários elementos no precipitado obtido em a) efluente sintético sem seeding de cinzas; b) efluente sintético com seeding de cinzas. .... 50

Figura 5.10. Recuperação de P em amostras de efluente real a) ao longo do tempo b) aos 5 e 10 min [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes,  $p < 0,05$ ]. ..... 52

Figura 5.11. Imagens de SEM a) branco com ampliação de 500 vezes; b) efluente real com ampliação de 450 vezes; c) branco com ampliação de 2000 vezes; d) efluente real com ampliação de 2000 vezes. .... 55

Figura 5.12. Mapping de diversos elementos no precipitado obtido com a) efluente sintético b) efluente real. .... 56

Figura A.1 Cinética das reações com diferentes razões Mg/P. .... 65

Figura A.2 Cinética das reações com diferentes concentrações de cálcio. .... 65

Figura A.3 Cinética das reações com diferentes concentrações de sódio. .... 66

Figura A.4. Cinética das reações para diferentes temperaturas. .... 66

Figura A.5 Cinética das reações com seeding de estruvite . .... 67

Figura A.6. Cinética das reações com seeding de cinzas de biomassa. .... 67

Figura C.1. Difractograma do precipitado de efluente sintético com razão Mg/P 1. .... 69

Figura C.2 Difractograma do precipitado da amostra de efluente sintético com 200 mg Ca/L. .....	69
Figura C.3 Difractograma do precipitado da amostra de efluente sintético com seeding de cinzas de biomassa. ....	70
Figura C.4 Difractograma do precipitado da amostra de efluente real A2.2.....	70





## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Tecnologias para remoção de P através de precipitação.....	14
Tabela 3.1 Características de amostras recolhidas em diferentes fases dos processos na ETAR. .....	17
Tabela 3.2 Condições operatórias ótimas relativas ao processo de formação de estruvite. ....	19
Tabela 3.3 Gama de concentrações de diferentes íons numa ETAR (adaptado de Prot et al. (2022))......	21
Tabela 3.4 Influência de diferentes íons na formação de estruvite.....	22
Tabela 3.5 Influência de diferentes tipos de seeds no processo de formação de estruvite. ....	24
Tabela 5.1 Recuperações finais de P e respetivas concentrações de P em equilíbrio.....	36
Tabela 5.2 Previsão do SI através do Visual MINTEQ para os potenciais minerais formados para diferentes concentrações de P. ....	36
Tabela 5.3. Parâmetros relativos às diferentes reações para cada razão Mg/P.....	37
Tabela 5.4 Previsão do SI através do Visual MINTEQ dos minerais precipitados em cada razão Mg/P, com os respetivos índices de saturação. ....	38
Tabela 5.5 Parâmetros relativos à cinética das reações e respetivos $R^2$ . ....	40
Tabela 5.6 Previsão do SI através do Visual MINTEQ do tipo de minerais precipitados consoante as diferentes concentrações de cálcio, com os respetivos índices de saturação. ....	41
Tabela 5.7 Parâmetros relativos à cinética das reações e respetivas recuperações de P.....	43
Tabela 5.8 Previsão do SI através do Visual MINTEQ do tipo de minerais precipitados para diferentes concentrações de sódio, com os respetivos índices de saturação. ....	43
Tabela 5.9 Valores relativos à cinética de reação e à recuperação de P, para diferentes temperaturas. ....	45
Tabela 5.10 Parâmetros relativos à cinética e recuperações finais com diferentes tamanhos de seeds de estruvite. ....	46
Tabela 5.11 Parâmetros cinéticos e recuperações finais relativas a diferentes tamanhos de seeds de estruvite.....	48
Tabela 5.12 Composição da amostra de estruvite com seeding de cinzas. ....	48
Tabela 5.13 Caracterização das amostras de efluente estudadas. ....	51
Tabela 5.14 Valores das recuperações e concentrações de P em equilíbrio relativas às amostras de efluente real.....	52
Tabela 5.15 Composição do precipitado obtido através da análise da amostra A2.2 de efluente real com 41 mg P/L.....	53

Tabela 5.16. Minerais com maior probabilidade de ocorrência no precipitado de efluente real com 41 mg P/L..... 54

## Nomenclatura

$C_0$	Concentração inicial (mg/L)
$C_{eq}$	Concentração em equilíbrio (mg/L)
CE	Condutividade elétrica (mS/cm)
$K_{sp}$	Constante de solubilidade
$N_{kjeldahl}$	Azoto Kjeldahl (% ou mg N/L)
PT	Fósforo total (mg/L)
RP	Recuperação de fósforo (% m/m)
SI	Índice de saturação
sP-PO <sub>4</sub>	Orto-fosfatos solúveis (mg/L)
sPT	Fósforo total solúvel (mg/L)
ST	Sólidos totais (mg/L ou % m/m)
SV	Sólidos voláteis (mg/L ou % m/m)
tP-PO <sub>4</sub>	Orto-fosfatos totais (mg/L)



## **Acrónimos**

ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
pe	População equivalente
SEM-EDS	Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de raio-X por dispersão de energia
UE	União Europeia
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
XRD	Difração raio-X



# 1. Introdução

## 1.1. Motivação do trabalho

A presença de nutrientes nas águas residuais tem gerado uma crescente preocupação na comunidade científica, uma vez que quando libertados para o meio ambiente de forma excessiva, podem gerar graves consequências (Zhang et al., 2017). Um exemplo destes nutrientes é o fósforo, um elemento essencial para todas as formas de vida, sendo utilizado em diversas indústrias para produção de químicos e fertilizantes (Boer et al., 2018).

A mudança de hábitos relativos à dieta, o constante aumento da população mundial e a expansão da produção de biocombustíveis são três fatores chave que irão ter bastante impacto na agricultura. Como consequência destes fatores, a produção agrícola terá de ser aumentada, devendo ocorrer em condições otimizadas. Assim, sendo o fósforo um nutriente indispensável para o crescimento das plantas, é previsível que este elemento seja crítico para que este aumento na produção possa ocorrer. A análise dos fluxos de P mostra que há perdas do sistema produtivo, que importa reduzir ou eliminar, de modo a preservar os recursos minerais que são finitos (Boer et al., 2018). Adicionalmente, o fósforo tem sido considerado pela União Europeia, uma matéria-prima crítica, tanto na lista de 2017 como na lista atualizada de 2020. Assim, dada a dependência da EU de países externos, torna-se imperativo o desenvolvimento de técnicas eficazes e de baixo custo, que permitam recuperar este elemento de diversos pontos de perda (Chrispim et al., 2019). Possíveis soluções passam por capturar e reciclar o fósforo, e por tentar restabelecer o balanço entre as zonas de escassez deste elemento e as zonas de maior abundância. Além disto, é importante otimizar todos os processos que utilizem esta fonte mineral, de forma a promover um consumo mais sustentável e minimizar o desperdício deste recurso. O incentivo a uma lógica de economia circular é também um ponto fundamental nesta problemática, pois permite a conservação do valor do material dentro do sistema económico, permitindo prolongar o tempo de vida útil da matéria-prima (Wali et al., 2021).

Neste contexto, a principal motivação deste trabalho é o desenvolvimento e otimização de uma tecnologia que possibilite a recuperação de fósforo de efluentes líquidos municipais e previna eventuais fenómenos de proliferação de algas, conhecidos como eutrofização, que têm um significativo impacto negativo na qualidade das águas. Aliada a este objetivo, a motivação passa também por estabelecer um tratamento de efluente que permita que a concentração de P seja reduzida para o nível máximo de descarga, que atualmente está fixado entre 1 e 2 mg P/L, dependendo do caudal ou local de descarga, para toda a União Europeia (Zhang et al., 2017).

Atualmente existem algumas tecnologias que podem ser baseadas em métodos químicos, físicos, ou biológicos. Neste trabalho, o método químico considerado baseia-se no processo de cristalização, que permite obter um produto final sustentável e com valor acrescentado (a estruvite), que poderá ser comercializado e utilizado como fertilizante (Imtiaj, 2005).

## **1.2. Objetivo**

O presente trabalho foca-se no processo de cristalização de estruvite como forma de recuperação de fósforo, inicialmente presente em matrizes aquosas. Assim, foram realizadas diversas etapas, nomeadamente:

- Estudo da cinética de remoção de fósforo em soluções sintéticas para diferentes condições de operação, designadamente em relação à concentração inicial de fósforo; presença de iões comuns em efluentes reais; fonte alternativa de magnésio;
- Avaliação do fenómeno de *seeding* em efluentes sintéticos com diferentes *seeds*: estruvite e cinzas de biomassa;
- Estudo das cinéticas de remoção de fósforo em efluentes reais, com amostras de dois pontos de recolha distintos na ETAR.
- Caracterização do precipitado obtido em diversas condições operatórias

## **1.3. Organização do trabalho**

Este trabalho está organizado em 6 capítulos. Inicialmente descreve-se a motivação e objetivo do mesmo. No Capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos essenciais à compreensão do trabalho. Seguidamente, no Capítulo 3 é apresentada a revisão bibliográfica dos diferentes temas que foram estudados, de forma a destacar os aspetos que têm vindo a ser investigados nos últimos anos e a permitir a recolha de dados para comparação dos resultados deste estudo. Nos seguintes Capítulos 4 e 5 descrevem-se os materiais e métodos utilizados, assim como os resultados experimentais e respetiva análise e discussão. Finalmente, o Capítulo 6 reúne todas as conclusões mais relevantes obtidas ao longo do trabalho e possíveis sugestões de melhoria para trabalhos futuros.



## 2. Fundamentos Teóricos

### 2.1. A importância do fósforo

O fósforo (P) caracteriza-se como um elemento não-metal e essencial para o correto funcionamento biológico de todas as formas de vida no planeta Terra. Sendo este um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, encontra-se presente em diversas formas, nomeadamente o fósforo branco e fósforo vermelho. Devido à sua reatividade, tende a associar-se a outros elementos, formando fosfatos. Este nutriente tem um papel fundamental no desenvolvimento das células, uma vez que é o componente chave das moléculas que armazenam energia (adenosina trifosfato - ATP) e é um dos principais constituintes do ácido desoxirribonucleico (ADN) (Sarvajayakesavalu et al., 2018).

O fósforo é obtido através de mineração, a partir de rochas fosfatadas, que se formam a partir da decomposição de organismos marinhos e demoram milhões de anos a formar-se, sendo por isso considerado um recurso não renovável. A sua procura mundial é suprimida por quatro principais países fornecedores: China, Estados Unidos, Rússia e Marrocos, sendo que este último abrange 75% das reservas naturais mundiais (Boer et al., 2018). Atualmente, o fósforo é comercializado após uma etapa de extração mineira e processamento, de forma a ser transformado num produto com valor económico (Liu et al., 2012).

Os dois principais produtos fabricados industrialmente são o ácido fosfórico, utilizado na produção de fertilizantes e que corresponde a 95% da demanda total de fósforo, e o fósforo elementar, bastante utilizado nas indústrias de detergentes, suplementos alimentares, pesticidas e medicamentos (Boer et al., 2018).

Em ecossistemas naturais há um fluxo relativo a este elemento (Figura 2.1), iniciando-se na sua extração a partir das rochas, sendo para a produção agrícola ou outras aplicações industriais. Posteriormente, o P irá “perder-se” para o meio ambiente, principalmente por via hídrica. Devido ao aumento do consumo das reservas de fósforo e ao uso desmedido de fertilizantes, a quantidade de fósforo presente neste ciclo é também maior, o que potencia fenómenos indesejáveis, como a eutrofização. Este fenómeno baseia-se no aumento da concentração de fósforo nos recursos hídricos, tendo como consequência a proliferação exagerada de algas. Por sua vez, estas algas formam uma barreira entre a superfície da água e a atmosfera, inibindo a oxigenação das águas, levando à morte de seres vivos (Sarvajayakesavalu et al., 2018). Adicionalmente, numa fase posterior, a morte das algas (matéria orgânica) conduz a um consumo elevado de oxigénio, que tem solubilidade muito reduzida nas matrizes aquosas.

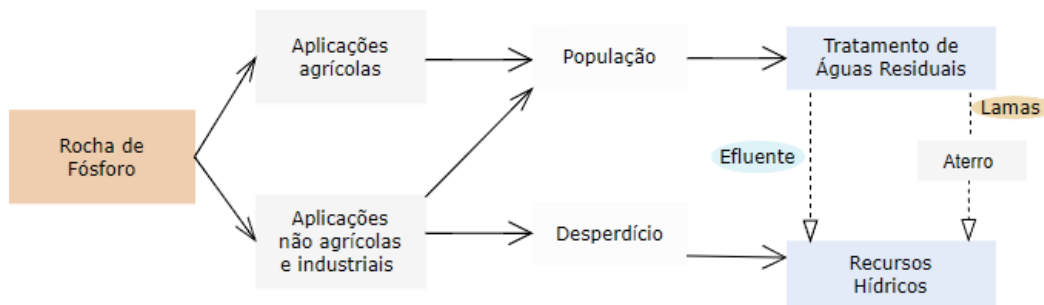


Figura 2.1. Fluxo do fósforo na sociedade atual (adaptado de Desmidt et al. (2015)).

Visto que o fósforo é um elemento reativo e que raramente se encontra na sua forma elementar, é importante conhecer quais as suas formas mais comuns, especialmente, nos efluentes líquidos. Os fosfatos podem ser categorizados como orgânicos e inorgânicos, sendo os inorgânicos (orto-fosfatos) os mais comuns no contexto de águas residuais. De notar que, a presença de diferentes espécies iónicas de fosfatos é dependente do pH da matriz aquosa (Figura 2.2) (Liu et al., 2012).

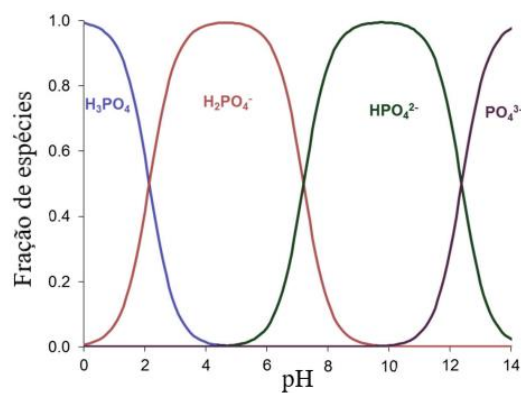


Figura 2.2. Espeiação de íons orto-fosfato em solução, em função do pH (adaptado de Rybalkina et al. (2019)).

De acordo com a Figura 2.2, a espécie presente em maiores concentrações para pH menor do que 2 é o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>); para pH entre 2 e 7, a espécie que predomina é o dihidrogenofosfato (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>); para pH superior a 7, a principal espécie é o HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (hidrogenofosfato), que para pH superior a 12 dá lugar ao ião fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) (Hinsinger, 2001). Deste modo, a principal variável a estudar num processo de remoção de fósforo deverá ser o pH, devido à enorme influência deste na especiação do fósforo em matrizes aquosas.

No contexto de tratamento de efluentes, o fósforo pode ser reaproveitado de diferentes formas, como por exemplo, através da cristalização de estruvite ou hidroxiapatite, descritas no Capítulo 2.3.1.

## 2.2. Estações de águas residuais como fonte de fósforo

As estações de águas residuais (ETAR) são a base deste trabalho, visto que é nestas que se irá enquadrar a tecnologia a propor. Estas estações são alvo de constantes estudos com o intuito de otimizar os processos e valorizar potenciais sub-produtos. Uma ETAR consiste em várias fases de tratamento (Figura 2.3), sendo a primeira categorizada como tratamento preliminar, onde se removem os sólidos mais grosseiros por técnicas de gradagem, seguindo-se de um tratamento primário através de clarificadores, que recorrem ao fenómeno de sedimentação e, finalmente, um tratamento secundário (Stratful et al., 2004).

Este último tratamento baseia-se, geralmente, num tratamento biológico, onde resultam lamas (ativadas) que terão de ser posteriormente tratadas. Em algumas ETARs, as lamas são processadas por digestão anaeróbia, e subsequente desidratação, de forma a recuperar a água tratada. Da digestão anaeróbia resulta biogás, que poderá ser utilizado para produção de energia. Apesar do tratamento secundário conferir uma boa qualidade à água tratada a partir de efluentes domésticos, ainda pode ser adicionado um tratamento terciário (opcional), para garantir que o efluente tratado cumpre determinados parâmetros específicos (e.g. o fósforo) (Ye et al., 2017).

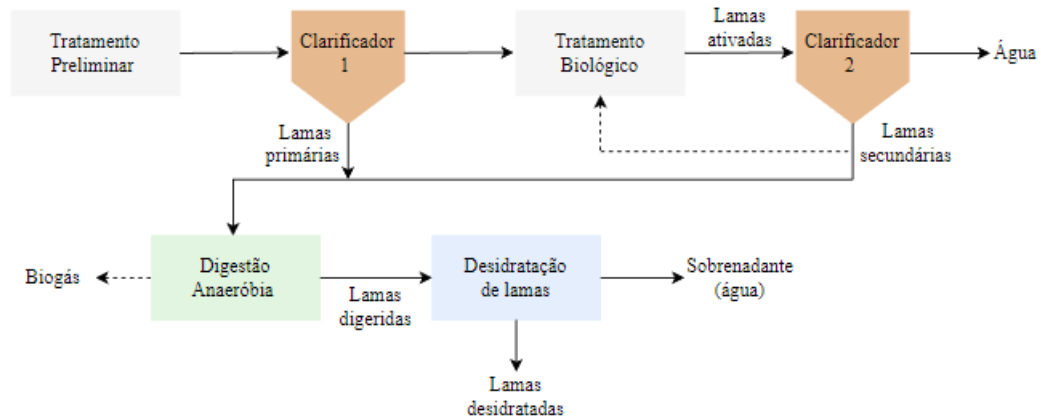


Figura 2.3. Representação esquemática dos processos de uma ETAR com tratamento primário e secundário.

Este tipo de estações são de extrema importância, uma vez que permitem o tratamento de diferentes tipos de efluentes, tanto domésticos como industriais, devolvendo a água para o ambiente com níveis de substâncias poluentes aceitáveis, de acordo com a legislação em vigor.

Estima-se que as principais fontes de fósforo nas águas residuais sejam os excrementos humanos, que correspondem a cerca de 30 a 50% da quantidade de fósforo total nestes efluentes. O restante provém do uso de detergentes sintéticos à base de polifosfatos e outros

produtos que contenham fósforo. Como referido, as formas mais comuns de fósforo presentes nestas águas são na forma de compostos inorgânicos, nomeadamente poli e orto-fosfatos (Graziani et al., 2006).

Atualmente, a remoção de fósforo nas ETAR pode ocorrer por métodos: biológicos, nomeadamente através de estabilização e assimilação biológica; químicos, sendo exemplos a precipitação e adsorção; e físicos, tais como a osmose inversa e filtração. A opção mais utilizada é a biológica, visto que remove eficazmente este nutriente, porém tem como desvantagem o facto de não promover remoções abaixo dos limites máximos de descarga de P nos efluentes (Graziani et al., 2006) .

Numa ETAR, o fósforo está presente tanto na fase líquida (efluente), como na fase sólida (lamas desidratadas), dando a oportunidade de desenvolvimento de diferentes técnicas de recuperação para cada uma destas fases. Relativamente à localização das unidades de recuperação de P, existem três pontos principais a considerar, referentes à fase líquida: no efluente após o tratamento primário, nas lamas resultantes da digestão anaeróbia e na água residual resultante do processo de desidratação de lamas. A escolha destes locais deve ter em conta a concentração de P, devendo salientar-se que a maior carga está incorporada nas lamas. Estima-se que da quantidade total de P presente nos efluentes, cerca de 50% estará presente na água resultante do processo de desidratação das lamas, sendo este um fator relevante na escolha de um local de captura deste nutriente. No entanto, deve ter-se em atenção o facto de que quando se recupera P em matrizes aquosas, apenas se conseguirá recuperar o que está dissolvido na forma de orto-fosfatos (P-PO<sub>4</sub>) (Ye et al., 2017).

Assim, uma das localizações com maior potencial para inserir uma unidade de recuperação de P, é após a desidratação de lamas que ocorre posteriormente à digestão anaeróbia, e que utiliza como substrato lamas primárias e/ou secundárias (Figura 2.4). A desidratação pode ser efetuada através de diferentes tecnologias, nomeadamente por centrifugação, filtros de banda ou filtros de prensa e, desta resultam duas fases, uma sólida (lamas desidratadas) e outra líquida (efluente) onde poderá ser integrada a nova unidade de recuperação de P (Baslev, 2018).

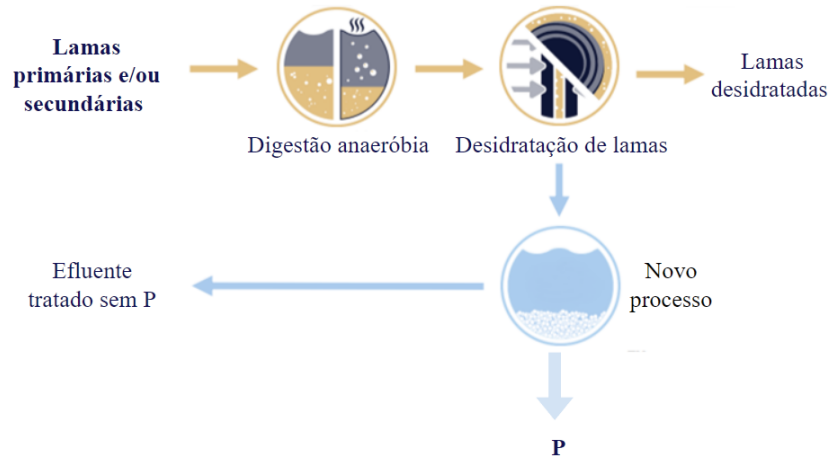


Figura 2.4. Representação esquemática do tratamento de lamas de uma ETAR (adaptado de Baslev (2018))

### 2.2.1. Legislação europeia e nacional

Devido ao constante aumento do consumo de produtos que contêm fósforo, ao seu uso ineficiente e ao conseqüente desperdício desta fonte não renovável, torna-se necessário estabelecer legislação que limite a sua libertação para o meio ambiente, de forma a evitar fenômenos de eutrofização. Neste sentido, a União Europeia tem lançado novas diretivas e iniciativas que condicionam a concentração de fósforo nos efluentes tratados nas ETAR. Estas normas têm como principal objetivo minimizar o desperdício deste mineral e permitir a sua recuperação, fechando assim o ciclo do fósforo.

Atualmente na União Europeia (UE) está em vigor a Diretiva 91/272/EEC ,14 de maio, que limita a descarga de efluentes que contenham fósforo provenientes de ETAR, com o objetivo de proteger o ambiente dos efeitos adversos que advêm das descargas de águas residuais domésticas a industriais. Assim, o valor limite de emissão (VLE) de P é 2 mg P/L para ETAR com 10.000-100.000 pe e 1 mg P/L para >100.000 pe. Adicionalmente, o Regulamento (EC) 2003/2003 relativo aos fertilizantes, que recentemente foi atualizado pelo Regulamento (UE) 2019/1009, inclui critérios para o fim do estatuto de resíduos associados à produção deste tipo de produtos, limitando a quantidade mínima de nutrientes e quantidade máxima de contaminantes como chumbo e mercúrio, que os fertilizantes podem ter. Os produtos que estão de acordo com estes requisitos deverão ter marcação CE (Rótulo da UE), incentivando o mercado para o desenvolvimento de novas tecnologias de recuperação de nutrientes. Este regulamento permite que um produto que esteja em conformidade com o regulamento nacional de um estado-membro da UE possa ser comercializado em qualquer outro estado membro,

exceto se forem declarados como produtos prejudiciais à saúde humana ou ao meio ambiente (Remy et al., 2015).

A Suíça (apesar de não pertencer à UE) destaca-se como o primeiro país Europeu a definir limites para as descargas de efluentes que contenham fósforo e a tornar obrigatória a recuperação e reciclagem de lamas, sendo proibida a aplicação de lamas diretamente no solo. Estes objetivos entraram em vigor em 2016, e admitem um período de transição de 10 anos, tendo como principal foco o tratamento e reciclagem de lamas provenientes de matadouros, que representam grande parte do fluxo anual de fósforo neste país (Thornton, 2022).

Sendo este um problema emergente em todo o mundo, países que não pertencem à UE também têm sugerido a implementação de legislação específica, nomeadamente os Estados Unidos onde a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) propôs que a concentração de fósforo nos efluentes libertados não deveria ser superior a 0,2 mg P/L (EPA, 2022). Recentemente, em 2020, na China em Kunming, foi decretada uma lei que impõe limites mais rigorosos para a descarga de efluentes, sendo de 0,05 mg P/L o máximo admitido na descarga do efluente (Chrispim et al., 2019).

Em Portugal, importa referir o Decreto-Lei n.º 152/97, 19 de junho, e que estabelece as disposições que se aplicam à recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas no meio aquático, procedendo à transposição para o direito interno da Diretiva 91/271/CEE, de 21 de maio de 1991. Os limites de descarga para as zonas sensíveis sujeitas a eutrofização são os mesmos da legislação europeia. Neste contexto, é importante referir o Decreto-Lei n.º 119/2019, de 21 de agosto, que estabelece o regime jurídico de produção de água para reutilização, obtida a partir do tratamento de águas residuais, bem como da sua utilização. Este decreto refere algumas situações onde esta água poderá ser reutilizada, nomeadamente para lavagem de ruas, usos recreativos de enquadramento paisagístico, água de combate a incêndios e para rega. Relativamente aos limites de descarga de P para água de rega, o máximo é de 5 mg P/L e para água de usos recreativos de 2 mg P/L.

## 2.3. Processos de cristalização para recuperação de fósforo

### 2.3.1. Descrição do processo e aplicações

A cristalização é um processo essencial na indústria química, visto que permite a separação e purificação de diversos produtos. Esta pode ser descrita pela mudança de fase onde há formação de um produto cristalino numa solução. Por definição, os cristais são sólidos constituídos por átomos que estão dispostos num padrão específico de repetição, característico de um sólido cristalino, que se estende a três dimensões e, apesar de todos os cristais serem sólidos, nem todos os sólidos são cristais (Myerson, 2002).

O fenómeno de cristalização ocorre a partir do instante em que uma determinada solução se torna sobressaturada, ou seja, quando o limiar da zona metaestável é ultrapassado e a concentração da solução excede o índice de solubilidade, tal como se ilustra na Figura 2.5. Pelo contrário, quando a concentração é menor que o índice de solubilidade, os cristais que poderão estar presentes em solução, tenderão a dissolver-se. Assim, o valor de saturação é determinante para que ocorra o processo de cristalização, sendo esta uma das características fundamentais a ter em conta (McGinty et al., 2020).

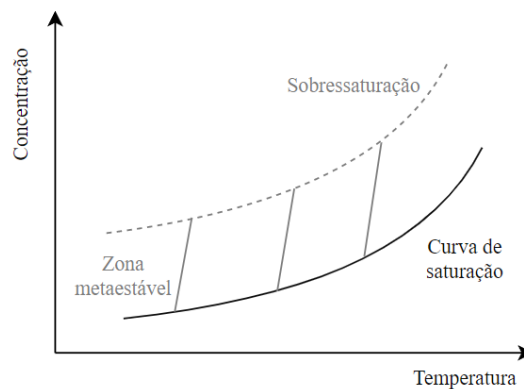


Figura 2.5. Representação da zona metaestável num processo de cristalização (adaptado de Duroudier (2016)).

A formação de cristais corresponde a um processo de transformação de energia, onde se formam aglomerados de moléculas aleatoriamente, consumindo energia da solução sobressaturada. Durante este processo dá-se a colisão contínua destas moléculas e formam-se núcleos estáveis (libertando energia). De um modo simplificado, este processo pode ser descrito em duas fases principais, ocorrendo primeiro a nucleação, seguida do crescimento do cristal. Ambas as fases têm extrema relevância na qualidade e características do produto final (Ali et al., 2005).

A nucleação corresponde à primeira fase de criação dos cristais e pode ocorrer através de duas vias, nucleação primária ou secundária (Figura 2.6), que diferem essencialmente no tipo de solução utilizada que irá induzir a formação de núcleos. A nucleação primária refere-se à formação de núcleos a partir de uma solução sem presença de sólidos cristalinos. A secundária corresponde a uma solução que contém sólidos cristalinos do mesmo material que se quer cristalizar. Por sua vez, a nucleação primária pode ser homogênea ou heterogênea, sendo a homogênea um processo que raramente ocorre na prática, visto que a formação de núcleos ocorre sem qualquer auxílio de uma superfície. Pelo contrário, na nucleação heterogênea, há formação de núcleos induzida pela presença de impurezas dissolvidas na solução ou pela presença de qualquer outro tipo de superfície (Myerson, 2002).

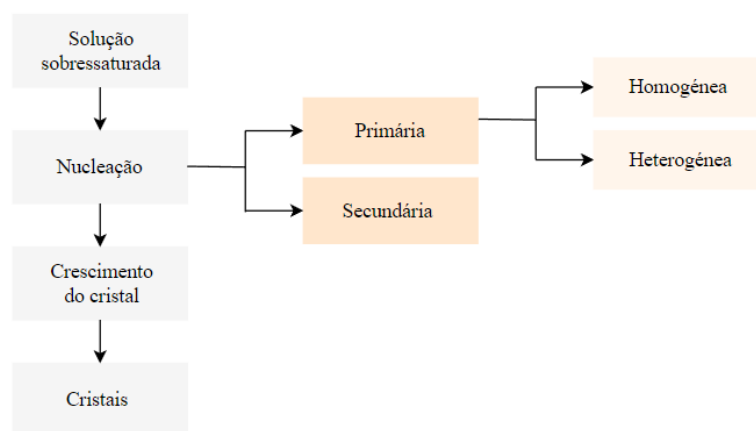


Figura 2.6. Representação esquemática do processo de cristalização (adaptado de Krishnamoorthy et al. (2021)).

A formação dos primeiros núcleos só poderá ocorrer após a solução estar sobressaturada, definindo-se como tempo de indução o tempo entre o início da sobressaturação e o aparecimento de novos núcleos. Este tempo deverá ser o mínimo possível numa lógica de otimização de processos e os fatores que o poderão influenciar têm sido alvo de vários estudos (Kataki et al., 2016).

Na prática, diversos fatores podem influenciar o tempo de indução e a nucleação. Destacam-se o pH, a velocidade de agitação da matriz aquosa e a presença de outros íons. Porém, o fator com maior influência é o índice de saturação, que irá determinar o desenvolvimento dos cristais (Zhang et al., 2017). Sabe-se que quanto maior for o rácio de sobressaturação, menor será o tempo de indução e maior será o número de núcleos formados, resultando num menor tamanho dos cristais finais (Fromberg et al., 2020).

Sendo a nucleação um processo espontâneo e um ponto crucial no desenvolvimento dos cristais, a otimização da mesma tem especial relevância. Neste sentido, a comunidade científica começou a estudar o fenómeno de *seeding*, que vem substituir esta primeira fase. O *seeding*



consiste na adição de cristais previamente formados, fornecendo assim vários núcleos maturados que geralmente reduzem a energia necessária para a nucleação. A importância desta técnica reside no facto de a energia de ativação ser menor quando os núcleos se formam sobre superfícies pré-existentes, uma vez que fornecem um modelo de maturação para os mesmos. Esta é a principal razão para que a nucleação heterogénea seja a fonte predominante de núcleos na grande maioria dos processos de cristalização (McGinty et al., 2020).

A literatura tem dado destaque à cristalização como uma boa opção para recuperação de fósforo na forma de estruvite. A estruvite ou *magnesium ammonium phosphate* (MAP) é um composto hexahidratado formado por iões magnésio ( $Mg^{2+}$ ), amónio ( $NH_4^+$ ) e fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) em quantidades equimolares ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ). Este composto tem uma solubilidade de 0,018 g/100 mL de água a 25°C e forma-se quando a combinação destes iões é superior à sua constante de solubilidade ( $K_{sp}$ ), dando origem a um composto estável, que se caracteriza por ser branco e cristalino, com uma estrutura prismática ortorrômbica (Siciliano et al., 2020). Na Eq. 2.1 está indicada a reação de formação de estruvite (Siciliano et al., 2020).



onde  $n=0, 1$  ou  $2$

A estruvite foi descoberta em Los Angeles, na Califórnia, nos anos 60, numa estação de tratamento de águas. Os cristais de estruvite eram considerados um problema, visto que se formavam espontaneamente nos digestores de lamas e nas linhas de separação, causando problemas operacionais, nomeadamente o entupimento de tubagens e de válvulas, diminuindo a eficiência de tratamento de efluentes. Por esta razão, a maioria dos artigos relativos à estruvite estudavam e apresentavam novas formas e estratégias de mitigação da formação destes cristais, em vez de procurarem otimizar este processo espontâneo e estudar as suas vantagens (Kataki et al., 2016).

O processo de cristalização de estruvite apresenta inúmeras vantagens, uma vez que é uma técnica que se adequa a águas residuais com nutrientes em grandes concentrações, permitindo a remoção dos mesmos e produzindo um fertilizante de libertação lenta e facilmente transportável (Wang et al., 2006).

A precipitação da estruvite permite remover cerca de 80 a 90% do fósforo dissolvido nos efluentes e cerca de 20 a 30% do azoto. O principal desafio relativo a esta precipitação é referente à concentração de fósforo no efluente a tratar, uma vez que abaixo de 50 mg P/L a eficiência do método diminui significativamente. Assim, uma das soluções passa por aplicar e desenvolver este processo para zonas da ETAR onde existem maiores fluxos de fósforo

(Chrispim et al., 2019). Tipicamente é necessário adicionar magnésio, por se encontrar em baixa concentração nos efluentes domésticos.

### 2.3.2. Variáveis do processo

O processo de cristalização pode ser controlado com recurso a diversas variáveis, nomeadamente a concentração inicial de fósforo na água a tratar, as razões molares de reagentes que atuam como fonte de magnésio e azoto, velocidade de agitação da matriz aquosa, temperatura, pH e quantidade de iões coexistentes (força iónica). De entre estas variáveis, as mais relevantes são a razão molar de reagentes e o pH, sendo este último o que tem maior influência na quantidade de estruvite formada, assim como na sua pureza (Shih et al., 2017).

De acordo com a Figura 2.7, a estruvite pode formar-se numa gama variada de pH, desde 6,5 a 12,5. Contudo, o pH ótimo situa-se, geralmente, entre 8 e 9,5. Com o aumento de pH, a solubilidade da estruvite tende a descer, até aproximadamente pH 9. A partir deste valor, a solubilidade volta a aumentar, resultando num decréscimo da precipitação de estruvite. Para além disto, a formação de estruvite pode estar associada a libertação de iões  $H^+$ , resultando numa diminuição do pH da matriz aquosa. Esta variação do pH gera alterações no tipo de iões necessários à formação deste cristal, influenciando a eficiência do processo (Tansel et al., 2018). Quando o pH da matriz aquosa varia, o tipo de espécies presentes em solução também poderá variar, formando vários tipos de iões complexos de magnésio e fósforo, sendo os mais comuns  $MgOH^+$ ,  $MgPO_4^{4-}$  e  $MgH_2PO_4^+$ , que também irão influenciar a formação e pureza da estruvite (Kim et al., 2017).

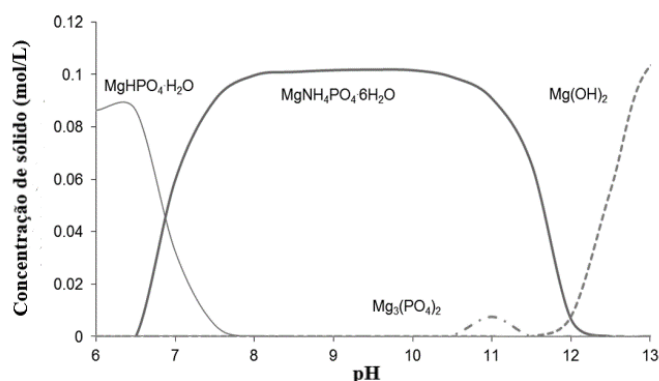


Figura 2.7. Formação de estruvite e outros minerais em função do pH (adaptado de Kim et al. (2017)).

Assim, a presença de diferentes espécies iônicas na matriz aquosa pode potencializar a formação de outros compostos e ter uma grande influência na pureza do produto final formado, se as condições do processo não estiverem bem controladas. No contexto da formação de estruvite, existem alguns minerais que se podem formar tendo em conta os iões referidos, nomeadamente a brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), que de acordo com a Figura 2.7 se forma a pH mais elevado e o fosfato de magnésio ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ), a pH mais baixo. Contudo, uma vez que existe um leque variado de outros iões presentes nos efluentes reais, nomeadamente cálcio, quando introduzida uma fonte de magnésio, há também a possibilidade de formação de um outro mineral comum, a hidroxiapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) que, geralmente, inibe a formação de estruvite, tendo impacto direto na eficiência do processo (Shih et al., 2017).

Como referido, um outro ponto crucial na formação de estruvite é a razão molar de reagentes, nomeadamente magnésio e azoto, com impacto direto no tipo de produtos formados. Assim, sendo este processo aplicável em efluentes, deve fazer-se uma caracterização prévia, visto que geralmente os componentes de azoto ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$ ) se encontram em grandes quantidades, sendo apenas necessário adicionar uma fonte de magnésio ao sistema (Tansel et al., 2018). De acordo com Kim et al. (2017), a estruvite pode formar-se a partir de um rácio de  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$  1:1:1 até 1,6:1:1. No entanto, a partir de 1,3:1:1 a diferença na quantidade formada não é significativa. De notar que quanto maior for este rácio, maior será a quantidade de reagentes a adicionar ao sistema, levando inerentemente a um aumento de custos do processo.

### 2.3.3. Tecnologias industriais

Atualmente existem inúmeras aplicações a nível laboratorial de tecnologias com base no fenómeno da cristalização, assim como unidades à escala piloto. Visto que este é um processo rentável e com condições ótimas definidas, têm sido desenvolvidos à escala industrial diversos processos com o objetivo de recuperar fósforo na forma de estruvite ou hidroxiapatite, através do tratamento de efluentes municipais e industriais (Siciliano et al., 2020). Na Tabela 2.1 estão referidas seis tecnologias aplicadas em diversos países com o objetivo comum de recuperar fósforo. Os principais fatores que distinguem estas tecnologias são o tipo de reagentes utilizados e a concentração mínima de fósforo que o efluente a tratar deverá conter, de forma a não comprometer a eficiência do processo.

Tabela 2.1 Tecnologias para remoção de P através de precipitação.

Ref.	Tecnologia	Reagentes	C <sub>0</sub> (mg P/L)	Produto	RP (%)
[1]	NuReSys ®	MgCl <sub>2</sub> , NaOH	100-140	Estruvite	80-85
[2]	Crystalactor ®	Ca(OH) <sub>2</sub> , NaOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	>25	Hidroxiapatite	70-80
[3]	PHOSPAQ®	MgO	50-65	Estruvite	70-95
[4]	Phosphogreen	MgCl <sub>2</sub> , NaOH	35-100	Estruvite	90
[5]	Ostara Pearl ®	MgCl <sub>2</sub> , NaOH	100-900	Estruvite	85
[6]	PHOSPHIX™	Ca(OH) <sub>2</sub> , NaOH	100	Hidroxiapatite	>90

C<sub>0</sub>- concentração inicial de fósforo no efluente; RP- recuperação de P [1] Ye et al. (2017), [2],[3] Desmidt et al. (2015), [4] Chrispim et al. (2019), [5] Siciliano et al. (2020), [6] Muys et al. (2021).

A tecnologia NuReSys® foi desenvolvida por uma empresa belga em 2006 e pode ser aplicada tanto no tratamento de lamas, como no tratamento de efluentes derivados de diversas indústrias. Este processo permite uma remoção de cerca de 80-85% de fósforo e tem uma configuração simples e facilmente implementável (Ye et al., 2017).

Relativamente ao processo representado na Figura 2.9A é inserida uma corrente de ar que permite a agitação e eventual dissolução de pequenas partículas que possam estar suspensas, provocando também o aumento do pH. Após esta fase, o efluente segue para o cristalizador onde são adicionados dois reagentes, cloreto de magnésio e hidróxido de sódio, de forma a controlar o pH da mistura entre 8 e 8.5 e permitir a formação de cristais de estruvite. Estes cristais são purgados e vendidos diretamente ao consumidor (Ye et al., 2017).

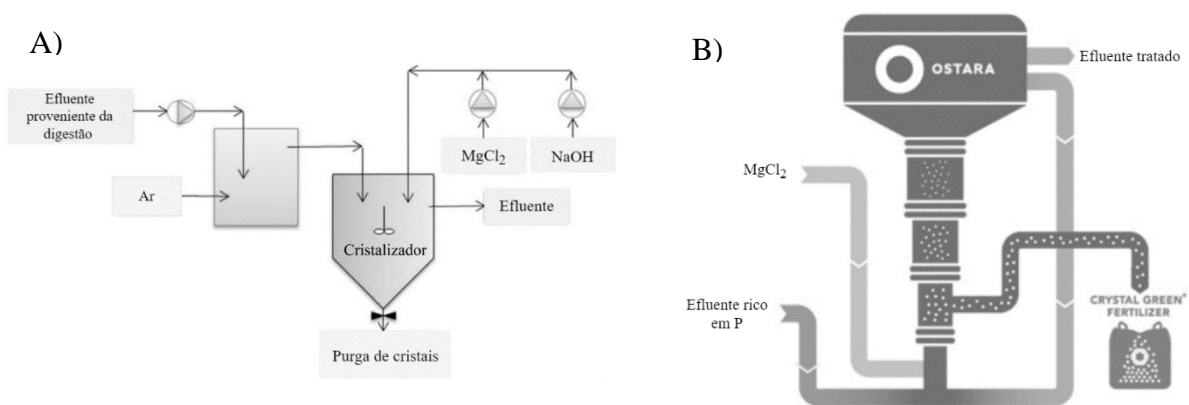


Figura 2.8. Diagrama de processo da tecnologia A) NuReSys (adaptado de Ye et al. (2017), B) Ostara Pearl (adaptado de Urdalen (2013)).

A tecnologia Ostara Pearl foi desenvolvida no Canadá em 2005 e baseia-se nos mesmos princípios que a tecnologia anterior, porém apresenta algumas diferenças na sua configuração.

Esta consiste em três zonas com diâmetros que variam de forma gradual e crescente, da base para o topo do cristalizador (Figura 2.9B). Na zona da base são inseridos os reagentes e recuperados os cristais de estruvite, na zona central ocorre o processo de cristalização e no topo dá-se o escoamento do efluente tratado. Além disto, este processo tem uma zona de recirculação de efluente, que se posiciona no topo da coluna e apresenta um caudal cerca de 20 vezes superior ao caudal de entrada de efluente não tratado (Chrispim et al., 2019).

De forma semelhante à tecnologia NuReSys, é inserida uma corrente com  $MgCl_2$  numa razão Mg:N:P de 1:1:1 e é adicionado NaOH para controlo do pH. Assim, esta unidade de recuperação trata entre 1920 a 2880 m<sup>3</sup> de água residual por dia, recuperando cerca de 85% do fósforo e produzindo 1,43 a 1,58 ton de estruvite por dia, que será posteriormente comercializada (Desmidt et al., 2015).

A estruvite resultante do processo Ostara Pearl® é comercializada com o rótulo Crystalgreen® e tem na sua composição 5% de N, 28% de P e 10% de Mg. Esta é comercializada como sendo um fertilizante de libertação lenta, permitindo uma assimilação prolongada dos nutrientes no solo (CrystalGreen®, 2022).

## 2.4. Impacto da estruvite no mercado dos fertilizantes

A estruvite apresenta diversas características favoráveis quando utilizada na forma de fertilizante, uma vez que é rica em nutrientes (fósforo e azoto) essenciais para o crescimento das plantas. Além disso, sendo um composto com baixa solubilidade, permite que este fertilizante seja libertado lentamente no solo, evitando fenómenos de sobredosagem, que podem contribuir para que os nutrientes sejam perdidos nos circuitos de água e favoreçam a eutrofização (Siciliano et al., 2020).

Assim, à semelhança dos fertilizantes comerciais, como o TSP (super fosfato triplo) e DAP (fosfato diamónico), a estruvite apresenta alta biodisponibilidade, isto é, é facilmente absorvida pelas raízes das plantas e tem uma ação duradoura, não sendo necessária uma aplicação constante deste tipo de produto. Quando comparada com os fertilizantes TSP e DAP, as concentrações de nutrientes são idênticas, porém a estruvite apresenta uma vantagem derivada da sua libertação lenta no solo, permitindo um efeito duradouro nas raízes das plantas. Ainda no âmbito das suas características intrínsecas, este fertilizante tem baixo potencial de libertação de metais pesados e micropoluentes, como microplásticos, uma vez que quando produzido nas condições ótimas, a probabilidade de incorporação de impurezas no produto é baixa (Zhang et al., 2017).

Por estes motivos, a estruvite foi recentemente incluída na lista de fertilizantes que cumprem os requisitos legais para serem comercializados na UE, Regulamento (UE) 2019/1009, que agrega os fertilizantes que não contêm substâncias potencialmente perigosas e que possam causar danos à saúde humana e/ou contribuir para um impacto ambiental negativo (Remy et al., 2015).

Assim, a estruvite destaca-se no mercado dos fertilizantes como sendo um composto que contém nutrientes reciclados e que apresenta uma absorção mais lenta, ao contrário dos fertilizantes tradicionalmente comercializados derivados da rocha de fósforo. Em relação à qualidade deste produto, de acordo com os relatórios de processos implementados atualmente, este apresenta alta qualidade relativamente à sua pureza e baixa taxa de variabilidade (Siciliano et al., 2020).

Um dos aspetos com maior relevância na análise do mercado deste produto é o seu preço de venda comparativamente ao seu custo de produção. Segundo a literatura, o preço de venda da estruvite corresponde a cerca de 245 €/ton, porém o seu custo de produção pode variar entre 520 e 2800 €/ton. O custo de produção abrange os custos dos reagentes, nomeadamente a fonte de Mg e NaOH, e outros custos operacionais, sendo que pode variar consoante a quantidade de P presente no efluente (Siciliano et al., 2020). Embora o seu custo de produção seja significativamente mais elevado do que o preço de venda, deve ter-se em conta que um processo de remoção de P das águas residuais é obrigatório, tendo em conta os níveis máximos de descarga deste elemento. Assim, a possibilidade de ter um sub-produto com valor comercial associado a este tratamento deverá ser visto como uma mais-valia e não como um custo.

Relativamente ao seu mercado, estima-se que em 2020, na UE, a produção anual de estruvite tenha sido de aproximadamente 10.000 ton, correspondendo a cerca de 1000 a 1250 ton de P recuperado. Atualmente esta produção de estruvite representa 0,5% da importação na EU de fertilizantes de P, no entanto prevê-se que este processo possa vir a suprir cerca de 13% destas importações. Assim, paralelamente ao contributo positivo deste produto no âmbito da sustentabilidade, a dependência de importação de fertilizantes tornar-se-á progressivamente menos relevante, sendo este um aspeto importante, uma vez que a origem destes produtos está concentrada num núcleo pequeno de países, onde qualquer disrupção provocada por conflitos políticos, catástrofes, etc., poderá ter um impacto crítico no mercado de fertilizantes (Muys et al., 2021).

### 3. Estado da Arte

Sendo a recuperação de fósforo um assunto emergente, torna-se cada vez mais importante estudar o seu comportamento perante diferentes condições, de forma a definir as potenciais condições ótimas para um processo de recuperação deste nutriente. Neste capítulo são considerados diversos estudos da literatura, que permitem identificar e compreender os parâmetros mais relevantes relativos a este tema.

#### 3.1. Concentrações de fósforo na ETAR

Com o objetivo de facilitar a escolha de uma localização ideal para um processo de remoção de P, é crucial conhecer as diferentes etapas que ocorrem numa ETAR, assim como as concentrações de fósforo em diferentes fases do processo. Na Tabela 3.1 estão apresentadas as principais características dos efluentes em diversos locais de uma ETAR, desde o pH até à concentração de diferentes tipos de fósforo e de possíveis iões competitivos.

Tabela 3.1 Características de amostras recolhidas em diferentes fases dos processos na ETAR.

	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
Origem da Amostra	Efluente do processo de lamas ativadas	Efluente do clarificador secundário	Efluente após digestão anaeróbia	Efluente sobrenadante da digestão anaeróbia	Lamas desidratadas (após tratamento de lamas)
pH	6,85-7,12	7,2	7,9±0,2	7,63	5,14
ST (g/L)	-	-	28±3	-	-
PT (mg P/L)	-	-	480±44	-	-
sPT (mg P/L)	5,7-17,3	-	-	-	-
tP-PO <sub>4</sub> (mg P/L)	-	147	30,5±5,2	-	189
sP-PO <sub>4</sub> (mg P/L)	-	-	-	25,19-32,10	-
Mg (mg/L)	8,97-9,21	-	-	12,31-18,63	47,5
K (mg/L)	10,3-12,1	34,2	-	-	150
Na (mg/L)	53,7-54,2	-	-	-	96
Ca (mg/L)	41,1-43,7	-	-	-	110

ST- sólidos totais; PT-fósforo total; sPT- fósforo total dissolvido; tP-PO<sub>4</sub>- orto-fosfatos totais; sP-PO<sub>4</sub>- orto-fosfatos dissolvidos; [1]Hu et al. (2021); [2]Rajkumar et al. (2010); [3]Zuliani et al. (2016); [4]Wei et al. (2019); [5] Shokouhi, (2017)

Na Tabela 3.1 verifica-se que o pH dos efluentes recolhidos em diferentes pontos da ETAR, está normalmente compreendido entre 6 e 8, correspondendo o pH menor às lamas desidratadas. Relativamente aos orto-fosfatos totais, e comparando o efluente do tratamento secundário e o efluente após digestão anaeróbia, são notórias as maiores concentrações no efluente resultante do tratamento secundário.

No que diz respeito ao tipo de iões presentes nos vários pontos da ETAR, verifica-se que o teor de magnésio nos efluentes é relativamente baixo, geralmente entre 8 e 18 mg/L. No caso do efluente do processo de lamas ativadas, as concentrações de cálcio são bastante superiores às de magnésio, podendo constituir um problema para a formação de estruvite, uma vez que o P tenderá a formar hidroxiapatite.

Relativamente ao potássio, este tende a estar em maiores concentrações no efluente do tratamento biológico, quando comparado com o efluente do clarificador secundário. De notar que há uma diferença proeminente em todos os iões nas lamas desidratadas, verificando-se que as concentrações dos diferentes iões nas lamas são bastante superiores às dos efluentes.

### **3.2. Recuperação de fósforo por estruvite**

Sendo a estruvite um produto com valor acrescentado e com uma previsão de mercado com tendência a aumentar, é importante otimizar este processo a nível industrial. Para isso, devem definir-se as condições ótimas de formação deste produto, assim como eventuais fatores que possam interferir neste processo.

#### **3.2.1. Variáveis operatórias para controlo do processo**

O processo de formação de estruvite pode ser controlado e otimizado com recurso a algumas variáveis operatórias, designadamente as indicadas na Tabela 3.2. Como referido anteriormente, o pH é o fator mais importante, uma vez que influencia diretamente a especiação dos compostos presentes na matriz aquosa. A Tabela 3.2 resume diversos estudos com o objetivo comum de recuperar fósforo na forma de estruvite, recorrendo a reagentes que contenham magnésio e azoto.



Tabela 3.2 Condições operatórias ótimas relativas ao processo de formação de estruvite.

Ref.	Matriz aquosa	Variáveis Operatórias					Conclusões		pH ótimo	
		pH	C <sub>0</sub> (mg P/L)	Razão Mg:N:P	Temperatura (°C)	Velocidade de agitação (rpm)	Tempo de reação (min)	RP (%)		
[1]	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8,7	82,9	1:0.7:1	25	4500	120	91,9		
[2]	Efluente real municipal	8; 9; 10	256,3	2.5:1:1	25	200	40	48,7; 84,2; 93,2	Mg > 2,5 diminuiu a pureza da estruvite, formando bobierite	9 Nota: pH > 10 diminui pureza
		9		3:1:1				92,1		
		9		2.5:15:1				92,5		
[3]	Sintético (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) Efluente real municipal	9	-	1:1:1	-	-	180	97,1	8-9 Nota: pH > 10 diminui pureza	
				1.2:1:1				99,8		
				2:1:1				99,5		
		9	221	1:74.9:1.8				90		
		6-12		1:1:1				60 a > 95		
[4]	Efluente real municipal	8,3	189	0.6:5:1	25	100	60	77,2	-	
				0.8:5:1				86,6		
				1.1:5:1				93,2		
				1.1:0.9:1				89,3		
[5]	Efluente real municipal	9.5	472,5	2:5:1	25	300	90	91,2		
[6]	Sintético (NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	8,6	130,2	1:1:1	25	<i>Air mixing</i> (40L/min)	15	25	> Mg, < tempo indução	
				3:1:1				65		
				5:1:1				92		

C<sub>0</sub> – concentração inicial de fósforo; RP- recuperação de fósforo; [1] Wang et al. (2006), [2] Warmadewanthi et al. (2009), [3] Kim et al. (2017), [4] Shokouhi (2017), [5] Lavanya et al. (2021), [6] Korchef et al. (2011).

Como se observa na Tabela 3.2 realizaram-se diversos estudos com recurso a diferentes tipos de matrizes aquosas, onde se alteraram as condições operatórias, de forma a verificar qual dos fatores teria maior impacto na recuperação de fósforo. Conforme a teoria anteriormente apresentada, a formação de estruvite ocorre preferencialmente para pH na gama 8-10, sendo este facto verificado na maioria dos estudos. Warmadewanthi et al. (2009) e Kim et al. (2017) avaliaram uma gama mais alargada de pH. Contudo, estes autores obtiveram conclusões semelhantes para o valor de pH ótimo, sendo este 9 e entre 8-9, respetivamente. Ambos os estudos verificaram que para pH superior a 10, apesar de ocorrer um aumento na remoção de P, a pureza da estruvite diminui.

Além deste fator, também a razão Mg:N:P tem sido objeto de estudo, tendo-se observado que para um pH semelhante, que quanto maior o teor de Mg, maior é a recuperação de P. No entanto, é de notar que o aumento desta razão poderá aumentar a recuperação, porém tem algumas consequências na pureza do produto final. De facto, Warmadewanthi and Liu (2009) reportam que o aumento da razão Mg:N:P de 2.5 para 3 teve impacto na pureza da estruvite, uma vez que se formou bobierite. Nos estudos de Shokouhi (2017) e Korchef et al. (2011) também se concluiu que para uma razão molar de Mg superior, os valores de recuperação de P aumentam, verificando-se ainda em Korchef et al. (2011) que isso corresponde a um tempo de indução menor.

Relativamente à velocidade de agitação, Wang et al., (2006) indica que este não é um parâmetro com influência relevante neste tipo de sistema, sendo por isso um parâmetro que não é normalmente estudado, assim como a temperatura.

Relativamente ao tempo de reação, a literatura indica que cerca de 30 minutos de reação são suficientes para se atingir estado estacionário, não havendo um aumento expressivo na recuperação de P após este tempo (Wang et al., 2006).

## 3.2.2. Efeito de outros iões na matriz aquosa

Uma vez conhecidas as condições ótimas para a formação de estruvite e as características básicas das matrizes aquosas nas ETAR, torna-se importante estudar o efeito de outros iões que possam estar presentes nestas matrizes. Assim, na Tabela 3.3 resumem-se as gamas de concentração dos iões mais comuns nos efluentes, designadamente o cálcio, sódio, magnésio, sulfato e cloro. A Tabela 3.4 resume estudos que avaliaram a influência de diferentes iões na formação de estruvite, e que serão usados para comparação com os resultados apresentados no Capítulo 5. Contudo, é de notar que deve ser sempre efetuada uma avaliação quantitativa a cada caso de estudo, uma vez que estes parâmetros podem sofrer variações significativas consoante a origem das lamas a tratar.

Tabela 3 3 Gama de concentrações de diferentes iões numa ETAR (adaptado de Prot et al. (2022)).

Ião	C <sub>mínima</sub>	C <sub>típica</sub>	C <sub>máxima</sub>
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	10	60	150
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	1	15	60
Na <sup>+</sup> (mg/L)	40	100	400
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	30	300	600
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg S/L)	10	30	60

Tabela 3.4 Influência de diferentes iões na formação de estruvite.

Ref.	Fonte de P	Variáveis Operatórias				Conclusões	
		Iões estudados	C <sub>iões</sub> (mg/L)	C <sub>0</sub> (mg P/L)	Razão Mg:N:P	RP (%)	Observações
[1]	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup> S(NaCl)	70 - 3678			56,2 – 53,2	
		Cl <sup>-</sup> (NaCl)	70 - 4467	79,2	1:1:1		> Concentração de Na <sup>+</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> aumentou 4x o tempo de indução
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	480 - 6052			47,2 – 38,3	
[2]	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup> (NaCl)	110 - 3586				Na > 1150 mg/L aumentou o tempo de indução
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1200 - 7200	-	1:1:1	-	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> aumentou o tempo de indução
		Ca <sup>2+</sup> (CaCl <sub>2</sub> )	10 - 20				Ca não teve influência a 10 mg/L; e a 20mg/L aumentou o tempo de indução
[3]	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Ca <sup>2+</sup> (CaCl <sub>2</sub> )	Mg:Ca 2:1 1:1 1:2	106	1:2:1	-	Ca formou hidroxiapatite,, não inibiu diretamente a formação de estruvite mas aumentou o conteúdo de impurezas
			Mg:Al 2:1				Com razão Mg:Ca 2:1 formou-se estruvite, mas para a razão Mg:Ca 1:2 não se formou estruvite
		Al <sup>3+</sup> (Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	1:1 1:2				A presença de Al <sup>3+</sup> formou orto-fosfatos, e inibiu totalmente a formação de estruvite
[4]	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	650 -1300	300	1.3:4:1	-	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> aumentou o tempo de indução e formou complexos (NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (NaNO <sub>3</sub> )	80 - 160				Presença de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> favoreceu a formação de estruvite, mas com uma estrutura diferente (tubular)

C<sub>0</sub>- concentração inicial de fósforo; RP- recuperação de fósforo; [1] Kabdaşlı et al. (2017); [2] Kabdaşlı et al. (2006); [3] Acelas et al. (2015); [4] Shih et al. (2017).

De acordo com Kabdaşlı et al. (2006), a presença de sódio na matriz aquosa nas concentrações típicas não tem influência na formação de estruvite. Todavia, se a concentração for superior a 1150 mg/L, ocorre um aumento no tempo de indução dos núcleos de cristais. A mesma conclusão foi obtida no estudo Kabdaşlı et al. (2017), onde se verificou que o aumento da concentração deste sal quadruplicou o tempo de indução. Outro íon que se destaca no aumento do tempo de indução é o íon sulfato, que em todos os estudos se demonstrou como um íon interferente em relação a este parâmetro. Tanto para o sódio, como para o sulfato, verificou-se uma ligeira diminuição na recuperação de P associada ao aumento das suas concentrações.

Relativamente ao íon cálcio, alguns estudos indicam que este pode interferir com a precipitação da estruvite, uma vez que na presença de fosfatos poderá formar-se hidroxiapatite. Segundo Kabdaşlı et al. (2006), o cálcio não tem uma interferência significativa apenas se a sua concentração for inferior a 10 mg/L. Todavia, de acordo com Acelas et al. (2015) para concentrações superiores, este apresenta grande influência no sistema, uma vez que potencia a formação de hidroxiapatite. Quanto à influência da razão Mg:Ca, quando esta é 2:1 há formação de estruvite e hidroxiapatite, porém quando se inverte, 1:2, há apenas formação de hidroxiapatite. Contrariamente, o nitrato revelou ser um fator positivo quando presente na matriz aquosa, uma vez que potencia a formação de estruvite, apesar de esta apresentar uma geometria de cristais diferente, ou seja, tubular em vez de ortorrômbica.

### 3.2.3. Efeito do *seeding*

Com o intuito de otimizar a formação de estruvite, têm sido investigados novos procedimentos que possam facilitar este processo, nomeadamente o fenómeno de *seeding*. Neste sentido, têm sido estudados diversos tipos de *seeds* de forma a obter menores tempos de indução de formação de cristais e melhores recuperações de P. Na Tabela 3.5 estão apresentados diferentes estudos onde se variaram os tipos de *seeds* e respetivas quantidades aplicadas na matriz aquosa.

Tabela 3.5 Influência de diferentes tipos de seeds no processo de formação de estruvite.

Ref.	Fonte de P	Variáveis Operatórias					Conclusões			
		Tipo de <i>seed</i>	Quantidade de <i>seed</i> (g/L)	Tamanho <i>seed</i> (µm)	Razão Mg:P:N	Velocidade de agitação (rpm)	pH	Tempo de indução	Tamanho cristais	RP (%)
[1]	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Estruvite						<	>	
		Borossilicato	1	45-63	1:1:1	35	7,5	>	NI	-
		Areia (quartzo)						NI	NI	
[2]	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Estruvite								>75
		Granite	8,3	<75	1:0.7:1	-	8,7	5x mais rápido para <i>seed</i> do que sem <i>seed</i>	-	> 60
		Areia (quartzo)								>70
[3]	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Estruvite	6,6	250-500	1.3:1:1	70	-	NI	NI	NI
[4]	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Estruvite						<		
		Borossilicato	1	45-63	1:1:1	35	9	NI	-	-
		Quartzo						NI		
[5]	Efluente	Estruvite	1	75-150	1.2:1.2:1	200	9	-	-	86
[6]	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Estruvite	-	-	1:1:9.4	500	8,5	-		88
[7]	Efluente	Sem <i>seed</i>								82,9
		Estruvite		100						
		Biocarvão de trigo	0,75	70	1:1:1	-	9	-	Carvão aumentou tamanho dos cristais em 43%	92
		Biocarvão de casca de arroz		70						95
									93	

NI – Não influenciou; RP- Remoção de fósforo; [1] Ali et al. (2005); [2] Wang et al. (2006); [3] Rahaman et al. (2008); [4] Imtiaj (2005); [5] Kim et al. (2007); [6] Stratful et al. (2004) [7] Muhmood et al. (2019).

Tendo por base a pesquisa efetuada, verificou-se que as *seeds* tipicamente estudadas são a estruvite, quartzo e borossilicato. A incorporação de estruvite num processo com *seeding* é uma opção interessante, uma vez que o tipo de superfície que é fornecida para a nucleação é igual à que se irá formar, obtendo-se um produto uniforme. Outra vantagem da incorporação de estruvite no lugar de outro tipo de *seed*, é que esta não introduz impurezas no sistema.

Alguns estudos que utilizaram estruvite em testes de *seeding*, mostraram que há uma diminuição no tempo de indução. Ali et al. (2005) concluíram que há um aumento no tamanho dos novos cristais formados. Relativamente aos tamanhos das partículas de *seeds* utilizadas, têm sido utilizados diversos tamanhos, sendo o valor máximo testado de 500  $\mu\text{m}$ . Apesar dos estudos de Ali et al. (2005) e Imtiaj (2005) reportarem uma diminuição no tempo de indução, Rahaman et al. (2008) não obteve qualquer alteração na formação de cristais, reportando que o *seeding* com estruvite não promove melhorias no sistema.

Em relação aos estudos com *seeding* com recurso a partículas de borossilicato, apenas Ali et al. (2005) verificaram uma diminuição do tempo de indução, não contabilizando mais alterações no sistema, assim como os restantes estudos. Comparativamente ao borossilicato, os testes com quartzo não revelaram influência deste em nenhum dos parâmetros. No entanto, Wang et al. (2006) quando comparou o quartzo com granite, obteve RPs superiores (na ordem dos 70%)

Com o intuito de analisar diferentes tipos de *seeds*, Muhmood et al. (2019) realizaram estudos com dois tipos de biocarvão, obtendo um aumento de 43% no tamanho dos cristais quando comparado com o processo sem *seeding*. Esta fonte também reportou que os cristais formados com *seeding* de biocarvão apresentaram uma estrutura cristalina interna semelhante à estruvite produzida sem qualquer tipo de *seed*. No entanto, este estudo indicou que houve um aumento da concentração de metais pesados na estruvite produzida. Relativamente à quantidade de *seed* a utilizar, verificou-se que o aumento de 0,75 g/L para 1 g/L não é relevante, uma vez que não trouxe melhorias para o sistema em análise. Assim, concluiu-se que a dose ótima de *seeds* tanto de estruvite como de biocarvão de milho e de casca de arroz é de 0,75 g/L, obtendo-se recuperações de P de 92, 95 e 93%, respetivamente.





## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Amostragem

Neste trabalho analisaram-se amostras de uma ETAR da região centro de Portugal Continental, designada ETAR A, que foram retiradas de dois locais diferentes da ETAR (Figura 4.1), : lamas mistas (1) e água do processo de centrifugação das lamas de digestão (2).

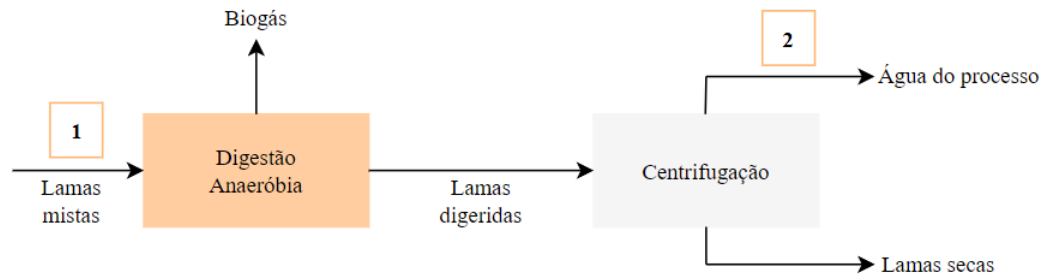


Figura 4.1. Representação esquemática parcial da ETAR A, indicando os pontos de recolha das amostras.

A ETAR A apresenta uma capacidade de tratamento de cerca de 39 278 m<sup>3</sup>/dia, equivalendo a 159 000 p.e (população equivalente). Esta estação de tratamento recorre a um sistema de lamas ativadas para o tratamento biológico, onde se recolheu a amostra 1 (A1), e tem como sistema de tratamento de lamas a digestão anaeróbia. Esta ETAR usa a centrifugação como sistema de desidratação das lamas, onde se recolheu a amostra 2. Foram recolhidas duas amostras no dia 11 de abril de 2022, designadas como A1 (amostra das lamas mistas) e A2.1 (amostra do sistema de desidratação). A 20 de maio foi recolhida uma nova amostra da água do processo (A2.2) no ponto 2. As amostras foram armazenadas a 4°C para posterior caracterização e utilização.

Além destas amostras da ETAR A, utilizaram-se neste trabalho cinzas de biomassa provenientes de uma central termoelétrica a biomassa, do centro do país, cujas principais características se encontram no Anexo B.

## 4.2. Técnicas analíticas

### Determinação de P

Para determinar o teor de P nas amostras utilizou-se o Método 365.3 da EPA (*Phosphorous All Forms (Colimetric, Ascorbic Acid, Two Reagent)*). Este método tem por base uma reação em meio ácido, entre o molibdato de amónio e o tartrato de potássio, com soluções diluídas de fósforo para formar amónio-tartrato de potássio antimónio. Quando adicionado o ácido ascórbico a este composto, este é reduzido e forma um complexo de cor azul intensa. Assim, é possível determinar a concentração de P numa determinada amostra, através da medição da absorvância da solução e de uma curva de calibração, uma vez que a cor é proporcional à concentração. A absorvância das soluções é medida através de um espectrofotómetro T60 UV-Vis, num comprimento de onda de 650 nm. De notar que este método é apenas válido numa gama de 0,01 a 1,2 mg P/L.

Esta técnica permite distinguir vários tipos de fósforo. O fósforo total (TP) engloba o orto-fosfato total, o fósforo hidrolisável total e o fósforo orgânico total. De acordo com o Método EPA 365.3, é possível determinar a quantidade dissolvida de P-PO<sub>4</sub> através da medição direta da amostra filtrada com um filtro isento de fósforo, de 0,45 µm de poro. Apenas este composto desenvolve a cor azul, sendo que a determinação das restantes formas P requer uma digestão prévia das amostras. Na Figura 4.2 estão apresentados os processos de determinação de orto-fosfato e fósforo total.

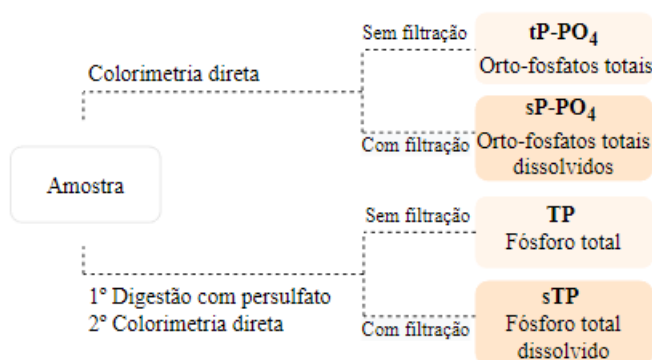


Figura 4.2. Métodos analíticos para determinar orto-fosfatos e fósforo total de acordo com o Método 365.3 da EPA.

### Outros parâmetros físico-químicos

O pH e a condutividade elétrica (CE) foram medidos com um eletrodo específico diretamente no líquido da amostra, recorrendo ao equipamento *Consort CI020*.

A determinação dos sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) foi realizada segundo o Método EPA 1684. Para os ST colocou-se 40 mL de amostra num cadinho, previamente pesado, e secou-se a 105°C, durante 24 h numa estufa. Após a amostra arrefecer, pesou-se o cadinho. Para os SV utilizou-se um método semelhante, porém a amostra seca foi calcinada numa mufla a 550°C durante 2 h. Após este procedimento foi possível calcular o teor de água das amostras, H (%), uma vez que é igual a 100- ST(%). No caso dos SV, estes foram obtidos através da diferença de valores entre a massa da amostra seca e calcinada. O azoto total foi determinado com base no método de *Kjeldahl*, que inclui 3 fases: digestão, destilação e titulação

A determinação dos elementos principais, Mg, Ca, K e Na, foi efetuada através de espectroscopia de absorção atômica com chama (*Analytik Jena ContraA 300*).

### **4.3. Ensaios de precipitação em soluções sintéticas**

Com o intuito de avaliar a recuperação de P e a formação de estruvite, realizaram-se diversos ensaios em soluções sintéticas e com efluente real.

Todos os ensaios com solução sintética tiveram por base o mesmo método, misturando primeiramente as fontes de P, Mg e N à solução, e corrigindo simultaneamente o pH ao longo de todo o ensaio, de forma a que este se mantivesse igual a 9. A fonte de Mg foi variável, mas como fonte de P foi escolhido o dihidrogenofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) e cloreto de amónio (NH<sub>4</sub>Cl) como fonte de N. Todos os ensaios foram realizados em gobelés de 500 mL de solução e os reagentes foram adicionados tal e qual (em fase sólida).

A recuperação de P (RP, em %) é calculada tendo em conta a concentração inicial de P (C<sub>0</sub>, em mg P/L) e a concentração final presente na solução (C<sub>final</sub>, em mg P/L) de cada ensaio, pela Eq. 4.1,

$$RP (\%) = \frac{C_0 - C_{final}}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. 4.1}$$

Deve notar-se que a concentração inicial de P é a efetivamente medida no equipamento UV/Vis e não a concentração teórica. A determinação destas concentrações foi efetuada após filtração com um filtro de poro de 0,45 µm.

A cinética de reação de cristalização foi também um dos parâmetros estudados ao longo do trabalho, através da medição da concentração de P ao longo do tempo de cada experiência.

Os perfis cinéticos experimentais foram ajustados a uma cinética de 1ª ordem, Eq. 4.2 (Rahaman et al., 2008),

$$\frac{dC}{dt} = -k(C - C_{eq}) \quad \text{Eq. 4.2}$$

, onde C é concentração de P ao longo do tempo; k é a constante cinética;  $C_{eq}$  é a concentração de P em equilíbrio; e t é o tempo.

Seguidamente integrou-se a Eq. 4.2, com a condição inicial  $C(t=0) = C_0$ , e recorreu-se à sua linearização, de forma determinar o parâmetro k, Eq 4.3.

$$\ln(C - C_{eq}) = -kt + \ln(C_0 - C_{eq}) \quad \text{Eq. 4.3}$$

, onde  $C_0$  é a concentração de P no início da reação.

### Previsão da composição em equilíbrio de diferentes espécies químicas em solução

Neste trabalho foi utilizado o *software* de previsão de equilíbrio termodinâmico *Visual MINTEQ*, de modo a prever a composição de equilíbrio de soluções aquosas. Além de indicar quais os iões complexos formados durante a reação, este software permite também calcular os índices de saturação (SI) e a distribuição de massa entre espécies dissolvidas e fases sólidas. Esta ferramenta foi utilizada como forma de auxílio na interpretação de resultados e comparação com um cenário teórico, visto que simula o resultado de reações químicas que ocorrem simultaneamente. Como *inputs*, definiu-se o pH 9, a temperatura a 20°C e todas as quantidades dos reagentes introduzidos na matriz aquosa.

Os resultados são apresentados em função do produto de atividade iónica (IAP), uma vez que se este for superior ao  $K_{sp}$ , então  $SI > 0$ , logo a solução está sobressaturada e os sólidos irão precipitar. De notar que o  $K_{sp}$  da estruvite predefinido por este programa é  $10^{-13,26}$  (Grini, 2018).

### Influência da concentração inicial e fonte de magnésio

A fonte de Mg utilizada para os estudos da influência da concentração inicial foi variada, utilizando-se inicialmente cloreto de magnésio hexahidratado ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) e posteriormente, sulfato de magnésio hexahidratado ( $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ). Todos os ensaios realizados no âmbito deste estudo tiveram a duração de 120 min.

De forma a avaliar qual a concentração mínima a que seria possível precipitar estruvite, e tendo por base as condições ótimas da literatura (Capítulo 3.2.1), utilizou-se uma razão Mg:N:P de 1:1:1 e pH 9. Para manter o pH no valor desejado, recorreu-se a NaOH (2 M) e

mediu-se continuamente com um medidor de pH (*Consort CI020*), como apresentado na Figura 4.3.

Primeiramente, assumiu-se uma concentração inicial de P ( $C_0$ ) de 100 mg/L. Contudo, foram também realizados ensaios com concentrações 100, 80, 50, 30 e 20 mg P/L. Para manter a solução homogeneizada, utilizou-se uma placa de agitação, com um agitador magnético, com uma agitação constante de 100 rpm. Nestes ensaios, a temperatura manteve-se constante a cerca de  $20\pm 1^\circ\text{C}$ , sendo esta verificada com recurso a um termómetro.

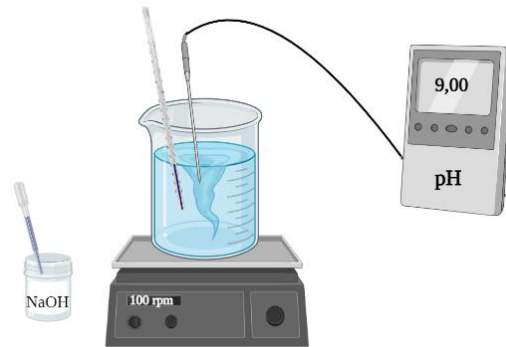


Figura 4.3. Configuração experimental dos ensaios para avaliação do processo de formação de estruvite.

Definidos os diferentes parâmetros do sistema, retiraram-se amostras nos tempos 0, 30, 60 e 120 min, sendo medida a concentração de P.

#### Influência da temperatura

O efeito da temperatura na recuperação de P e na formação de estruvite foi avaliado para 20, 30 e  $40^\circ\text{C}$ , com soluções de 100 mg P/L. De forma a manter a temperatura nos valores desejados, recorreu-se à função de controlo de temperatura da placa de agitação, onde se programou a temperatura para o valor pretendido. A temperatura da solução foi confirmada com recurso a um termómetro. Após o tempo de estabilização da temperatura, iniciou-se a reação recorrendo ao mesmo método referido anteriormente, e recolheram-se amostras em tempos definidos (5, 10, 20, 30 e 60 min).

#### Influência de outros iões

De forma a avaliar o efeito de outros iões geralmente presentes nos efluentes, foram considerados os iões  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  em soluções com 100 mg P/L. Primeiramente estudou-se o ião

sódio, com recurso a cloreto de sódio puro, NaCl. Neste caso, foram testadas soluções com 100, 250, 500 e 10 700 mg Na<sup>+</sup>/L. Esta última concentração foi estudada, de modo a verificar se seria possível implementar este método utilizando como matriz aquosa água do mar, que apresenta concentrações de sódio semelhantes. Para o estudo do ião cálcio, recorreu-se a cloreto de cálcio dihidratado, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, nas seguintes concentrações: 50, 100 e 200 mg Ca<sup>2+</sup>/L.

O método utilizado nestes ensaios foi semelhante ao apresentado anteriormente, adicionando-se um passo relativo à adição de NaCl ou CaCl<sub>2</sub>.

### Influência do *seeding*

Com o intuito de analisar a influência do *seeding* neste processo, recorreu-se a estruvite e cinzas de biomassa. A estruvite foi obtida em ensaios prévios, onde se promoveu a sua formação através de uma solução sintética com 100 mg P/L, utilizando uma razão Mg:N:P de 1:1:1.

Para verificar a influência do *seeding*, utilizaram-se diferentes tamanhos de *seeds*, de acordo com a Figura 4.4. No caso da estruvite, os diferentes tamanhos foram obtidos recorrendo a peneiros de 38, 53, 63 e 250 µm, sendo as amostras moídas previamente num almofariz. De forma a obter *seeds* entre os 38 e 63 µm foi necessário recorrer a um moinho de bolas (*Crescent WIG-L-BUG*). Para as cinzas, apenas foi necessário recorrer aos peneiros 53 e 63 µm.

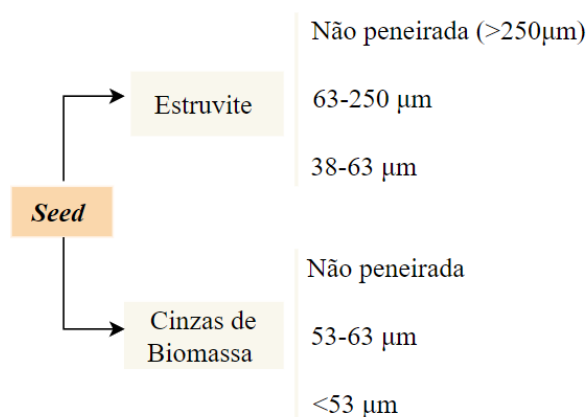


Figura 4.4. Tamanhos de seeds estudados para cada um dos materiais de seeding.

Ambos os tipos de *seed* foram adicionados ao sistema após os reagentes de N e P serem adicionados, corrigindo-se o pH conforme os ensaios anteriores.

### Influência razão Mg/P

De modo a compreender a importância da razão Mg:P na formação da estruvite, estudaram-se diferentes razões: 0,5:1, 1:1 e 2:1, recorrendo sempre a soluções base de 100 mg P/L. Nestes estudos mantiveram-se todas as condições definidas no estudo das cinéticas de reação, variando apenas a quantidade de Mg inserida no sistema, de forma a perfazer as razões definidas.

#### **4.4. Ensaio de precipitação em efluente real**

Para realizar os ensaios com efluente real começou-se por agitar cada amostra recolhida e transferi-la para tubos de centrifugação, que foram colocados na centrífuga (*Nahita Blue*) durante 10 min. Após a centrifugação, o sobrenadante foi filtrado, de forma a retirar os sólidos suspensos de maior dimensão (Figura 4.5). Deste filtrado, retirou-se também uma pequena amostra (cerca de 5 mL) e filtrou-se a mesma com um filtro de poro 0,45  $\mu\text{m}$ , para determinar a concentração de P-PO<sub>4</sub> inicial do efluente.



Figura 4.5. Configuração experimental do tratamento das amostras de efluente real.

Todas as experiências com efluente real foram realizadas a pH 9 e com uma razão Mg:P de 1. O tempo de reação foi de 1 h e os equipamentos utilizados e restantes técnicas foram semelhantes às utilizadas anteriormente.

#### **4.5. Caracterização do Material**

Com base nos resultados obtidos, e de forma a definir o tipo de produto obtido, foram escolhidas 6 amostras de estruvite obtidas a partir de diferentes condições, para caracterização

morfológica. Estas amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varrimento com espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (SEM-EDS) e por difração de raio-X (XRD).

#### Microscopia eletrônica de varrimento com espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (SEM-EDS)

A técnica de SEM-EDS foi utilizada para analisar a morfologia da estruvite, uma vez que permite observar a superfície dos sólidos recorrendo a um feixe de elétrons com baixa energia (Deshpande et al., 2022). O equipamento utilizado foi o Hitachi S-4100 com voltagem de 5,0 kV, com sinais eletrônicos secundários e de retroespalhamento. Para obter uma análise qualitativa sobre os principais elementos presentes na superfície do adsorvente, foi acoplada uma sonda ao microscópio, previamente calibrada.

#### Difração de raio-X (XRD)

A difração de raio-X (XRD) é uma técnica não-destrutiva, bastante utilizada na análise de sólidos com fases cristalinas. Neste trabalho, recorreu-se a esta técnica para observar as fases minerais presentes na estruvite. O equipamento utilizado foi o PANalytical X'Pert PRO diffractometer que tem um ânodo de cobre (Cu) que emite radiação com o comprimento de onda entre 1,541 e 1,544 Å. Este equipamento operou a 40 mA e 45 kV, sendo as leituras feitas numa gama de 10° a 80°, para uma gama 2-teta ( $2\theta$ ) num suporte de amostra com rotação. A identificação das diferentes fases baseou-se no método de razão de intensidade (RIR), de acordo com Deshpande et al. (2022), recorrendo ao software Panalytical HighScore Plus 4.7.

### **4.6. Análise Estatística**

Com recurso a um software online Astatsa e a uma análise de variância unidirecional (ANOVA), analisaram-se os resultados obtidos neste trabalho. De forma a complementar esta análise, recorreu-se ao teste *Tukey's Honestly Significant Difference* (HSD) que permite estabelecer uma comparação pareada e identificar diferenças estatisticamente significativas.



## 5. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados em 6 subcapítulos, onde se estuda a influência: da concentração inicial de P; da razão Mg/P; da existência de outros íons e do *seeding*. Numa fase final apresentam-se os resultados obtidos em efluente real.

De notar que nas tabelas ao longo deste capítulo apresenta-se o valor do  $R^2$  relativo às cinéticas de reação de cada um dos estudos, assim como os valores da constante cinética ( $k$ ) que indica a velocidade da reação.

### 5.1. Influência da concentração inicial de P

Tendo em consideração que a concentração de P num efluente real poderá estar dentro de uma gama de valores alargada, iniciaram-se os trabalhos experimentais averiguando qual seria a concentração mínima de P que poderia ser removida através da formação de estruvite. Assim, estudaram-se diferentes soluções sintéticas, variando a concentração inicial de P de 10 até 100 mg P/L. Na Figura 5.1 estão apresentadas as RP até à concentração de 10 mg P/L, uma vez que os valores abaixo conduziram a recuperações nulas, estando indicados na Tabela 5.1 os valores finais das RP, assim como as concentrações de P, para cada ensaio.

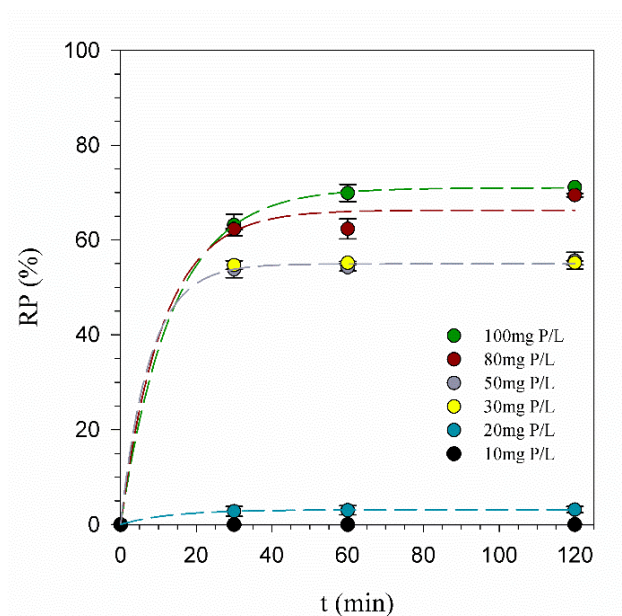


Figura 5.1. Cinética da recuperação de P para diferentes concentrações iniciais de P em soluções sintéticas, com razão Mg/P 1 e pH 9 a 20 °C.

Tabela 5.1 Recuperações finais de P e respectivas concentrações de P em equilíbrio.

$C_0$ (mg P/L)	$RP_{\text{final}}$ (%)	$C_{\text{eq}}$ (mg P/L)
100	71,15±1,25	31,02±0,245
80	68,76±0,356	24,45±0,737
50	53,85±1,77	24,06±1,74
30	55,23±0,432	14,08±0,055
20	4,41±0,635	17,99±1,30
10	0,00±0,010	10,00±0,008

$C_0$ - concentração de P inicial;  $RP_{\text{final}}$ - recuperação de P no final da reação;  $C_{\text{eq}}$ - concentração de P em equilíbrio.

Nesta primeira fase, concluiu-se que para concentrações abaixo dos 30 mg P/L, a recuperação de P através do processo de formação de estruvite é reduzida. Por exemplo, para  $C_0=20$  mg/L, a recuperação foi de apenas 4%. Assim, tendo por base apenas a análise de soluções sintéticas de P, é possível inferir que o processo de recuperação de P através da formação de estruvite será apenas viável para uma concentração igual ou superior a 30 mg P/L.

De forma a corroborar os resultados destas análises, com recurso ao *software Visual MINTEQ*, fixando o pH 9 e temperatura de 20 °C, verificou-se que não ocorre precipitação de estruvite quando a concentração inicial da solução é de 20 mg P/L. Além disso, para 100 mg P/L, verificou-se que não existe apenas formação de estruvite, mas também de  $Mg_3(PO_4)_2$ . Com a diminuição da concentração de P todos os SI (índices de saturação) diminuem, o que vai de encontro ao esperado e indicado no Capítulo 2.3.1, uma vez que apenas ocorrerá precipitação se a concentração da solução exceder o índice de solubilidade do mineral (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 Previsão do SI através do *Visual MINTEQ* para os potenciais minerais formados para diferentes concentrações de P.

$C_0$ (mg P/L)	100	80	50	30	20	10
Mineral						
$Mg_3(PO_4)_2$	2,053	1,739	1,043	0,247	-8,159	-9,294
$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	0,009	-0,118	-0,396	-0,714	-0,419	-1,625
Estruvite	1,48	1,26	0,784	0,249	-0,19	-0,968

$C_0$ - concentração inicial de P na matriz aquosa.

De notar que o *Visual MINTEQ* prevê diversos minerais na matriz aquosa do sistema em análise, porém apenas se apresentam na Tabela 5.2 os que têm maior probabilidade de precipitar nos diferentes contextos. Estes minerais, que provavelmente irão precipitar, estão associados a um SI superior a zero, enquanto os que se mantêm dissolvidos em solução apresentam um SI inferior a zero. Assim, verifica-se a diminuição dos SI para todas as espécies

referidas, corroborando o facto da RP diminuir com a diminuição da concentração inicial de P na solução.

## 5.2. Influência da razão Mg/P

Para estudar o impacto de diferentes razões Mg/P, fizeram-se variar as quantidades de Mg inseridas no sistema e avaliaram-se as recuperações finais de P. Na Figura 5.2 estão representadas as previsões dos modelos cinéticos de reação e respetivos valores experimentais para as diferentes razões, assim como a RP ao longo do tempo.

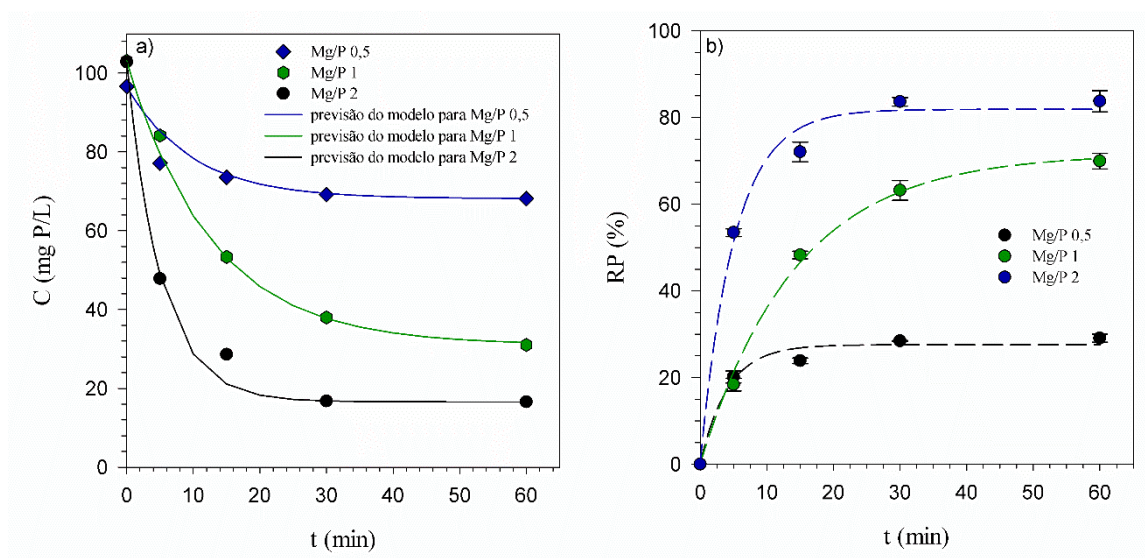


Figura 5.2. a) Previsão do modelo da cinética de reação para as diferentes razões Mg/P e respetivos valores experimentais; b) Cinética da recuperação de fósforo para as diferentes razões Mg/P a pH 9 e 20 °C.

Na Tabela 5.3 apresenta-se um resumo dos valores das RP obtidas e concentrações finais de P ( $C_{eq}$ ), bem como os valores do  $k$  (constante cinética) e  $R^2$ , relativos ao ajuste linear das cinéticas das reações (ver Anexo A.1).

Tabela 5.3. Parâmetros relativos às diferentes reações para cada razão Mg/P.

Mg/P	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$RP_{\text{final}}$ (%)	$C_{eq}$ (mg P/L)	$R^2$
0,5	0,1032	$29,1 \pm 0,96$	$68,53 \pm 0,92$	0,9605
1	0,0791	$69,9 \pm 1,8$	$31,02 \pm 1,9$	0,9986
2	0,1982	$83,7 \pm 2,5$	$16,57 \pm 1,5$	0,9599

$k$ - constante cinética;  $RP_{\text{final}}$ - recuperação de P no final da reação;  $C_{eq}$ - concentração de P em equilíbrio;  $R^2$ - coeficiente de determinação.

Tendo em conta a literatura apresentada no Capítulo 3.2, os resultados deste estudo estão conforme o esperado, uma vez que para maiores razões Mg/P, maior é a RP. Através da Figura 5.2 a) e b), conclui-se que o tempo para recuperar P é reduzido quando a razão Mg/P aumenta.

Tendo por base a Figura 5.2 b), verifica-se que o tempo para atingir uma RP de 20% é cerca de 73% menor para a razão Mg/P 2 comparativamente à razão Mg/P 1. De facto, através dos dados da Tabela 5.3 verifica-se que a amostra com Mg/P 2 apresenta a maior constante cinética, o que indica que a velocidade de reação foi superior para estas condições em relação às outras estudadas. Apesar da constante cinética para as outras razões Mg/P estudadas ser inferior, pode concluir-se que para os três casos estudados os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza.

No caso de Mg/P 0,5 a concentração de equilíbrio de P é bastante superior às concentrações obtidas com as outras razões, uma vez que a quantidade de Mg é menor do que a estequiometricamente necessária para recuperar todo o P através de estruvite. Na razão Mg/P 2 a quantidade de Mg é estequiometricamente superior à necessária para formar estruvite, o que permite que o Mg forme outros complexos juntamente com o fósforo para além da estruvite, promovendo assim a sua recuperação. Na Tabela 5.4 estão apresentadas as espécies mais prováveis de precipitarem nestes diferentes contextos com base nas previsões do *software Visual MINTEQ*.

Tabela 5.4 Previsão do SI através do *Visual MINTEQ* dos minerais precipitados em cada razão Mg/P, com os respetivos índices de saturação.

Mineral	Mg/P		
	0,5	1	2
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,423	2,053	3,151
MgHPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-0,124	0,009	0,513
Estruvite	1,453	1,480	1,974

Assim, verifica-se que o SI da estruvite e de outros complexos de Mg e P aumenta com o aumento da razão Mg/P, o que justifica o aumento da RP tendo em conta o aumento da razão Mg/P, corroborando os resultados obtidos experimentalmente. Como referido, deve ter-se em conta que a formação de estruvite terá sempre associada a formação de outros complexos, nomeadamente Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, uma vez que o seu  $K_{sp}$  corresponde a  $10^{-25}$ , bastante inferior ao da estruvite ( $10^{-12,6}$ ), tendo como consequência a formação de “impurezas” juntamente com os cristais de estruvite (Chen et al., 2018).

De forma a obter um termo de comparação para as seguintes análises, assumiu-se que a amostra formada a partir de razão Mg/P 1 seria o branco do trabalho, sendo feita uma análise detalhada da mesma. Os resultados do XRD (Anexo C) demonstraram que, contrariamente ao

esperado, a amostra deveria ser constituída na sua maioria por estruvite e por  $Mg_3(PO_4)_2$ , o que não se constatou, sendo composta por 92% de estruvite e os restantes 8% de  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ .

### 5.3. Influência de outros iões

De forma a aproximar estes estudos com matriz sintética a um efluente real, estudou-se o efeito de dois iões comumente presentes nessa matriz, o cálcio e o sódio. Assim, foi possível estabelecer uma relação entre a presença de iões em diferentes concentrações e a recuperação de fósforo.

#### 5.3.1 Influência do ião cálcio

Nestes estudos recorreu-se a diferentes concentrações de cálcio, com o intuito de analisar as RP finais (Figura 5.3b) e verificar se existe ou não influência na quantidade total de fósforo recuperada.

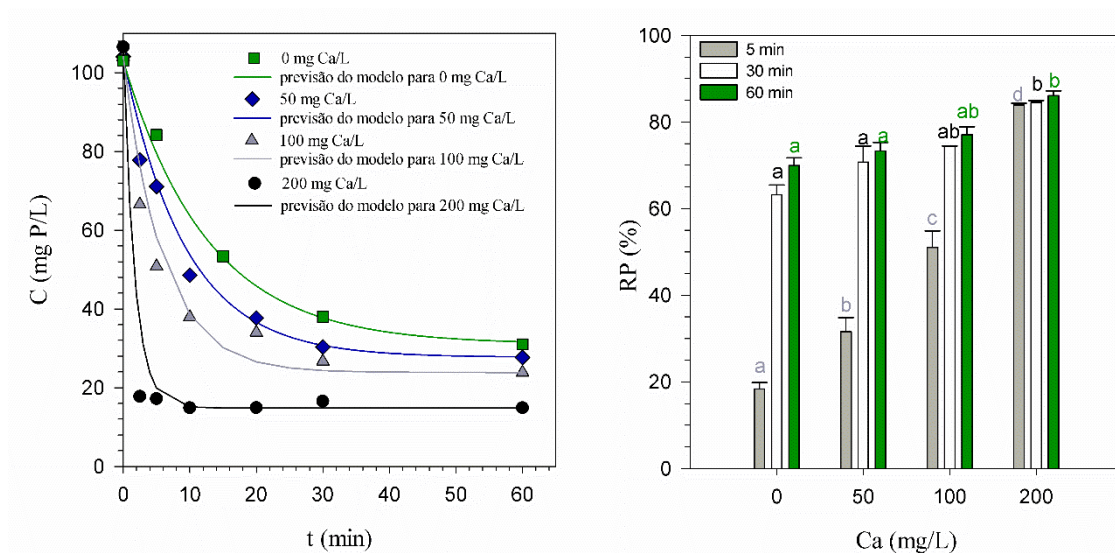


Figura 5.3. a) Modelos de previsão da cinética para diferentes concentrações de Ca e respetivos valores experimentais. b) Influência de diferentes concentrações de cálcio na RP, com razão Mg/P 1 e pH 9 a 20 °C [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes para  $p < 0,05$ ; as análises foram realizadas em separado para cada tempo – 5 min (cinzento), 10 min (preto) e 60 min (verde)].

Na Tabela 5.5 estão apresentados os valores das recuperações de P, assim como as concentrações de P em equilíbrio. Além disso estão também apresentados os valores de  $k$  e  $R^2$ , determinados com base nos dados cinéticos de reação apresentados no Anexo A.2.

Tabela 5.5 Parâmetros relativos à cinética das reações e respectivos R<sup>2</sup>.

C <sub>0</sub> (mg Ca/L)	k (min <sup>-1</sup> )	RP <sub>final</sub> (%)	C <sub>final</sub> (mg P/L)	R <sup>2</sup>
0	0,0791	69,92±1,8	31,02±1,9	0,9986
50	0,1074	73,31±1,9	27,71±1,4	0,9904
100	0,1699	77,01±1,9	23,87±1,4	0,9740
200	0,7355	86,06±1,1	14,85±1,2	0,7957

C<sub>0</sub>- concentração inicial de P; k- constante cinética; RP<sub>final</sub>- recuperação de P no final da reação; C<sub>eq</sub>- concentração de P em equilíbrio; R<sup>2</sup>- coeficiente de determinação.

A influência do íon cálcio foi notória, havendo um aumento de cerca de 23% na recuperação final de fósforo no ensaio com 200 mg Ca/L comparativamente ao branco (amostra sem cálcio). Além disso, quanto maior a concentração de cálcio na solução, maior foi o decaimento da concentração de P em função do tempo, sendo o processo cada vez mais rápido à medida que a concentração de Ca aumenta.. De notar que ao fim de 5 min, a RP correspondente à amostra de 200 mg Ca/L é muito semelhante à RP obtida aos 60 min, sendo os respetivos valores 83,9 e 86,1% (Figura 5.3 b). Apesar desta proximidade de valores, a análise estatística indicou que são estatisticamente diferentes. A concentração inicial de 200 mg Ca/L, além de estar associada à maior RP, também apresenta a maior velocidade de reação relativamente às restantes amostras (k=0,7355 min<sup>-1</sup>). Comparando as constantes cinéticas das reações Ca, verifica-se que estas têm uma velocidade superior à velocidade da amostra sem cálcio.

Relativamente à previsão dos modelos cinéticos apresentados na Figura 5.3 a), os valores experimentais são bem ajustados ao modelo de primeira ordem, à exceção da amostra de 200 mg Ca/L, onde se verifica um decaimento na concentração de P mais rápido do que o previsto pelo modelo.

Como referido no Capítulo 2.3.2, a presença de Ca na matriz aquosa pode levar à formação de hidroxiapatite ao invés da estruvite, sendo também esse um dos pontos importantes deste caso de estudo. Assim, na Tabela 5.6 estão indicados os minerais mais prováveis de precipitar nestas condições, verificando-se que a hidroxiapatite é o mineral com maior probabilidade de ocorrência, uma vez que apresenta um SI bastante superior a qualquer outro.

Tabela 5.6 Previsão do SI através do *Visual MINTEQ* do tipo de minerais precipitados consoante as diferentes concentrações de cálcio, com os respetivos índices de saturação.

Mineral \ C <sub>0</sub> (mg Ca/L)	0	50	100	200
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	5,804	6,634	7,361
CaHPO <sub>4</sub>	-	0,443	0,686	0,872
Hidroxiapatite	-	16,932	18,351	19,618
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,053	1,922	1,772	1,480
Estruvite	1,480	1,289	1,204	1,046

C<sub>0</sub>- concentração inicial de Ca na amostra

Com o intuito de completar esta análise e verificar se os pressupostos teóricos correspondiam à realidade, efetuou-se uma análise por XRD às amostras com 100 e 200 mg Ca/L. No entanto, a amostra de 200 mg Ca/L revelou ser amorfa, não sendo possível tirar quaisquer conclusões acerca da sua composição mineral. Contrariamente ao que foi previsto pelo *Visual MINTEQ*, a amostra de 100 mg Ca/L apresentou como única fase cristalina a estruvite, podendo contudo, a hidroxiapatite estar em fase amorfa. Assim, apesar das amostras com adição de cálcio apresentarem recuperações de P significativamente superiores ao branco, não foi possível saber exatamente que fases precipitaram.

Na literatura, os resultados relativos ao efeito do Ca na formação de estruvite também divergem dos valores obtidos neste trabalho. Acelas et al. (2014) obtiveram um aumento da produção de impurezas, quando o Ca estava numa razão molar de 2:1 (Mg<sup>2+</sup>:Ca<sup>2+</sup>) uma vez que interagiu com o fosfato, formando hidroxiapatite, e com iões carbonato, formado carbonato de cálcio. Este estudo revela que, apesar de o cálcio não inibir a formação de estruvite, favorece a formação de impurezas. Uma das justificações apresentadas é o facto de, geralmente, em efluente real a quantidade de iões fosfato estar presente em excesso relativamente a outros iões presentes normalmente neste contexto, nomeadamente magnésio e amónio. Assim, há a possibilidade de ocorrer reação com o Ca e conseqüente formação de hidroxiapatite, mas o excesso de iões fosfato pode ser suficiente para a formação de estruvite. O estudo de Tao et al. (2015) refere que uma razão molar Ca<sup>2+</sup>:Mg<sup>2+</sup> superior a 0,75 restringe a formação de estruvite e afeta a sua pureza.

## 5.3.2. Influência do ião sódio

Para compreender o efeito do sódio neste tipo de sistemas, optou-se por estudar 4 concentrações distintas na matriz aquosa. A concentração superior analisada teve como objetivo o estudo da hipótese de substituir a fonte de Mg por água do mar, sendo então colocada uma quantidade de Na semelhante à presente num contexto marinho.

De acordo com a Figura 5.4, verifica-se que as concentrações de 100 a 500 mg Na/L não tiveram influência na RP final, sendo os resultados aos 60 min de reação estatisticamente iguais ( $p > 0,05$ ), o mesmo não acontecendo para 10700 mg Na/L.

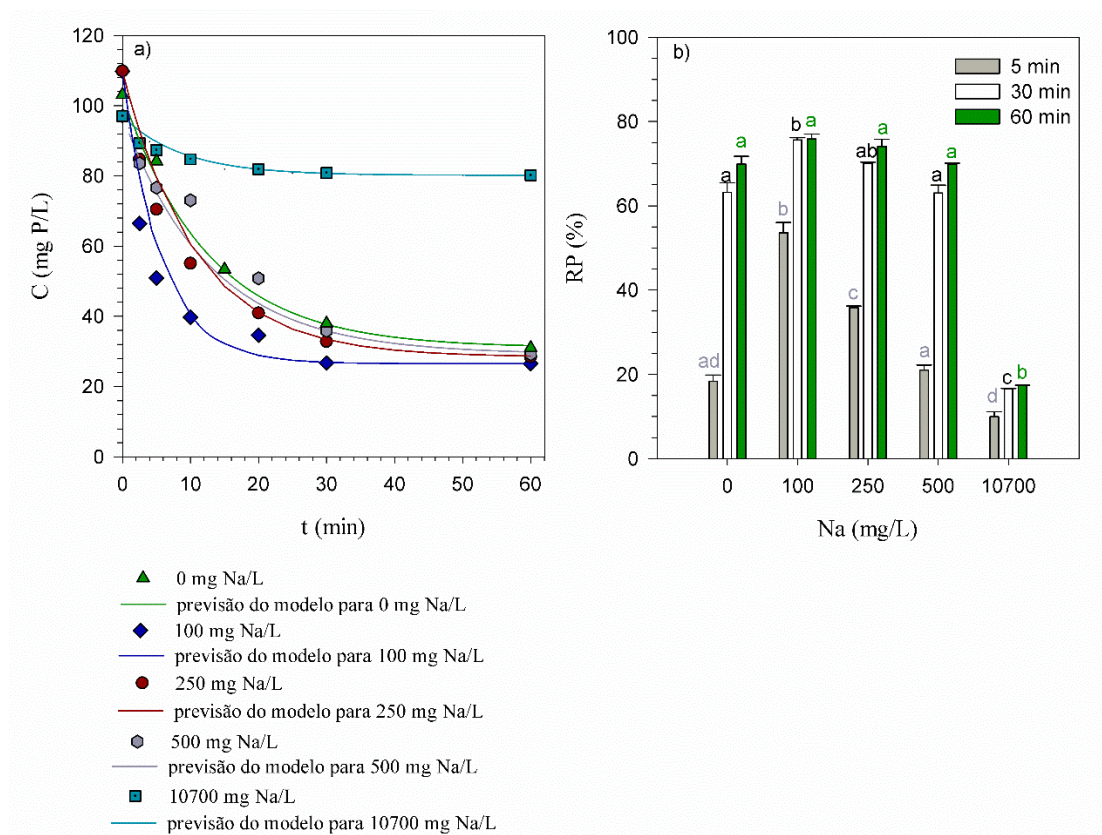


Figura 5.4. a) Previsão do modelo cinético para diferentes concentrações de Ca e respetivos valores experimentais, b) Influência de diferentes concentrações de sódio na RP, com razão Mg/P 1 e pH 9 a 20 °C. [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes para  $p < 0,05$ ; as análises foram realizadas em separado para cada tempo – 5 min (cinzento), 10 min (preto) e 60 min (verde)].

Os valores de  $k$  e  $R^2$  presentes na Tabela 5.7 são relativos à cinética da reação que está apresentada no Anexo A.3.



Tabela 5.7 Parâmetros relativos à cinética das reações e respetivas recuperações de P.

C <sub>0</sub> (mg Na/L)	k (min <sup>-1</sup> )	RP <sub>final</sub> (%)	C <sub>eq</sub> (mg P/L)	R <sup>2</sup>
0	0,0791	69,92±1,8	31,02±1,9	0,9986
100	0,1779	75,85±1,2	26,51±1,3	0,9540
250	0,0931	74,11±1,7	28,42±1,9	0,9938
500	0,0726	69,90±0,21	29,20±0,21	0,9538
10700	0,1055	17,36±0,11	80,16±0,10	0,9722

C<sub>0</sub>-concentração inicial de Na na amostra; k- constante cinética; RP<sub>final</sub>- recuperação de P no final da reação; C<sub>eq</sub>- concentração de P em equilíbrio; R<sup>2</sup>- coeficiente de determinação.

Relativamente à constante cinética, verifica-se que estes valores variam entre 0,0791 a 0,1331 min<sup>-1</sup>, correspondendo o valor mais alto à amostra com 10700 mg Na/L. Além disso, comparando as amostras de 100, 250 e 500 mg Na/L, verifica-se uma ligeira diminuição da velocidade de reação. Apesar de não se verificarem diferenças estatísticas (p>0,05) na RP aos 60 min para estas três amostras, houve uma diminuição da RP aos 5 minutos associado ao aumento da concentração. Esta diminuição pode ser justificada pela provável interação do Na no tempo de indução dos cristais, tendo como consequência o aumento do mesmo.

Pelo contrário, quando foi estudada a concentração de 10700 mg Na/L verificou-se uma grande inibição da RP, não ultrapassando os 20%. Assim, conclui-se que a substituição da fonte de Mg por água do mar não é viável, uma vez que o Na em elevadas concentrações dificulta a RP. Na literatura existem alguns estudos onde a fonte de Mg é substituída pela água do mar. No entanto, Grini (2018) afirma que a água do mar tem tendência a formar diversos complexos devido à presença em grande quantidade de iões Na<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup>, diminuindo assim RP comparativamente aos ensaios com MgCl<sub>2</sub>.

Na Tabela 5.8 encontram-se os minerais mais prováveis de se formar neste contexto, verificando-se que as espécies que predominam em todas as situações são o Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e a estruvite. Para a concentração de 10700 mg Na/L há um decréscimo acentuado no SI da estruvite, assim como o de Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, corroborando o facto da RP ser inferior.

Tabela 5.8 Previsão do SI através do Visual MINTEQ do tipo de minerais precipitados para diferentes concentrações de sódio, com os respetivos índices de saturação.

C <sub>0</sub> (mg Na/L)	0	100	250	500	10700
Mineral					
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,053	2,261	2,193	2,088	-0,334
MgHPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,009	0,241	0,206	0,154	-0,994
Estruvite	1,480	1,700	1,660	1,602	0,416

C<sub>0</sub>- concentração inicial de Na na amostra.

Os resultados obtidos vão de encontro ao apresentado na literatura (Kabdasli et al., 2005) onde revelam que o Na acima de 1150 mg/L tem um impacto crescente no tempo de indução de formação dos cristais. Apesar do aumento da sobressaturação da solução, o aumento do tempo de indução poderá ocorrer devido à acumulação de cargas positivas do ião  $\text{Na}^+$  em torno de moléculas com cargas negativas, como a estruvite, dificultando assim o processo de nucleação. Kabdasli et al. (2017) explica que este aumento de cargas de  $\text{Na}^+$  na superfície dos núcleos forma uma barreira que retarda o transporte de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  até aos mesmos.

Com base nos dois estudos efetuados sobre o impacto da presença de iões na quantidade de estruvite formada e conseqüente recuperação de P, conclui-se que para as concentrações típicas presentes em efluente, o ião que mais influencia estes parâmetros é o cálcio, promovendo o aumento da RP.

#### 5.4. Influência da temperatura

Tendo como possibilidade a aplicação deste processo após a etapa de digestão anaeróbia e sendo esta normalmente operada entre 30 e 40°C (Li et al., 2022), torna-se importante verificar se a temperatura tem influência na formação de estruvite. Desta forma, estudaram-se as cinéticas de reação para 3 temperaturas distintas: 20, 30 e 40 °C, assim como as recuperações finais de fósforo, estando os resultados na Figura 5.5.

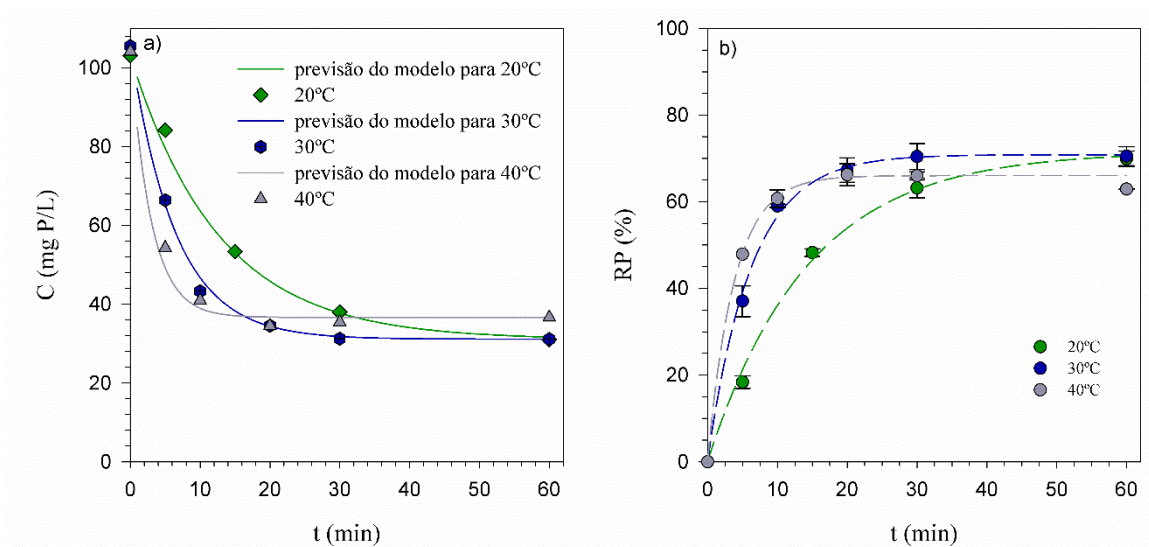


Figura 5.5. (a) Previsão do modelo da cinética de reação para diferentes temperaturas e respectivos valores experimentais, b) Recuperações de P ao longo do tempo para diferentes temperaturas, com razão Mg/P 1 e pH 9.

Os valores de  $k$  e  $R^2$  da Tabela 5.9 são relativos às cinéticas das reações dispostas no Anexo A.4.

Tabela 5.9 Valores relativos à cinética de reação e à recuperação de P, para diferentes temperaturas.

T (°C)	k (min <sup>-1</sup> )	RP <sub>final</sub> (%)	C <sub>eq</sub> (mg P/L)	R <sup>2</sup>
20	0,0791	69,92±1,8	31,02±1,9	0,9986
30	0,1560	70,52±0,25	31,12±2,3	0,9891
40	0,3364	62,9±0,004	38,64±0,05	0,9927

T- temperatura; k-constante cinética; RP<sub>final</sub>- recuperação de P no final da reação; C<sub>eq</sub>- concentração de P em equilíbrio; R<sup>2</sup>- coeficiente de determinação.

Através da Figura 5.5 verifica-se que a RP para 20 e 30°C é semelhante, havendo apenas diferença para 40 °C, que apresenta recuperações ligeiramente inferiores. Relativamente à cinética de reação é possível constatar que a reação é mais rápida para 40 °C, uma vez que tem uma constante cinética superior (0,3364 min<sup>-1</sup>). De facto, pela Tabela 5.9 verifica-se que o maior  $k$  corresponde à amostra de 40 °C e o menor à amostra de 20 °C. Apesar desta diferença nas constantes cinéticas, a RP para 20 °C é superior a 40 °C. Assim, conclui-se que a zona após a digestão anaeróbia será um ponto favorável para implementar o método de recuperação de fósforo através de estruvite, uma vez que a temperatura não inibe a sua recuperação.

Em trabalhos realizados anteriormente (Alegre, 2022), a conclusão obtida foi semelhante, nestes trabalhos foram comparadas as RP a duas temperaturas, 21 e 40 °C e, verificou-se que a RP a 40 °C é inferior à RP a 21°C. No entanto, as RP obtidas foram superiores às atingidas no presente estudo, visto que para 21 °C obteve-se 81,9% de RP e para 40 °C a RP foi de 73,3%.

## 5.5. Influência do *Seeding*

Neste capítulo são testados dois tipos de *seeds*, de forma a estudar tanto a nucleação primária heterogénea, com recurso a *seeds* de cinza, como a nucleação secundária, utilizando estruvite.

### 5.5.1 Influência do *seeding* com estruvite

Para estudar a influência do *seeding* com estruvite, testaram-se duas gamas de tamanhos de *seeds*, de 38 a 63 µm e de 63 a 250 µm, como apresentado na Figura 5.6. Estes tamanhos de *seeds* foram escolhidos tendo por base a análise da literatura apresentada no Capítulo 3.2.3.

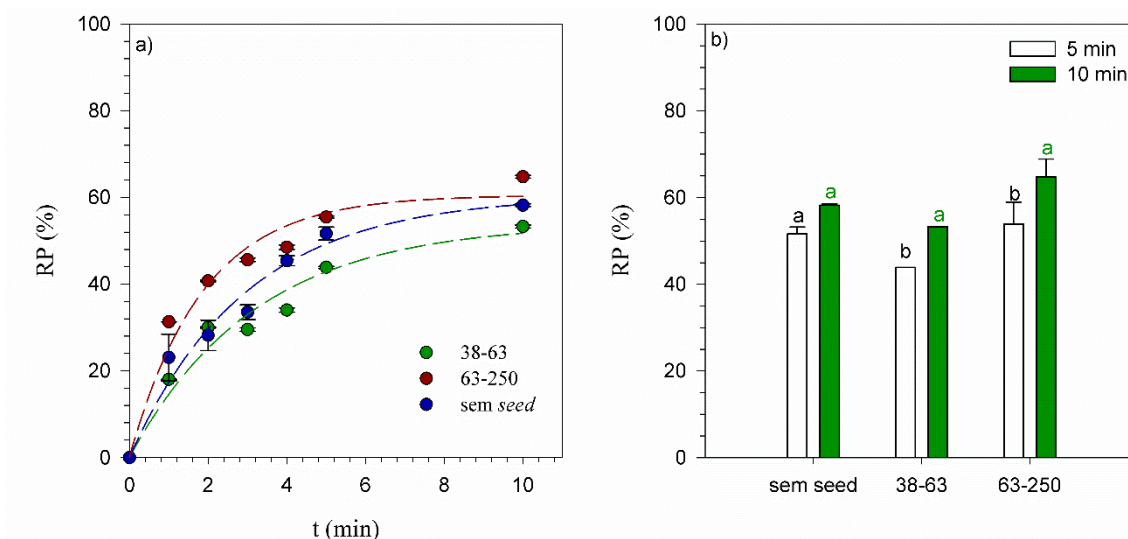


Figura 5.6. Recuperações de P com diferentes tamanhos de seeds de estruvite, com razão Mg/P 1 e pH 9 a 20 °C a) ao longo do tempo b) aos 5 e 10 min [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes para  $p < 0,05$ ; as análises foram realizadas em separado para cada tempo – 5 min (preto) e 10 min (verde)].

Os valores de  $k$  e  $R^2$  da Tabela 5.10 são relativos às cinéticas das reações, cujos dados linearizados se encontram no Anexo A.4, Figura A.5.

Tabela 5.10 Parâmetros relativos à cinética e recuperações finais com diferentes tamanhos de *seeds* de estruvite.

Tamanho <i>seed</i> ( $\mu\text{m}$ )	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\text{RP}_{\text{final}}$ (%)	$C_{\text{eq}}$ (mg P/L)	$R^2$
sem <i>seed</i>	0,0791	$58,20 \pm 1,5$	$42,37 \pm 0,32$	0,9986
38-63	0,1620	$53,28 \pm 0,71$	$47,06 \pm 1,2$	0,9919
63-250	0,4972	$64,76 \pm 3,2$	$32,10 \pm 0,57$	0,9977

$k$ - constante cinética;  $\text{RP}_{\text{final}}$ - recuperação de P no final da reação;  $C_{\text{eq}}$ - concentração de P em equilíbrio;  $R^2$ - coeficiente de determinação.

Como se pode concluir através da Figura 5.6-b), a incorporação de *seeds* no sistema não originou melhorias na RP. De acordo com a Tabela 5.10 verifica-se que as recuperações aos 10 min têm uma ligeira melhoria para as *seeds* 63-250  $\mu\text{m}$ , porém observando a Figura 5.6b, verifica-se que estes valores são estatisticamente iguais à experiência sem *seed*.

Em relação à constante cinética, verifica-se que a velocidade de reação aumenta significativamente para as reações com *seeding*, comparativamente ao controlo (sem *seed*). Assim, constata-se que o *seeding* apesar de não apresentar melhorias na RP, proporciona um aumento da velocidade de reação, uma vez que facilita o fenómeno de nucleação. Este aspeto pode ser relevante do ponto de vista industrial e deve ser considerado.

Apesar do *seeding* ser considerado um fator que em teoria melhora o desempenho da nucleação, visto que providencia uma maior área de superfície de reação, o estudo Rahaman et al. (2008) não observou melhorias visíveis, quando aplicado o *seeding* com estruvite

comparativamente à mesma reação sem *seeding*. A razão por detrás deste fenómeno poderá estar alicerçada no facto do equilíbrio da reação ser atingido rapidamente e os novos núcleos de cristais formados apresentarem uma área de superfície maior à das *seeds* adicionadas ao sistema.

### 5.5.2. Influência do *seeding* com cinzas

Neste capítulo foram estudados diferentes tamanhos de *seeds* de cinza: <53  $\mu\text{m}$ , entre 53 e 63  $\mu\text{m}$  e cinzas não peneiradas (NP), superiores a 250  $\mu\text{m}$ . Este estudo teve como objetivo determinar quais as melhorias que poderiam ocorrer no sistema com a incorporação de cinzas de biomassa, dado que estas têm um pH básico, e como tal poderiam também ser utilizadas como agente regulador de pH. No anexo B.1 está apresentada a tabela de caracterização das cinzas utilizadas. Os resultados obtidos com cinzas encontram-se representados na Figura 5.7.

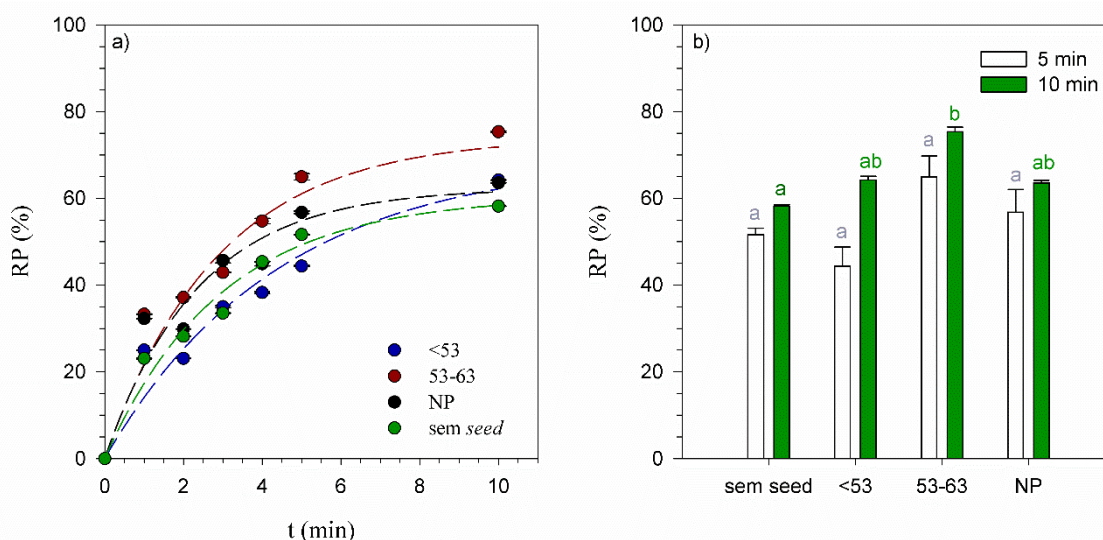


Figura 5.7. Recuperações de P com diferentes tamanhos de *seeds* de cinza, com razão Mg/P 1 e pH 9 a 20 °C a) ao longo do tempo b) aos 5 e 10 min [NP: não peneirada- letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes para  $p < 0,05$ ; as análises foram realizadas em separado para cada tempo – 5 min (cinzento) e 10 min (verde)].

Os valores de  $k$  e  $R^2$  da Tabela 5.11 foram obtidos tendo em conta as cinéticas das diferentes reações, que estão apresentadas no Anexo A.6.

Tabela 5.11 Parâmetros cinéticos e recuperações finais relativas a diferentes tamanhos de *seeds* de estruvite.

Tamanho <i>seed</i> ( $\mu\text{m}$ )	k ( $\text{min}^{-1}$ )	RP <sub>final</sub> (%)	C <sub>eq</sub> (mg P/L)	R <sup>2</sup>
sem <i>seed</i>	0,0791	58,20 $\pm$ 1,5	42,37 $\pm$ 0,32	0,9986
<53	0,2131	64,21 $\pm$ 4,4	36,19 $\pm$ 0,89	0,9367
53-63	0,3493	75,37 $\pm$ 4,5	24,77 $\pm$ 1,2	0,9308
NP	0,3818	63,59 $\pm$ 4,1	39,22 $\pm$ 0,62	0,8897

k- constante cinética; RP<sub>final</sub>- recuperação de P no final da reação; C<sub>eq</sub>- concentração de P em equilíbrio; R<sup>2</sup>- coeficiente de determinação.

De acordo com a Figura 5.7 e com a Tabela 5.11, conclui-se que o *seeding* com cinzas não apresentou melhorias significativas na RP, à exceção do *seeding* com cinzas de tamanho 53 a 63  $\mu\text{m}$ , que permitiu obter uma RP superior aos restantes (>70%). De acordo com Zhang et al. (2017), esta melhoria poderá dever-se ao facto de a área da superfície providenciada ao sistema ser semelhante à área de superfície dos novos núcleos de estruvite formados, facilitando a formação deste mineral na superfície das *seeds*, permitindo que os núcleos muito pequenos se agreguem a estas superfícies e não sejam perdidos.

Em relação às constantes cinéticas, os valores variaram entre 0,0791 e 0,3818  $\text{min}^{-1}$ , correspondendo o maior à amostra das cinzas não peneiradas. De notar que as constantes cinéticas das reações com *seeding* são bastante superiores às sem *seeding*, o que indica que esta técnica promove a diminuição do tempo de indução dos cristais de estruvite.

Um outro fator relevante verificado nas análises com *seeds* de cinzas refere-se ao aumento do pH inicial da solução, havendo uma variação do pH de aproximadamente 4,6 para 7,2. Este aumento do pH permitiu reduzir significativamente o uso de outro agente regulador de pH (NaOH), o que se traduz numa diminuição dos custos do processo.

Com o intuito de avaliar se o uso de *seeds* de cinza favorecia a formação de impurezas no precipitado, avaliou-se por XRD a amostra obtida com *seeding* de cinzas com tamanho entre 53 e 63  $\mu\text{m}$  (Tabela 5.12).

Tabela 5.12 Composição da amostra de estruvite com *seeding* de cinzas.

Mineral	% do composto
Estruvite	68,1
Quartzo (SiO <sub>2</sub> )	10,8
Carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> )	18,1
(Mg <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	3,00

Através da composição do precipitado conclui-se que as cinzas não inibem a formação de estruvite, uma vez que é o composto com a maior parcela nesta amostra. Verificou-se também que a remoção de P ocorreu devido à formação de dois compostos de P, estruvite e  $(Mg_3Ca_3PO_4)_4$ . Relativamente aos restantes compostos presentes, a sua formação foi de acordo às expectativas, uma vez que as cinzas têm na sua constituição sílica, carbonatos e cálcio, sendo a formação destes compostos, neste contexto, bastante provável. De forma a observar eventuais diferenças nos cristais obtidos efetuou-se uma análise SEM ao precipitado (Figura 5.8).

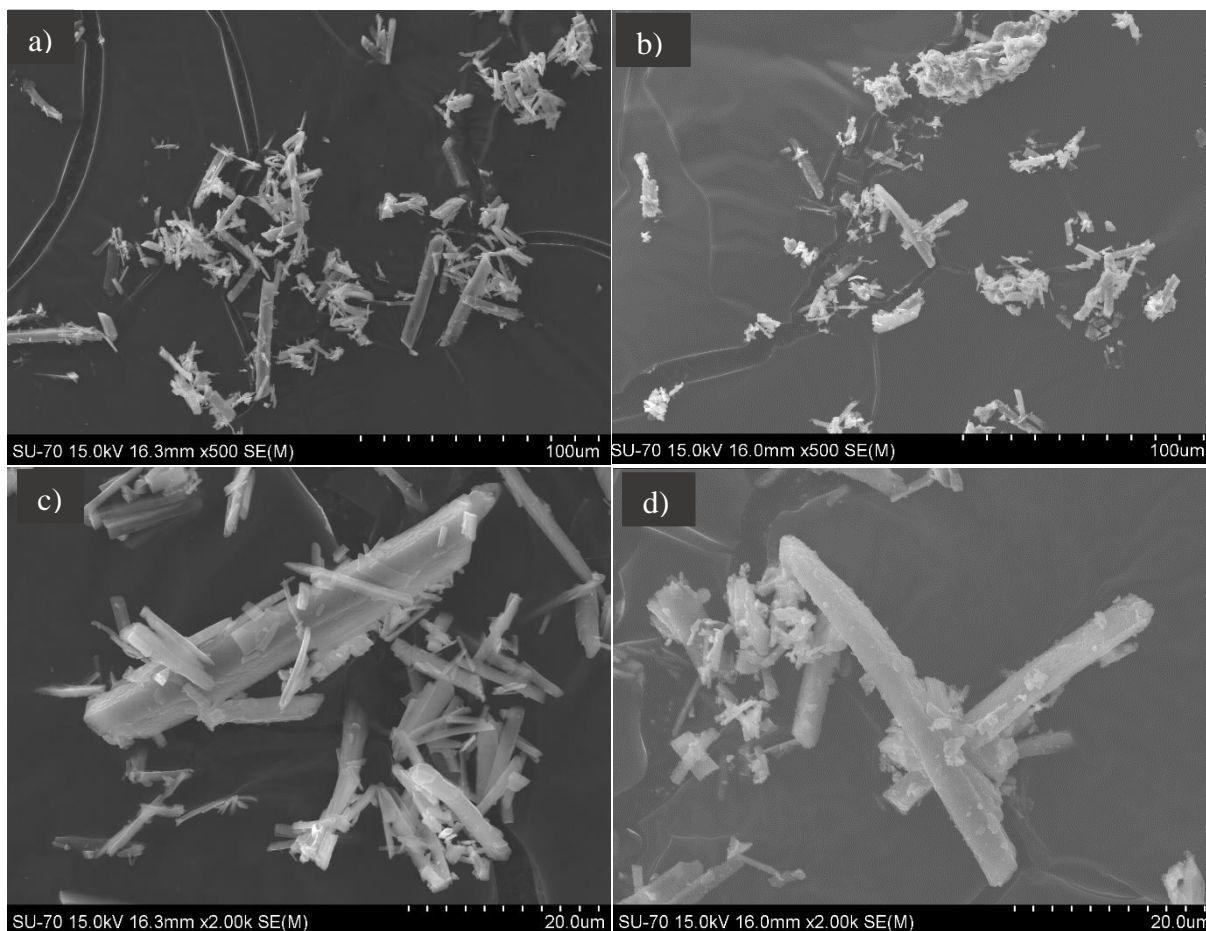


Figura 5.8. Imagens de SEM do precipitado a) branco com ampliação de 500 vezes, b) *seeding* com cinzas com ampliação 500 vezes, c) branco com ampliação de 2000 vezes, d) *seeding* com cinzas com ampliação de 2000.

Através da Figura 5.8 são facilmente detetadas diferenças entre as amostras do branco e amostras com *seeds* de cinzas. Esta diferença deve-se ao facto de quando é usada cinza, estarem presentes minerais de sílica, cálcio e carbonato, para além da estruvite. Apesar de não se observar nas Figuras 5.8 b) e d) uma estrutura cristalina da estruvite nítida, é possível deduzir que as zonas onde se observa um cristal mais alongado (Figura 5.8 d)) correspondem a este mineral, uma vez que está presente em cerca de 68% da composição do precipitado.

Relativamente ao comprimento dos cristais, e tendo por base a Figura 5.8 a), foram detetados cristais entre 9,5 e 48,4  $\mu m$ . Dos 22 cristais considerados, existem quatro com

dimensões consideravelmente superiores às restantes, entre 39 e 48,4  $\mu\text{m}$ . Na imagem SEM dos cristais obtidos com *seeds* de cinzas (Figura 5.8 b)) foram identificados 20 cristais de 6,6 a 40,4  $\mu\text{m}$ , e destacaram-se quatro cristais com dimensões superiores de 25,1 a 40,4  $\mu\text{m}$ . Esta diminuição dos cristais poderá dever-se ao facto de a amostra de cristais derivados do *seeding* ter sido retirada aos 10 min, enquanto a amostra do branco foi retirada aos 60 min, promovendo um maior tempo para o crescimento do cristal.

Além do estudo da forma dos minerais formados, optou-se por verificar como estavam distribuídos os diferentes elementos pela amostra, através de um *mapping* de elementos. Esta análise consistiu na procura de elementos pré-definidos, nomeadamente Mg, K, N, P e Ca, obtendo-se um mapa de cores, onde cada cor corresponde a um determinado elemento (Figura 5.9).

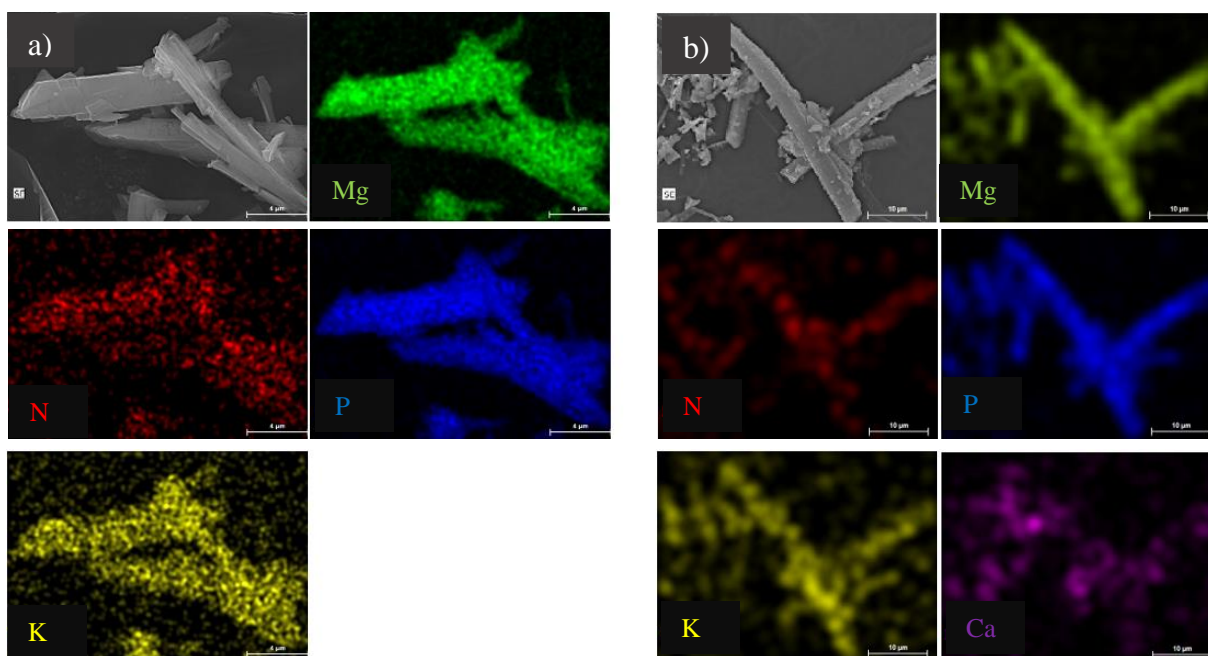


Figura 5.9. Mapping de vários elementos no precipitado obtido em a) efluente sintético sem *seeding* de cinzas; b) efluente sintético com *seeding* de cinzas.

Pela Figura 5.9 observa-se que tanto na análise do branco como na análise com as *seeds* de cinza, os elementos estão distribuídos pela forma alongada do cristal de estruvite. Nos dois casos, verifica-se que os elementos Mg, N e P estão aglomerados principalmente na zona do cristal (maior intensidade da cor), comprovando-se que este corresponde à estruvite. Além destes elementos, há presença de K tanto no branco como no *seeding*, visto que este elemento está presente na fonte sintética de P ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). No caso do *seeding* com cinzas, surge o elemento cálcio. Contudo, este apresenta-se distribuído ao longo de toda a zona amostral e não apenas concentrado na zona do cristal alongado, o que indica que as pequenas nuvens que circundam o cristal de estruvite têm na sua constituição cálcio, podendo corresponder tanto a carbonato de cálcio como a  $(\text{Mg}_3\text{Ca}_3\text{PO}_4)_4$ . O precipitado obtido recorrendo ao *seeding* de



cinzas apresentou uma cor ligeiramente acastanhada, derivada da cor das cinzas, o que poderá estar associado a alguns inconvenientes na sua comercialização, uma vez que a estruvite obtida numa situação de efluente sintético apresenta a cor branca, sendo mais apelativa comercialmente.

## 5.6 Formação de estruvite em efluente real

Para complementar este estudo, avaliou-se a recuperação de P (Figura 5.10) em duas amostras de zonas distintas de uma ETAR, lamas mistas (A1) e água após processo de centrifugação (A2.1 e A2.2). A Tabela 5.13 apresenta a caracterização das amostras utilizadas.

Tabela 5.13 Caracterização das amostras de efluente estudadas.

Parâmetro	Amostra		
	A1	A2.1	A2.2
pH	5,46	7,13	6,95
CE (mS/cm)	9,01	8,58	9,08
ST (%)	2,03 ± 0,04	0,41 ± 0,02	1,66 ± 0,01
SV (%ST)	77,3 ± 0,43	65,2 ± 0,32	67,4 ± 0,16
N <sub>Kjedahl</sub> (mg N/L)	1128 ± 18	1025 ± 65	994 ± 14
TP (mg P/L)	496 ± 53	325 ± 12,4	121 ± 1,04
tP-PO <sub>4</sub> (mg P/L)	339 ± 2,48	144 ± 4,13	118 ± 8,32
sTP (mg P/L)	410 ± 14,5	205 ± 1,21	90,2 ± 0,69
sP-PO <sub>4</sub> (mg P/L)	129 ± 6,12	77 ± 1,02	41 ± 0,38
Mg (mg/L)	136 ± 0,22	112 ± 0,80	100,6 ± 0,92
K (mg/L)	36,3 ± 1,58	29,7 ± 0,36	35,5 ± 0,21
Ca (mg/L)	191 ± 0,56	204 ± 1,25	224 ± 0,42
Na (mg/L)	91,7 ± 0,08	84,6 ± 0,00	107 ± 0,03
Cloretos (mg Cl/L)	3048 ± 212	1808 ± 35	2198 ± 71

CE-condutividade elétrica; ST-sólidos totais; SV-sólidos voláteis; TP- fósforo total; tP-PO<sub>4</sub>- orto-fosfatos totais; sTP- fósforo total solúvel; sP-PO<sub>4</sub>- orto-fosfatos solúveis.

De notar que neste caso não foi possível fazer um ajuste cinético, uma vez que logo após 2,5 min, a RP era semelhante à RP de 60 min, não sendo possível ajustar nenhum modelo cinético a este perfil

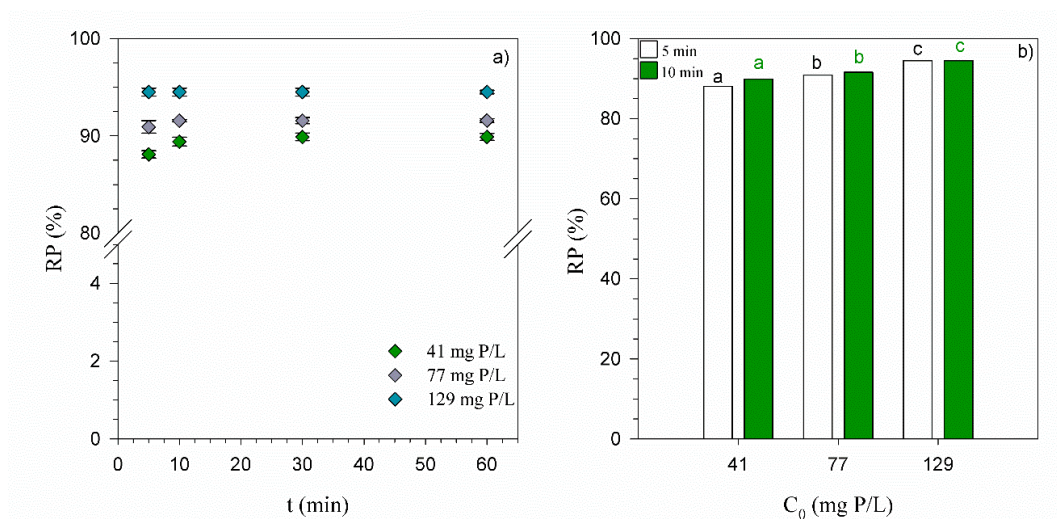


Figura 5.10. Recuperação de P em amostras de efluente real com razão Mg/P 1, a pH 9 a 20 °C a) ao longo do tempo b) aos 5 e 10 min [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes,  $p < 0,05$ ].

Tabela 5.14 Valores das recuperações e concentrações de P em equilíbrio relativas às amostras de efluente real.

Amostra	C <sub>0</sub> (mg P/L)	RP <sub>final</sub> (%)	C <sub>eq</sub> (mg P/L)
A1	129	94,50±0,18	7,10±0,24
A2.1	77	91,58±0,19	6,48±0,15
A2.2	41	89,90±0,36	4,14±0,15

As RP em todas as amostras de efluente real excederam o valor expectável e previsto nas análises ao efluente sintético, sendo a RP máxima obtida de 94,5% enquanto, no efluente sintético a recuperação máxima obtida com uma razão Mg/P de 1 foi de 69,9%. Uma vez que o tempo de indução também diminuiu, conclui-se que para este tipo de efluentes, o tempo de reação é bastante mais curto comparativamente ao efluente sintético, o que representa uma mais valia para a incorporação deste processo numa unidade de tratamento real, visto que não é um processo moroso. Além da concentração final de P não estar ainda dentro do limite legal de descarga (1 ou 2 mg P/L, dependendo do tipo de ETAR), não se situa longe desse valor, sendo este um processo promissor.

Comparando as diferentes RP das três amostras da ETAR, pode inferir-se que a zona de onde é retirada a amostra e respetiva concentração inicial de P, não têm influência significativa nas recuperações obtidas. Assim surgiu uma nova vantagem relativa à implementação deste processo, uma vez que poderá ser instalado em diferentes zonas da ETAR, desde que a concentração de P seja de pelo menos 30 mg/L, como referido no Capítulo 5.1.

Os resultados obtidos estão concordantes com a literatura, sendo comum RP superiores a 90% num contexto real. Kim et al. (2017) obteve uma RP de 95%, com as mesmas condições de operação utilizadas nesta análise. Também Shokouhi (2017) com uma razão Mg/P de 1

apresentou uma RP de 93,2%, assim como Warmadewanthi et al. (2009) que obteve exatamente este valor, porém utilizando uma razão Mg/P de 2,5.

Para validar estes resultados, efetuou-se uma análise mais detalhada por XRD (Anexo C.4), onde se obteve a composição do precipitado (Tabela 5.15).

Tabela 5.15 Composição do precipitado obtido através da análise da amostra A2.2 de efluente real com 41 mg P/L.

Mineral	% do composto
Halite (NaCl)	61,8
Hazenite ( $\text{KNaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ )	23,2
Estruvite	15

A recuperação de P, neste caso, foi derivada da formação de dois minerais, hazenite e estruvite, sendo a estruvite a que apresenta menor percentagem. Na literatura, encontram-se reportados dois compostos derivados da estruvite, a estruvite-Na ( $\text{NaMgPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e a estruvite-K ( $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e esclarecem que a estruvite-Na é um composto análogo de sódio da estruvite, assim como a estruvite-K, onde ao invés do Na apresenta K. É também descrito que a formação destes compostos tende a ocorrer quando o sódio e o potássio se encontram em excesso na matriz aquosa (Chauhan et al., 2014; Gardner et al., 2021). Além disso, o  $K_{sp}$  da estruvite situa-se nos  $10^{-12,60}$  e o da estruvite-K é  $10^{-10,62}$ , o que indica que a estruvite tem uma solubilidade menor, ou seja, maior probabilidade de se formar do que a estruvite-K (Huang et al., 2017), ao contrário do que se verificou.

Recentemente, Watson et al. (2020) abordou o tema da formação de hazenite e afirmou que esta é bastante similar à estruvite. Nesse estudo demonstrou-se que a composição de P na hazenite é cerca de 11,2% e na estruvite é de 12,6%. Assim, pode concluir-se que em termos de eficácia como fertilizante a hazenite também será uma opção viável, uma vez que tal como a estruvite este composto apresenta baixa solubilidade em água, servindo como fertilizante de libertação lenta.

Contrariamente ao esperado e verificado em trabalhos anteriores, o mineral que se encontra em maior percentagem no precipitado analisado é a halite, o que indica que o efluente estudado continha uma grande quantidade tanto de sódio como de cloro, o que vai de encontro aos valores apresentados na tabela de caracterização deste efluente (Tabela 5.13). Com base nestes valores, procedeu-se a uma previsão do tipo de minerais mais prováveis de precipitar neste contexto, apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16. Minerais com maior probabilidade de ocorrência no precipitado de efluente real com 41 mg P/L.

Mineral	SI
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	5,581
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5,291
$\text{CaHPO}_4$	-0,041
Halite	-5,301
Hidroxiapatite	16,970
KCl	-5,361
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	-0,418
Estruvite	1,408

Mais uma vez, através da previsão do tipo de minerais formados com auxílio do *Visual MINTEQ*, conclui-se que os resultados obtidos experimentalmente não correspondem à teoria. A maior percentagem do precipitado deveria ser hidroxiapatite, devido à presença de cálcio no efluente. Teoricamente, a halite não precipitaria neste contexto, o que não se verificou visto que foi o mineral com maior ocorrência na amostra. Esta discrepância nos resultados, pode ter sido originada por uma eventual contaminação ou pela possibilidade do NaCl ter sido adsorvido na superfície dos cristais de hidroxiapatite e estruvite, uma vez que o precipitado não foi lavado no final.

Relativamente à estruvite-K e estruvite-Na, também não existem previsões da sua formação. Estas diferenças entre a situação real e teórica devem-se ao facto de o efluente conter diversos elementos e matéria orgânica que poderão influenciar o equilíbrio das reações e favorecer a formação de complexos que não seriam previstos. Analogamente aos resultados obtidos em efluente sintético, verifica-se que apesar da literatura apontar que o cálcio poderá ser o elemento mais competitivo, uma vez que potencia a formação de hidroxiapatite, isso não se verifica, tanto em contexto sintético como real.

De forma a complementar este estudo, na Figura 5.11 fez-se uma comparação entre o precipitado obtido com efluente sintético (branco) e com efluente real através de SEM. De acordo com a Figura 5.11 são facilmente observadas diferenças na matriz uma vez que em a) e c) se observam cristais de estruvite bem definidos e com maiores tamanhos do que nas situações b) e d). Nas Figuras 5.11 b) e d) verificam-se cristais de estruvite, correspondendo a estruturas mais alongadas, porém observa-se um aglomerado de partículas em torno destes cristais, o que pode dificultar a sua identificação. Estes aglomerados em volta da estruvite devem-se à presença em grande quantidade do mineral halite, uma vez que é o composto que representa a maioria desta amostra.

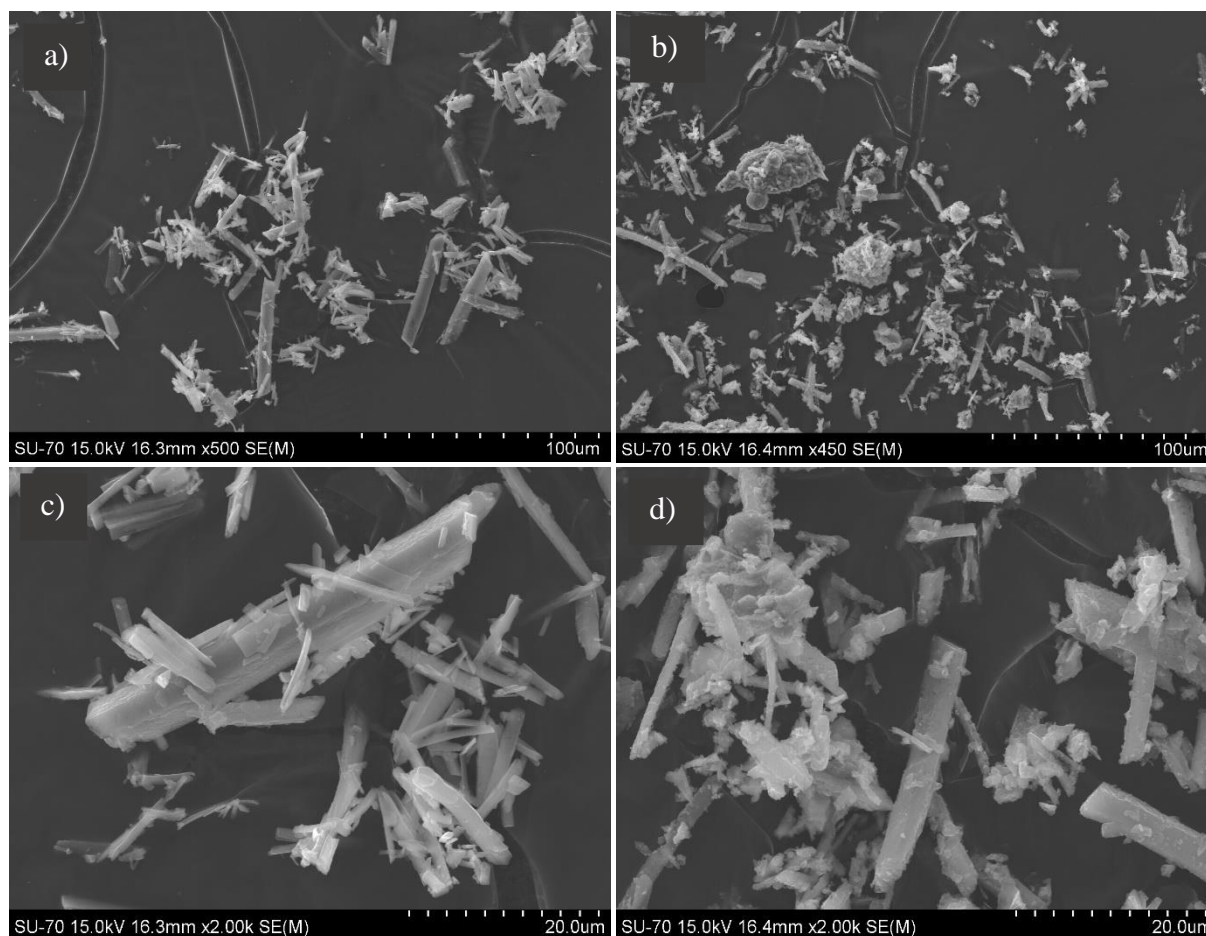


Figura 5.11. Imagens de SEM a) branco com ampliação de 500 vezes; b) efluente real com ampliação de 450 vezes; c) branco com ampliação de 2000 vezes; d) efluente real com ampliação de 2000 vezes.

Relativamente ao tamanho dos cristais de estruvite obtidos, tendo por base a análise da Figura 5.11 b) identificaram-se 28 cristais de estruvite e obteve-se uma variação de comprimentos entre 5,9 e 24,3  $\mu\text{m}$ . Desta amostra de cristais identificaram-se oito cristais que apresentavam comprimento entre 19,1 e 24,3  $\mu\text{m}$ . Com base na análise SEM da amostra do branco efetuada anteriormente, pode afirmar-se que houve uma maior contagem de cristais com maiores comprimentos na amostra do branco comparativamente à de efluente real. Esta diminuição do tamanho dos cristais poderá estar relacionada com a velocidade de formação de novos núcleos, uma vez que quanto maior for a sua velocidade de formação, maior será a quantidade de núcleos formados inicialmente, levando a que estes apresentem tamanhos menores (Grini 2018).

De notar que esta contagem foi efetuada tendo por base apenas duas imagens de SEM, que corresponde a uma pequena porção da amostra total. Assim, esta análise do tamanho dos cristais deve ser aprofundada em trabalhos futuros.

Novamente, com o intuito de complementar os resultados obtidos, recorreu-se ao *mapping* dos elementos Mg, N, P, K e Na (Figura 5.12).

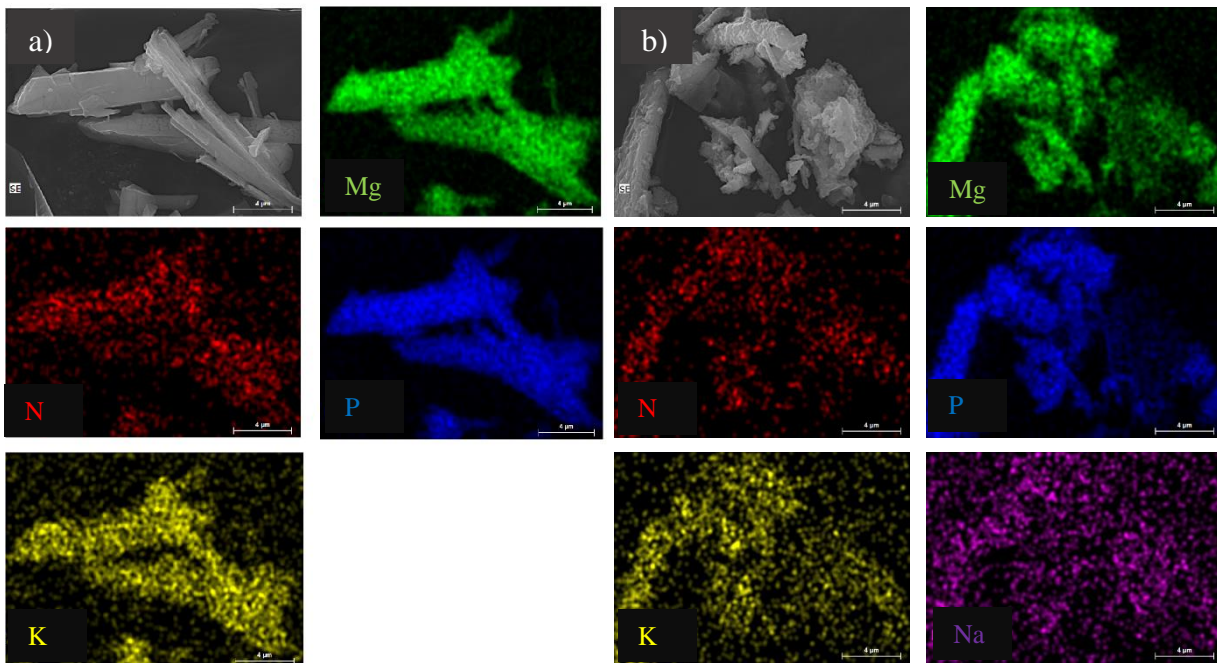


Figura 5.12. *Mapping* de diversos elementos no precipitado obtido com a) efluente sintético b) efluente real.

De forma análoga ao *mapping* apresentado anteriormente, nesta figura é possível comprovar a existência de cristais de estruvite, verificando-se uma presença definida das cores correspondentes aos elementos Mg, N, e P. Como esperado, o efluente real apresenta uma grande quantidade de sódio distribuído por toda a amostra, não estando apenas presente nas zonas onde os elementos referidos anteriormente estão, mas sim em todo o espaço da amostra.

Ao longo destes ensaios com efluente real, verificou-se que o efluente apresenta uma capacidade tampão bastante elevada, sendo necessária uma quantidade de agente regulador de pH (NaOH) bastante superior à que normalmente foi utilizada em efluente sintético. Assim, uma proposta de melhoria neste processo, seria a incorporação de *seeds* de cinza de biomassa, uma vez que como referido anteriormente, estas apresentam um pH elevado capaz de aumentar o pH das soluções. Desta forma seria possível reduzir o uso de NaOH, diminuindo os custos do processo. Embora as recuperações neste contexto tenham sido bastante elevadas, o uso de *seeds* de cinza poderia ainda favorecer este parâmetro.

## 6. Conclusões e Trabalhos Futuros

O presente trabalho teve como objetivo explorar a possibilidade de remover fósforo através da precipitação de estruvite em diferentes pontos de uma ETAR. Neste sentido, realizaram-se ensaios preliminares em soluções sintéticas, de forma a controlar diversos fatores que pudessem influenciar o processo e, numa fase final, efetuaram-se ensaios em efluente real.

Para compreender o que aconteceria num contexto real, procurou-se estudar e determinar qual a concentração mínima de P numa matriz aquosa que permite a recuperação deste elemento através da precipitação de estruvite. Nestes estudos, a concentração mínima obtida foi de 30 mg P/L, correspondendo a uma RP de aproximadamente 55%. Além deste parâmetro, variou-se também a razão Mg/P, verificando-se que a RP é 20% superior para Mg/P 2 comparativamente à razão Mg/P 1 (RP de 69,9%). Em relação à razão Mg/P 0,5, concluiu-se que não é viável para a recuperação deste composto, visto que as recuperações foram consideravelmente mais baixas (29,1%).

Numa fase seguinte, estudaram-se dois iões comumente presentes em contexto real, o sódio e o cálcio, sendo este último o que apresentou maior influência. Nas análises com cálcio verificou-se que a RP aumenta quanto maior a sua concentração na matriz aquosa, obtendo-se uma RP máxima de 86,1% com 200 mg Ca/L. No entanto, o cálcio é apresentado na literatura como um elemento inibidor da formação de estruvite, visto ter tendência a formar hidroxiapatite. Porém esta inibição não se verificou nas análises ao precipitado final por XRD, identificando-se estruvite como única fase cristalina. Relativamente ao sódio, verificou-se que não houve diferenças significativas na RP final, considerando as concentrações típicas encontradas no efluente.

O estudo do fenómeno de *seeding* foi o elemento inovador deste trabalho, uma vez que se recorreu ao uso de cinzas de biomassa que permitiram aumentar o pH da solução evitando o gasto de outro agente regulador de pH (NaOH), reduzindo assim os custos de operação. Além desta vantagem, o uso deste tipo de *seeds* com diâmetros entre 53 e 63  $\mu\text{m}$  favoreceu a RP, havendo um aumento de cerca de 23% relativamente à análise sem *seeds*. Neste sentido foi também avaliado o desempenho da estruvite como *seed*, porém não se verificaram quaisquer melhorias na RP em nenhum dos tamanhos testados.

Finalmente, em efluente sintético, estudou-se o efeito da temperatura e concluiu-se que a 30°C existe uma maior RP, embora o processo apresente boas recuperações igualmente a 20 e 40°C (69,9 e 62,9%, respetivamente). Assim, em teoria, é possível afirmar que o processo de

recuperação de fósforo a partir da formação de estruvite poderá ser implementado após uma etapa de digestão anaeróbia, uma vez que esta opera numa gama de 30 a 40°C.

Para verificar os pressupostos obtidos em efluente sintético, realizaram-se ensaios em efluente real. Tendo por base que a concentração de P poderá variar nos diferentes pontos de uma ETAR, caracterizaram-se as diferentes amostras de efluente, obtendo-se uma gama de concentrações de 41 a 129 mg P/L. Nas três amostras estudadas, obtiveram-se recuperações superiores às obtidas em efluente sintético. No efluente real a RP máxima ao fim de 60 min foi de 94,5% ( $C_0$  igual a 129 mg P/L), enquanto no efluente sintético foi de 69,9%.

Em relação ao produto final, segundo a análise de XRD, este era composto por 15% estruvite juntamente com 23,2% de uma mistura de estruvite-Na e estruvite-K, contrastando com os 92% de estruvite obtidos na amostra em efluente sintético. Apesar de neste contexto não se formar apenas estruvite, importa salientar que a estruvite-Na e estruvite-K são compostos com potencial semelhante à estruvite. Assim, conclui-se que é possível implementar esta técnica numa unidade industrial real, sendo necessária a otimização das condições do processo, de forma a aumentar a percentagem relativa à estruvite no produto final.

Sendo a problemática do fósforo um assunto com crescente importância e cada vez mais atual, torna-se fulcral otimizar o desempenho deste tipo de tecnologias, surgindo a necessidade de complementar este estudo com alguns trabalhos futuros, nomeadamente:

- Efetuar ensaios em solução sintética com maior volume de solução sintética;
- Realizar novos ensaios com amostras de efluente real de outras zonas da ETAR, com o intuito de avaliar novos pontos de implementação desta técnica;
- Avaliar a influência de diferentes fontes de magnésio, nomeadamente de subprodutos sem valor comercial mas ricos em Mg, de forma a diminuir os custos associados a reagentes;
- Otimizar o desempenho do processo em efluente real com principal foco na melhoria da recuperação de P e formação de estruvite;
- Realizar ensaios em efluente real com o uso de *seeds* de cinza, de forma a verificar se as melhorias obtidas em efluente sintético ocorrem neste contexto.



## Referências

Acelas N., Flórez E. and López D. (2014) “Phosphorus recovery through struvite precipitation from wastewater: effect of the competitive ions,” *Desalination and Water Treatment*, 54, pp. 2468-2479 doi:10.2080/19443994.2014.902337.

Alegre A., (2022) “Avaliação do potencial de recuperação de fósforo de efluentes líquidos através de precipitação de estruvite”, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra.

Ali M.I. and Schneider P.A. (2005) “Crystallization of struvite from metastable region with different types of seed crystal,” *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 30, pp. 95–111. doi:10.1515/JNETDY.2005.007.

Baslev P. (2018) *Phosphogreen™ technology (Phosphorus recovery from wastewater)*, IWA Sweden Seminar. Disponível em: <https://www.svensktvatten.se/> (Acedido em: Maio 5, 2022)

Boer M.A., Wolzak L. and Slootweg J.C. (2018) “Phosphorus: Reserves, production, and applications,” *Phosphorus Recovery and Recycling*. Springer Singapore, pp. 75–100. doi:10.1007/978-981-10-8031-9\_5.

Chauhan C. and Joshi M. (2014) “Growth and characterization of struvite-Na crystals”, *Journal of Crystal Growth*, 401, pp. 221-226, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2014.01.052.

Chrispim M.C., Scholz M. and Nolasco M.A. (2019) “Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries,” *Journal of Environmental Management*. Academic Press, 248, 109268. doi:10.1016/j.jenvman.2019.109268.

*CrystalGreen®* (2022). Disponível em: <https://crystalgreen.com/> (Acedido em: Junho 12, 2022).

Deshpande G., Tonannavar J., Tonannavar J., Patil, S., Kundargi V., Patil, S., Mulimani B.G., Kalkura S., Ramya J. and Arul K. (2022). “Detection of the mineral constituents in human renal calculi by vibrational spectroscopic analysis combined with allied techniques Powder XRD, TGA, SEM, IR imaging and TXRF”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 270, 120867. doi:10.1016/j.saa.2022.120867

Desmidt E., Ghyselbrecht K., Zhang Y., Pinoy L., Bruggen B., Verstraete W and Rabaey K. (2015) “Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review,” *Critical*

*Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, pp. 336–384. doi:10.1080/10643389.2013.866531.

EPA (2022), *Drinking Water Regulations and Contaminants*, United States Environmental Protection Agency (EPA). Disponível em: <https://www.epa.gov/> (Acedido em: Junho 12, 2022).

Fromberg M., Pawlik M. and Mavinic D.S. (2020) “Induction time and zeta potential study of nucleating and growing struvite crystals for phosphorus recovery improvements within fluidized bed reactors,” *Powder Technology*, 360, pp. 715–730. doi:10.1016/j.powtec.2019.09.067.

Gardner L., Walling S., Lawson S., Sun S., Bernal S., Corkhill C., Provis J., Apperley D., Iuga D., Hanna J. and Hyatt N. (2021) “Characterization of and structural insight into struvite-K,  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ , an analogue of struvite,” *Inorganic Chemistry*, 60, pp. 195-205. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c02802

Graziani M. and McLean D. (2006) “Phosphorus Treatment and Removal Technologies”, *Minnesota Pollution Control Agency*. Disponível em: [www.pca.state.mn.us](http://www.pca.state.mn.us). (Acedido em Junho 5, 2022)

Grini T. (2018) “*Seawater as Magnesium Source for Struvite Crystallization in Wastewater*”, Norwegian University of Science and Technology.

Hinsinger P. (2001) “Bioavailability of soil inorganic P in root-induced chemical changes: a re, Plant and Soil”, *Springer*, 237, pp. 173-195.

Hu P., Ren J., Hu X. and Yang H. (2021) “Comparison of two starch-based flocculants with polyacrylamide for the simultaneous removal of phosphorus and turbidity from simulated and actual wastewater samples in combination with  $FeCl_3$ ,” *International Journal of Biological Macromolecules*, 167, pp. 223–232. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.11.176.

Huang H., Zhang D., Li J., Guo G., and Tang S. (2017). “Phosphate recovery from swine wastewater using plant ash in chemical crystallization”, *Journal of Cleaner Production*, 168, pp. 338–345. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.042.

Imtiaj A. (2005) “*Struvite Crystallization from Nutrient Rich Wastewater*”, Rajshashi University of Engineering and Technology (Bangladesh).

Urdalen I. (2013) “*Phosphorus recovery from municipal wastewater*”. Norwegian University of Science and Technology.

- Duroudier J. (2016) “*Crystallization and Crystallizers*”. London: ISTE Press Ltd, pp. 39-59.
- Kataki S., West H., Clarke M. and Baruah D.C. (2016) “Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential,” *Resources, Conservation and Recycling*. Elsevier, 107, pp. 142–156. doi:10.1016/j.resconrec.2015.12.009.
- Kabdaşlı I., Atalay Z., and Tünay O. (2017) “Effect of solution composition on struvite crystallization,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92, pp. 2921–2928. doi:10.1002/jctb.5310.
- Kabdaşlı I., Parsons S., and Tünay O. (2006) “Effect of major ions on induction time of struvite precipitation,” *Croatica Chemica Acta*, 79, pp. 243-251.
- Kim D. Ryu H., Kim M., Kim J. and Lee S. (2007) “Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate,” *Journal of Hazardous Materials*, 146, pp. 81–85. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.11.054.
- Kim D., Min K., Lee K., Yu M. and Park K. (2017) “Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater,” *Environmental Engineering Research*, 22, pp. 12–18. doi:10.4491/eer.2016.037.
- Krishnamoorthy N., Dey B., Unpaprom Y., Ramaraj R., Maniam G., Govidan N., Jayaraman S., Arunachalam T. and Paramasivan B. (2021) “Engineering principles and process designs for phosphorus recovery as struvite: A comprehensive review,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105579. doi:10.1016/j.jece.2021.105579.
- Korchef A., Saidou H. and Amor M. ben (2011) “Phosphate recovery through struvite precipitation by CO<sub>2</sub> removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations,” *Journal of Hazardous Materials*, 186, pp. 602–613. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.045.
- Lavanya A., and Ramesh T. (2021). “Crystal seed-enhanced ammonia nitrogen and phosphate recovery from landfill leachate using struvite precipitation technique”, *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 60569–60584. doi:10.1007/s11356-021-14950-y.
- Li B., Huang H., Boiarkina I., Yu W., Huang Y., Wang G. and Young B. (2019) “Phosphorus recovery through struvite crystallisation: Recent developments in the understanding of operational factors,” *Journal of Environmental Management*. Academic Press, 248, 109254. doi:10.1016/j.jenvman.2019.07.025.

Liu Y., Sheng X., Dong Y. and Ma Y. (2012) “Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and pH,” *Desalination*, 289, pp. 66–71. doi:10.1016/j.desal.2012.01.011.

McGinty J., Yazdanpanah N. and Price C. (2020) “Nucleation and Crystal Growth in Continuous Crystallization,” *The Handbook of Continuous Crystallization. Royal Society of Chemistry*, pp. 1–50. doi:10.1039/9781788013581-00001.

Muhmood A., Lu J., Kadam R., Dong R., Guo J., and Wu S. (2019) “Biochar seeding promotes struvite formation, but accelerates heavy metal accumulation,” *Science of the Total Environment*, 652, pp. 623–632. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.302.

Muys M., Phukan R., Brader G., Samad A., Moretti M., Haiden B., Pluchon S., Roest K., Vlaeminck S. E. and Spiller M. (2021) “A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability,” *Science of the Total Environment*, 756, 143726. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.143726.

Myerson A.S. (2002) *Handbook of industrial crystallization*. Butterworth-Heinemann, 313.

Prot T., Korving L. and Loosdrecht M.C.M. (2022) “Ionic strength of the liquid phase of different sludge streams in a wastewater treatment plant,” *Water Science and Technology*, 85, pp. 1920–1935. doi:10.2166/wst.2022.057.

Rahaman M.S., Ellis N. and Mavinic D.S. (2008) “Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants,” *Water Science and Technology*, 57, pp. 647–654. doi:10.2166/wst.2008.022.

Rajkumar K., Muthukumar M. and Sivakumar R. (2010) “Novel approach for the treatment and recycle of wastewater from soya edible oil refinery industry - An economic perspective,” *Resources, Conservation and Recycling*, 54, pp. 752–758. doi:10.1016/j.resconrec.2009.12.005.

Remy C. and Jossa P. (2015) *Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency, Life Cycle Assessment of selected processes for P recovery from sewage sludge, sludge liquor, or ash*, Seventh Framework Programme.

Rybalkina, O., Tsygurina K., Melnikova E., Mareev S., Moroz I., Nikonenko and Pismenskaya N. (2019) “Partial fluxes of phosphoric acid anions through anion-exchange membranes in the course of NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solution electrodialysis,” *International Journal of Molecular Sciences*, 20, 3593. doi:10.3390/ijms20143593.

- Sarvajayakesavalu S., Lu Y., Withers PJA., Pavinato PS., Pan G. and Chareonsudjai P. (2018) “Phosphorus recovery: a need for an integrated approach,” *Ecosystem Health and Sustainability*. Taylor and Francis Ltd., 4, pp. 48–57. doi:10.1080/20964129.2018.1460122.
- Shih Y.J., Abarca R., Luna M., Huang YH. and Lu MC. (2017) “Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions,” *Chemosphere*, 173, pp. 466–473. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.01.088.
- Shokouhi A. (2017) *Phosphorus Removal from Wastewater through Struvite Precipitation*. Norwegian University of Life Sciences.
- Siciliano A., Limonti C., Curcio GM. and Molinari R. (2020) “Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater,” *Sustainability MDPI*, 12, 7538. doi:10.3390/su12187538.
- Stratful, I. and Lester, J.N. (2004) “Removal of Struvite to Prevent Problems Associated with Its Accumulation in Wastewater Treatment Works”, *Water Environment Research*, 76, pp. 437-443.
- Tansel B., Lunn G. and Monje O. (2018) “Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions,” *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 194, pp. 504–514. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.12.004.
- Tao W., Fattah K. and Huchzermeier M. (2015) “Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances”, *Journal of Environmental Management*, 169, pp. 46-57, doi:10.1016/j.jenvman.2015.12.006.
- Thornton C. (2022) *Switzerland makes phosphorus recycling obligatory*. Disponível em: <https://phosphorusplatform.eu> (Acedido em: Junho 7, 2022).
- Wali M., Golroudbary S.R., and Kraslawski A. (2021) “Circular economy for phosphorus supply chain and its impact on social sustainable development goals,” *Science of the Total Environment*, 777, 146060. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.146060.
- Wang J., Burken J. and Zhang X. (2006) “Effect of Seeding Materials and Mixing Strength on Struvite Precipitation,” *Water Environment Research*, 78, pp. 125–132. doi:10.2175/106143005x89580.

Warmadewanthi L. (2008) “Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater” *Separation and Purification Technology*, 64, pp. 368-373. doi: 10.1016/j.seppur.2008.10.040

Watson C., Clemens J., and Wichern F. (2020),”Hazenite: A new secondary phosphorus, potassium and magnesium fertilizer”. *Plant, Soil and Environment*, 66, pp. 1–6. doi: 10.17221/492/2019-PSE

Wei J., Ge J., Rouff A., Wen X., Meng X. and Song Y. (2019) “Phosphorus recovery from wastewater using light calcined magnesite, effects of alkalinity and organic acids,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103334. doi:10.1016/j.jece.2019.103334.

Ye Y., Ngo H., Guo W., Liu Y., Li J., Liu Y. and Zhang X. (2017) “Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater,” *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 576, pp. 159–171. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.078.

Zhang, T., Jiang, R. and Deng, Y. (2017) “Phosphorus Recovery by Struvite Crystallization from Livestock Wastewater and Reuse as Fertilizer: A Review,” in *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*. InTech, pp. 136-148 doi:10.5772/65692.

Zuliani L., Frison N., Jelic A., Fatone F., Bolzonella D. and Ballottari M. (2016) “Microalgae cultivation on anaerobic digestate of municipal wastewater, sewage sludge and agro-waste,” *International Journal of Molecular Sciences*, 17, 1692. doi:10.3390/ijms17101692.

## Anexos

### Anexo A. Cinéticas das reações

De forma a retirar conclusões acerca das velocidades de reação, determinaram-se as cinéticas de reação para diferentes análises, tendo por base a Equação 4.3. apresentada no capítulo 4.

#### A.1 Cinética relativa à análise da influência da razão Mg/P.

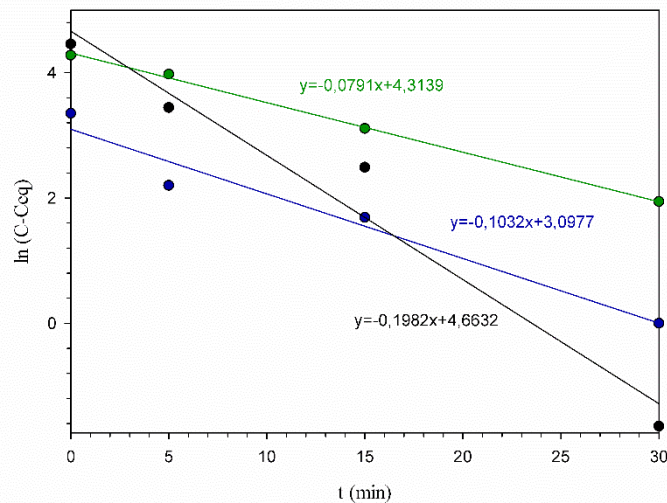


Figura A.1 Cinética das reações com diferentes razões Mg/P.

#### A.2 Cinética relativa à análise da influência de iões cálcio na RP.

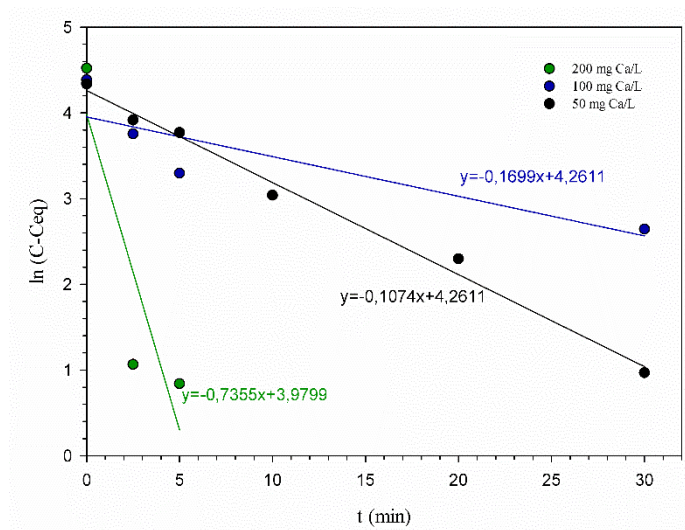


Figura A.2 Cinética das reações com diferentes concentrações de cálcio.

A.3. Cinética relativa à análise da influência dos íões sódio na RP.

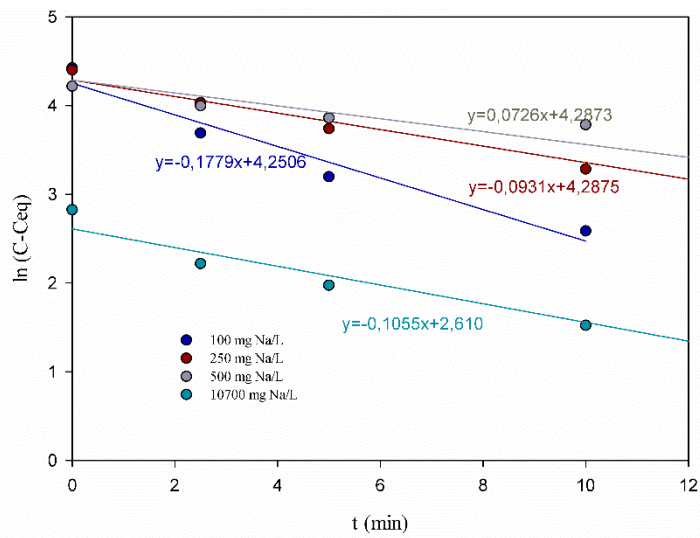


Figura A.3 Cinética das reações com diferentes concentrações de sódio.

A.4 Cinética relativa à análise da influência da temperatura na RP

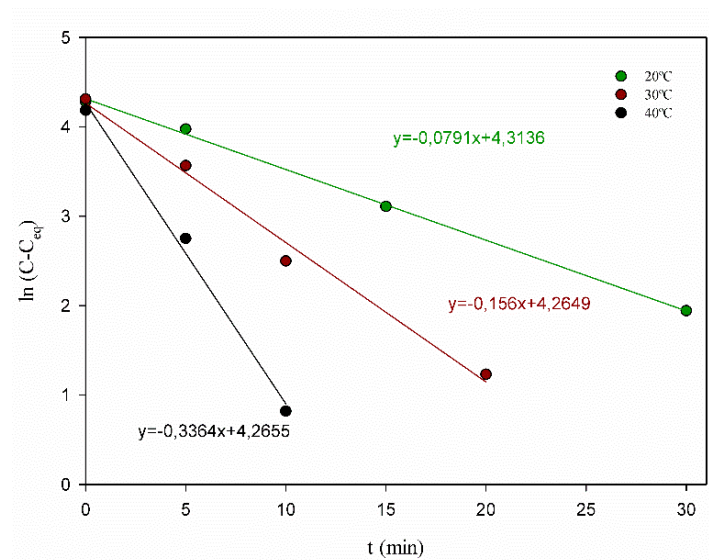
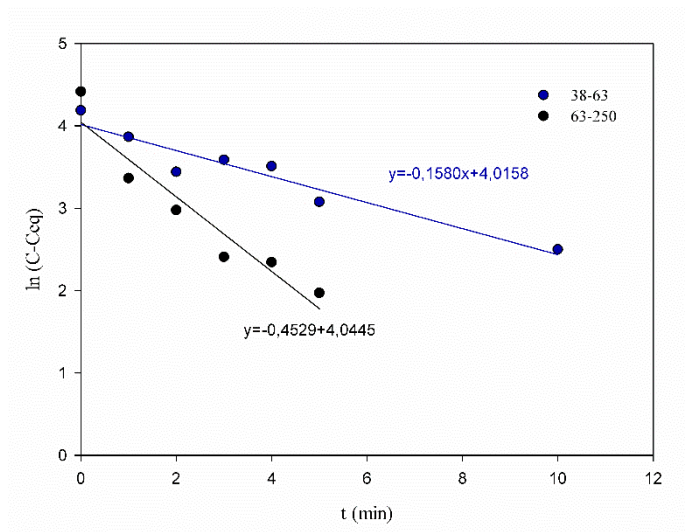
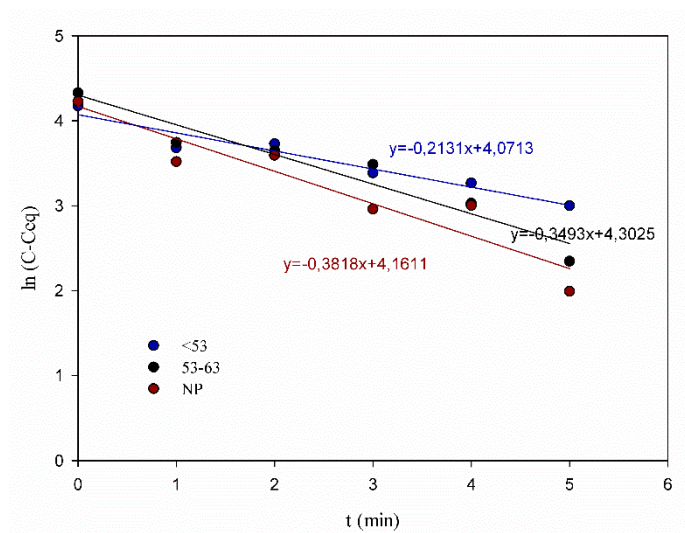


Figura A.4. Cinética das reações para diferentes temperaturas.



A.5 Cinética relativa à análise da influência do *seeding* de estruvite na RP.Figura A.5 Cinética das reações com *seeding* de estruvite .A.6 Cinética relativa à análise da influência do *seeding* de cinzas na RP.Figura A.6. Cinética das reações com *seeding* de cinzas de biomassa.

Anexo B. Caracterização das cinzas de biomassa utilizadas como *seeds*

Tabela B.1 Caracterização das cinzas de biomassa.

Parâmetro	Valor
pH	12,8
TP (mg/kg)	749 ± 173
Mg (mg/kg)	19000 ± 1200
K (mg/kg)	4 4950 ± 4449
Ca (mg/kg)	195 305 ± 18105
Metais potencialmente tóxicos (mg/kg)	
Cr	19,8 ± 3,99
Ni	26,7 ± 3,36
Cu	39,2 ± 5,92
Zn	128,3 ± 8,60
Cd	<LQ
Pb	49,3 ± 6,86

## Anexo C. Análises de XRD

Neste anexo estão apresentados os difractogramas relativos às análises realizadas pela técnica de XRD referentes a quatro amostras distintas. Nestes é possível verificar os picos obtidos para cada mineral presente na amostra e a respetiva percentagem.

## C.1 Efluente sintético com razão Mg/P 1

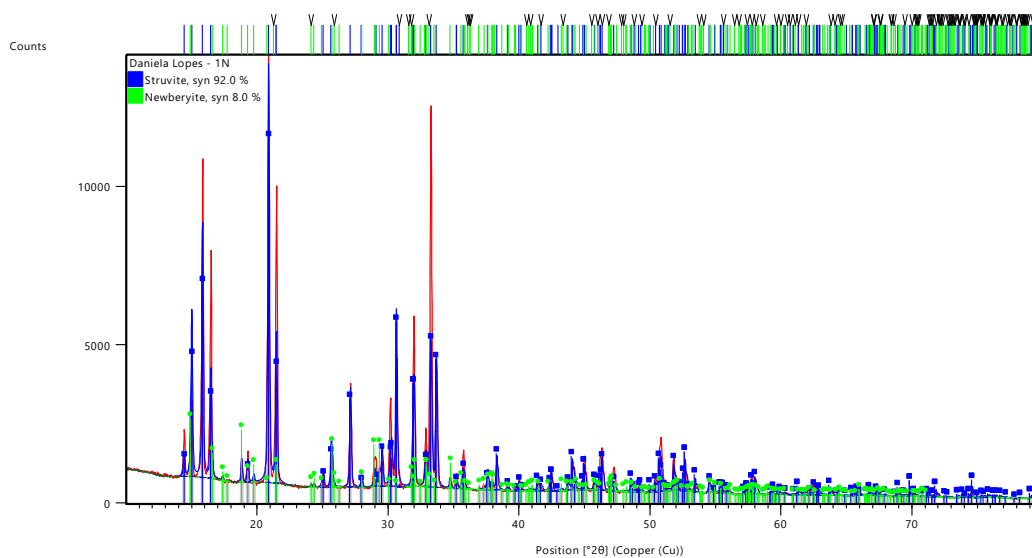


Figura C.1. Difractograma do precipitado de efluente sintético com razão Mg/P 1.

## C.2 Amostra de efluente sintético com 200 mg Ca/L

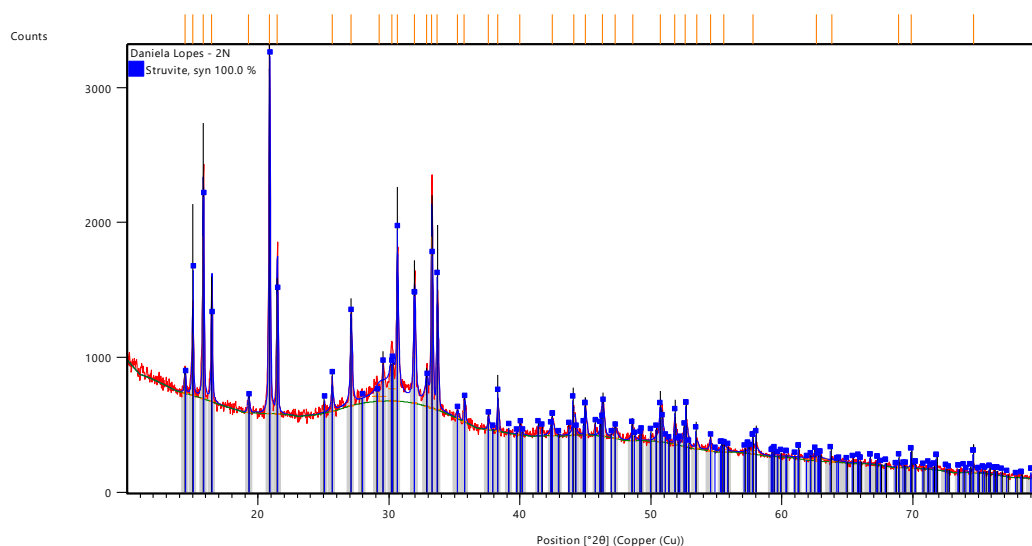


Figura C.2 Difractograma do precipitado da amostra de efluente sintético com 200 mg Ca/L.

### C.3 Precipitado do *seeding* com cinzas

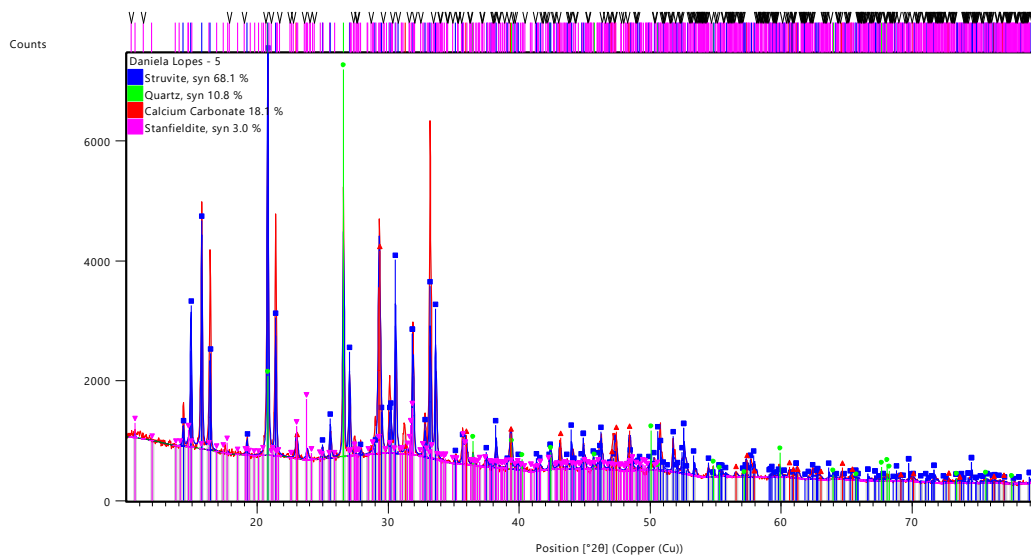


Figura C.3 Difractograma do precipitado da amostra de efluente sintético com seeding de cinzas de biomassa.

### C.4 Precipitado da amostra A2.2 de efluente real.

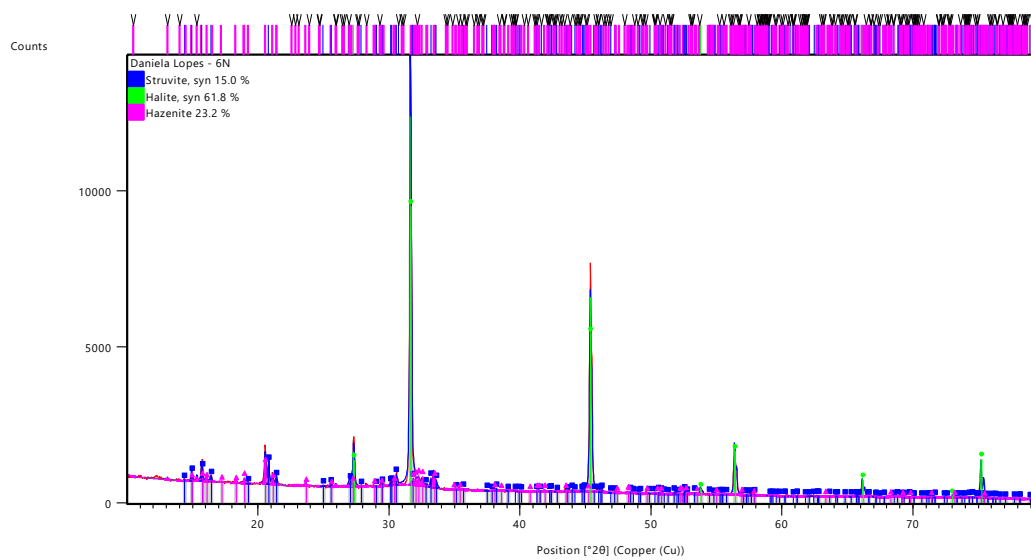


Figura C.4 Difractograma do precipitado da amostra de efluente real A2.2.