



UNIVERSIDADE DE  
**COIMBRA**

Ana Inês de Sousa Fontes Alegre

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE RECUPERAÇÃO DE  
FÓSFORO DE EFLUENTES LÍQUIDOS ATRAVÉS DE  
PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITE**

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Margarida João de Quina e a Mestre Andreia Filipa Ferreira dos Santos e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

julho de 2022



Ana Inês de Sousa Fontes Alegre

# AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES LÍQUIDOS ATRAVÉS DE PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITE

Dissertação de Mestrado na área científica de 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 Maria João de Quina

Mestre Andreia Filipa Ferreira dos Santos

Coimbra, julho 2022



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA



*“A veces sentimos que lo que hacemos es tan solo una gota en el mar,  
pero el mar sería menos si le faltara una gota.”*

***Madre Teresa de Calcutá***



## Agradecimentos

---

Este trabalho representa o fim de uma longa e árdua, mas sobretudo gratificante etapa. Foram muitas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a sua realização. Assim, deixo de seguida algumas notas de agradecimento.

Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Margarida Quina, um muito obrigada pela oportunidade de poder desenvolver este trabalho consigo. Obrigada pela partilha de conhecimento, pela imensa disponibilidade e por me receber sempre com a maior simpatia.

À Engenheira Andreia Santos, um muito obrigada não chega. Obrigada por me ajudares e guiares no laboratório, por toda a disponibilidade e apoio ao longos destes meses. Sem ti esta etapa teria sido muito mais difícil. Um obrigado sincero por me acolheres tão bem. Este trabalho muito se deve a ti!

A todos os meus amigos e colegas de curso, por terem feito parte do meu percurso universitário. Um obrigada muito especial ao Carlos, ao Chico e à Guida, por me acompanharem do início ao fim. Com o vosso apoio diário esta última etapa tornou-se muito mais fácil.

Ao Sérgio, por todo o apoio incondicional. Por toda a paciência e compreensão ao longos destes anos. Pelo incentivo constante e por acreditar sempre em mim e me mostrar que posso sempre ser melhor.

Às minhas amigas, Bárbara, Carolina, Catarina, Joana e Rita, pela amizade e por estarem sempre lá quando é preciso.

Por último e o mais importante, quero realçar o apoio da minha família. Tenho de agradecer aos meus pais por nunca desistirem de mim, mesmo nos tempos menos bons, por sempre acreditarem em mim e me apoiarem acima de tudo. Sem vocês não seria possível.



## Resumo

---

A escassez do fósforo (P) surge como um problema em destaque no século XXI. No entanto, as alterações no seu ciclo têm levado à acumulação nas águas, o que provoca o fenómeno de eutrofização. Assim, para minimizar o impacto negativo do fósforo e sendo este um macronutriente fundamental é importante recuperá-lo. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo caracterizar efluentes de diversas zonas das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) a fim de avaliar a viabilidade de recuperação de P por precipitação química através da formação de estruvite. Adicionalmente, o processo de precipitação de estruvite ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foi estudado, numa primeira fase, com recurso a soluções sintéticas, e no final foram avaliados efluentes reais.

A caracterização das amostras revelou que os níveis de P são bastante variáveis entre as três ETAR consideradas. No entanto, em todos os casos, a concentração de P total e dissolvido é superior nas amostras retiradas antes da digestão anaeróbia, diminuindo no efluente depois da digestão anaeróbia e a menor concentração é encontrada nas águas do processo de desidratação.

Relativamente aos ensaios preliminares de precipitação, o pH 9 (controlado ao longo do tempo) demonstrou ser o mais favorável à formação de estruvite (FE) e recuperação de fósforo (RP). A reação de formação de estruvite é rápida, atingindo-se o estado estacionário entre 30 a 60 min. A temperatura tem influência no processo, verificando-se uma RP média de 81,9% a 21°C, enquanto a 40°C apenas se atingiu 73,3%. Uma vez que o pH e razão Mg:P foram os fatores que mostraram ter mais influência no processo, foi feita a sua otimização através de um desenho de experiências. As condições ótimas obtidas foram pH 10,5 e razão Mg:P de 2, com RP de 98,3% e FE de 123,5%. Contudo, nestas condições as fases cristalinas formadas foram o óxido de fósforo de magnésio (53,9%), catite (35,5%) e de fosfato de amónia (10,5%), não sendo identificada estruvite. Para obter como única fase a estruvite, as condições mais favoráveis foram pH 9,5 e razão Mg:P de 2, sendo estas as escolhidas como condições ótimas no trabalho subsequente.

Por fim, as condições ótimas foram testadas no efluente real, onde se obteve uma RP de 98,0% e uma FE de 58,7%. Pela análise de XRD verificou-se que o sólido obtido continha estruvite em baixa quantidade (4,5%), catite (15,9%) e um derivado da estruvite designado de *potassium sodium ammonium magnesium phosphate hydrate* (79,6%). Este último composto é considerado uma mistura de estruvite-K e estruvite-Na, que são compostos de interesse na recuperação de P nas águas residuais, pois a coexistência destes compostos permite maior eficiência na recuperação de P.

**Palavras-chave:** Fósforo, águas residuais, efluente, precipitação química, estruvite



## Abstract

---

The shortage of phosphorus (P) is a major problem in the 21<sup>st</sup> century. The P cycle changes have led to its accumulation in the waters, causing the eutrophication phenomenon. Thus, to minimize the negative impact of phosphorus, which is a vital macronutrient, it is crucial to consider its recovery. In this context, this work aims to characterize effluents from different points in wastewater treatment plants (WWTP) to evaluate the feasibility of P recovery by chemical precipitation through the formation of struvite. The struvite precipitation process ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) was studied, in the first phase, using synthetic solutions, and at the end, real effluents were evaluated.

The characterization of the samples revealed that the levels of P are quite variable among the three WWTPs considered. However, in all cases, the concentration of total and dissolved P is higher in the samples without anaerobic digestion, decreasing in the effluent with anaerobic digestion, and the lowest concentration is found in the water from the dewatering process.

Regarding the preliminary precipitation tests, pH 9 (controlled over time) proved to be the most favorable for the formation of struvite (EF) and phosphorus recovery (RP). The reaction of struvite formation is fast, reaching the steady-state in 30 to 60 min. Also, the temperature influences the process, with an average RP of 81.9% at 21°C, while at 40°C was only 73.3%. A design of experiments was conducted to optimize the factors with the most influence on the process (pH and Mg:P ratio). The optimal conditions were pH 10.5 and Mg:P ratio of 2, with RP of 98.3% and EF of 123.5%. However, under these conditions, the crystalline phases formed were magnesium phosphorus oxide (53.9%), cattite (35.5%), and ammonium phosphate (10.5%), while struvite was not identified. The most favorable conditions to obtain struvite as a single crystalline phase were pH 9.5 and Mg:P ratio of 2, which were chosen as optimal conditions in the subsequent work.

Finally, the optimal conditions were tested in the real effluent, where an RP of 98.0% and an EF of 58.7% were obtained. The XRD analysis showed that the solid obtained had struvite in low amounts (4.5%), cattite (15.9%), and a struvite derived called potassium sodium ammonium magnesium phosphate hydrate (79.6%). The latter compound is considered a mixture of struvite-K and struvite-Na. The coexistence of these compounds allows greater efficiency in P recovery, which is of great interest in P recovery in wastewater.

**Keywords:** Phosphorus, wastewater, effluent, chemical precipitation, struvite



# Índice

---

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	iii
Abstract .....	v
Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas .....	xi
Nomenclatura.....	xiii
Acrónimos .....	xv
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. Motivação do trabalho .....	1
1.2. Objetivo .....	3
1.3. Organização do trabalho .....	3
<b>2. Fundamentos teóricos .....</b>	<b>5</b>
2.1. A importância da circularidade do fósforo .....	5
2.2. Tratamento de águas residuais: fluxo de P em ETAR .....	8
2.3. Legislação europeia e nacional .....	10
2.4. Métodos de recuperação de fósforo .....	13
2.4.1. Precipitação química .....	13
2.4.2. Adsorção.....	18
2.4.3. Métodos eletroquímicos .....	20
2.4.4. Remoção biológica .....	20
2.4.5. Métodos térmicos .....	21
2.4.6. Tecnologias industriais .....	22
2.5. Valorização dos produtos recuperados .....	24
<b>3. Estado da Arte .....</b>	<b>27</b>
3.1. Níveis de fósforo na ETAR .....	27
3.2. Recuperação de fósforo por estruvite .....	31
3.3. Recuperação de fósforo por outros métodos.....	36
<b>4. Materiais e métodos.....</b>	<b>39</b>
4.1. Amostragem .....	39
4.2. Técnicas Analíticas.....	40
4.2.1. Determinação de P.....	40
4.2.2. Outros parâmetros físico-químicos.....	41
4.3. Precipitação de estruvite em soluções sintéticas.....	42
4.3.1. Ensaio preliminares.....	43
4.3.2. Desenho de experiências .....	45
4.4. Ensaio de precipitação em efluente real.....	45

4.5.	Caracterização da estruvite obtida em laboratório .....	45
4.6.	Análise estatística .....	46
<b>5.</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>47</b>
5.1.	Caracterização das amostras .....	47
5.2.	Ensaio de precipitação em solução sintética.....	50
5.2.1.	Avaliação do processo de precipitação .....	50
5.2.2.	Avaliação do efeito do pH .....	51
5.2.3.	Influência da temperatura e tempo de reação.....	52
5.2.4.	Avaliação da fonte de Mg .....	54
5.2.5.	Avaliação do efeito da agitação .....	54
5.2.6.	Avaliação da razão Mg:P .....	55
5.3.	Desenho de experiências para otimizar a precipitação de estruvite .....	56
5.4.	Testes preliminares em efluente real.....	62
<b>6.</b>	<b>Conclusões e trabalhos futuros .....</b>	<b>65</b>
	<b>Referências .....</b>	<b>67</b>
	<b>Anexos.....</b>	<b>1</b>
	Anexo I. Caracterização das amostras recolhidas das três ETAR .....	3
	Anexo II. Ensaio a pH 12- filtrado obtido.....	6
	Anexo III. Função <i>desirability</i> .....	7
	Anexo IV. Gráficos de XRD.....	8

# Índice de Figuras

---

<b>Figura 2.1-</b> Ciclo aberto do fósforo na sociedade atual (Adaptado de Desmidt et al., 2015). .....	6
<b>Figura 2.2-</b> Quantidades de fósforo perdidas nos fluxos de resíduos sólidos e líquidos (Adaptado de Van Dijk et al., 2016). .....	6
<b>Figura 2.3-</b> Diagrama de distribuição das espécies de fósforo em função do pH (Adaptado de Rybalkina et al., 2019). .....	7
<b>Figura 2.4-</b> Exemplo dos compostos que contêm fósforo nas suas diferentes formas (Adaptado de Venkiteshwaran et al., 2018). .....	9
<b>Figura 2.5-</b> Pontos de recuperação de P numa ETAR com a respetiva percentagem de potencial de recuperação em relação ao P que entra na ETAR (100%): (1) Águas tratadas; (2) Água do processo de desidratação; (3) Lamas depois da digestão anaeróbia; (4) Lamas desidratadas utilizadas diretamente na agricultura; (5) Cinzas de lamas após incineração (Adaptado de Desmidt et al., 2015; L. Egle et al., 2016; Santos et al., 2021; Zhou et al., 2017). .....	10
<b>Figura 2.6-</b> Referência aos métodos de recuperação de fósforo. ....	13
<b>Figura 2.7- a)</b> Especificação dos iões do ácido fosfórico e de amónio em água pura (Adaptado de Tansel et al., 2018) <b>b)</b> Formação de sólidos prevista para um pH no intervalo de 6 a 13 (Adaptado de Kim et al., 2017). .....	15
<b>Figura 2.8-</b> Vantagens e desvantagens das principais estratégias de recuperação de P discutidas (Ye et al., 2017; Ciéslik and Konieczka, 2017; Melia et al., 2017). .....	22
<b>Figura 2.9-</b> Tecnologias de recuperação de fósforo (azul) e projetos de pesquisa europeus (vermelho) (Adaptado de L. Egle et al., 2016; Santos et al., 2021). .....	23
<b>Figura 4.1-</b> Ilustração dos pontos de recolha numa ETAR com digestão anaeróbia. ....	39
<b>Figura 4.2-</b> Métodos analíticos para determinar os tipos de P de acordo com o Método 365.3 da EPA. ....	40
<b>Figura 4.3-</b> Esquema dos ensaios laboratoriais realizados ao longo do trabalho. ....	43
<b>Figura 4.4-</b> Configuração experimental dos ensaios para a avaliação do processo de formação de estruvite. ....	44
<b>Figura 5.1-</b> Influência do método de precipitação na a) recuperação de P e concentração final e na b) formação de estruvite; c) condições de operação dos ensaios e concentração final de P na solução [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes, $p < 0,05$ ]. .....	50
<b>Figura 5.2-</b> Influência do pH na recuperação de P por estruvite [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes, $p < 0,05$ ]. .....	52
<b>Figura 5.3-</b> Influência da temperatura na concentração de P presente na solução ao longo de tempo. ....	53
<b>Figura 5.4- a)</b> Influência da velocidade de rotação na recuperação de P e na formação de estruvite; <b>b)</b> condições de operação dos ensaios realizados [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes, $p < 0,05$ ]. .....	55
<b>Figura 5.5-</b> Influência da razão Mg:P na recuperação de P e na formação de estruvite [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes, $p < 0,05$ ]. .....	56

<b>Figura 5.6-</b> Valores experimentais e função dos valores previstos pelo modelo de regressão para: a) recuperação de fósforo e b) formação de estruvite.....	59
<b>Figura 5.7-</b> Imagens de SEM dos precipitados obtidos em a) E1 (pH=7,5 e Mg:P=2); b) E3 (pH=9,5 e Mg:P=2,5); c)E7 (pH=9,5 e Mg:P=1); d) E10 (pH=8,5 e Mg:P=2); e) E11 (pH=9,5 e Mg:P=1,5); f) E15 (pH=9,5 e Mg:P=2) e g) E16 (pH=10,5 e Mg:P=2). .....	61
<b>Figura 5.8-</b> Filtrado obtido no a) ensaio em sintético; b) e c) ensaio em efluente real (2 réplicas).....	63
<b>Figura 5.9-</b> Análise da amostra obtida em efluente real por SEM com ampliação de a) 2000 vezes e b) 3000 vezes. ....	64
<b>Figura II.1-</b> a) filtrado do ensaio realizado a pH 12; b) filtrado do ensaio a pH 12 depois de seco a 40°C e c) filtrado obtido do ensaio a pH 9. ....	6
<b>Figura III.1-</b> Perfis de resposta de RP, FE e função desirability.....	7
<b>Figura IV. 1-</b> Gráficos obtidos por XRD para o: a) E1 (pH=7,5 e Mg:P=2); b) E3 (pH=9,5 e Mg:P=2,5) e c) E7 (pH=9,5 e Mg:P=1). ....	8
<b>Figura IV. 2-</b> Gráficos obtidos por XRD para o: d) E10 (pH=8,5 e Mg:P=2); e) E11 (pH=9,5 e Mg:P=1,5) e f) E15 (pH=9,5 e Mg:P=2) .....	9
<b>Figura IV. 3-</b> Gráficos obtidos por XRD para o: g) E16 (pH=10,5 e Mg:P=2) e h) E <sub>real</sub> (pH=9,5 e Mg:P=2).....	10

# Índice de Tabelas

---

<b>Tabela 2.1-</b> Legislação atual de estratégias de recuperação de P em ETAR (Adaptada de Santos et al., 2021). .....	12
<b>Tabela 2.2-</b> Comparação entre adsorção química e adsorção física (Adaptada de Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Ruthven & Wong, 1985) .....	19
<b>Tabela 2.3-</b> Características das principais tecnologias industriais e projetos de investigação para a recuperação de P (Adaptada de Santos et al., 2021). .....	23
<b>Tabela 3.1-</b> Caracterização geral de amostras retiradas de sistemas biológicos e de digestão anaeróbia em ETAR. ....	28
<b>Tabela 3.2-</b> Caracterização geral de amostras de águas do processo de desidratação em ETAR. ....	29
<b>Tabela 3.3-</b> Caracterização geral de lamas desidratadas de ETAR municipal. ....	30
<b>Tabela 3.4-</b> Estudos de recuperação de P através de estruvite. ....	33
<b>Tabela 3.5-</b> Estudos para a recuperação de P por diversos métodos. ....	36
<b>Tabela 4.1-</b> Principais características das ETAR e informação sobre a recolha das amostras. ....	39
<b>Tabela 4.2-</b> Métodos propostos na literatura para avaliar a recuperação de P e a formação de estruvite. ....	43
<b>Tabela 4.3-</b> Desenho de experiência obtido através do método de Taguchi. ....	45
<b>Tabela 5.1-</b> Caracterização das amostras recolhidas nos diferentes pontos das ETAR. ....	49
<b>Tabela 5.2-</b> Recuperação de P e formação de estruvite para os vários ensaios previstos no DoE. ....	57
<b>Tabela 5.3-</b> Relevância significativa das variáveis avaliadas. ....	57
<b>Tabela 5.4-</b> Erro relativo entre os valores experimentais e previstos pelos modelos lineares. ....	58
<b>Tabela 5.5-</b> Caracterização das amostras obtidas por XRD. ....	60
<b>Tabela 5.6-</b> Valores experimentais e previstos pelos modelos lineares de regressão para as condições favoráveis. ....	62
<b>Tabela 5.7-</b> Resultados obtidos dos ensaios em matriz sintética e em efluente real. ....	63
<b>Tabela I.1-</b> Caracterização das amostras recolhidas no ponto 1 das ETAR. ....	3
<b>Tabela I.2-</b> Caracterização das amostras recolhidas no ponto 2 das ETAR. ....	4
<b>Tabela I.3-</b> Caracterização das amostras recolhidas no ponto 3 das ETAR. ....	5



## Nomenclatura

---

C <sub>0</sub>	Concentração inicial (mg/L)
E	Erro relativo (%)
EC	Condutividade elétrica (mS/cm)
FE	Formação de estruvite (%)
H	Humidade (%)
MO	Matéria orgânica (%)
MPT	Metais potencialmente tóxicos (mg/kg)
Nkjeldahl	Azoto Kjeldahl (% ou mg N/L)
PT	Fósforo total (mg/L)
RP	Recuperação de P (%)
sCQO	Carência química de oxigénio solúvel (mg/L)
sP-PO <sub>4</sub>	Ortofosfatos solúveis (mg/L)
sPT	Fósforo total solúvel (mg/L)
ST	Sólidos totais (mg/L ou %)
SV	Sólidos voláteis (mg/L ou %)
tCQO	Carência química de oxigénio total (mg/L)
tP-PO <sub>4</sub>	Ortofosfatos totais (mg/L)



## Acrónimos

---

CE	Comissão Europeia
DoE	<i>Design of Experiments</i>
DSA	Ânodos de sacrifício dimensionalmente estáveis
EEC	<i>European Economic Community</i> (Comunidade Económica Europeia)
ESPP	<i>European Sustainable Phosphorus Platform</i>
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
IR	Espectroscopia de infravermelho
LQ	Limites de quantificação
p.e.	População equivalente
PAEC	Plano de Ação para a Economia Circular
PAO	<i>Polyphosphate-accumulation organisms</i>
PNR	Fósforo não reativo
PR	Fósforo reativo
SEM-EDS	Microscopia eletrónica de varrimento com espetroscopia de raio-X por dispersão de energia
TGA	Análise termogravimétrica
UE	União Europeia
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos ( <i>United States Environmental Protection Agency</i> )
VLE	Valor limite de emissão
XRD	Difração raio-X



# 1. Introdução

---

## 1.1. Motivação do trabalho

O crescimento da população mundial associado aos hábitos de consumo nos países desenvolvidos, nomeadamente o uso inadequado dos recursos naturais, estão a provocar problemas ambientais significativos, em alguns casos irreversíveis. Para além das consequências amplamente reportadas, como as alterações climáticas e a escassez da água, a escassez de fósforo (P) surge como um problema em destaque no século XXI (Cordell & Neset, 2014). De facto, o P é um macronutriente essencial e insubstituível à vida animal e vegetal, sendo indispensável para a reprodução, metabolismo e crescimento de organismos e também para a produção agrícola. A fonte primária de P é a rocha de fosfato, sendo produzido maioritariamente na forma de fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Contudo, as reservas da rocha de P estão distribuídas apenas em alguns países, como China, Marrocos e Saara Ocidental, Estados Unidos, Rússia, Jordânia e Brasil (El Wali et al., 2021). Assim, a exploração desmedida destas fontes de P e a dependência total da União Europeia (UE) das importações deste macronutriente, levaram a Comissão Europeia (CE) a incluir pela primeira vez em 2014 o P e a rocha de fosfato na Lista de Matérias-Primas Críticas, renovando a sua presença na lista atualizada em 2020 (European Commission, 2020).

A industrialização e as atividades antropogénicas levaram a que o ciclo natural do fósforo fosse alterado, havendo perdas nos vários processos existentes ao longo desse ciclo. Em geral, as águas e os efluentes líquidos de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) apresentam concentrações excessivas de P devido principalmente aos excrementos humanos e animais, às perdas na exploração mineira, às infiltrações através do solo e à lixiviação das águas em campos agrícolas (Rittmann et al., 2011). A principal consequência da presença de P no meio ambiente é o fenómeno de eutrofização, que leva ao crescimento excessivo de algas nas águas paradas, que quando se decompõem dão origem a odores desagradáveis, à diminuição de oxigénio dissolvido presente na água e, conseqüentemente, a um declínio de biodiversidade aquática, contribuindo para a formação de zonas aquáticas mortas (Desmidt et al., 2015). Assim, apesar do P ser um nutriente essencial à vida humana, este pode também ser considerado um poluente quando se encontra em concentrações elevadas, sendo assim necessário o controlo das suas emissões.

A literatura não indica um valor concordante para prevenir a eutrofização. Vários estudos consideram uma concentração de 100  $\mu\text{g P/L}$  o limite máximo, enquanto a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) afirma que uma concentração de 10  $\mu\text{g P/L}$  é o suficiente para provocar eutrofização (Kumar et al., 2019). Em Portugal, o Decreto-Lei n.º

348/98, de 9 de novembro, indica os requisitos para as descargas das ETAR em zonas sensíveis sujeitas a eutrofização. Este decreto considera que o valor limite de emissão (VLE) de águas residuais para descarga é 1 ou 2 mg P/L, dependendo da população equivalente (p.e.) da ETAR. Estes VLE são concordantes com a Diretiva 91/271/CEE, 21 de maio, relativa a Águas Residuais Urbanas. A nível nacional, importa referir o Decreto-Lei n.º 119/2019 (21 de agosto), que diz respeito à reutilização da água proveniente de ETAR, de modo a promover a sua correta utilização e evitar efeitos nocivos para a saúde e para o ambiente, nomeadamente para efeitos de rega, usos paisagísticos, usos urbanos e industriais. Nos Estados Unidos da América, a legislação obriga a limites de descarga máximos de 0,1 a 0,5 mg P/L, enquanto a China adotou limites máximos de 0,5 a 1 mg P/L (Kumar et al., 2019).

A recuperação e a reciclagem são estratégias relevantes para melhorar a eficiência dos recursos e a gestão sustentável de nutrientes. Desta forma, a UE propôs diversos planos de ação no âmbito do “Pacto Ecológico Europeu” ao qual está associado o “Plano de Ação para a Economia Circular” (março de 2020), que tem como objetivo reduzir o desperdício e promover a circularidade dos nutrientes. Outra estratégia designada de *Farm-to-Fork* (maio de 2020), visa acelerar a transição para um sistema alimentar mais sustentável, destacando vários aspetos relevantes: reduzir as perdas de nutrientes em pelo menos 50%, mantendo a fertilidade do solo; reduzir o uso de fertilizantes em pelo menos 20% até 2030, aplicando uma fertilização equilibrada e administrando melhor o fósforo e o azoto ao longo do seu ciclo de vida das culturas agrícolas; e reciclagem de resíduos orgânicos em fertilizantes renováveis.

Espera-se também que a CE desenvolva o “Plano de Ação para a Gestão Integrada dos Nutrientes”, a fim de garantir uma aplicação mais sustentável dos nutrientes e preparar os mercados para os nutrientes recuperados. O mais recente plano de ação adotado pela CE, designado como “Rumo à Poluição Zero no Ar, na Água e no Solo” (maio de 2021) também destaca a importância de uma correta gestão dos nutrientes.

Com o objetivo de minimizar o impacto negativo do P no meio ambiente e diminuir a dependência da UE das importações do mesmo, as ETAR têm surgido como uma opção a considerar para recuperar P na linha da economia circular, diminuindo assim a poluição e garantindo a boa qualidade das águas. Atualmente, existem diversos métodos a ser investigados relacionados com esta problemática, sendo os mais utilizados a precipitação química e a remoção biológica (Egle et al., 2015; Rittmann et al., 2011).

O presente trabalho pretende dar um contributo para desenvolver estratégias para a recuperação de P em ETAR, através de precipitação química. Neste sentido, estudaram-se os fluxos de P ao longo do sistema de processos normalmente presentes nas ETAR, com o objetivo de determinar a melhor localização para a implementação desta estratégia. A precipitação

química de estruvite ((NH<sub>4</sub>)MgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O), é uma das tecnologias de recuperação mais promissoras e simples para implementar em ETAR. O produto obtido rico em P e com baixo nível de metais contaminantes tem a possibilidade de ser usado diretamente na agricultura. A precipitação química possibilita a remoção de cerca de 80-90% do fosfato solúvel em efluentes. Este processo ocorre em condições supersaturadas que podem ser estabelecidas alterando a temperatura, o pH e/ou adicionando sais com Mg, conseguindo assim recuperar P como um precipitado sólido – estruvite (Le Corre et al., 2009).

## **1.2.Objetivo**

Este trabalho tem como principal objetivo estudar a recuperação de P por precipitação química em meio aquoso, obtendo como produto final a estruvite. Para além disso, pretende-se verificar a viabilidade da implementação desta estratégia em ETAR através da análise dos fluxos de P. Assim, o presente trabalho envolveu as seguintes etapas:

- Caracterização das amostras de efluente recolhidas em vários pontos de diferentes ETAR;
- Estudos preliminares da formação de estruvite em solução sintética;
- Estudo das condições ótimas para a formação de estruvite em solução sintética;
- Avaliação da formação de estruvite em solução real usando as condições ótimas obtidas em soluções sintéticas.

## **1.3.Organização do trabalho**

Esta dissertação encontra-se organizada em 6 capítulos. O primeiro capítulo, a Introdução, inclui uma breve explicação da temática que se vai abordar e os objetivos do presente trabalho. O Capítulo 2 apresenta os Fundamentos teóricos necessários para compreender e realizar o presente trabalho. No Capítulo 3 encontra-se a revisão bibliográfica relacionada com o tema, a partir da qual serão comparados os resultados do presente estudo. No Capítulo 4 está indicada a descrição dos materiais e dos métodos utilizados. Os resultados experimentais obtidos e a respetiva discussão estão detalhados no Capítulo 5. Por fim, no Capítulo 6 resumem-se as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.



## 2. Fundamentos teóricos

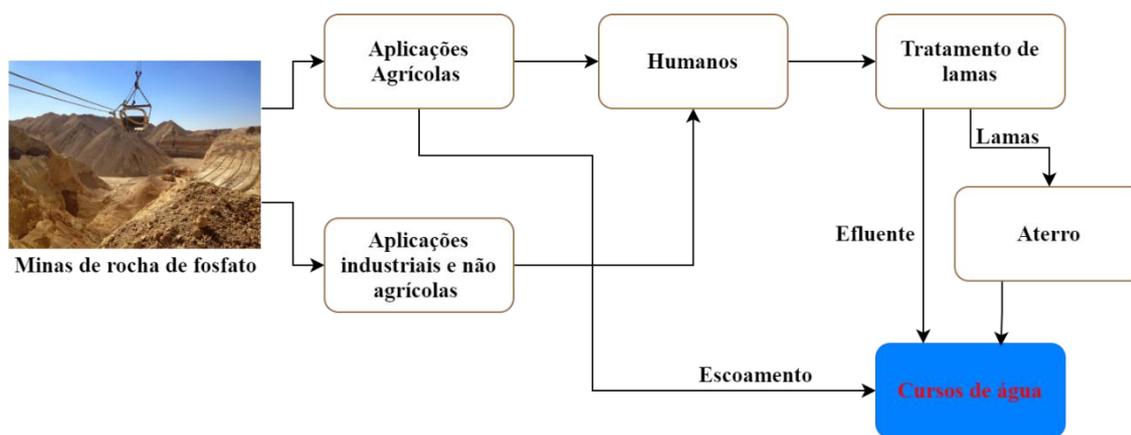
---

Neste capítulo vão ser abordados vários assuntos relacionados com o fósforo, incluindo um breve enquadramento teórico sobre o tema com ênfase na sua importância. Posteriormente, são apresentados aspetos relacionados com o tratamento de águas residuais em ETAR, abordando maioritariamente o fluxo de P nas correntes e a sua potencial recuperação. Adicionalmente, é feita uma contextualização da legislação que está a ser desenvolvida a nível Europeu e Nacional para a recuperação obrigatória de P em ETAR. De seguida, são abordados os vários métodos de recuperação de P existentes, através de um resumo das diferentes técnicas implementadas, incluindo as suas vantagens e desvantagens. Por fim, são resumidas algumas informações sobre a valorização dos produtos recuperados, nomeadamente a introdução da estruvite no mercado dos fertilizantes e a utilização no solo de adsorventes que resultam do processo de adsorção de P.

### 2.1.A importância da circularidade do fósforo

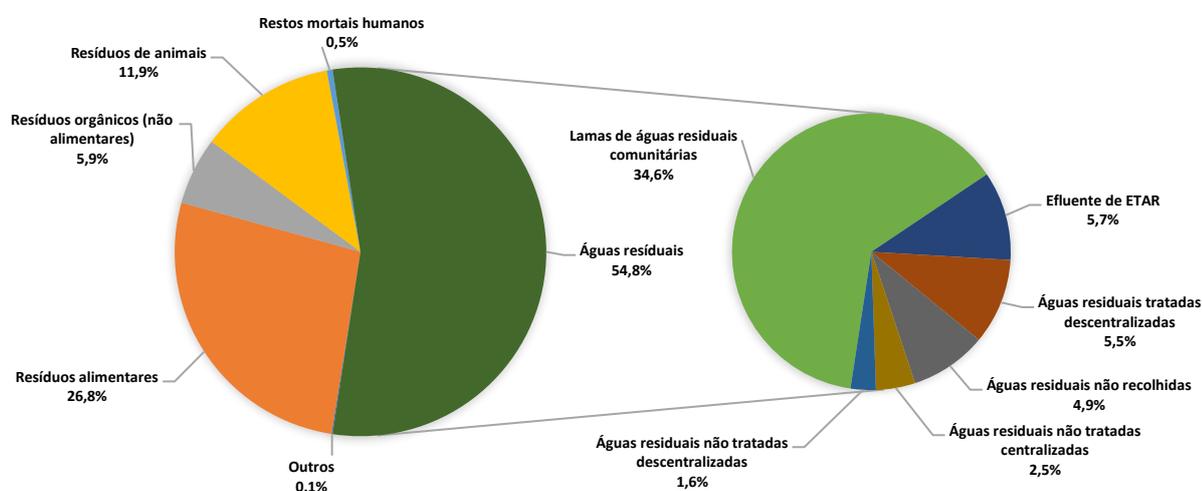
O fósforo é o elemento químico de número atómico 15, com massa molar de 30,97 g/mol e pertence ao grupo dos não-metais. Este elemento foi descoberto há cerca de 350 anos, sendo essencial para toda a vida do nosso planeta. O P existe na forma elementar em dois grandes alótropos, o fósforo branco e o fósforo vermelho. A forma mais comum é o fósforo branco, no entanto este é muito reativo com o ar. O fósforo vermelho resulta da transformação que ocorre quando o fósforo branco é exposto à luz. Contudo, raramente é encontrado P isolado na natureza devido à sua elevada reatividade, existindo principalmente na forma de fosfatos (Desmidt et al., 2015).

Atualmente, o maior reservatório de P na natureza são as rochas de fosfato inorgânico que se encontram localizadas maioritariamente no Norte de África, China, no Médio Oriente e nos Estados Unidos da América, sendo que a maior reserva mundial de P está situada em Marrocos e Saara Ocidental. Em 2020, a produção global de rocha de fosfato foi de 223 Mt (U.S. Geological Survey, 2021). O crescimento da população mundial, bem como a alteração dos hábitos alimentares e o aumento da produção de biocombustíveis, foram os principais responsáveis pelo aumento da procura de P nos últimos anos, causando mudanças drásticas no seu ciclo, conforme ilustrado na Figura 2.1. Esta figura representa um esquema simplificado do ciclo atual do fósforo, que é um ciclo aberto (Ribeiro et al., 2017).



**Figura 2.1-** Ciclo aberto do fósforo na sociedade atual (Adaptado de Desmidt et al., 2015).

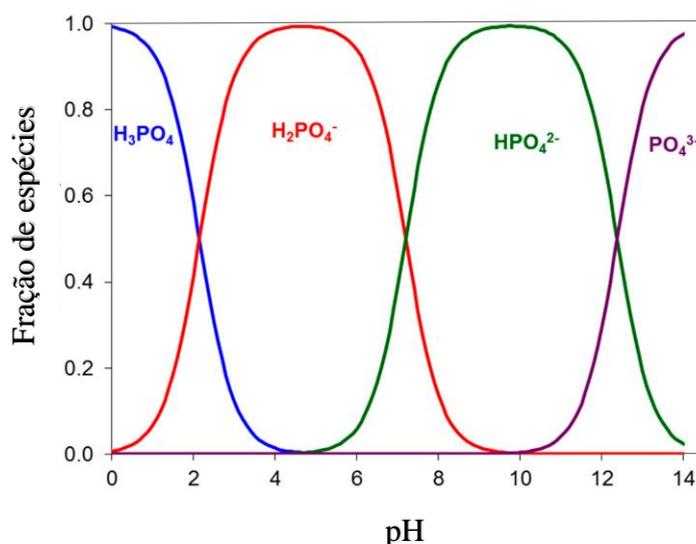
Conforme anteriormente mencionado, é de extrema importância promover a circularidade do P por meio da sua recuperação e reutilização a partir de fluxos de resíduos (Schröder et al., 2010). De facto, a extração de P a partir das rochas de fosfato e a produção excessiva de fertilizantes, tem levado a um aumento da entrada de P nos ecossistemas e, como consequência, as perdas para os cursos de água naturais tornaram-se elevadas. Como o P não é totalmente processado pelas plantas, essas perdas irão originar o fenómeno de eutrofização nos ecossistemas aquáticos. No ciclo de P existem inúmeras perdas que não são recuperadas, sendo que a principal é nas águas residuais, conforme indicado na Figura 2.2. A implementação do Plano de Ação para a Economia Circular (PAEC) surge como uma proposta para minimizar a escassez de P e as diversas perdas existentes no seu ciclo, através da recuperação e reutilização de P das correntes com maiores perdas. A abordagem de economia circular pode mitigar a escassez de P, pois visa estender a vida útil das matérias-primas extraídas do meio ambiente (El Wali et al., 2021).



**Figura 2.2-** Quantidades de fósforo perdidas nos fluxos de resíduos sólidos e líquidos (Adaptado de Van Dijk et al., 2016).

O estudo desenvolvido por El Wali et al. (2021) demonstra o impacto da implementação do PAEC, numa previsão até 2050, no fluxo de P em diversos aspetos e em diferentes regiões. Assim, este modelo circular pode contribuir para a melhoria na segurança de P na maioria das regiões, com a exceção do norte de África. A redução da pobreza nas regiões mais carenciadas, ajuda a atingir metas de emprego estabelecidas para a Europa do Norte e oriental e, por fim, a fazer uma reutilização da água com uma economia de 53% no mundo inteiro.

Uma vez que objetivo deste trabalho é avaliar métodos de recuperação de P num contexto das ETAR, é necessário perceber a especiação química deste elemento nas diversas correntes. Na natureza, o P não se encontra na forma elementar, normalmente está associado a outros elementos como o oxigénio, carbono, azoto e outros metais. Relativamente a matrizes aquosas, como as águas residuais, o P pode estar suspenso e/ou dissolvido, na forma de ortofosfatos, polifosfatos e fosfatos orgânicos (Carrillo et al., 2020). Nas águas residuais são encontrados em maior quantidade os ortofosfatos, sendo estes os mais relevantes no presente estudo. Estes podem estar em diferentes formas consoante o pH, como se pode observar na Figura 2.3.

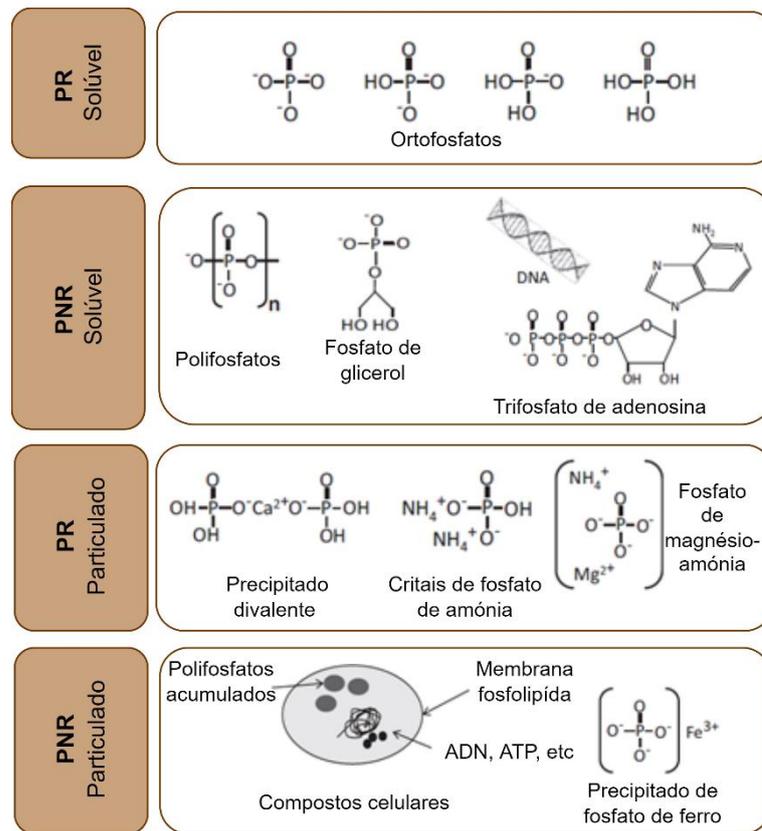


**Figura 2.3-** Diagrama de distribuição das espécies de fósforo em função do pH (Adaptado de Rybalkina et al., 2019).

Ao analisar a Figura 2.3, é possível verificar que até pH 2 a espécie que predomina é o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Entre pH 2 e 7, a espécie presente em maior quantidade é o dihidrogeno fosfato (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>). A partir de pH 7 até 12, a espécie dominante é o hidrogeno fosfato (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Por fim, a partir de pH 13, encontra-se em maior quantidade o ião fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). Assim, ao longo do trabalho, na análise dos métodos de recuperação do fósforo, deve ter-se em conta que o pH é um fator muito importante, pois tem influência na especiação química do P.

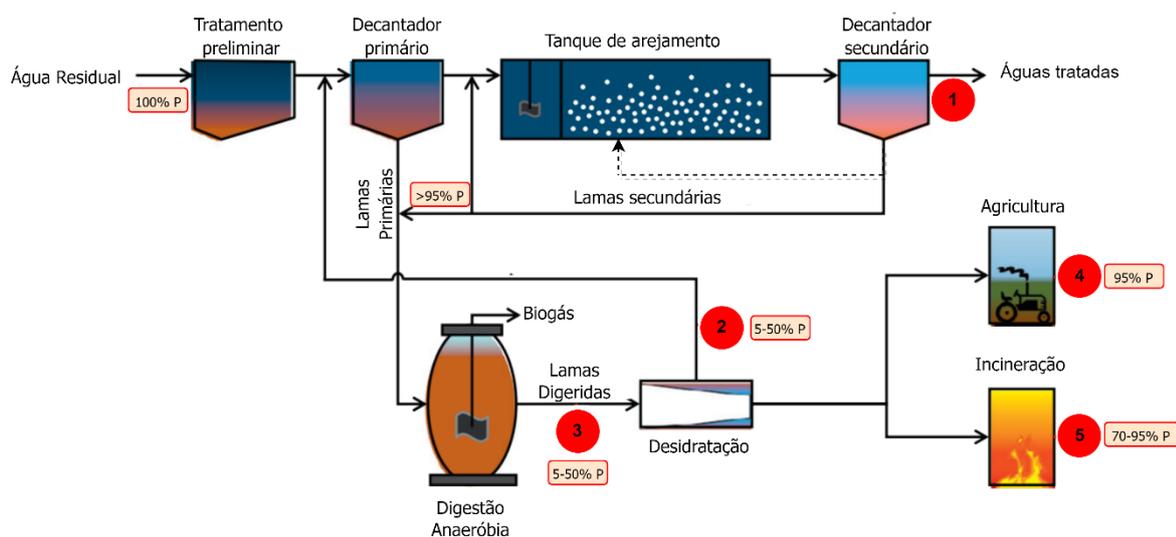
## **2.2. Tratamento de águas residuais: fluxo de P em ETAR**

Com o aumento da população ao longo dos anos e a alteração dos hábitos de vida, existe também um aumento significativo da produção de resíduos e dos efluentes produzidos nas sociedades modernas. Assim, é necessário o constante melhoramento das ETAR para prevenir o impacto negativo dos efluentes produzidos no meio ambiente. O tratamento de águas residuais tem como objetivo remover poluentes de modo a cumprir a legislação imposta para a descarga em meios hídricos, a fim de proteger a saúde pública e o ambiente. Os afluentes que chegam à ETAR têm uma composição muito complexa, sendo que podem ser apenas águas residuais domésticas, águas residuais industriais ou águas residuais urbanas (mistura das águas residuais domésticas com industriais e/ou com águas pluviais, subterrâneas e superficiais). Estas águas residuais se não forem tratadas podem originar o crescimento de microrganismos patogénicos e também formar gases com odor desagradável. Contudo, estas matrizes contêm uma elevada concentração de compostos químicos e nutrientes, sendo que a sua descarga em meio hídrico sem tratamento leva a problemas associados com a contaminação química e a eutrofização (Metcalf & Eddy et al., 2014). Para o tratamento destes efluentes é necessário a utilização de diferentes tipos de processos físicos, químicos e/ou biológicos. Relativamente ao fósforo, é possível encontrar diferentes formas de P nas águas residuais ao longo do fluxo da ETAR devido aos vários processos de tratamento. O P pode estar em diversas formas químicas, tanto na fase líquida como na fase sólida, como P orgânico ou inorgânico. Dentro dessas categorias, também é possível classificar o P como reativo (PR) e não reativo (PNR). O PR refere-se à fração total de P que está totalmente disponível para reações químicas, que é o caso dos ortofosfatos. O PNR inclui os polifosfatos inorgânicos (Carrillo et al., 2020; Venkiteshwaran et al., 2018). Na Figura 2.4 encontram-se resumidos os diferentes compostos que contêm P. Os fosfatos inorgânicos, como os ortofosfatos, são a forma de P que predomina nas águas residuais municipais. Na verdade, a biodisponibilidade do PR solúvel e a sua predominância nas águas residuais tornou-o o principal alvo para a recuperação de P (Santos et al., 2021a).



**Figura 2.4-** Exemplo dos compostos que contêm fósforo nas suas diferentes formas (Adaptado de Venkiteshwaran et al., 2018).

O P particulado é facilmente removido por processos de clarificação, enquanto as espécies de P dissolvidas requerem processos químicos ou biológicos para a sua remoção. Na literatura, as concentrações de P dos efluentes que chegam às ETAR têm geralmente menos de 10 mg P/L (Melia et al., 2017). Apesar das baixas concentrações de P nas correntes, este tem um grande potencial de recuperação devido às elevadas quantidades de líquido tratados diariamente numa ETAR (Egle et al., 2015; Rittmann et al., 2011). Na Figura 2.5 estão ilustradas as principais etapas de uma ETAR, admitindo que esta inclui digestão anaeróbia, e os principais pontos nos quais pode ser recuperado P. Nos pontos 1, 2 e 3 é possível recuperar o P dissolvido da fase líquida; 4 corresponde à utilização direta das lamas na agricultura; e no ponto 5 faz-se a recuperação de P a partir das cinzas das lamas após incineração. Mais de 95% do P que entra na ETAR é transferido para as lamas e pode ser completamente aproveitado por aplicação direta no solo. No entanto, este procedimento não é totalmente consensual, devido às problemáticas associadas às lamas de ETAR (*e.g.*, contaminação microbiológica e presença de metais potencialmente tóxicos). Assim, é expectável que as lamas requeiram um pré-tratamento antes de serem aplicadas no solo (Santos et al., 2021a).



**Figura 2.5-** Pontos de recuperação de P numa ETAR com a respetiva percentagem de potencial de recuperação em relação ao P que entra na ETAR (100%): (1) Águas tratadas; (2) Água do processo de desidratação; (3) Lamas depois da digestão anaeróbia; (4) Lamas desidratadas utilizadas diretamente na agricultura; (5) Cinzas de lamas após incineração) (Adaptado de Desmidt et al., 2015; L. Egle et al., 2016; Santos et al., 2021; Zhou et al., 2017).

Na ETAR as concentrações de P podem variar devido à composição do efluente de partida, às condições climáticas, bem como à eficiência dos tratamentos. Contudo, o P encontra-se maioritariamente suspenso na fase sólida e em concentrações menores dissolvido na fase líquida. Após o tratamento primário (ponto 1), onde há a separação das fases líquida e sólida, a concentração de P no líquido é menor. A recuperação da água das lamas após desidratação (ponto 2) e das lamas digeridas (ponto 3), está limitada pela quantidade de ortofosfatos solúveis (P na forma de ortofosfato, agora designado como P-PO<sub>4</sub>) existentes nesses pontos. Considerando uma ETAR onde existe digestão anaeróbia para estabilizar as lamas mistas e produzir energia, a fração líquida remanescente tende a ser mais concentrada em P (ponto 3 e 4 da Figura 2.5). As concentrações nestes pontos (3 e 4) podem ser de 20 a 400 mg P-PO<sub>4</sub>/L, pois as frações biodegradáveis são libertadas na fase líquida (Egle et al., 2015; Martí et al., 2017).

Se o principal objetivo for maximizar a recuperação de P numa ETAR, então o foco principal deve ser a fração sólida. Contudo, já existem várias tecnologias para recuperação de P na fase líquida, que apresentam uma boa eficiência.

### 2.3. Legislação europeia e nacional

A UE depende totalmente da importação de P, e este foi considerado uma matéria prima crítica pela CE em 2014, continuando também na lista atualizada em 2020 (European Commission, 2014, 2020). Devido à grande exploração de P e à escassez do mesmo, foi

necessário desenvolver métodos para a sua recuperação. O número de tecnologias utilizadas para recuperar P de águas residuais aumentou de 2 em 1998 para 22 em 2014, onde onze destas tecnologias foram avaliadas no Projeto Europeu P-REX (2012-2015) (Hukari et al., 2016). A recuperação e reciclagem de nutrientes é um objetivo emergente com motivações ambientais e económicas (Chrispim et al., 2019). Em Portugal não existe legislação específica no que diz respeito à recuperação de P em ETAR, apenas à reutilização da água proveniente de ETAR (Decreto-Lei n.º 119/2019, 21 de agosto). Neste caso, é estabelecida a concentração máxima de descarga de P de ETAR urbanas em 1 ou 2 mg/L, dependendo da população equivalente. O quadro jurídico europeu no que diz respeito a este assunto ainda não está estabelecido, o que leva alguns países europeus, membros da UE e não membros, a implementar legislação a nível nacional sobre a recuperação de P em ETAR, conforme resumido na Tabela 2.1. Até agora, o principal progresso feito pela CE foi a revisão do Regulamento (CE) 2003/2003 (13 de outubro) para fertilizantes que foi substituído pelo Regulamento (UE) 2019/1009 (5 de junho).

O primeiro país europeu a estabelecer requisitos legais para a recuperação de P foi a Suíça, que tornou obrigatória a recuperação de P das lamas, com uma legislação que entrou em vigor em 2016, tendo um período de transição de 10 anos. A reciclagem é limitada à forma de produtos inorgânicos, uma vez que a sua aplicação direta no solo é proibida. Por outro lado, a Áustria desenvolveu o Plano Federal de Recursos em 2017, onde aponta para uma possível substituição de recursos de fosfato primários em 25%, através da recuperação de P em ETAR. O governo da Áustria considera a incineração das lamas e a subsequente recuperação de P a abordagem mais promissora para atingir os objetivos propostos. No mesmo sentido, a Alemanha desenvolveu um novo regulamento sobre as lamas de ETAR tendo em vista a recuperação de P. Em breve, a aplicação direta das lamas no solo será proibida para ETAR com > 50.000 p.e., e a coincineração das lamas só será permitida se o teor em P for inferior a 2%. A monoincineração será a principal via para recuperação de P a partir das cinzas, restringindo a uma recuperação mínima de 80% (Kabbe, 2019).

**Tabela 2.1-** Legislação atual de estratégias de recuperação de P em ETAR (Adaptada de Santos et al., 2021).

Legislação a nível da União Europeia e de países europeus não membros			
Legislação/Estratégias	Referência	Objetivo	Restrições
<b>Diretiva 91/271/EEC: Tratamento de águas residuais urbanas</b>	-	Proteger a água no meio ambiente das descargas feitas por estações de tratamento de águas residuais urbanas e de algumas indústrias.	Restrições de descarga (P total): <ul style="list-style-type: none"> <li>• 10 000-100 000 p.e.: 2mg P/L;</li> <li>• &lt; 100 000 p.e.: 1 mg P/L.</li> </ul> 80% de eficiência de recuperação de P nas zonas de descarga sensíveis.
<b>Suíça: Portaria sobre a prevenção e eliminação de resíduos (2016)</b>	(Schenk, 2019; Swiss Federal Council, 2015)	Limita a poluição ambiental por resíduos e incentiva o uso sustentável de matérias-primas por meio de recuperação de resíduos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Até 2026 o P deve ser recuperado da ETAR, das lamas e das cinzas das lamas e de resíduos ricos em P;</li> <li>• Diretamente da água residual ou das lamas desidratadas: &gt;45% de recuperação;</li> <li>• Das cinzas das lamas após incineração: &gt;80% de recuperação.</li> </ul>
<b>Áustria: Plano Federal de Resíduos (2017)</b>	(ESPP, 2020)	Reduzir a quantidade de resíduos produzidos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperar P no local se &lt;20 g P.kg (em base seca) ou incinerar;</li> <li>• Recuperar o P em 65-85% das lamas produzidas até 2030.</li> </ul>
<b>Dinamarca: Estratégia de recursos (2013)</b>	(The Danish Government, 2013)	Plano de recursos para gestão de resíduos “ <i>Denmark without waste</i> ”.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reciclar 80% do P das lamas aplicando no solo agrícola ou incinerando.</li> </ul>
<b>Finlândia: Plano Nacional de Resíduos (2023)</b>	(Roskosch, 2019)	Da reciclagem para uma economia circular.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Usar fertilizantes reciclados e recuperação dos nutrientes dos resíduos.</li> </ul>
<b>Alemanha: Novo regulamento alemão sobre lamas (2017)</b>	(Federal Ministry for the Environment Nature Conservation and Nuclear Safety, 2017)	Regular os poluentes no uso de SS para fertilizar os solos agrícolas. Contempla, pela primeira vez, a recuperação de P em lamas e cinzas de lamas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• As lamas têm de ser usadas para recuperar P se o conteúdo de P for &gt; 20 g/kg (em base seca);</li> <li>• Se as lamas não forem diretamente aplicadas no solo, a recuperação de P tem de ser no mínimo de 50%;</li> <li>• &gt;80% recuperação a partir das cinzas das lamas depois da incineração.</li> </ul>
<b>Países Baixos: Plataforma de nutrientes neerlandesa</b>	(Waltheus, 2019)	Fechar o ciclo dos nutrientes e criar um mercado de fósforo reciclado.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 50% de redução do uso de recursos fósseis/minerais até 2020.</li> </ul>

(p.e.- população equivalente)

Por outro lado, os Países Baixos utilizam uma política baseada em acordos, plataformas e agendas. A Plataforma Neerlandesa de Nutrientes foi criada em 2011 e é uma estratégia para a implementação do P reciclado no mercado. Os Países Baixos adotam estratégias para a recuperação de P por meio de estruvite ou pelas cinzas das lamas após a incineração.

No geral, existe muita heterogeneidade relativamente às diferentes legislações propostas por alguns países europeus, o que conjuntamente com a falta de uma legislação global da UE dificulta a possibilidade de ultrapassar as barreiras existentes para a recuperação de P em larga escala e respetiva comercialização dos produtos recuperados. Para além disso, toda a legislação descrita anteriormente, apenas diz respeito à recuperação de P nas lamas, sendo necessários progressos relativos à legislação para a recuperação de P na fase líquida.

## 2.4. Métodos de recuperação de fósforo

Conforme referido anteriormente, para controlar a eutrofização foi necessário estabelecer limites para a descarga de P no meio ambiente. Assim, atualmente, são estudados e implementados vários métodos de recuperação/reciclagem de P em ETAR, Figura 2.6.

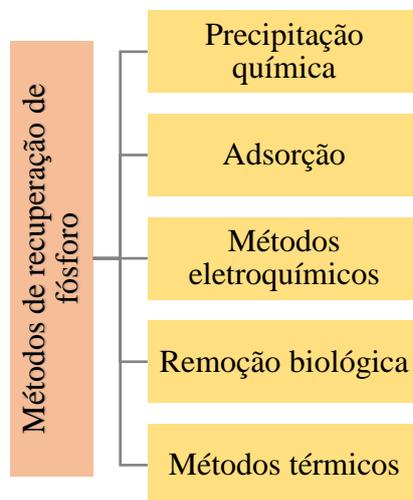


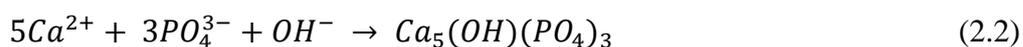
Figura 2.6- Referência aos métodos de recuperação de fósforo.

### 2.4.1. Precipitação química

A recuperação de fósforo a partir de precipitação química já é estudada desde há duas décadas, pois o seu produto pode ser aplicado como base de fertilizantes orgânicos de alta qualidade. Contudo, apenas existem algumas instalações em grande escala em todo o mundo. O fósforo pode sofrer precipitação na forma de cristais de estruvite, hidroxiapatite ou fosfatos de cálcio. A sua principal vantagem é a possibilidade de obter minerais fosfóricos de alta qualidade que podem ser aplicados diretamente na agricultura (Cieślik & Konieczka, 2017). Nas águas residuais, esta precipitação pode ocorrer espontaneamente devido à presença de iões como o magnésio ( $Mg^{2+}$ ) e o cálcio ( $Ca^{2+}$ ), que são os principais agentes utilizados na recuperação de P. Contudo, as suas concentrações costumam ser baixas, sendo muitas vezes necessário adicionar estes iões na forma de  $MgCl_2$  ou  $CaCl_2$ . A reação entre estes sais e o fosfato origina então a estruvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), Eq. (1), e a hidroxiapatite, ( $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ ), Eq. (2) (Santos et al., 2021a; Ye et al., 2017). Contudo, o foco deste trabalho será a recuperação de P por estruvite.



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



A vantagem de recuperar P através da formação de estruvite é o facto de a reação ser espontânea na presença de iões  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  e  $PO_4^{3-}$  em concentrações elevadas quando o pH está entre 7,5 e 11. Todavia, isto traduz-se igualmente numa desvantagem. Por exemplo, nas ETAR que usam digestão anaeróbia para recuperação de biogás, a estruvite tem o inconveniente de se formar nas condutas e danificá-las. Assim, implementar uma estratégia de recuperação de P através de estruvite, antes do sistema de recuperação de biogás, seria o ideal para resolver esta problemática (Ciešlik & Konieczka, 2017).

Para o processo de cristalização de estruvite, o equilíbrio exato e as formulações de taxa de crescimento dos cristais são críticas. O seu modelo termodinâmico já se encontra bem descrito na literatura. No entanto, o modelo cinético ainda está a ser investigado. Vários estudos reportaram uma taxa de crescimento de cristais de 0,03 a 24  $\mu m/min$  e uma taxa de nucleação entre  $10^5$  e  $10^{17} cm^{-3}s^{-1}$  (Burns et al., 2021).

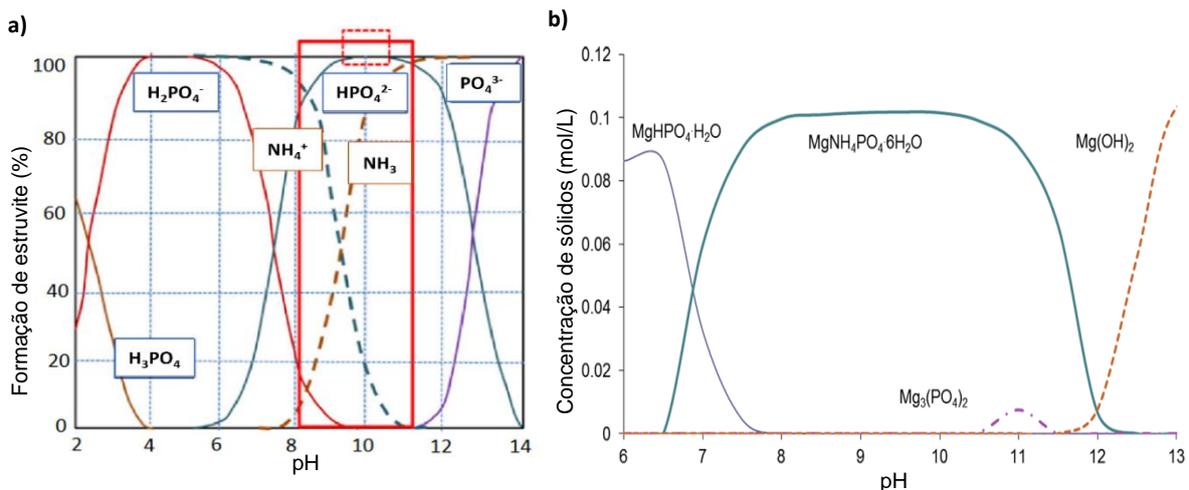
Este processo tem diversos fatores que afetam a sua eficiência e rendimento, tais como a razão molar de Mg e N, o pH, a presença de iões competitivos, a temperatura, o grau de supersaturação, a matéria orgânica, a fonte de magnésio e a agitação (Corona et al., 2021; Le Corre et al., 2009; Liu et al., 2013; Siciliano et al., 2020). De seguida, serão explorados estes aspetos.

### **Razão molar de Mg e N**

De acordo com a Eq. (1), a nucleação de estruvite ocorre quando os iões  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  e  $PO_4^{3-}$  estão presentes na solução em razões equimolares. No entanto, em efluentes reais as concentrações destes iões nunca são iguais, sendo que o amónio está sempre presente em concentrações mais elevadas que os restantes componentes. Assim, caso seja necessário obter a razão molar estequiométrica, é necessário adicionar os reagentes em défice, nomeadamente o magnésio. Neste contexto, a eficiência deste processo está diretamente relacionada com a razão N:Mg:P, mais concretamente dependente da razão Mg:P (Krishnamoorthy et al., 2021b; Siciliano et al., 2020). A razão molar tem de ser igual ou superior a 1 para ocorrer a cristalização. Contudo, é difícil determinar a razão ótima devido à composição variada das águas residuais e torna-se complexo estimar a compensação entre a pureza do produto e os custos associados à adição de Mg (B. Li, Boiarkina, et al., 2019).

## pH

O pH é um parâmetro relevante para a precipitação de estruvite, uma vez que é um dos principais fatores com influência no processo de cristalização, estando diretamente ligado à solubilidade e à supersaturação. Nas ETAR, o aparecimento espontâneo de estruvite ocorre principalmente devido ao aumento do pH como resultado da remoção do  $\text{CO}_2$ , devido à diferença de concentração do  $\text{CO}_2$  no líquido e nas lamas em relação à atmosfera. Conseqüentemente, há a diminuição da solubilidade, o que força a formação de estruvite para se restabelecer o equilíbrio (Neethling & Benisch, 2004). O efeito do pH é amplamente estudado e alguns estudos concluíram que a solubilidade do precipitado pode diminuir de 3000 para 100 mg/L com o aumento do pH de 5 para 7,5 (Borgerding, 1972). No entanto, outros autores identificaram o pH 9 como sendo o que conduz ao mínimo de solubilidade para a estruvite (Le Corre et al., 2009). Relativamente ao tratamento de águas residuais, na literatura é possível encontrar valores de pH no intervalo de 7,5 e 11, como sendo a gama indicada para a formação de estruvite, apesar de depender da composição da amostra inicial (Siciliano et al., 2020). Outros estudos indicam que um pH > 10 vai favorecer a formação de  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  face à formação de estruvite nas águas residuais (Krishnamoorthy et al., 2021b). Na Figura 2.7 (a) apresentam-se as curvas de especiação de P e do amónio em água pura. A interação de ambas a espécies ocorre entre pH 8 e 11, sendo esta a gama de pH a usar para a recuperação de estruvite, não dispensando a sua otimização. Na gama de pH indicada, o P encontra-se maioritariamente na forma de  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Tal é concordante com o que se encontra apresentado na Figura 2.7 b), que mostra a formação de sólidos prevista a diferentes níveis de pH.



**Figura 2.7-** a) Especiação dos iões do ácido fosfórico e de amónio em água pura (Adaptado de Tansel et al., 2018) b) Formação de sólidos prevista para um pH no intervalo de 6 a 13 (Adaptado de Kim et al., 2017).

De acordo com a figura anterior (Figura 2.7 b)), a precipitação de estruvite ocorre em maior quantidade a um pH entre 8-11. Abaixo de pH 7, os íons de magnésio interagem com os íons de fosfato, pois não existe amónio reativo no sistema, sendo que este começa a precipitar fosfato de dimagnésio hidratado ( $\text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). A um pH superior a 10, o íão amónio livre é totalmente convertido em  $\text{NH}_3$ , então já não precipita mais estruvite, mas sim, cristais de fosfato de magnésio ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ). A precipitação de estruvite termina a um pH de 11, pois não existe mais  $\text{NH}_4^+$  no sistema e o Mg começa a reagir com o grupo hidroxilo e precipita em forma de brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) (Kim et al., 2017).

Contudo, em ecossistemas naturais, a interação entre o pH e a especiação dos íons pode ser diferente. Durante o processo de formação de estruvite, e de acordo com a Eq. (1), esta reação vai desencadear a libertação de íons de hidrogénio, levando a uma diminuição do pH da solução. Assim, num sistema sem controlo, o pH poderá descer para além do que é necessário, inibindo a formação de estruvite (Krishnamoorthy et al., 2021b). A taxa de decaimento do pH é um fator que reflete a velocidade de formação de estruvite (Le Corre et al., 2009). Para além disso, o pH também vai afetar a taxa de crescimento dos cristais de estruvite e o seu tamanho. A pH 10,5 foram observados cristais mais pequenos, enquanto a pH 9,5 obteve-se um maior e mais significativo número de cristais (Krishnamoorthy et al., 2021a).

As águas residuais, por norma, têm um pH próximo da neutralidade, sendo necessário adicionar uma base para ajustar o pH, o que reflete um custo operacional maior. As bases mais utilizadas são NaOH, KOH,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , MgO e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , onde as duas últimas servem com o propósito de controlar o pH e também como fonte de Mg (Krishnamoorthy et al., 2021b).

### **A presença de íões competitivos**

A presença de íões competitivos como o  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ , entre outros, afeta fortemente a nucleação, o crescimento dos cristais de estruvite e a pureza dos mesmos. Nas águas residuais, por norma, está sempre presente o íão  $\text{Ca}^{2+}$  que competirá com o  $\text{Mg}^{2+}$  na formação de minerais fosfóricos, causando assim alterações na formação da estruvite. A partir da Eq. (2), é possível verificar que o  $\text{Ca}^{2+}$  vai reagir com os ortofosfatos que estão presentes na solução, originando a formação de hidroxiapatite e não de estruvite (Krishnamoorthy et al., 2021b; Le Corre et al., 2009; Siciliano et al., 2020).

### **Temperatura**

Vários estudos apontam uma temperatura ótima para o processo de cristalização no intervalo de 15 a 35°C. Contudo, estudos com águas residuais apontam que uma temperatura mais baixa (<15°C) vai favorecer o processo, enquanto outros afirmam que temperaturas superiores (>35°C) aceleram a cristalização do fosfato de cálcio e, conseqüentemente, levam à

diminuição da taxa de dissolução e da pureza da estruvite. Assim, é necessário investigar mais sobre o efeito da temperatura, pois vai diferenciar consoante o tipo de água residuais de partida, o que vai afetar tanto a qualidade da estruvite como o custo do processo (Krishnamoorthy et al., 2021b).

### **Grau de supersaturação**

A um pH fixo, a supersaturação da solução vai influenciar a taxa de cristalização do processo. A supersaturação pode estar relacionada com a concentração de magnésio e fosfato no início da reação. A um pH constante e com a concentração de amónio em excesso, a supersaturação depende unicamente da concentração de Mg e de fosfato (Corona et al., 2021). Assim, o rendimento do processo de formação de estruvite vai ser influenciado pela concentração de magnésio e fosfato, ou seja, pela supersaturação. Uma alta supersaturação resulta na diminuição do rendimento do processo e no aumento da turbidez do efluente. Adicionalmente, ainda implica um aumento na formação de estruvite na forma não precipitada, ou seja, a nucleação na fração líquida é favorecida (Corona et al., 2021).

### **Matéria Orgânica**

As águas residuais têm sempre presente na sua constituição substâncias orgânicas. Apesar da componente orgânica reduzir a formação de estruvite, o tamanho dos cristais aumenta (Li et al., 2019). Alguns estudos verificaram que algumas das substâncias presentes, como o citrato e o fosfocitrato são inibidores da formação de estruvite pois são absorvidos na superfície do cristal e bloqueiam as zonas ativas para o crescimento do mesmo, o que conseqüentemente aumenta o tempo de cristalização. Ao aumentar a razão Mg:P é possível regular os ácidos húmicos. No entanto, os ácidos húmicos e succínicos são inibidores da formação e crescimento dos cristais, já o ácido acético tem uma leve influência na formação dos cristais. As altas concentrações de glucose, ao contrário das substâncias referidas anteriormente, vão promover a formação do cristal e a remoção de P (Krishnamoorthy et al., 2021b). Resumindo, a matéria orgânica vai ter influência na formação da estruvite, mas não na sua pureza.

### **Fonte de magnésio**

Como já foi referido, para a recuperação de P por estruvite em ETAR é necessário adicionar uma fonte de magnésio, sendo esta o principal custo do processo. Foram investigados vários sais, tanto em laboratório como em escala piloto para se garantir a qualidade do produto com o menor custo possível. Sais como o cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ), o sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ), o óxido de magnésio ( $MgO$ ), o hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) e o carbonato de magnésio ( $MgCO_3$ ) foram estudados a fim de determinar a sua eficiência no processo. O  $MgCl_2$  foi considerado o reagente mais eficiente, pois não é corrosivo nem tóxico, é muito solúvel e

tem um tempo de dissolução curto. Em desvantagem, é um reagente caro e requer que seja adicionada uma base para chegar ao pH requerido. O  $\text{MgCO}_3$  é menos eficiente pois a sua solubilidade é mais baixa (Krishnamoorthy et al., 2021b). Em alternativa, existem vários estudos sobre a substituição destes reagentes comuns na perspetiva da economia circular, como Al-Mallahi et al. (2020) que utilizaram resíduos de pó de magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ). Existem ainda outras alternativas como *bittern* (solução salina), água do mar, brucite, magnesite termicamente decomposta ou estruvite pirolisada (Kataki et al., 2016; Shaddel et al., 2020). Assim, qualquer estratégia para reduzir o uso de fontes de Mg de alto custo deve ser considerada, tal como fontes de baixo custo que possam vir de subprodutos da indústria.

### **Agitação**

A agitação ou turbulência é outro dos fatores que influencia o processo de precipitação de estruvite. Uma agitação elevada vai favorecer a cristalização, pois há a libertação de  $\text{CO}_2$  que promove o aumento do pH da solução. A agitação pode afetar a forma e o tamanho dos cristais, sendo que com uma menor turbulência há formação de cristais menores, devido à menor dissipação, que leva a uma maior saturação. Contudo, uma agitação muito alta pode, por outro lado, acelerar o processo de nucleação e fazer com que o cristal quebre. Vários estudos obtiveram uma elevada eficiência de remoção de P usando valores de agitação de 100-160 rpm. Contudo, para rotações superiores a 160 rpm a eficiência não varia significativamente (Krishnamoorthy et al., 2021b; Li et al., 2019). Assim, é possível concluir que a agitação é sempre necessária a fim de aumentar a eficiência do processo.

### **2.4.2. Adsorção**

O processo de adsorção, é dos mais utilizados para o tratamento de efluentes, pois é uma técnica relativamente simples e económica. A adsorção é um fenómeno onde há a transferência de solutos (adsorvato) da fase líquida para adsorventes (fase sólida), tratando-se então de adsorção sólido-líquido (Rittmann et al., 2011). Quando o adsorvato se encontra sob um gradiente de concentração, este difunde-se no fluido até à superfície externa do sólido. Para existir a recuperação de P é necessário: (1) existir uma fase de dessorção ou (2) existir a aplicação do adsorvente “carregado” com P para outros fins. A adsorção pode ser classificada como física ou química dependendo da interação entre o adsorvato e o adsorvente. Na Tabela 2.2 encontra-se um resumo das características de ambas. Na adsorção física, as forças de interação existentes são fracas, envolvendo forças de ligação dipolo-dipolo, electrostáticas, de Van der Waals e pontes de hidrogénio. A energia de adsorção é baixa, sendo que o processo pode ser reversível e assim formar uma multicamada na superfície do adsorvente. Por outro lado, na adsorção química as forças de interação são mais fortes, tornando o processo

irreversível e formando apenas uma camada na superfície do sólido (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

**Tabela 2.2-** Comparação entre adsorção química e adsorção física (Adaptada de Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Ruthven & Wong, 1985)

<b>Adsorção química</b>	<b>Adsorção física</b>
Interações por ligações iônicas ou covalentes	Interações por ligações electroestáticas, pontes de hidrogénio, de Van der Waals ou dipolo-dipolo
Alta energia (> 50KJ/mol)	Baixa energia (< KJ/mol)
Altamente específica	Não específica
Monocamada	Monocamada ou multicamada
Pode envolver dissociação	Sem dissociação de espécies adsorventes
Possível numa gama alta de temperaturas	Significativa apenas em temperaturas relativamente baixas
Pode ser lenta e irreversível	Rápida e reversível
Formação de ligações entre o adsorvato e a superfície devido à transferência de eletrões	Sem transferência de eletrões

Relativamente aos adsorventes, existem vários materiais sólidos que têm a capacidade de adsorção, mas nem todos atendem aos requisitos necessários para serem considerados adsorventes qualificados para fins práticos. Ao selecionar um adsorvente é necessário ter em conta vários critérios: a capacidade e seletividade de adsorção, a cinética de adsorção, a capacidade de regeneração ou utilidade de disposição final, compatibilidade com as condições de operação e, por fim, o custo. Além disso, um adsorvente pode ser caracterizado em relação ao seu tamanho, densidade, porosidade, tamanho e distribuição dos poros e área específica de superfície.

No tratamento de águas residuais, os adsorventes mais utilizados são o carvão ativado, o gel de sílica, alumínio ativado e zeólitos. Nos últimos anos, neste setor, existe um interesse crescente no desenvolvimento de adsorventes de baixo custo para aplicações específicas. Neste âmbito, com a crescente preocupação com a produção excessiva de resíduos e a necessidade de cumprir com o quadro da economia circular é de grande interesse obter um adsorvente de custo reduzido com base em materiais naturais (algas, argilas, carvão), em resíduos agrícolas (sabugo de milho, cascas, serradura, palha) e em resíduos industriais (cinzas volantes, cinza de óleo de palma, *red mud* e lamas de ETAR), por exemplo (Worch, 2012).

Xia et al. (2020) propõem uma alternativa para a recuperação de P em ETAR através da coagulação das águas residuais com cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3$ ) para obter um adsorvente. Este método é uma alternativa inovadora e mostrou ter uma capacidade máxima de adsorção de 69 mg P- $\text{PO}_4/\text{g}$ . Outros estudos avaliaram a possibilidade de utilizar a casca de ovo como adsorvente. Santos et al. (2019) utilizaram o tratamento térmico (calcinação a 700°C ou 800°C) na casca de ovo para aumentar as suas propriedades como a área de superfície específica (1,82

m<sup>2</sup>/g), a fim de melhorar a capacidade de adsorção (39,02 mg P-PO<sub>4</sub>/g). Apesar dos valores obtidos por estes adsorventes serem mais baixos em comparação aos adsorventes tradicionais, estes adsorventes são obtidos com um custo menor e não requerem dessorção para reutilizar o P (Santos et al., 2019).

### 2.4.3. Métodos eletroquímicos

O tratamento eletroquímico surge como alternativa à precipitação química para a recuperação e separação de P (Ding et al., 2021). Este método pode ser dividido em duas categorias: (i) processos que utilizam ânodos de sacrifício; e (ii) processos que utilizam ânodos dimensionalmente estáveis (DSA). Em geral, os processos que usam ânodos de sacrifício operam de modo a fazer a dosagem de Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> ou Al<sup>3+</sup> para assistir a precipitação química (Chen et al., 2004; Huang et al., 2017; Hug & Udert, 2013; Kruk et al., 2014). Os processos que utilizam DSA funcionam alterando a matriz aquosa, que por sua vez precipita como compostos de fosfato (Kappel et al., 2013). Dentro da primeira categoria referida, os ânodos de Mg estão a ser cada vez mais utilizados pois é uma alternativa mais económica para produzir estruvite induzida quimicamente. Vários autores indicam que o processo é igualmente económico como adicionar produtos químicos como MgCl<sub>2</sub> ou MgSO<sub>4</sub>, mas é mais caro que adicionar MgO que é de dissolução lenta. A dosagem eletroquímica de Mg<sup>2+</sup> é também mais eficiente na recuperação por estruvite, pois existe uma dosagem contínua de Mg, em comparação com a precipitação química, onde existe apenas uma adição única do reagente. A outra alternativa, utilizando DSA, tem como objetivo alterar o pH da matriz aquosa, o que faz com que o fosfato precipite espontaneamente (Perera et al., 2019).

### 2.4.4. Remoção biológica

Atualmente, a maioria das tecnologias para a remoção de P requerem a sua pré-acumulação, o que pode ser conseguido através da remoção biológica. A técnica mais utilizada é o EBPR (*Enhanced biological phosphorus removal*). Esta tecnologia utiliza os organismos capazes de acumular os polifosfatos (PAO – *polyphosphate-accumulation organisms*) ou os polifosfatos desnitrificantes para acumular o P intercelularmente como grãos de polifosfato, evitando o uso de precipitantes químicos. Este processo é conseguido alternando entre condições anaeróbias e aeróbias. Os polifosfatos enriquecem-se em ácidos gordos sob condições anaeróbias, armazenando-os como *polyhydroxyalkanoates* e, de seguida, metabolizam-nos na fase aeróbia para fornecer a energia necessária para os polifosfatos acumularem o P (Kristiansen et al., 2013). À escala industrial, os processos biológicos conseguem remover até 85% do P no influente das ETAR, obtendo-se concentrações finais de <0,1 mg P/L no líquido. Contudo, uma das desvantagens desta tecnologia é a formação de

organismos que acumulam glicogénio, que competem com os polifosfatos pelo substrato de carbono, sendo necessário estabelecer condições que limitem o seu crescimento. Existem vários fatores que afetam este processo, como a presença de substâncias tóxicas, a adição de carbono e as alterações do clima, que podem modificar as concentrações dos nutrientes. Os processos biológicos são considerados mais sustentáveis do que os métodos químicos, oferecendo mais vantagens económicas quando aplicados em ETAR com maior capacidade. No entanto, devido aos requisitos impostos pela legislação para as concentrações de P no efluente de descarga, o mais comum é juntar os dois processos para garantir as condições de descarga necessárias (Melia et al., 2017).

#### **2.4.5. Métodos térmicos**

Um dos métodos indiretos para a recuperação de P das lamas de ETAR é o tratamento térmico, designadamente a incineração, sendo umas das estratégias mais utilizadas atualmente. A incineração tem como vantagens a redução de volume, a eliminação de agentes patogénicos e moléculas orgânicas tóxicas, a recuperação de energia e a geração de subprodutos valiosos. Considerando a potencial incineração das lamas, espera-se que 95% do P que entra na ETAR vai estar presente nas cinzas. No entanto, as eficiências de recuperação podem variar de 70 a 95%, dependendo da tecnologia aplicada. A incineração permite a conversão do P para as formas reativas, mas não necessariamente para a forma biodisponível. Assim, as cinzas são menos biodisponíveis que as lamas desidratadas e, conseqüentemente, menos eficientes como fertilizantes (Egle et al., 2015).

Durante a incineração, o P é termicamente estável e não volatiliza, ficando concentrado nas cinzas (Santos et al., 2021). Ao recuperar o P a partir desta estratégia existem dois principais obstáculos: (i) o P fixo na fase sólida tem baixa biodisponibilidade para as plantas; e (ii) os metais presentes nas cinzas normalmente excedem os limites legais de concentração (Wang et al., 2018). Alguns autores mencionam que as cinzas obtidas durante a incineração das lamas a uma temperatura acima dos 700°C não podem ser utilizadas como fertilizantes devido à não-biodisponibilidade dos compostos de P, como a hidroxiapatite (Gherghel et al., 2019).

Independentemente da estratégia escolhida, a recuperação de P nas águas residuais compreende diversas variáveis e processos químicos complexos. Em suma, na Figura 2.8 estão resumidas algumas vantagens e desvantagens das tecnologias para recuperação de P discutidas anteriormente.

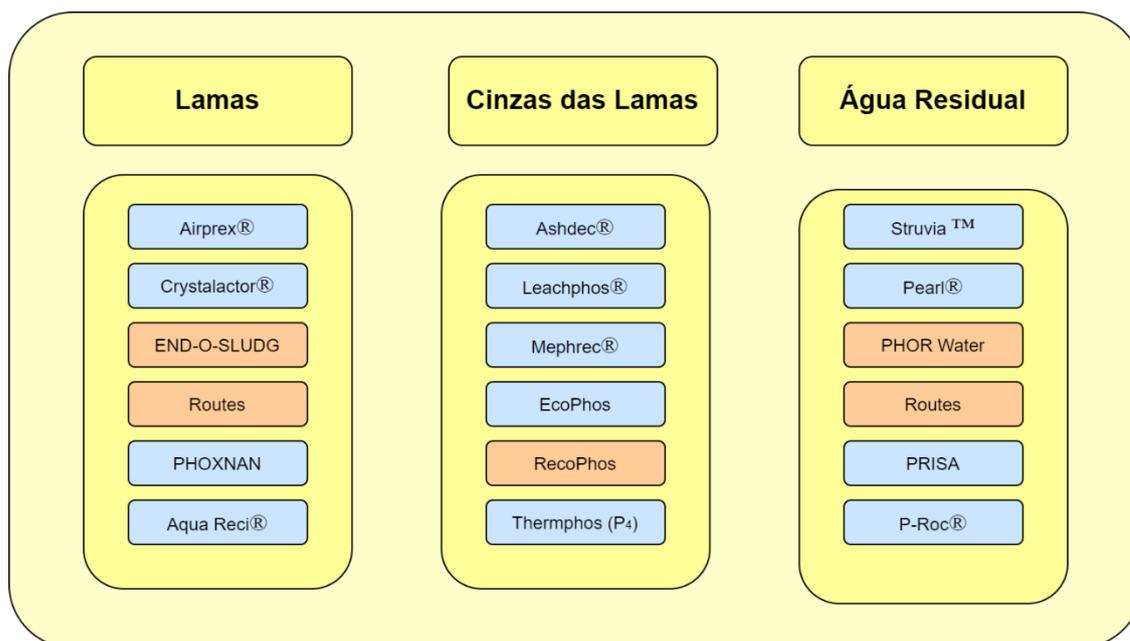
	Vantagens	Desvantagens
<b>Precipitação química</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Operação simples</li> <li>• Baixa probabilidade de libertar metais pesados</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Depleção de produtos químicos</li> <li>• Produção de lamas químicas</li> <li>• Recuperação incompleta de P</li> </ul>
<b>Adsorção</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Operação e <i>design</i> simples</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Critérios altos para os adsorventes</li> </ul>
<b>Métodos Eletroquímicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eficiência</li> <li>• Menos carga orgânica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto consumo de químicos e de energia</li> <li>• Precisa de equipamento específico</li> </ul>
<b>Remoção Biológica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer pouca ou nenhuma adição química</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Operação complicada e necessita de muito espaço</li> <li>• Eficiências baixas</li> </ul>
<b>Métodos térmicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produto recuperado com alto grau de pureza</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto consumo de energia</li> <li>• Precisa de equipamento específico</li> </ul>

**Figura 2.8-** Vantagens e desvantagens das principais estratégias de recuperação de P discutidas (Ye et al., 2017; Ciéslik and Konieczka, 2017; Melia et al., 2017).

#### 2.4.6. Tecnologias industriais

Na Figura 2.9 estão apresentadas algumas das tecnologias e projetos europeus que estão a ser aplicados em ETAR, relacionados com a recuperação de P. Os processos estão divididos por categorias de acordo com a fonte de fósforo: lamas, cinzas obtidas a partir de lama e águas residuais.

As tecnologias AirPrex®, Crystalactor®, Struvia™, Pearl® e PHORWater, operam por mecanismos de cristalização, sendo que os seus produtos são maioritariamente a estruvite e o fosfato de cálcio. Estas apresentam uma eficiência de recuperação de P relativamente baixa, de 7 a 12% (Egle et al., 2016; Santos et al., 2021). No entanto, estas tecnologias apenas podem ser aplicadas em ETAR onde exista também a remoção biológica do fósforo e requerem que exista no mínimo 50 mg P-PO<sub>4</sub>/L nas águas residuais, para se obter a eficiência pretendida (P-REX, 2015). Na Tabela 2.3 encontra-se sumariada a informação mais detalhada sobre as várias tecnologias, as condições operatórias e o tipo de produto recuperado. Relativamente às águas residuais, as tecnologias mais utilizadas são a Struvia™, ainda só aplicada à escala piloto e a Pearl® que já é aplicada em escala real. Ambas permitem a obtenção estruvite, com percentagem de recuperação de P muito semelhantes.



**Figura 2.9-** Tecnologias de recuperação de fósforo (azul) e projetos de pesquisa europeus (vermelho) (Adaptado de L. Egle et al., 2016; Santos et al., 2021).

**Tabela 2.3-** Características das principais tecnologias industriais e projetos de investigação para a recuperação de P (Adaptada de Santos et al., 2021).

Tecnologia/Projeto	Tipo de processo	Produto	Composição do P recuperado
<b>AirPrex®</b>	Cristalização	Estruvite	21% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 7% de recuperação de P
<b>Crystalactor®</b>	Cristalização	Fosfato de cálcio, estruvite	-
<b>Ashdec®</b>	Termoquímico	Cinza calcinada na fase CaNaPO <sub>4</sub>	15-25% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 98% de recuperação de P
<b>Leachphos®</b>	Extração química	CaP ou estruvite	20-40% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 70% de recuperação de P
<b>Mephrec®</b>	<i>Reducing shaft melting gasification</i>	Escória	10-25% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 81% de recuperação de P
<b>EcoPhos</b>	Extração química/ troca iônica	Ácido fosfórico ou di- fosfato de cálcio	-
<b>Struvia™</b>	Cristalização	Estruvite	29% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 11% de recuperação de P
<b>Pearl®</b>	Cristalização	Estruvite	28% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 12% de recuperação de P
<b>END-O-SLUDG</b>	-	Bio grânulos e fertilizante organo-mineral	-
<b>RecoPhos</b>	Termoquímico	Fósforo branco	-
<b>PHORWater</b>	Cristalização	Estruvite	-
<b>Routes</b>	-	Biopolímeros e fertilizantes	-

## 2.5. Valorização dos produtos recuperados

A qualidade dos produtos de P recuperados é definida de acordo com a quantidade de metais pesados que contêm, a fim de estimar o potencial tóxico dos contaminantes inorgânicos, aquando da sua possível aplicação como fertilizantes minerais (Jossa & Remy, 2015). Grande parte dos produtos recuperados, obtidos pelas tecnologias mencionadas anteriormente, contêm níveis de  $P_2O_5$  semelhantes à rocha de fosfato, sendo esta a principal fonte para obtenção de P para a produção de fertilizantes. As rochas de fosfato podem ser classificadas de acordo com o seu teor em  $P_2O_5$ , como mineral de baixa qualidade (15-20%  $P_2O_5$ ), mineral de média qualidade (20-30%  $P_2O_5$ ) e mineral de alta qualidade (>30%  $P_2O_5$ ) (Haldar, 2018). Através da Tabela 2.3 é possível verificar que a estruvite formada pelas tecnologias AirPrex®, Struvia™, e Pearl® contém entre 21-29% de  $P_2O_5$ , pelo que pode ser equiparada às rochas de fosfato de média qualidade. De acordo com o novo Regulamento (UE) 2019/1009 (5 de junho) relativo a produtos fertilizantes, a estruvite deixa de ser considerada um resíduo e pode entrar no mercado interno dos fertilizantes. No entanto, este produto tem de atender às restrições e não pode apresentar risco para a saúde humana nem para o meio ambiente. Atualmente, os fertilizantes comerciais dependem do P extraído, sendo importante quebrar esta dependência e apostar nos produtos recuperados. Assim, os produtos que resultem das tecnologias de recuperação de P devem ter acesso ao mercado interno após uma análise científica do seu processo de fabrico. É necessário avaliar os efeitos desses produtos no solo, nas colheitas e a biodisponibilidade do P em comparação com os fertilizantes atualmente utilizados. O produto mais estudado nesta área é a estruvite, pois é considerado um fertilizante de libertação lenta, com alta pureza e baixo teor em metais tóxicos (Shih et al., 2017; Zhou et al., 2015). Em geral, a estruvite recuperada apresenta uma qualidade comparável aos fertilizantes que estão disponíveis no comércio atual. Por outro lado, a hidroxiapatite é normalmente reciclada pela indústria do fosfato (Ye et al., 2017). Vários estudos indicam que a estruvite foi tão eficaz como um fertilizante já comercializado em solos ácidos e neutros, enquanto a hidroxiapatite apenas foi eficiente em solos ácidos (Cabeza et al., 2011). Apesar destes resultados, são necessários mais testes, visto que a maioria dos ensaios ainda está a ser realizado em pequena escala. Desta forma, será possível identificar as propriedades químicas que têm mais influência nos produtos de P recuperado, a fim de obter bons resultados em aplicações no solo (Santos et al., 2021).

Embora o Regulamento (EU) 2019/1009 seja recente relativamente ao uso da estruvite como fertilizante, a tecnologia Pearl® já comercializa o produto obtido (Crystal Green®). Este produto é um fertilizante de libertação lenta (5, 28 e 10% de N,  $P_2O_5$  e Mg, respetivamente) e é solúvel em citrato. É o primeiro fertilizante de libertação contínua de fósforo. As raízes das plantas libertam ácidos orgânicos e o Crystal Green® responde libertando os nutrientes (P, N e

Mg) gradualmente para alimentar as plantas. Este produto apresenta a vantagem de apenas libertar nutrientes para a planta conforme as suas necessidades, minimizando os riscos de lixiviação e escoamento (Ostara, 2020; Santos et al., 2021).



### 3. Estado da Arte

---

O estudo de diferentes métodos para a recuperação de fósforo em ETAR é uma temática cada vez mais explorada atualmente, devido à sua escassez na natureza e aos problemas que este pode causar nos solos e nas águas quando se encontra em excesso. Assim, neste capítulo, procurou-se perceber o fluxo de fósforo em ETAR, os métodos de recuperação mais utilizados e apresenta-se de um modo mais aprofundado os estudos relacionados com a recuperação por estruvite.

#### 3.1. Níveis de fósforo na ETAR

É necessário conhecer as concentrações de P nos diferentes pontos da ETAR a fim de implementar a melhor estratégia de recuperação. Recorrendo à Figura 2.5, é possível concluir que os pontos principais onde se pode recuperar P é nas lamas provenientes da digestão anaeróbia, nas águas das lamas após desidratação (águas rejeitadas) e nas lamas desidratadas (para aplicação na agricultura ou incineração). No entanto, é importante salientar que algumas ETAR não possuem digestão anaeróbia, então outro ponto possível de recuperação é após o tratamento biológico. Em ETAR é possível encontrar o P em diferentes espécies, como já foi referido no capítulo anterior, P particulado/total e P solúvel/dissolvido.

Nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 estão resumidas as características das amostras líquidas e sólidas retiradas em diversos pontos da ETAR. De acordo com a Tabela 3.1, conclui-se que os níveis de fósforo total estão em torno de 600-1000 mg P/L em amostras provenientes de tratamento biológico ou de digestão anaeróbia. No entanto, a maior parte desse P está na forma particulada, uma vez que os níveis do P dissolvido se encontram na gama de 2 a 30 mg P/L. O P dissolvido, mais propriamente na forma de ortofosfato ( $sP-PO_4$ ), é o que se encontra na forma mais biodisponível para as plantas. Na Tabela 3.2 é possível verificar que o ponto de maior interesse é a água rejeitada (escorrências) após a desidratação das lamas, onde se consegue encontrar concentrações mais elevadas de ortofosfatos, atingindo valores de 25-80 mg P/L. Apesar destas concentrações aparentarem ser muito baixas, é importante salientar, que uma ETAR recebe uma quantidade enorme de influente diariamente e que valores entre 10-100  $\mu g$  P/L já são suficientes para causar o fenómeno de eutrofização (Kumar et al., 2019).

**Tabela 3.1-** Caracterização geral de amostras retiradas de sistemas biológicos e de digestão anaeróbia em ETAR.

	[1]	[2]			[3]	[4]		[5]
Fonte	Sistema de lamas ativadas	Sistema de lamas ativadas; recirculação após espessamento por gravidade			Água residual com tratamento secundário, filtrada através de um filtro de membrada de 0,45 µm	Água residual com tratamento secundário com sistema de remoção biológico de nutrientes	Lamas de digestão anaeróbia após tratamento de remoção biológica de nutrientes	Sobrenadante de lamas de digestão anaeróbia
pH	6,85-7,12	6,71	6,38	6,69	7,61 ± 0,34	6,20 ± 0,10	7,06 ± 0,02	7,63
ST (mg/L)	-	28,320 ± 190	33,980 ± 770	29,110 ± 840	-	-	7240 ± 300	-
SV (mg/L)	-	21,640 ± 220	24,430 ± 620	19,630 ± 340	-	-	6570 ± 40	-
tCQO(mg/L)	-	26,402 ± 722	23,497 ± 289	24,879 ± 552	-	-	-	-
sCQO (mg/L)	15,2-24,5	1177,0 ± 17,7	987,3 ± 63,8	1356,8 ± 48,8	-	-	-	495-582
PT (mg P/L)	-	874,3 ± 16,0	906,4 ± 78,8	978,3 ± 85,9	-	730 ± 147	689 ± 100	-
sPT (mg P/L)	5,7-17,3	3,43 ± 1,18	5,12 ± 1,73	10,87 ± 2,65	2,68 ± 1,60	-	-	-
tP-PO <sub>4</sub> (mg P/L)	-	-	-	-	-	109,1 ± 25,1	69,1 ± 11,1	-
sP-PO <sub>4</sub> (mg P/L)	-	1,9 ± 0,76	4,87 ± 1,87	6,43 ± 1,23	-	-	-	25,2-32,1
Mg (mg/L)	8,97-9,21	-	-	-	31,4 ± 4,21	72,8 ± 6,10	62,8 ± 5,20	-
K (mg/L)	10,3-12,1	-	-	-	24,5 ± 9,54	100,4 ± 19,1	179,8 ± 59,0	-
Na (mg/L)	53,7-54,2	-	-	-	61,5 ± 5,00	-	-	-
Ca (mg/L)	41,1-43,7	-	-	-	47,8 ± 2,61	123,1 ± 12,3	70,5 ± 10,8	-

ST- sólidos totais; SV – sólidos voláteis; tCQO – carência química de oxigénio total; sCQO – carência química de oxigénio solúvel; PT – fósforo total; sPT-fósforo total solúvel; tP-PO<sub>4</sub> – ortofosfatos totais; sP-PO<sub>4</sub> – ortofosfatos solúveis. . [1] Hu et al., 2021; [2] Bashir et al., 2019; [3] Zheng et al., 2019; [4] Martí et al., 2010; [5] Wei et al., 2019.

**Tabela 3.2-** Caracterização geral de amostras de águas do processo de desidratação em ETAR.

	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
Fonte	Água rejeitada após desidratação das lamas da digestão anaeróbia	Mistura da água rejeitada após a desidratação antes e depois da digestão	Água rejeitada após o espessamento e desidratação	Filtrado das lamas digeridas	Filtrado das lamas desidratadas por processos anaeróbicos-anóxicos-óxicos
pH	7,69 ± 0,02	7,98	7,39 ± 0,27	7,4-7,8	7,25 ± 0,001
ST (mg/L)	460 ± 50	-	2706 ± 1721	153-300	1159 ± 24,2
SV (mg/L)	430 ± 50	-	-	-	-
tCQO (mg/L)	-	-	3772 ± 2299	-	1414 ± 88,7
sCQO (mg/L)	-	-	359,7 ± 44,6	-	153 ± 10,9
PT (mg P/L)	-	-	-	-	23,5 ± 2,69
sPT (mg P/L)	-	-	101,6 ± 26,9	-	19,8 ± 0,30
sP-PO <sub>4</sub> (mg P/L)	67,8 ± 0,65	74,4	68,3 ± 40,3	25,2-47,2	19,4 ± 0,96
Mg (mg/L)	-	2,71	-	-	-
Na (mg/L)	-	-	94,6 ± 17,1	-	-

STD- sólidos totais; SVD- sólidos voláteis; tCQO – carência química de oxigénio total; sCQO – carência química de oxigénio solúvel; PT – fósforo total; sPT-fósforo total solúvel; tP-PO<sub>4</sub> – ortofosfatos totais; sP-PO<sub>4</sub> – ortofosfatos solúveis. [1] Guo et al., 2010; [2] Quist-Jensen et al., 2018; [3] Ren et al., 2015; [4] Park et al., 2020; [5] Y. M. Li et al., 2011.

**Tabela 3.3-** Caracterização geral de lamas desidratadas de ETAR municipal.

Fonte	[1]	[2]		[3]	[4]	
	Lamas da digestão anaeróbia após desidratação por centrifugação	Lamas ativadas após desidratação por camas de secagem		Lamas ativadas após desidratação por camas de secagem	Lamas ativadas após desidratação por centrifugação	
pH	6,63-6,71	7,08	7,21	6,89	7,1 ± 0,0	7,4 ± 0,1
H (%)	73,1-74,3	90,4	83,5	-	83,9 ± 0,0	84,6 ± 0,1
MO (%ST)	44,5-63,7	60,8	76,2	-	67,5 ± 0,06	74,3 ± 0,1
Nkjeldahl (%ST)	3,19-3,90	5,38	7,21	1,22*	6,2 ± 0,5	6,2 ± 0,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%ST)	3,21-3,83	1,86	0,44	1,12	13,5 ± 0,4	6,9 ± 0,08
K <sub>2</sub> O (%ST)	0,22-1,20	0,35	0,27	1,10	0,71 ± 0,003	1,45 ± 0,03
MgO (%ST)	0,28-0,68	0,88	0,36	-	0,76 ± 0,09	1,31 ± 0,12
CaO (%ST)	2,41-5,50	1,18	1,04	-	1,67 ± 0,01	3,84 ± 0,15
Na <sub>2</sub> O (%ST)	0,77-1,13	0,18	0,23	-	0,32 ± 0,02	0,22 ± 0,002
<b>MPT(mg/kg)</b>						
Cd	<LQ	-	-	11,4	1,0 ± 0,1	< 0,03
Cr	150-285	-	-	268	< 5,6	< 5,6
Cu	261-480	-	-	330	140,8 ± 2,4	155,8 ± 3,9
Ni	21,0-53,1	-	-	120	22,6 ± 0,9	22,5 ± 1,0
Pb	17,9-25,1	-	-	242	< 5,6	< 5,6
Zn	628-790	-	-	528	757,2 ± 12,5	581,1 ± 15,2

H – Humidade; MO – matéria orgânica; MPT- metais potencialmente tóxicos; ST- sólidos totais; LQ- limites de quantificação; \*- azoto total. [1] Santos et al., 2021; [2] Santos et al., 2020;

[3] Dhanker et al., 2021; [4] Alvarenga et al., 2015.

No entanto, a recuperação de P a partir de lamas de digestão, de lamas ativadas e água rejeitada da desidratação é limitada devido à quantidade de ortofosfatos solúveis. Como consequência, as eficiências de recuperação vão diminuir. De acordo com a literatura, as eficiências teóricas de P para as lamas da digestão estão entre 5-50%, enquanto para a água rejeitada da desidratação, alguns autores reportam eficiências de 10-30% e outros de 45% (Ciešlik & Konieczka, 2017; Egle et al., 2015; Melia et al., 2017).

Um dos fatores mais importantes e que tem mais influência nos processos de recuperação em ETAR é o pH. Conforme apresentado nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3, independentemente do ponto de recolha, o pH é aproximadamente neutro, estando entre 6,20-7,98. Os processos de adsorção e de precipitação química estão muito dependentes deste parâmetro, mais especificamente a precipitação por estruvite, onde é necessário fazer a correção do pH, uma vez que a sua formação é favorecida no intervalo de pH 8 a 11. Outro fator que vai interferir na recuperação de P por estruvite é a presença dos iões  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  que vão competir com o  $\text{Mg}^{2+}$  e formar outras fases cristalinas, tais como a hidroxiapatite.

A recuperação de P a partir das lamas desidratadas e a sua aplicação direta no solo ou após um pré-tratamento é das técnicas mais simples nesta área. Na Tabela 3.3 verifica-se que os valores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  encontrados nas lamas são mais baixos que os valores que se obtêm a partir das tecnologias industriais de produção de estruvite (Tabela 2.3), as lamas também são uma fonte valiosa de azoto e de matéria orgânica (40-80% de sólidos totais (ST)) que pode melhorar o solo. Contudo, as lamas também podem conter metais potencialmente tóxicos, microrganismos patogénicos e compostos orgânicos que se não forem identificados e controlados, podem representar riscos para o ambiente e para a saúde. Na UE está em vigor a Diretiva 86/278/CEE relativa à proteção do ambiente, em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração, que apenas trata dos metais potencialmente tóxicos, sendo que alguns países têm limites mais rigorosos do que os propostos pela UE. Vários países, como Portugal, Itália, França, Dinamarca e Áustria seguem uma legislação mais restritiva sobre os compostos orgânicos e patogénicos. Uma das alternativas para reduzir os níveis de contaminação das lamas é introduzir uma etapa de secagem em ETAR (Santos et al., 2020). Existem outras alternativas para recuperar P das lamas como a lixiviação do P e a posterior recuperação do lixiviado por precipitação química (Ali & Kim, 2016; Shiba & Ntuli, 2017).

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

A maioria dos estudos da literatura focados na recuperação de P por precipitação química destacam a recuperação por estruvite ao invés de outros minerais fosfóricos. Na Tabela 3.4 encontram-se alguns dos estudos desenvolvidos na literatura relativamente à recuperação de estruvite. Conforme o que já foi discutido no subcapítulo 2.4.1, os principais fatores que

influenciam o processo de precipitação são o pH e a razão molar Mg:P. De acordo com Egle et al. (2015) e Ye et al. (2017) a razão molar teórica necessária para precipitar estruvite é 1:1:1. No entanto, outros autores afirmam que a razão molar ótima de Mg:P é 1,05:1. Em suma, a razão molar Mg:P nunca deve ser inferior a 1:1 (Ciešlik & Konieczka, 2017). Como é possível observar na Tabela 3.4, esse parâmetro é bastante variável nos diferentes estudos apresentados. Kim et al. (2017) verificaram que aumentando a razão de Mg:P de 1:1 para 1:2 a recuperação de P aumenta de 95,9 para 99,8%. De forma semelhante, Adnan et al. (2003) concluíram que a recuperação de P aumenta para razões molares mais elevadas. Relativamente às razões molares, é ainda possível concluir que o Mg necessita de estar em excesso a fim de existir uma remoção de P mais eficiente (Jaffer et al., 2002; Le Corre et al., 2007; Uysal et al., 2010).

Em relação à influência do pH, a maioria dos estudos são consensuais, admitindo que a estruvite necessita de um pH mínimo de 8, obtendo-se uma maior recuperação de P com o aumento do pH (Adnan et al., 2003). Uysal et al. (2010) obtiveram melhores resultados conjugando uma razão de Mg:N:P de 1,5:1:1 a pH 9, atingindo remoções de P de 95%.

Jaffer et al. (2002) estudaram o efeito da presença do íon  $\text{Ca}^{2+}$  no processo de formação de estruvite, chegando à conclusão que o cálcio reage mais com o fósforo do que o magnésio. Adicionalmente, Acelas et al. (2015) afirmam que para uma razão de  $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}$  de 1:2, a formação de estruvite foi totalmente inibida e formaram-se compostos amorfos.

**Tabela 3.4-**Estudos de recuperação de P através de estruvite.

Ref.	Reagentes	Condições Operatórias					Rec. P (%)	Rend. Estruvite (%)		Observações
		Razão Molar	pH	T	t	Agitação			do	
[1]	Digerido de resíduos municipais após eletrodialise; MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O; NH <sub>4</sub> Cl	2:2:1 (Mg:NH <sub>4</sub> :PO <sub>4</sub> )	9	-	60	-	94,9-99 (dependendo do processo de eletrodialise)	27-43 (dependendo do processo de eletrodialise)	- Correção do pH com NaOH (5M); - Filtração com filtro de poro 0,45 µm; - Precipitado seco a 50°C por 48h; <b>- Análise do precipitado:</b> XRD, SEM-EDS.	
[2]	Fase líquida de lamas depois da digestão; 85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1:1:1 (avaliar o efeito do pH)  0,5-1,5:1:0,5-1 (efeito da razão molar)	8,5-9	20	30	250	90-95 (melhor resultado com 1,5:1:1 e pH 9)	-	- Controlo do pH contínuo com 20% NaOH até atingir pH constante; - Deixar repousar o precipitado 1 h antes da filtração; - O filtrado foi seco durante 24 h a 35°C, <b>- Análise do precipitado:</b> XRD - A remoção de P aumenta com o aumento do pH; - Concentrações de Mg mais elevada, originaram melhores remoções de P.	
[3]	Águas residuais reais; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O;	1:1:1	9,6	25	-	-	82	-	- A reação começa imediatamente quando o cloreto de magnésio é adicionado; - Quando o pH chegou a 9,6 a mistura foi agitada por mais 5 minutos.	
[4]	Águas residuais típicas da indústria de fertilizantes minerais de fósforo; MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O; NH <sub>4</sub> Cl	1:1:1  1:1,2:1	8,5-10  9	25	-	-	-	-	Aumento do pH de 8,5 para 10 diminui o tamanho dos cristais.	
[5]	Efluente digerido de águas residuais suínas; KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O; NH <sub>4</sub> Cl	1-2:1:1	9	-	180	-	95,9-99,8	95	- Ao efluente foi necessário ajustar a razão molar pois a concentração do ião de amónio era muito alta; - ↑pH - ↓ solubilidade; A solubilidade aumenta quando o pH aumenta para mais de 9.	
[6]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O; NH <sub>4</sub> Cl	1,5-2,4 (Mg/P)	7,3- 8,7	-	-	-	20-99	-	A recuperação aumenta com o aumento do pH e com razões molares mais altas.	
[7]	Águas residuais de lacticínios; MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	8,74- 8,78	25	300	-	93	-	O pH foi ajustado para 9,2 e depois variou entre 8,74-8,98.	

[1] Oliveira, 2021; [2] Uysal et al., 2010; [3] Gadekar & Pullammanappallil, 2010; [4] Hutnik et al., 2013; [5] Kim et al., 2017; [6] Adnan et al., 2003; [7] Krishan & Srivastava, 2015.

Tabela 3.4- (continuação)

Ref,	Reagentes	Condições Operatórias					Rec. P (%)	Rend. Estruvite (%)	Observações
		Razão Molar	pH	T	t	Agitação			
[8]	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ,2H <sub>2</sub> O; MgSO <sub>4</sub> ,7H <sub>2</sub> O; NH <sub>4</sub> Cl	-	9	25	120	100	-	-	O pH foi controlado ao longo da reação; - Aumentou-se a concentração estequiométrica com um fator de 7; - <b>Análise do precipitado:</b> XRD, SEM-EDS; TGA, IR - Razões Mg <sup>2+</sup> :Ca <sup>2+</sup> entre 1:1,4 a 1,3,7 pode afetar o processo de formação de estruvite; - Ao aumentar a concentração de cálcio, a nucleação da estruvite diminui; - Para a razão de Mg <sup>2+</sup> :Ca <sup>2+</sup> 2:1 foi possível ver cristais, com a presença de um precipitado amorfo; - Com a razão de Mg <sup>2+</sup> :Ca <sup>2+</sup> 1:2, a formação de estruvite foi totalmente inibida e formaram-se compostos amorfos.
[9]	(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; MgSO <sub>4</sub> ,7H <sub>2</sub> O	-	-	25	-	-	-	-	- O pH foi ajustado com NaOH; - O filtrado foi seco a 40°C por 48 h (a temperatura foi escolhida para prevenir que os cristais da estruvite percam a água de cristalização que ocorre aos 60°C).
[10]	Efluente industrial; (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; MgSO <sub>4</sub> ,7H <sub>2</sub> O; MgCl <sub>2</sub>	1:1 (Ca:Mg); 1,05:1 (Mg:P)	9	-	1440	-	95	-	- Depois de subir o pH para 9 a razão entre o cálcio e magnésio (2:1) desceu para 1:1, o que indica que está a reagir mais cálcio com o fósforo do que magnésio na amostra; - Quanto maior a fonte de Mg mais fósforo consegue ser removido como estruvite.
[11]	Amostras de urina (vacas e humanos); MgCl <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	1:1 (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> :Mg <sup>2+</sup> )	9	25	30	150	Vacas: 93; Humanos: 91,5	-	- No final as amostras foram mantidas sem perturbações para os cristais assentarem; - Filtração de ¾ do volume e o resto foi centrifugado a 6000 rpm por 20 min; - Os cristais ficaram a secar durante a noite a 40°C; - <b>Análise do precipitado:</b> XRD, FTIR.
[12]	Blackwater; MgCl <sub>2</sub> (1 M)	1,1; 1,3; 1,5 (Mg/P)	7,8- 8,7	25	20	200 rpm (5 min), de seguida 60 rpm (30 min)	85-94	-	- NaOH (2M) para ajustar o pH; Deixar 30 min sem perturbações no final; - A maior recuperação de P obteve-se com o pH de 8,6-8,7 e com as concentrações mais altas de PO <sub>4</sub> -P de 70,4-88,8 mg/L.

[8] Acelas et al., 2015; [9] Ohlinger et al., 1998; [10] Jaffer et al., 2002; [11] Krishnamoorthy et al., 2021a; [12] Sun et al., 2020.

**Tabela 3.4-** (continuação)

Ref,	Reagentes	Condições Operatórias					Rec. P (%)	Rend. Estruvite (%)	Observações
		Razão Molar	pH	T	t	Agitação			
[13]	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (0,2M); MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (0,05M)	-	-	25	-	-	-	-	Para extrair todo o P disponível é necessário adicionar Mg em excesso.
[14]	Águas residuais reais; NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O; MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O; H <sub>4</sub> Cl	1:1:7	6,5- 11,5	25	60	-	-	>90	- O pH foi ajustado de 6,5 a 11,5; - Durante os primeiros 30 min usaram uma agitação maior; com águas residuais reais que contêm Ca <sup>2+</sup> , é difícil formar estruvite pura a um pH de 8.
[15]	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O; NH <sub>4</sub> Cl	1,2:1:1,8	8,4- 9,6	25	20	-	-	86,5 (concentração inicial 124 ppm)  18,9 (concentração inicial de 31 ppm)	- A razão molar do efluente foi mantida; - A remoção de P aumentou com o aumento da temperatura; As partículas da estruvite são estáveis a temperaturas abaixo de 55°C.

[13] Le Corre et al., 2007; [14] Hao et al., 2008; [15] Kubar et al., 2021.

De acordo com a literatura, os íons de magnésio são os agentes selecionados para recuperar P e são adicionados, normalmente, na forma de sais ( $MgCl_2$  e  $MgSO_4$ ). A maioria dos autores optam por adicionar  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  ou  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  como fonte de magnésio. Nas águas residuais e nas lamas de ETAR, o magnésio encontra-se em baixa quantidade, o que vai representar um custo para o processo. Outro custo adicional é a necessidade de corrigir o pH, porque nas águas residuais e nas lamas, por norma, o pH encontra-se abaixo do ideal para a formação de estruvite. Assim, qualquer estratégia para se poder reduzir o uso de fontes de alto custo de Mg é bem-vinda, como é o caso do recurso a subprodutos ou a resíduos industriais, tais como, *bittern* (solução salina), magnesite, cinzas de madeira e óxido com baixo grau de magnésio (LG-MgO) da calcinação da magnesite natural (Astals et al., 2021). Em geral, a precipitação química é um método bem estabelecido e economicamente viável para concentrações de fósforo superiores a 50 mg P/L (Bacelo et al., 2020; Chrispim et al., 2019).

### 3.3. Recuperação de fósforo por outros métodos

Como referido no Capítulo 2, é possível encontrar na literatura outros estudos sobre métodos para a recuperação de fósforo em ETAR. Na Tabela 3.5 resumem-se alguns destes estudos.

**Tabela 3.5-** Estudos para a recuperação de P por diversos métodos.

Ref.	Tecnologia	Material	Procedimento	Conclusão e Aplicação
[1]	Extração química	Cinzas das lamas	Extração em duas etapas: Pré-tratamento com EDTA (1ª etapa)- centrifugação/filtração O resíduo sólido é submetido à extração com ácido sulfúrico (2ª etapa)- os extratos finais foram submetidos ao ajuste de pH para precipitar o P da solução.	- A maior parte do P é extraída com ácido sulfúrico; - Para garantir a recuperação de P > 70% na 2ª etapa, a concentração do EDTA na 1ª etapa não deve ser maior que 0,02 mol/L - A extração em duas etapas diminui a concentração de metais em comparação com a extração numa só etapa; - O método de duas etapas produz um precipitado com mais Ca, com potencial para ser utilizado como fertilizante.
[2]	Método termoquímico	Cinzas das lamas	Cinzas das lamas misturadas com lamas (agente redutor) junto com $Na_2CO_3$ e $Na_2SO_4$ e calcinado a 1000°C por 30 minutos.	- A solubilidade máxima de P no produto recuperado foi de 94%, usando apenas $Na_2SO_4$ com uma razão Na/P = 3,78.
[3]	Adsorção	Filtro de sílica com superfície quimicamente modificada	Mecanismo principal: troca iónica. Os grânulos de sílica modificados por viro são embalados em filtros cilíndricos porosos.	- Eficaz até 1,5L de afluente com 36 filtros (900g) para remover o P abaixo de 1 mg/L; - Depois da regeneração, os filtros não conseguem reduzir a concentração abaixo de 2 mg/L P.
[4]	Adsorção	Areia revestida com óxido de ferro de tamanho nanométrico	Mecanismo principal: precipitação de depósitos de Fe-P na superfície da areia. Taxa de fluxo de 20 mL/min através de uma coluna de 20 cm de altura e 5 cm de largura.	- 69,1% de remoção de P sem aplicação de campo magnético e 75% com.

[1] Wang et al., 2018; [2] Adam et al., 2015; [3] Kim et al., 2012; [4] Zarrabi & Foroughi, 2013.

Wang et al. (2018) desenvolveram um novo procedimento para a recuperação de P através dos extratos ácidos das cinzas das lamas, onde conseguiram extrair 83% de P das mesmas. Concluíram que a recuperação de P é altamente influenciada pela presença de impurezas, como metais potencialmente tóxicos e conseguiram desenvolver um método para produzir um extrato de P altamente purificado. O tratamento em duas etapas levou a uma redução dos metais/metaloídes em comparação com o tratamento numa só etapa. O P extraído foi transformado em Fe-P e Al-P através precipitação alcalina, conseguindo a recuperação de 91% do P já separado dos metais indesejáveis.

No estudo de Oliveira (2021) foi demonstrada a viabilidade de um novo filtro para a remoção de P feito de grânulos de sílica para o tratamento avançado de águas residuais. Os macroporos com uma área de superfície específica aumentada podem ser formados entre os grânulos de sílica fazendo uma rede poros. Este método é eficaz para o tratamento de efluente, especialmente em pequenas ETAR, em que há uma quantidade menor de afluente com uma grande concentração de P.

Para além das alternativas clássicas já mencionadas, existem várias técnicas novas a surgir na literatura, a fim de aumentar a disponibilidade de P dos materiais obtidos através de processos térmicos. Müller-Stöver et al. (2021) utilizaram um tratamento de oxidação à escala laboratorial após a incineração para avaliar a disponibilidade de P no material e concluíram que este tratamento traz impactos positivos em diversos parâmetros, obtendo-se um material com a mesma disponibilidade de P que o efluente original.

Marin-Batista et al. (2020) estudaram a hipótese do uso da carbonização hidrotérmica para converter as lamas num hidrocarboneto para a recuperação de P por lixiviação ácida. Através deste método foi possível converter o P orgânico em inorgânico facilitando o processo de lixiviação. O material obtido tinha uma concentração total de P de 41,8 mg/g (Kim & Chung, 2014; Liu et al., 2020; Xu et al., 2019).



## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Amostragem

No presente trabalho foram analisadas amostras provenientes de três ETAR distintas da região centro de Portugal Continental, designadas como A, B e C. As amostras A e B foram retiradas de 3 pontos diferentes da ETAR, tal como se ilustra na Figura 4.1, que corresponde a uma parte do processo mais global indicado anteriormente na Figura 2.5. Em particular, foram recolhidas amostras de (1) lamas mistas; (2) lamas digeridas depois do processo de digestão anaeróbia e (3) água do processo de desidratação das lamas. A ETAR C não tem digestão anaeróbia, pelo que o ponto de recolha 2 não existe neste caso, sendo o ponto 3 a água do processo de desidratação das lamas mistas.

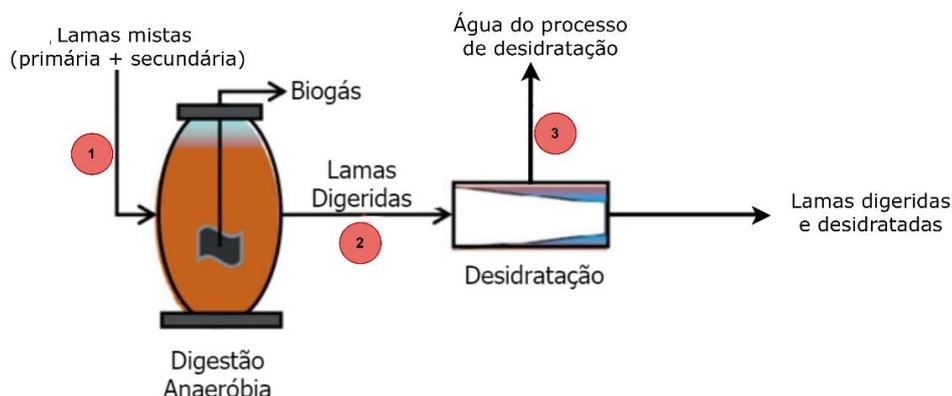


Figura 4.1- Ilustração dos pontos de recolha numa ETAR com digestão anaeróbia.

As amostras 1 da ETAR A foram retiradas após o tratamento biológico com filtro de percolação e as amostras 1 das ETAR B e C foram coletadas após tratamento com sistemas de lamas ativadas. Estas amostras foram recolhidas em períodos diferentes para avaliar a sua variabilidade. Após a recolha, as amostras foram armazenadas a 4°C até serem totalmente caracterizadas. Na Tabela 4.1 encontram-se destacadas algumas características das três ETAR, bem como as datas das recolhas.

Tabela 4.1- Principais características das ETAR e informação sobre a recolha das amostras.

ETAR	Capacidade de Tratamento	Sistema de desidratação	Digestão Anaeróbia	Pontos de recolha	Data de recolha
A	213 000 p.e 36 000 m <sup>3</sup> /dia	Centrifugação	✓	1,2	29/03/2021
				1,2,3	13/05/2021
				1,2,3	17/06/2021
				1,2,3	02/09/2021
				1,2,3	15/10/2021
B	159 000 p.e 39 278 m <sup>3</sup> /dia	Centrifugação	✓	1,2,3	02/09/2021
				1,2,3	20/10/2021
C	45 000 p.e 1770 m <sup>3</sup> /dia	Filtros de bandas	X	1,3	15/10/2021

## 4.2. Técnicas Analíticas

### 4.2.1. Determinação de P

Para determinar o teor de P nas amostras foi utilizado o Método 365.3 da EPA - (*Phosphorous, All Forms (Colorimetric, Ascorbic Acid, Two Reagent)*). Este método baseia-se na reação do molibdato de amónio com o tartarato de potássio em meio ácido com soluções diluídas de fósforo para formar amónio-tartarato de potássio e antimónio. Este é reduzido a um complexo de cor azul intensa pelo ácido ascórbico. A cor é proporcional à concentração de fósforo e este método é válido numa gama de 0,01 a 1,2 mg P/L. A absorvância das soluções é medida através de um espectrofotómetro T60 UV-Vis, num comprimento de onda de 650 nm. A espectrofotometria UV-Vis é um método analítico que mede a absorvância da radiação ultravioleta ou visível pela amostra. Recorrendo a uma curva de calibração adequada, é possível obter a concentração de P na amostra em análise.

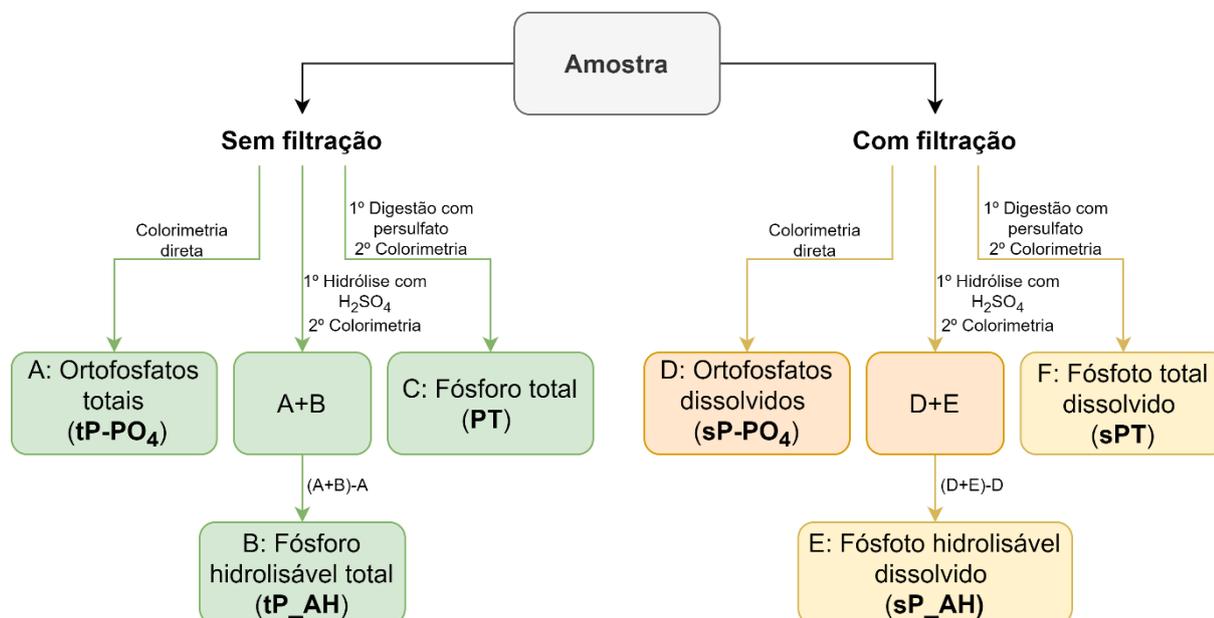


Figura 4.2- Métodos analíticos para determinar os tipos de P de acordo com o Método 365.3 da EPA.

Este método experimental permite distinguir vários tipos de fósforo. O fósforo total (PT) designa todas as formas de fósforo presentes nas amostras. Este é composto pelo ortofosfato total, o fósforo hidrolisável total (inclui polifósforo e alguns tipos de fósforo orgânico) e pelo fósforo orgânico total. Como já foi referido, o PT inclui tanto as frações particuladas como as dissolvidas na matriz aquosa. Neste contexto, a forma dissolvida/solúvel desses tipos de P é importante ser determinada. Assim, de acordo com o Método EPA 365.3, a forma dissolvida é obtida através da medição de P no filtrado de uma amostra filtrada através de um filtro isento de fósforo com 0,45  $\mu\text{m}$  de poro. A literatura indica que as frações de fósforo mais relevantes

a serem reportadas nas amostras das ETAR são o PT e o P-PO<sub>4</sub> (ortofosfatos), tanto as frações totais quanto as dissolvidas.

No método utilizado, apenas o ortofosfato desenvolve a cor azul. Assim, as outras formas de P podem ser determinadas após processos de pré-tratamento, como descrito na Figura 4.2. O P orgânico é obtido pela diferença entre o PT, o ortofosfato e o fósforo hidrolisável.

#### **4.2.2. Outros parâmetros físico-químicos**

##### **pH e condutividade elétrica**

O pH da fração líquida das amostras e a sua condutividade elétrica (EC) são medidos diretamente no líquido. Para esta medição recorreu-se ao equipamento *Consort C1020*, utilizando o eletrodo adequado a cada caso.

##### **Humidade, sólidos totais e sólidos voláteis**

Os sólidos totais (ST) e os sólidos voláteis (SV) são determinados de acordo com o Método EPA 1684. Para os ST, são colocados 40 mL de amostra num cadinho, que foi previamente pesado. De seguida, as amostras são secas a 105°C, durante 24 h numa estufa, até peso constante. Os cadinhos com as amostras são pesados, depois de arrefecerem. A partir deste procedimento é possível determinar a humidade (H) das amostras (Equação 4.1) e os ST são obtidos por diferença (ST(%)=100-H(%)),

$$H(\%) = \frac{m_{inicial} - m_{seca}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (4.1)$$

sendo  $m_{inicial}$  a massa de amostra fresca (40 mL) e  $m_{seca}$  a massa da amostra após 24 h de secagem (mL).

Os SV são determinados no seguimento do procedimento descrito anteriormente. A amostra seca é calcinada numa mufla a 550°C, durante 2 h. Os SV são determinados recorrendo à Eq. (4.2).

$$SV(\%) = \frac{m_{seca} - m_{calcinada}}{m_{seca}} \times 100 \quad (4.2)$$

onde  $m_{calcinada}$  é a massa da amostra após calcinação.

##### **Azoto**

O azoto total foi determinado com base no método de *Kjeldahl* que contempla 3 fases: digestão, destilação e titulação. Para a fase de digestão utiliza-se 10 mL de amostra que é digerida com 10 mL de ácido sulfúrico (96%) e uma pastilha de catalisador *Kjeldahl* (99,7% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,3% CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O). O ensaio de controlo (branco) foi realizado com 10 mL de água destilada, a pastilha de catalisador e ácido sulfúrico. Nesta fase, os tubos são colocados na unidade de digestão (DKL *VELP Scientifica*) a 400°C durante 2 h. Após a digestão e o arrefecimento dos tubos, as amostras são destiladas na unidade de destilação (UDK *VELP*

*Scientifica*), onde se adiciona a cada amostra digerida 100 mL de água ultrapura. Os tubos são colocados no equipamento, onde é adicionada uma solução de hidróxido de sódio (40% p/v). A destilação é realizada até se obter 200 mL de destilado, durando aproximadamente 8 min. Por fim, o destilado é titulado com HCl (0,1M) até ao ponto de viragem de verde para vermelho, registando-se o volume de ácido gasto. A concentração de azoto foi determinada recorrendo à Eq. (4.3).

$$N_{kjeldahl} = \frac{V_{amostra} - V_{branco}}{m_{amostra}} \times M_{azoto} \times C_{HCl} \quad (4.3)$$

onde o  $N_{kjeldahl}$  é o azoto *Kjeldahl* total (mg/g), o  $V_{amostra}$  e o  $V_{branco}$  são os volumes de titulantes correspondentes às titulações das amostras e do branco, respetivamente, a  $m_{amostra}$  corresponde à massa da amostra (g), a  $M_{azoto}$  é a massa molar do azoto (mg/mol) e a  $C_{HCl}$  é a concentração de ácido clorídrico (M).

### CQO

A carência química de oxigénio total (tCQO) e a carência química de oxigénio solúvel (sCQO) seguiram o método de refluxo fechado segundo a APHA (1992), que utiliza dicromato de potássio como oxidante. Este parâmetro é determinado para amostras líquidas. Para tal, cada tubo contém 1 mL de amostra, 2,8 mL de solução ácida (90,4%  $H_2SO_4$  + 9,6%  $Ag_2SO_4$ ) e 1,2 mL de solução de digestão (em 1L: 24g  $K_2Cr_2O_7$  + 60g  $HgSO_4$  + 300 mL  $H_2SO_4$  + água destilada). De seguida, procedeu-se à digestão das amostras no digestor *ECO25 thermoreactor (VELP Scientifica)* durante 2 h a 150°C. Por fim, as absorvâncias foram lidas no *photometer PhotoLab (WTW)* a 605 nm. Para a determinação da sCQO segue-se o mesmo procedimento, fazendo uma prévia filtração da amostra através de um filtro de poro 1-3  $\mu$ m.

### Metais

Os metais potencialmente tóxicos (Zn, Cr, Ni, Cu, Pb e Cd) e os elementos em concentrações maioritárias (Mg, K, Ca e Na) são determinados utilizando espectroscopia de absorção atómica com chama (*Analytik Jena ContrAA 300*).

## **4.3. Precipitação de estruvite em soluções sintéticas**

Inicialmente, para avaliar a recuperação de P de matrizes aquosas através da formação de estruvite, foram realizados ensaios preliminares de modo a determinar o melhor procedimento a seguir. De seguida, testaram-se as variáveis com potencial influência no processo e realizou-se um desenho de experiências, como se encontra esquematizado na Figura 4.3. Por fim, foi realizado um ensaio com efluente real.

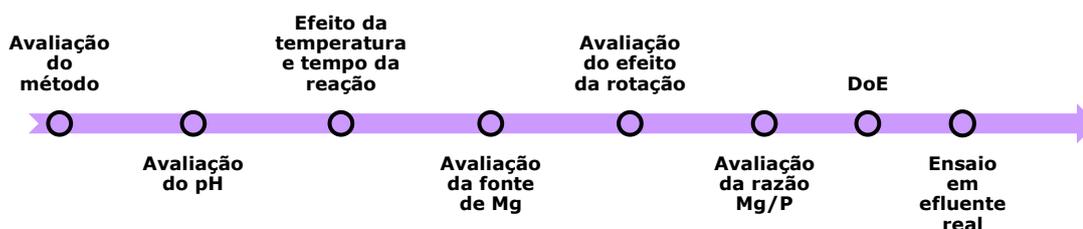


Figura 4.3- Esquema dos ensaios laboratoriais realizados ao longo do trabalho.

### 4.3.1. Ensaios preliminares

Primeiramente, foram realizados ensaios preliminares para avaliar o melhor procedimento com o objetivo de maximizar a recuperação de P através da formação de estruvite. Para tal, recorreu-se à literatura para avaliar os métodos indicados na Tabela 4.2.

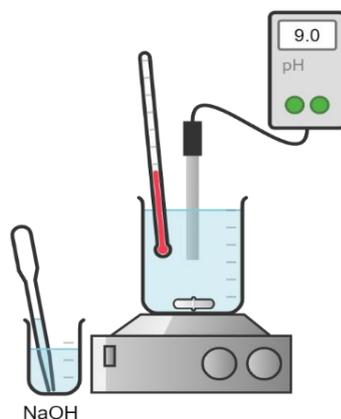
Tabela 4.2- Métodos propostos na literatura para avaliar a recuperação de P e a formação de estruvite.

Ref.	Método
[1]	<b>M1</b> Misturar as fontes de P, Mg e N e corrigir o pH no início do ensaio; Utilizar a fonte de Mg tal e qual.
[2]	<b>M2</b> Misturar as fontes de P e Mg, corrigir o pH e misturar N; Utilizar a fonte de Mg tal e qual.
[1]*	<b>M3</b> Misturar as fontes de P, Mg e N e corrigir o pH no início do ensaio; Utilizar a fonte de Mg seco a 50°C.
[2]*	<b>M4</b> Misturar as fontes de P e Mg, corrigir o pH e misturar N; Utilizar a fonte de Mg seco a 50°C.
[3]	<b>M5</b> Misturar as fontes de P, Mg e N e corrigir o pH ao longo do tempo; Utilizar a fonte de Mg tal e qual.

[1] D. Kim et al., 2017; [2] Oliveira, 2021; [3] Acelas et al., 2015. \*Reagente seco devido à sua natureza higroscópica.

A fonte de Mg escolhida para este estudo foi o cloreto de magnésio hexahidratado ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), a fonte de P foi o dihidrogenofosfato de potássio ( $KH_2PO_4$ ) e a fonte de N foi o cloreto de amónio ( $NH_4Cl$ ). Todos os ensaios foram realizados em copos de 500 mL de solução, durante 120 min, assumindo uma concentração inicial de P ( $C_0$ ) de 100 mg/L. Foi utilizada uma placa de agitação, com um agitador magnético a fim de obter uma agitação constante de 100 rpm. A temperatura foi controlada a  $21 \pm 1^\circ C$  na placa e verificada com a ajuda de um termómetro. Com base na literatura, optou-se por iniciar estes ensaios com uma razão molar Mg:P:N de 1:1:1 e um pH=9, pois seriam as condições teóricas mais favoráveis. O pH

foi controlado com NaOH (0,1 M), sendo medido continuamente com um medidor de pH (*Consort C1020*). O esquema de montagem encontra-se ilustrado na Figura 4.4.



**Figura 4.4-** Configuração experimental dos ensaios para a avaliação do processo de formação de estruvite.

Neste trabalho foram estudados detalhadamente os parâmetros com potencial influência no processo de precipitação de estruvite, mantendo como referência algumas condições do ensaio ( $T=21\pm 1^{\circ}\text{C}$ , 100 rpm,  $t=120$  min e Mg:P: N 1:1:1). O efeito do pH foi avaliado num intervalo de 7 a 12, nas mesmas condições. De seguida, foram realizados ensaios para avaliar o efeito da temperatura e o tempo da reação tanto a  $21^{\circ}\text{C}$  como a  $40^{\circ}\text{C}$ , sendo retiradas amostras para análise em tempos predefinidos (0, 2,5, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 min). Este ensaio permitiu ainda avaliar o efeito da temperatura no comportamento da reação e na recuperação de P. Foram também realizados ensaios para avaliar a influência da fonte de Mg, utilizando sulfato de magnésio hexahidratado ( $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Para avaliar o efeito da agitação do sistema, foram realizados ensaios com agitação constante, durante 30 min. Foram testadas agitações com 60, 100 rpm e 180 rpm. Adicionalmente, foram realizados 2 ensaios com 180 e 100 rpm nos primeiros 5 min do ensaio, seguidos de 60 rpm nos restantes 25 min. Por fim, avaliou-se o efeito do aumento da razão Mg:P de 1:1 para 2:1, mantendo as condições definidas inicialmente. Para cada ensaio foram realizadas, no mínimo, duas réplicas.

Em cada ensaio foi avaliada a percentagem de recuperação de P (RP), relacionando a concentração inicial de P ( $C_{\text{inicial}}$ , em mg P/L) e a concentração presente na solução no final ( $C_{\text{final}}$ , em mg P/L) de cada ensaio após filtração com um filtro de poro  $0,45\ \mu\text{m}$ , Eq. (4.4).

$$RP = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (4.4)$$

O rendimento da formação de estruvite (FE) face ao valor teórico também foi avaliado neste estudo. Experimentalmente a solução obtida em cada ensaio foi filtrada usando um filtro de poro  $0,45\ \mu\text{m}$ . O precipitado final foi seco durante 24h numa estufa a  $40^{\circ}\text{C}$  e, por fim, pesado para obter a sua massa ( $m_{\text{precipitado}}$  em g). O valor teórico de produção de estruvite foi calculado

assumindo 500 mL de solução com uma concentração inicial de 100 mg P/L. Por estequiometria e de acordo com a Eq. (2.1), como 1 mol de  $\text{PO}_4^{3-}$  origina 1 mol de estruvite, a produção teórica de estruvite seria de 0,396 g. Assim, o rendimento de formação de estruvite foi calculada face à produção esperada, conforme apresentado na Eq (4.5).

$$FE = \frac{m_{\text{precipitado}}}{0,396} \times 100 \quad (4.5)$$

### 4.3.2. Desenho de experiências

Com o objetivo de obter as condições ótimas para a formação de estruvite de forma a maximizar a recuperação de P foi realizado um desenho de experiências (*Design of Experiments* - DoE) com recurso ao *software JMP Statistical Discovery<sup>TM</sup>*. As variáveis em estudo foram o pH (7,5, 8,5, 9,5, 10,5) e a razão Mg/P (1, 1,5, 2, 2,5). Estes dois fatores foram avaliados recorrendo ao método de *Taguchi* (Ghani et al., 2004). Na Tabela 4.3 encontra-se a proposta de desenho de experiências obtida através deste método com recurso ao *software JMP Statistical Discovery<sup>TM</sup> From SAS*. No final de cada experiência foi avaliada a percentagem de recuperação de P (RP), pela Equação (4.4)

**Tabela 4.3-**Desenho de experiência obtido através do método de *Taguchi*.

Ensaio	pH	Mg/P	Ensaio	pH	Mg/P
E1	7,5	2	E9	7,5	2,5
E2	8,5	2,5	E10	8,5	2
E3	9,5	2,5	E11	9,5	1,5
E4	10,5	2,5	E12	10,5	1,5
E5	7,5	1	E13	7,5	1,5
E6	8,5	1	E14	8,5	2,5
E7	9,5	1	E15	9,5	2
E8	10,5	1	E16	10,5	2

### 4.4. Ensaios de precipitação em efluente real

Para a realização do estudo com efluente real, e tendo em vista a comparação com a literatura, pretendia-se recolher uma amostra com cerca de 70 mg P/L (Guo et al., 2010; Quist-Jensen et al., 2018; Ren et al., 2015). Foi então recolhida uma amostra do ponto 3 da ETAR A. A amostra foi filtrada com um filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ , para remover os sólidos suspensos. Uma vez que o efluente real a ser utilizado não tinha a concentração de P pretendida, foi feita uma adição de P (na forma de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de modo atingir 70 mg P/L. Neste caso, foram usadas as condições ótimas obtidas no desenho de experiências (pH=9,5 e Mg:P 2:1) durante 1 h de reação a  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ .

### 4.5. Caracterização da estruvite obtida em laboratório

Com base nos resultados obtidos, foram escolhidas 8 amostras de estruvite obtidas nas condições do desenho de experiências e uma amostra do ensaio no efluente real para realizar a

caracterização morfológica. As 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 morfologia da estruvite foi analisada através de SEM, que permite observar a superfície dos sólidos recorrendo a um feixe de elétrons com baixa energia (Ford et al., 2018). Foi utilizado o equipamento Hitachi S-4100 com voltagem de 5,0 kV, com sinais eletrônicos secundários e de retroespalhamento. Esta análise foi realizada com uma sonda acoplada ao microscópio para obter uma análise qualitativa sobre os principais elementos presentes na superfície do adsorvente. A sonda foi calibrada antes da análise.

#### **Difração de raio-X (XRD)**

A difração de raio-X (XRD) é uma técnica não-destrutiva para analisar sólidos com fases cristalinas (Rigaku, 2018). Esta técnica foi empregue para avaliar as fases minerais presentes nos precipitados obtidos. O equipamento utilizado foi o PANalytical X'Pert PRO *diffractometer* que contém um ânodo de cobre (Cu) que emite radiação com comprimento de onda entre 1,541 e 1,544 Å. As medições foram realizadas com o equipamento a operar a 40 mA e 45 kV, sendo as leituras feitas na gama 10° a 80°, para uma gama 2-teta (2 $\theta$ ) num suporte de amostra com rotação. A identificação de fases foi efetuada com recurso ao *software* Panalytical HighScore Plus 4.7 (usando o método de razão de intensidade (RIR)) baseado em Hubbard & Snyder (1988).

#### **4.6. Análise estatística**

Os resultados obtidos foram analisados utilizando uma análise de variância unidirecional (ANOVA) usando o software online Astatsa. Em complemento, foram realizadas comparações para identificar a diferença estatisticamente significativa por meio do teste de *Tukey's Honestly Significant Difference (HSD)*. Os resultados foram considerados significativos quando  $p < 0,05$ . Os resultados estatisticamente diferentes foram identificados com letras diferentes nas representações gráficas.

## 5. Resultados e Discussão

---

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados em 4 partes: caracterização física e química das amostras de efluente recolhidas das três ETAR; ensaios preliminares de precipitação de estruvite em solução sintética; estudo sobre a influência da razão Mg:P e do pH na precipitação através de um desenho de experiências, e caracterização dos precipitados; e estudo preliminar em efluente real.

### 5.1. Caracterização das amostras

Como referido no capítulo anterior, as amostras analisadas foram coletadas de três pontos diferentes da ETAR (Figura 4.1). Foram feitas cinco recolhas na ETAR A, duas na ETAR B e apenas uma na ETAR C. No entanto, devido a questões operacionais não foi possível recolher sempre nos três pontos na ETAR A no mesmo dia. Na Tabela 5.1 encontram-se apresentadas as características das amostras recolhidas nos pontos 1, 2 e 3 das ETAR A, B e C, respetivamente. Como já foi referido, as amostras do ponto 1 da ETAR A foram recolhidas após o tratamento biológico com filtro de percolação e na ETAR B e C após tratamento com sistema de lamas ativadas. Na tabela os valores encontram-se resumidos por gamas para cada ETAR e tipo de amostra, sendo que os valores efetivamente medidos em cada amostra estão indicados nas Tabelas I.1, I.2 e I.3 do Anexo I.

Os resultados obtidos mostram que o pH dos efluentes recolhidos não apresenta variabilidade significativa ao longo do tempo, nem da zona de recolha. As três ETAR apresentam um pH aproximadamente neutro, variando entre 6,08 e 7,71, sendo que estes valores são concordantes com o que se encontra na literatura (Tabela 3.1 e 3.2). Conclui-se que para ser aplicado o processo de recuperação de P vai ter sempre de existir a correção do pH do efluente para valores mais altos ( $8 < \text{pH} < 11$ ), de forma a favorecer a formação de estruvite.

Conforme referido ao longo deste trabalho o Mg e o Ca são dois elementos que têm um papel importante no processo de precipitação para obter estruvite e hidroxiapatite, respetivamente. Os valores de Mg nas amostras recolhidas estão sempre em menor quantidade que P. A implementação de um sistema para recuperação de P em ETAR seria mais vantajosa numa zona do processo em que a concentração de Mg fosse a maior possível, uma vez que a adição de uma fonte de Mg é dos maiores custos do processo de precipitação de estruvite (Adnan et al., 2003). Relativamente às amostras analisadas, é possível concluir que no ponto 1 (lamas mistas antes da digestão anaeróbia) é onde se verificam as concentrações mais elevadas de Mg. No entanto, neste ponto o Ca também se encontra em quantidades elevadas e muito superiores a Mg. Por exemplo, na ETAR A obtiveram-se concentrações de Mg de 23,5-67,3 mg/L e de Ca de 134,1–510 mg/L. Assim, é expectável que o processo de produção de estruvite

pura seja dificultado, pois vai existir competição entre os dois íons, formando-se igualmente hidroxiapatite (Krishnamoorthy et al., 2021b)

É possível notar que os níveis de P são bastante variáveis nas três ETAR, sendo que a concentração de P oscila ao longo do tempo. Na ETAR A observou-se uma concentração de PT no ponto 1 de 200,9 mg/L na primeira amostra recolhida enquanto na terceira já se observou uma concentração de 640,0 mg/L. É possível concluir que a concentração de PTe de sPT diminui do ponto 1 para o ponto 3 nas três ETAR. Como já foi referido, o fósforo mais fácil de precipitar é o fósforo que se encontra dissolvido (sPT e sP-PO<sub>4</sub>) (Carrillo et al., 2020). Relativamente à concentração de sP-PO<sub>4</sub> (fração de maior interesse) os resultados obtidos na literatura e os valores analisados são os esperados apenas para as ETAR B e C. Para o caso da ETAR A esta fração de P é residual independentemente do ponto de recolha, salvo exceção das últimas amostras recolhidas. Recorrendo à Tabela 3.2 do Capítulo 3, observam-se valores para o sP-PO<sub>4</sub> num intervalo de 19,4–74,4 mg/L para as águas do processo de desidratação. Os valores obtidos para as amostras coletadas neste ponto (ponto 3) encontram-se concordantes com concentrações de 19,9-57,7 mg/L e 60,5 mg/L para as ETAR B e C, respetivamente.

Em suma, não existe um ponto onde se possa implementar o processo de precipitação de forma preferencial. Ainda assim, as zonas de recolha onde se verifica a maior quantidade de fósforo disponível é nos pontos 1 e 2. No entanto, encontram-se quantidades muito elevadas de ST nestas zonas, o que vai dificultar o processo de formação de estruvite e influenciar na sua pureza. No ponto 3 a quantidade de ST diminui, contudo, a concentração de P disponível também vai ser menor, ou seja, existe menos P para recuperar.

Relativamente aos metais potencialmente tóxicos, apenas foram detetados em algumas amostras o Cr, Pb e Zn na ETAR A, encontrando-se em valores baixos. No ponto 1 de recolha, verificou-se a presença de Cr numa concentração máxima de 2,72 mg/L e de Pb com 19,2 mg/L. No ponto 2 apenas se detetou Zn com 0,02 mg/L.

**Tabela 5.1-** Caracterização das amostras recolhidas nos diferentes pontos das ETAR.

<b>Zona</b>	<b>1</b>			<b>2</b>			<b>3</b>		
<b>ETAR</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	
<b>pH</b>	6,08-6,64	6,27-6,53	7,31	7,32-7,49	7,12-7,41	7,29-7,71	6,95-7,13	6,71	
<b>EC (mS/cm)</b>	1,32-7,22	6,34-8,82	3,70	5,08-6,28	8,86-9,14	3,46-4,25	8,59-9,08	2,93	
<b>H (%)</b>	92,7-99,3	97,6-97,8	97,3	95,7-98,9	98,0-98,2	99,8-99,9	98,3-98,9	99,9	
<b>ST (mg/L)</b>	7136-61099	19874-22125	2521	10600-32115	15523-16779	1128-1292	8040-16212	1013	
<b>SV (%)</b>	61,9-71,0	70,1-75,4	67,9	57,7-65,1	65,0-65,1	34,5-41,6	60,1-67,4	39,1	
<b>N<sub>Kjedahl</sub> (mg N/L)</b>	287,1-2498	1274	-	1144-17090	91,27	331,5-525,8	994	-	
<b>PT (mg P/L)</b>	162,2-640,0	217,9-309,4	285,0	152,8-644,6	185,2-309,4	67,7-205,1	120,7-227,9	184,2	
<b>tP-PO<sub>4</sub> (mg P/L)</b>	75,5-180,5	217,9-309,4	127,5	70,2-202,6	160,8-219,2	0,92-20,4	117,6-173,9	84,3	
<b>sPT (mg P/L)</b>	1,21-181,7	119,1-143,2	95,0	0,48-21,6	119,1-140,5	0,42-14,6	23,4-90,2	155,6	
<b>sP-PO<sub>4</sub> (mg P/L)</b>	0,39-1,30	95,0-107,8	80,5	0,37-1,26	92,1-107,8	0,19-0,27	19,9-57,7	60,5	
<b>Fase líquida (mg/L)</b>									
<b>Mg</b>	23,5-67,3	103-136	32,8	30,8-48,7	88-112,8	20,8-36,2	77,8-100,6	53,2	
<b>K</b>	4,16-69,5	36,3-90,9	21,9	24,1-117,0	29,7-88	8,96-46,1	35,5-88,8	13,4	
<b>Ca</b>	134,1-510	167-191,6	159,2	26,3-336,0	142-204,1	22,5-357,7	144-224,3	224	
<b>Na</b>	81,9-205,6	-	118,9	80,0-134,6	98-117	67,8-136,5	-	84,6	

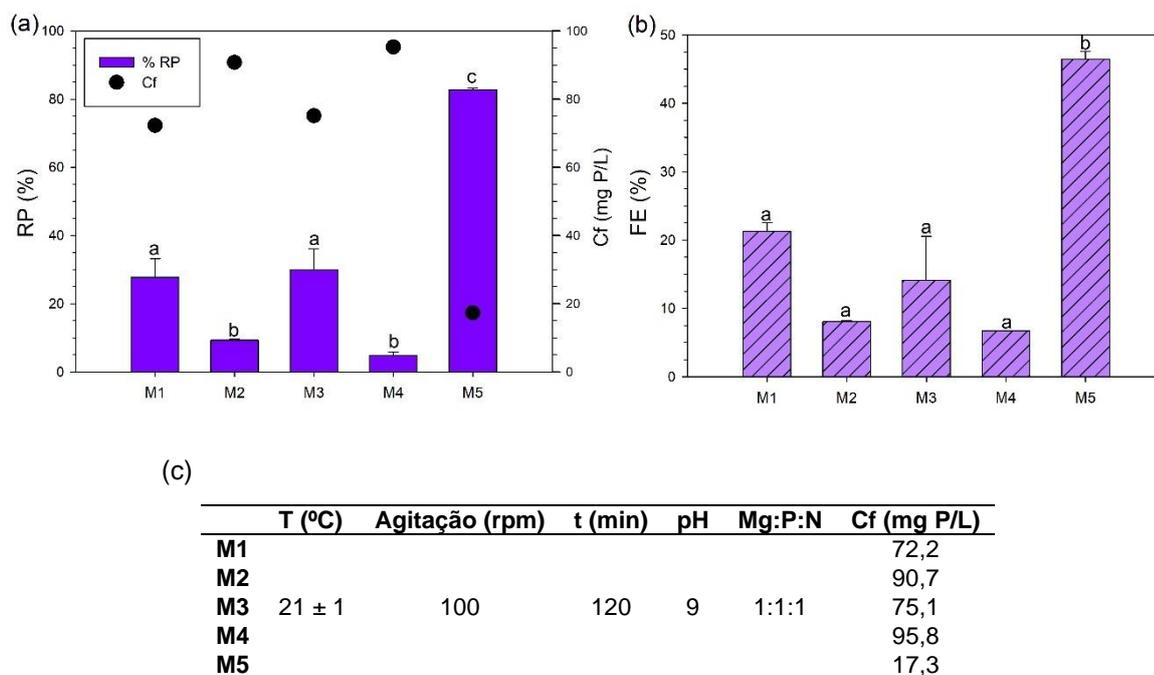
EC – condutividade elétrica; ST- sólidos totais; SV – sólidos voláteis; PT – fósforo total; sPT-fósforo total solúvel; tP-PO<sub>4</sub> – ortofosfatos totais; sP-PO<sub>4</sub> – ortofosfatos solúveis.

## 5.2. Ensaio de precipitação em solução sintética

A fim de determinar as condições ótimas para a recuperação de P a testar no efluente real foram realizados ensaios preliminares em solução sintética. Nestes ensaios testaram-se as diversas variáveis descritas na literatura que podem influenciar o processo.

### 5.2.1. Avaliação do processo de precipitação

Para avaliar o processo de precipitação foram realizados diferentes ensaios recorrendo aos métodos encontrados na literatura (M1-M5) e resumidos anteriormente na Tabela 4.2. Cada ensaio foi realizado no mínimo em duplicado, e permitiu avaliar a sequência de mistura das fontes de P, N, Mg, bem como o momento de correção de pH. Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições (T, agitação, tempo, pH e proporção Mg:P:N), como referido na Figura 5.1 (c).



**Figura 5.1-** Influência do método de precipitação na a) recuperação de P e concentração final e na b) formação de estruvite; c) condições de operação dos ensaios e concentração final de P na solução [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes,  $p < 0,05$ ].

Analisando a Figura 5.1 (a), é possível concluir que nos primeiros quatro métodos usados, a recuperação de P é reduzida, tendo em conta que se utilizou uma concentração inicial de 100 mg P/L. A Figura 5.2 (b) ilustra a percentagem de formação de estruvite em relação ao valor teórico. Comparando M1 e M3, onde se obtiveram concentrações finais de 72,2 e 75,1 mg P/L, respetivamente, observa-se que estes são estatisticamente iguais entre eles com RP abaixo de 30%. Nestes dois métodos, o procedimento foi o mesmo (apenas diferindo na secagem ou não da fonte de Mg), em que os reagentes foram misturados em simultâneo e só de

seguida é que se corrigiu o pH para 9. Verificou-se que ao fim de 15 min de reação o pH já tinha diminuído para a ordem dos 7,97-8,04, sendo que ao final dos 120 min estava próximo de 7,87. Como é possível ver na Figura 2.7 (**Capítulo 2**), o intervalo ótimo para a formação de estruvite é entre 8 a 11. No entanto, vários autores referem que o pH mais favorável é 9 (Le Corre et al., 2009; Siciliano et al., 2020). Assim, é possível concluir que os valores de RP e FE foram reduzidos devido à reação de precipitação ter ocorrido fora do pH favorável para a formação de estruvite.

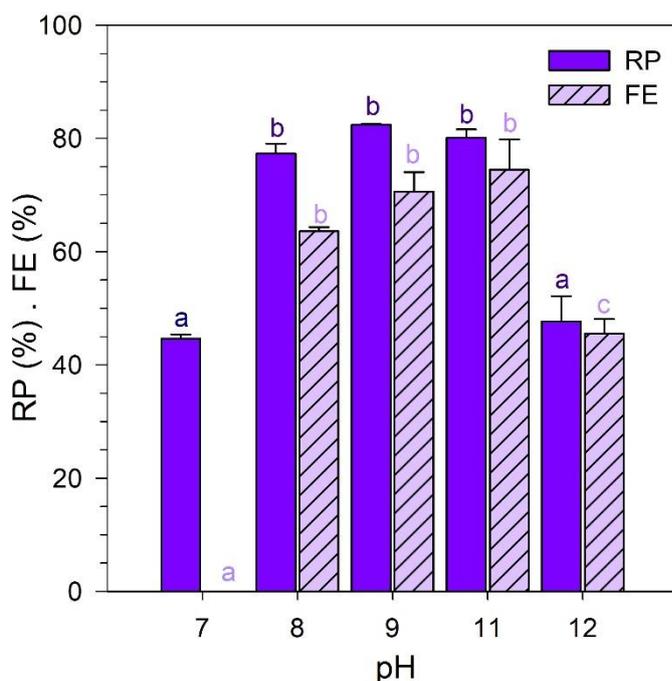
Os ensaios M2 e M4 foram executados de acordo com Oliveira (2021), onde se misturaram as fontes de P e Mg, seguindo-se a correção do pH para 9 e por fim a fonte de N. Neste caso, a Figura 5.1 mostra que os resultados obtidos em M2 e M4 foram estatisticamente iguais, obtendo-se uma RP máxima de 9,3% e FE de 8%, ficando uma concentração final de P elevada em fase líquida, na ordem dos 90 mg/L. Estes resultados são consequência da correção do pH para 9 ser feita antes da adição de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , o que fez com que o pH da solução diminuísse quase instantaneamente para 7,7, ou seja, a reação de precipitação decorre quase na totalidade do tempo com este pH.

Os ensaios realizados utilizando M3 e M4 foram necessários para avaliar se existiria diferença entre o  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tal qual e após secagem. O reagente disponível no laboratório continha muita água o que poderia afetar a precisão da pesagem de quantidades pequenas. Os resultados mostraram que não existiam diferenças significativas nos resultados, pelo que se optou por continuar a utilizar o reagente tal e qual.

Por fim, no procedimento M5, os três reagentes foram misturados em simultâneo e de seguida corrigiu-se o pH para 9 continuamente ao longo dos 120 min. Como se pode observar na Figura 5.1 (a) foi possível obter uma RP de 82,7%, ficando a solução com apenas 17,3 mg P/L. Relativamente à formação de estruvite (Figura 5.1 (b)), foi possível obter uma FE de 46,5%. Este resultado era o esperado, pois o facto de estar a corrigir o pH da solução continuamente para 9 mantinha sempre a reação no pH favorável para a formação de estruvite.

### **5.2.2. Avaliação do efeito do pH**

A fim de verificar o efeito do pH na reação foram realizados ensaios controlando o pH da solução para 7, 8, 9, 11 e 12, mantendo as restantes condições da reação constantes ( $T=21 \pm 1^\circ\text{C}$ , 100 rpm,  $t=120$  min, Mg:P:N 1:1:1 e  $C_0=100$  mg P/L). Os ensaios foram realizados no mínimo em duplicado.



**Figura 5.2-** Influência do pH na recuperação de P por estruvite [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes,  $p < 0,05$ ].

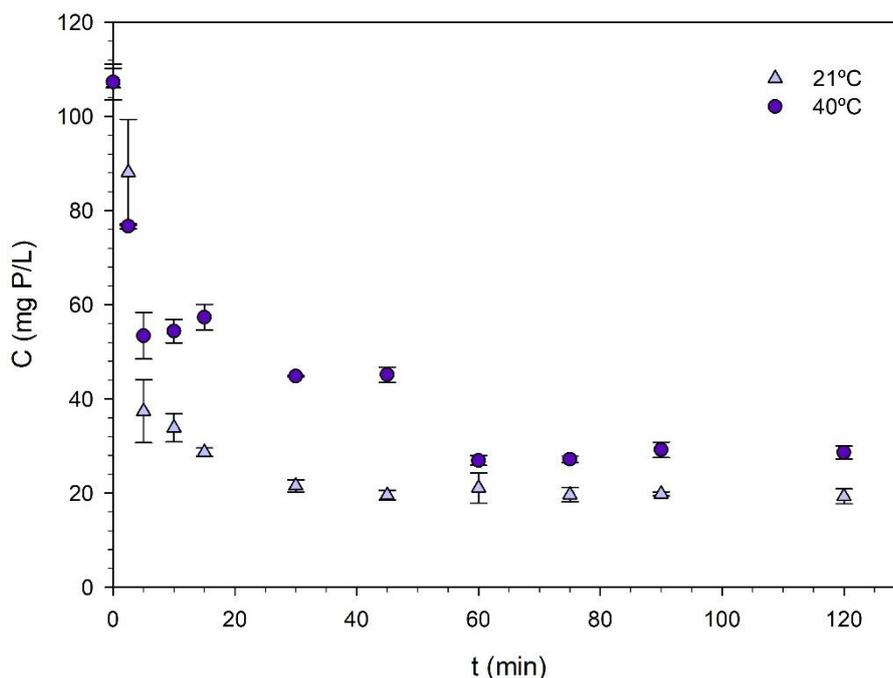
Observando a Figura 5.2, é possível concluir que a pH 7 existe uma RP de 44,7%, mas não foi possível observar a formação de cristais. Tal pode dever-se ao facto dos cristais formados serem muito pequenos e passarem pelo filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  de poro. Para além disso, é possível notar que a recuperação de P foi estatisticamente igual a pH 8, 9 e 11 com 77,3, 82,4 e 80,1%, respetivamente. A FE foi ligeiramente mais favorecida a pH 11, com 74,5%.

De acordo com Adnan et al. (2003), a percentagem de remoção de P aumenta com o aumento de pH, com recuperações de 80-90% a pH 8. Estes resultados são concordantes com os obtidos e era o expectável de acordo com a Figura 2.7, onde se observa que a gama ótima para a formação de estruvite é entre pH 8 e 11. A pH 12 foi notória uma diminuição de ambos os parâmetros avaliados, sendo que o sólido obtido após filtração não tinha o mesmo aspeto comparando aos anteriormente obtidos (Anexo II). Le Corre et al. (2007) referem que a  $\text{pH} > 10$  a reação vai favorecer a formação de outros cristais alternativos à estruvite, como  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Assim, este estudo deve ser complementado com simulações geoquímicas (por exemplo com recurso ao VisualMinteq) e a caracterização do precipitado deve ser complementada com técnicas analíticas adequadas (SEM-EDS, XRD, etc.).

### 5.2.3. Influência da temperatura e tempo de reação

A fim de conhecer a influência da temperatura e tempo de reação foram realizados ensaios onde foram retiradas amostras de solução em tempos predefinidos (0, 2,5, 5,10,15, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 min) a duas temperaturas (21 e 40°C), mantendo as condições anteriores

(pH=9, 100 rpm, t=120 min, Mg:P:N 1:1:1 e  $C_0=100$  mg P/L). Os ensaios anteriores foram realizados até 120 min para ter a certeza que a reação se dava por completo.



**Figura 5.3-** Influência da temperatura na concentração de P presente na solução ao longo de tempo.

Na Figura 5.3 é possível observar o comportamento da reação ao longo do tempo em relação à concentração de P presente na solução. Neste caso é possível concluir que a partir dos 30 min para 21°C e dos 60 min para 40°C, a concentração de P se mantém sensivelmente constante, o que indica que a reação já atingiu o equilíbrio. Estes resultados são concordantes com a literatura, visto que vários estudos apontam que 30 a 60 min são suficientes para atingir condições estacionárias no sistema (Acelas et al., 2015; Hao et al., 2008; Krishnamoorthy et al., 2021a; Kubar et al., 2021; Le Corre et al., 2007; Uysal et al., 2010). Assim, no decorrer do trabalho os ensaios passaram a ser realizados durante 60 min.

Os ensaios foram realizados em triplicado, e como se pode verificar pelos desvios padrão da Figura 5.3, os resultados foram bastante variáveis nos primeiros 20 min da reação. Este facto resulta de nos primeiros minutos, a velocidade de reação ser elevada, existindo grande instabilidade do pH, sendo necessário adicionar NaOH constantemente para controlar esta variável no valor desejado.

Relativamente à temperatura, comparando os resultados obtidos, verifica-se que a 40°C a recuperação de P é menor do que a 21°C. De facto, a 40°C, em média a RP foi de 73,3%, enquanto a 21°C foi de 81,9%. No mesmo sentido, a 21°C a FE foi de 81,7% e a 40°C foi de 60,1%. Estes resultados são concordantes com a literatura, sendo indicado que a temperaturas mais altas a precipitação de estruvite não é favorecida termodinamicamente, o que consequentemente origina uma menor recuperação de P (Le Corre et al., 2009).

#### **5.2.4. Avaliação da fonte de Mg**

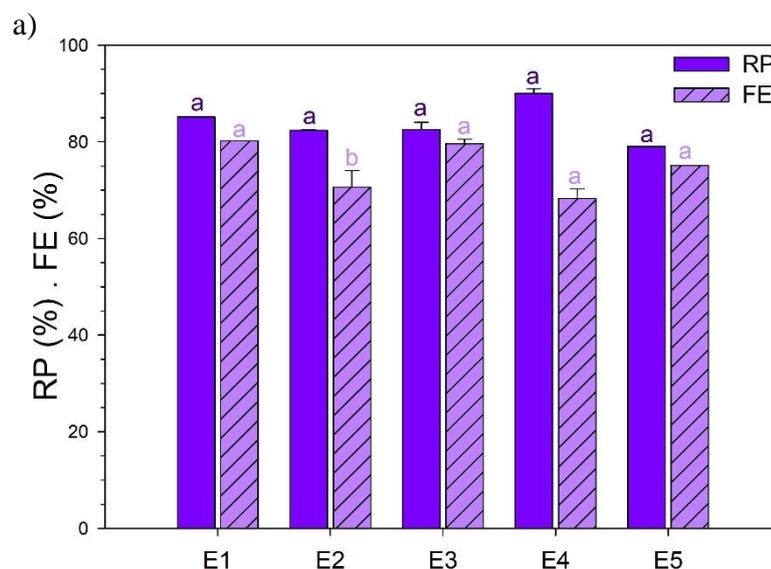
A fonte de Mg escolhida para realizar este trabalho foi o  $MgCl_2$ , por ser o mais estudado na literatura. No entanto, existem cada vez mais estudos a procurar fontes alternativas de Mg para a recuperação de P. Em laboratório, os sais mais utilizados são o  $MgCl_2$  e o  $MgSO_4$  (Kataki et al., 2016; Shaddel et al., 2020). Assim, a fim de comparar o desempenho do  $MgSO_4$  em relação ao  $MgCl_2$ , foi realizado um ensaio com sulfato de magnésio hexahidratado ( $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ). O ensaio foi realizado a  $21 \pm 1^\circ C$ , 100 rpm durante 60 min com Mg:P:N de 1:1:1 e pH 9. Os resultados foram semelhantes aos obtidos com o  $MgCl_2$  com uma RP de 86,5% e uma FE de 72,5%. Assim, para os restantes ensaios continuou a utilizar-se o  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , pois tem um custo inferior.

#### **5.2.5. Avaliação do efeito da agitação**

De forma a avaliar o efeito da agitação no processo de formação de estruvite foram realizados ensaios com diferentes velocidades de rotação com agitador magnético. De acordo com Li et al. (2013, 2019) uma rotação de  $\geq 240$  rpm não aumenta significativamente a eficiência de remoção de P. Desta forma, optou-se por realizar os ensaios apenas até 180 rpm. Liu et al. (2013) verificaram também que a taxa de recuperação de P é superior nos primeiros 5 min de reação com valores de 97,3%, enquanto nos restantes 25 min foi possível obter 99,0% de RP.

Assim, foi escolhido avaliar o efeito da agitação para 60, 100 e 180 rpm. De forma a verificar se existia diferença usando agitação superior no início da reação e reduzindo no restante tempo, foram também realizados dois ensaios onde se optou por usar 180 e 100 rpm nos primeiros 5 min e 60 rpm no restante tempo (25 min). Na Figura 5.4 encontram os resultados obtidos e as respetivas condições operatórias (ensaio realizado no mínimo em duplicado).

Os resultados obtidos indicam que não existe diferença significativa para a RP utilizando diferentes velocidades de rotação. De acordo com Ronteltap et al. (2007, 2010), uma taxa de agitação inferior pode aumentar a supersaturação na solução, o que favorece a nucleação em vez do crescimento dos cristais. Assim, a mudança na taxa de agitação deve ser considerada para a otimização deste processo. Esta conclusão coincide com os resultados obtidos no E4, em que se utilizou uma rotação mais alta no início da reação, favorecendo o crescimento dos cristais. Para além disso, a agitação poderá ter mais impacto na morfologia dos cristais de estruvite formados do que na RP (que foi sempre superior a 80%).



b)

	T (°C)	Agitação (rpm)	t (min)	pH	Mg:P:N	Cf (mg P/L)
E1		60				14,6
E2		100				17,6
E3	21 ± 1	180	30	9	1:1:1	16,9
E4		180 (5min)+ 100 (25min)				11,0
E5		100 (5min)+ 60 (25min)				15,4

**Figura 5.4-** a) Influência da velocidade de rotação na recuperação de P e na formação de estruvite; b) condições de operação dos ensaios realizados [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes,  $p < 0,05$ ].

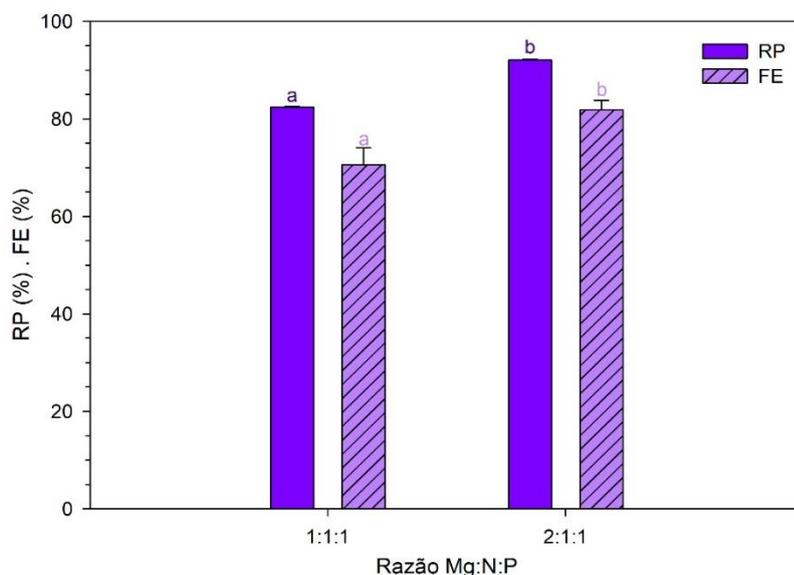
### 5.2.6. Avaliação da razão Mg:P

Um dos fatores mais relevantes referidos na literatura para o processo de formação de estruvite é a razão molar entre Mg:P. De acordo com a literatura, a razão molar teórica de Mg:P para precipitar estruvite é de 1:1 (Egle et al., 2015; Ye et al., 2017). Contudo, vários estudos verificaram que com o aumento desta razão, a RP pode ser maior, pois aumenta o grau de saturação em relação à formação de estruvite (Adnan et al., 2003, 2004). Rahaman et al. (2008) constataram que para razões Mg:P 1,3:1 e 1,6:1 existiu uma diminuição de concentração muito acentuada nos primeiros minutos da reação em comparação a uma razão de 1:1 em que a diminuição de P foi gradual ao longo do tempo, obtendo-se no fim da reação uma RP menor.

Desta forma, foram realizados 2 ensaios para avaliar a razão Mg:P na reação de precipitação, nas mesmas condições (100 mg/L,  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ , 100 rpm, 120 min e pH 9), encontram-se os resultados na Figura 5.5.

De acordo com o esperado, os resultados obtidos mostraram que a razão Mg:P influencia a RP e a FE. Como já foi referido isto deve-se ao aumento do grau de saturação, aumentando assim a eficiência de RP (Adnan et al., 2003). É possível verificar que este fator tem um grande

impacto na RP e na FE, sendo necessário um estudo mais aprofundado, a fim de determinar qual a razão molar Mg:P mais favorável.



**Figura 5.5**-Influência da razão Mg:P na recuperação de P e na formação de estruvite [letras diferentes significam resultados estatisticamente diferentes,  $p < 0,05$ ].

### 5.3. Desenho de experiências para otimizar a precipitação de estruvite

De forma a conhecer as condições mais favoráveis à reação que permitem maximizar a recuperação de P e a formação de estruvite implementou-se um desenho de experiências (descrito no Subcapítulo 4.3.2), sendo os resultados tratados através do *Software JMP Statistical Discovery™ From SAS*. Este estudo foi realizado em solução sintética de modo a otimizar as condições da reação, para de seguida implementar em efluente real.

Shaddel et al. (2020) realizaram diversos ensaios onde testaram as diferentes variáveis que influenciam o processo, chegando à conclusão de que o pH seria a variável com maior influência no crescimento dos cristais de estruvite e que quanto maior a razão Mg:P maior seria a recuperação de P. Outros autores como Uysal et al. (2010) e Adnan et al. (2003) corroboraram as conclusões anteriormente mencionadas. Assim, as variáveis pH e a razão Mg:P vão ser avaliadas através de um desenho de experiências. Para estes ensaios foi escolhida uma gama de valores de pH de 7,5 até 10,5 e razão Mg:P de 1:1 até 2,5:1 (intervalos de 0,5). Os ensaios foram realizados com  $C_0 = 100$  mg P/L,  $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ , 100 rpm,  $t = 60$  min e em duplicado. Na Tabela 5.2 encontram-se descritos os ensaios e os respetivos resultados obtidos (médias).

**Tabela 5.2-** Recuperação de P e formação de estruvite para os vários ensaios previstos no DoE.

<b>Ensaio</b>	<b>pH</b>	<b>Mg:P</b>	<b>RP (%)</b>	<b>FE (%)</b>
<b>E1</b>	7,5	2	41,1	5,1
<b>E2</b>	8,5	2,5	78,5	74,5
<b>E3</b>	9,5	2,5	91,6	91,7
<b>E4</b>	10,5	2,5	97,3	114,9
<b>E5</b>	7,5	1	2,2	0
<b>E6</b>	8,5	1	63,5	52,8
<b>E7</b>	9,5	1	87,2	81,1
<b>E8</b>	10,5	1	90,3	80,8
<b>E9</b>	7,5	2,5	19,5	1,9
<b>E10</b>	8,5	2	81,2	72,9
<b>E11</b>	9,5	1,5	89,7	87,4
<b>E12</b>	10,5	1,5	93,4	86,2
<b>E13</b>	7,5	1,5	20,9	13,1
<b>E14</b>	8,5	1,5	66,8	63,8
<b>E15</b>	9,5	2	96,6	92,4
<b>E16</b>	10,5	2	98,3	123,5

Analisando a tabela anterior é possível concluir que o ensaio onde se obteve melhores resultados foi o E16 com pH 10,5 e razão Mg:P de 2:1, obtendo-se uma RP de 98,27%. No entanto obteve-se uma FE de 123,48%, que pode dever-se à presença de outras espécies que não estruvite, como já era esperado devido ao uso de um pH mais elevado (Figura 2.7). Estes resultados vão ser comprovados pela análise do precipitado através de XRD e SEM. Os resultados obtidos são concordantes com a literatura, na medida que se observa uma RP maior com razões Mg:P superiores a 1 (Corona et al., 2021). Os piores resultados foram obtidos a um pH de 7,5, tal como previsto na literatura (Krishnamoorthy, et al., 2021a).

Com base no tratamento dos resultados da Tabela 5.2 através do *software JMP*, é possível determinar, com base no *P-value*, quais das variáveis estudadas são estatisticamente relevantes para o sistema (Tabela 5.3).

**Tabela 5.3-** Relevância significativa das variáveis avaliadas.

<b>Variáveis</b>	<b>P-value</b>
pH	0,00000
pH.pH	0,00003
Mg:P	0,01494
Mg:P.Mg:P	0,06441

Da Tabela 5.3 verifica-se que o pH, a razão Mg:P, e a interação de segundo grau pH.pH apresentam relevância significativa neste estudo ( $p < 0,05$ ), sendo que o que apresenta maior relevância é o pH. Através do *software JMP* foi possível estabelecer modelos para a recuperação de P (Equação 5.1) e para a formação de estruvite (Equação 5.2) que permitem estimar estes parâmetros dentro do intervalo de valores das variáveis estudadas ( $7,5 < \text{pH} < 10,5$  e  $1 < \text{Mg:P} < 2,5$ ).

$$RP = 89,335 + 36,150 \times \left(\frac{(pH-9)}{1,5}\right) + \left(\frac{(pH-9)}{1,5}\right) \times \left(\left(\frac{(pH-9)}{1,5}\right) * (-26,925)\right) + 6,726 \times \left(\frac{(Mg:P-1,75)}{10,75}\right) + \left(\left(\frac{(Mg:P-1,75)}{10,75}\right) \times (-8,045)\right) \quad (5.1)$$

$$FE = 83,685 + 4,681 \times \left(\frac{(pH-9)}{1,5}\right) + \left(\frac{(pH-9)}{1,5}\right) \times \left(\left(\frac{(pH-9)}{1,5}\right) * (-26,862)\right) + 9,311 \times \left(\frac{(Mg:P-1,75)}{10,75}\right) + \left(\left(\frac{(Mg:P-1,75)}{10,75}\right) \times (-6,559)\right) \quad (5.2)$$

De forma a avaliar a qualidade destes modelos foram calculados os erros relativos. Por exemplo, para RP o erro foi calculado através da Equação 5.3 (sendo o cálculo semelhante para FE).

$$E(\%) = \frac{|RP_{exp} - RP_{previsto}|}{|RP_{exp}|} \times 100 \quad (5.3)$$

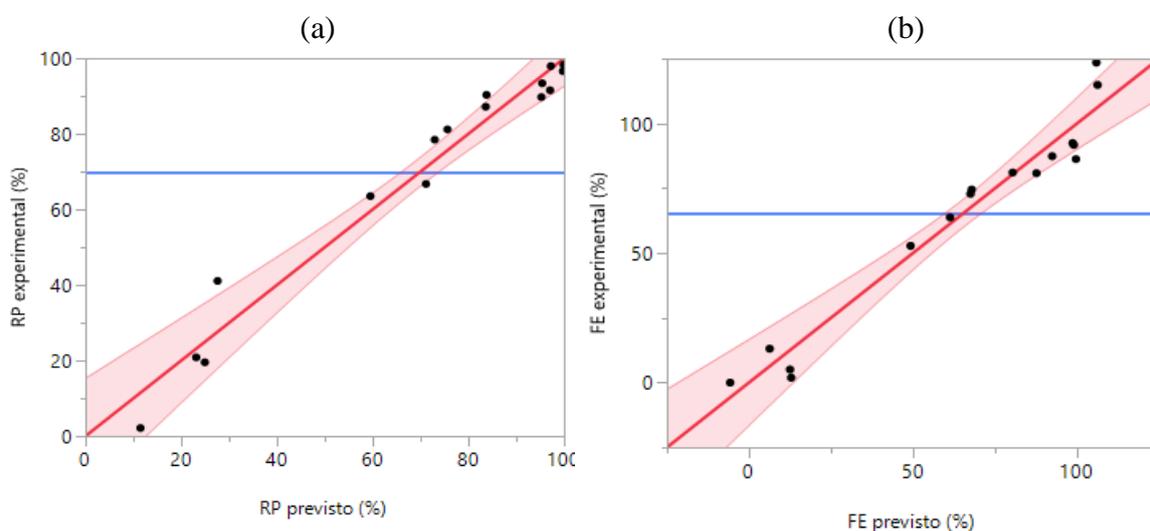
sendo  $RP_{exp}$  e  $RP_{previsto}$  a recuperação média experimental e a prevista pelo modelo linear, respetivamente. Na Tabela 5.4 apresentam-se os valores de E (%), para ambas as variáveis.

**Tabela 5.4-** Erro relativo entre os valores experimentais e previstos pelos modelos lineares.

Ensaio	Valores experimentais		Valores previstos		E (%)	
	RP (%)	FE (%)	RP (%)	FE (%)	RP	FE
<b>E1</b>	41,1	5,1	27,6	12,5	32,8	147
<b>E2</b>	78,5	74,5	73,0	67,9	7,0	8,8
<b>E3</b>	91,6	91,7	97,1	99,0	6,0	7,9
<b>E4</b>	97,3	114,9	97,2	106,3	0,1	7,5
<b>E5</b>	2,1	0	11,5	-5,7	434	-
<b>E6</b>	63,5	52,8	59,5	49,3	6,3	6,7
<b>E7</b>	87,2	81,1	83,6	80,4	4,1	0,8
<b>E8</b>	90,3	80,8	83,8	87,6	7,2	8,4
<b>E9</b>	19,5	1,9	24,9	12,9	27,6	582
<b>E10</b>	81,2	72,9	75,6	67,5	6,8	7,3
<b>E11</b>	89,7	87,4	95,3	92,4	6,2	5,8
<b>E12</b>	93,4	86,2	95,4	99,7	2,2	15,6
<b>E13</b>	20,9	13,1	23,1	6,3	10,9	51,8
<b>E14</b>	66,6	63,8	71,2	61,3	6,6	3,9
<b>E15</b>	96,6	92,4	99,7	98,6	3,3	6,7
<b>E16</b>	98,3	123,5	99,9	105,9	1,7	14,3

Na Figura 5.6 (a)-(b) estão representados os valores obtidos experimentalmente em função dos valores previstos pelos modelos. A linha azul horizontal corresponde à média dos valores experimentais obtidos. Como se pode ver na Figura 5.6 (a), os valores teóricos previstos pelo modelo são relativamente próximos dos valores experimentais, encontrando-se dentro da zona prevista com um intervalo de confiança de 95% (zona sombreada). O valor de  $R^2$  obtido foi 0,96. Relativamente a FE, a Figura 5.6 (b) e a Tabela 5.4 mostram que os erros de previsão são ligeiramente maiores do que para RP. Neste caso, obteve-se um  $R^2$  de 0,95. Em ambos os casos se verifica a existência de diversos pontos que se encontram fora da zona sombreada,

sendo concordante com os erros obtidos, podendo-se afirmar que devido à natureza das reações, existe alguma dificuldade para o modelo prever corretamente os valores de recuperação de P e de formação de estruvite.



**Figura 5.6-** Valores experimentais e função dos valores previstos pelo modelo de regressão para: a) recuperação de fósforo e b) formação de estruvite.

Tendo em conta a gama de valores estudados, o *software* prevê que as condições ótimas para maximizar a recuperação de P e a formação de estruvite sejam  $\text{pH}=10,5$  e a razão  $\text{Mg:P}=2$  (E16), como é possível ver pelos gráficos apresentados no Anexo III.

Dos ensaios realizados no desenho de experiências, foram escolhidas amostras do sólido para realizar uma caracterização através de XRD, designadamente: o E1 para perceber se a pouca quantidade de sólido que se formou seria realmente estruvite. Os restantes ensaios foram escolhidos pela análise da Figura III.1 (Anexo III), onde é possível concluir pela função *desirability* que para a RP não existe uma diferença significativa a  $\text{pH} 9,5$  ou  $10,5$ . De igual forma, para FE observam-se resultados semelhantes para a razão de  $\text{Mg:P}$  de 2 e 2,5. Assim, foi de interesse analisar os sólidos dos ensaios realizados com uma razão de  $\text{Mg:P}$  de 2 e 2,5 e com o  $\text{pH}$  de 9,5, tendo em atenção também as recuperações obtidas experimentalmente. Na Tabela 5.5 encontram-se referidos os ensaios que foram escolhidos e os respetivos resultados obtidos no XRD. Os gráficos obtidos encontram-se no Anexo IV (Figura IV.1, IV.2 e IV.3).

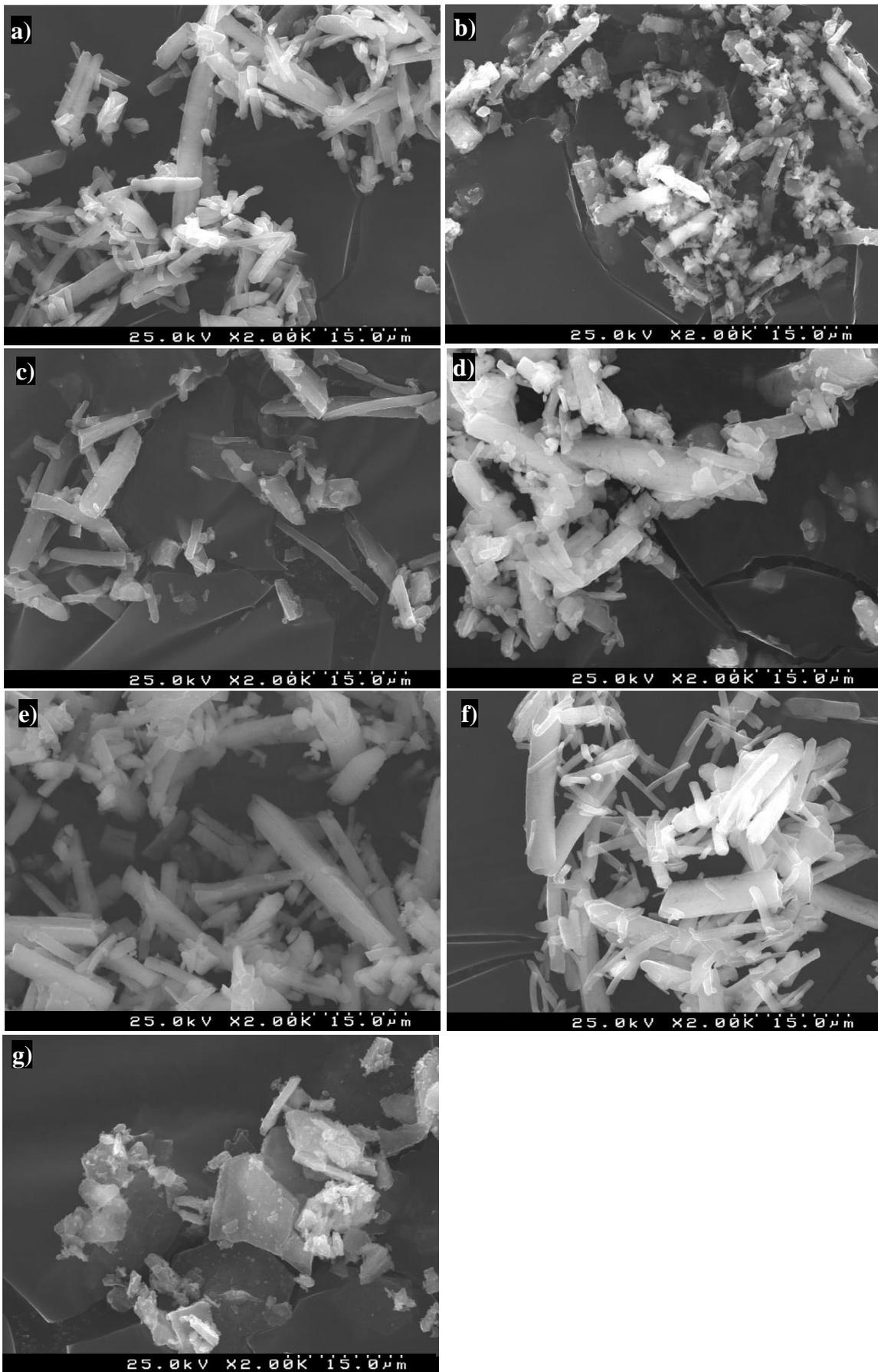
**Tabela 5.5-** Caracterização das amostras obtidas por XRD.

<b>Ensaio</b>	<b>XRD</b>
<b>E1</b>	99,8% Estruvite + 0,2% Brucite ( $Mg(OH)_2$ )
<b>E3</b>	35,2% Estruvite + 64,8% Catite ( $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_{22}$ )
<b>E7</b>	99,7% Estruvite + 0,3 Brucite
<b>E10</b>	99% Estruvite + 1% Brucite
<b>E11</b>	98,9% Estruvite + 1,1% Óxido de fosforeto de magnésio de amónio ( $(NH_4)MgP_3O_9$ )
<b>E15</b>	100% Estruvite
<b>E16</b>	53,9% Óxido de fósforo de magnésio ( $MgP_4O_{11}$ ) + 35,5% Catite + 10,5% Fosfato de amónio ( $NH_4PO_3$ )

Apesar de no ensaio E16 se ter obtido as melhores RP, a análise de XRD permite concluir que não se encontra estruvite na amostra. Esta é composta por óxido de fósforo de magnésio ( $MgP_4O_{11}$ ), hidrato de fosfato de magnésio (catite) na forma  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22(H_2O)$  e fosfato de amónio ( $NH_4PO_3$ ). Assim, apesar de o modelo prever que a um pH de 10,5 existe uma maior percentagem de formação de precipitado, pode-se verificar que os cristais formados não são estruvite. Em todas as restantes amostras confirmou-se a existência de estruvite. Apenas a amostra do E15 apresenta como única fase cristalina a estruvite. Em três das amostras verificou-se a presença de brucite ( $Mg(OH)_2$ ) numa quantidade máxima de 1%.

De modo a complementar esta análise e a fim de observar os cristais formados, as amostras foram analisadas por SEM. Na Figura 5.7 encontram-se as imagens com uma ampliação de 2000 vezes.

A estruvite na forma de *magnesium ammonium phosphate hexahydrate* cristaliza numa estrutura ortorrômbica (prismas retos com base retangular) (Le Corre et al., 2009). Como se consegue observar nas diversas imagens, comprovando a análise de XRD, todas as amostras apresentam cristais de estruvite, a não ser a amostra do E16 (Figura 5.7 (g)). A Figura 5.7(b) é a que apresenta maior diferenças, o que corrobora a análise XRD, que diz que a amostra apenas apresenta 35,2% de estruvite, sendo os restantes 64,8% compostos por catite. Nas restantes imagens é bastante visível a presença dos cristais de estruvite, sendo que nas imagens (a) a (e) se verificam ligeiras diferenças devido às outras fases presentes. Em (a), (c) e (d) existe a presença de brucite, como é possível observar nas imagens, representada por cristais menos alongados que a estruvite. Em (f) pode observar-se que a única fase cristalina presente é a estruvite, sendo evidente a forma dos prismas retos.



**Figura 5.7**-Imagens de SEM dos precipitados obtidos em a) E1 (pH=7,5 e Mg:P=2); b) E3 (pH=9,5 e Mg:P=2,5); c) E7 (pH=9,5 e Mg:P=1); d) E10 (pH=8,5 e Mg:P=2); e) E11 (pH=9,5 e Mg:P=1,5); f) E15 (pH=9,5 e Mg:P=2) e g) E16 (pH=10,5 e Mg:P=2).

Após esta análise, assumiu-se então que o ponto ótimo para RP e FE seria a pH 9,5 e razão Mg:P 2:1, ou seja, nas mesmas condições do ensaio E15. De forma a avaliar a qualidade de previsão dos modelos obtidos, foram testadas as condições escolhidas como mais favoráveis ( $E_{PO}$ ), cujos valores se reportam na Tabela 5.6.

Uma vez que ensaio do ponto ótimo ( $E_{PO}$ ) apresenta as mesmas condições de operação do E15 (pH e razão Mg:P) é de esperar que os resultados destes ensaios sejam próximos. Obteve-se uma RP experimental inferior, relativamente ao previsto pelo modelo, para o ensaio das condições ótimas, sendo concordante com o já obtido no E15. Relativamente a FE os valores obtidos foram também inferiores ao previsto pelo modelo, de igual forma concordante com o já obtido anteriormente. Comparando os valores obtidos experimentalmente com os valores previstos pelo modelo linear, verifica-se uma boa previsão com erros inferiores a 10%.

**Tabela 5.6-** Valores experimentais e previstos pelos modelos lineares de regressão para as condições favoráveis.

Ensaio	Valores experimentais		Valores previstos		E (%)	
	RP (%)	FE (%)	RP (%)	FE (%)	RP	FE
$E_{PO}$	95,2	91,1	99,7	98,6	4,8	8,2

#### 5.4. Testes preliminares em efluente real

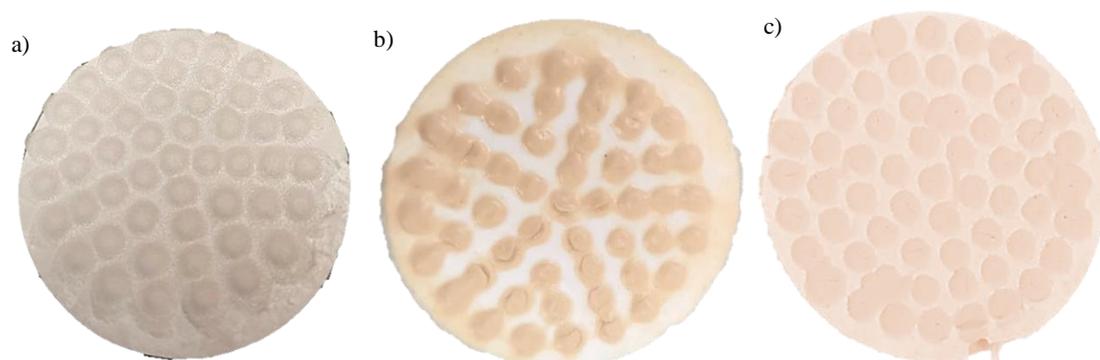
Após os estudos com soluções sintéticas, importa agora testar efluentes reais, onde as matrizes são mais complexas e há a presença de iões competitivos e de matéria orgânica, que são dois fatores que influenciam a recuperação de P e a formação de estruvite. O objetivo é testar este processo em amostras de efluentes recolhidas nos pontos apontados pela literatura como aqueles com mais potencial de recuperação, sendo este o ponto 3 (água do processo de desidratação). Para esta zona, a literatura aponta para uma média de valores de P de 70 mg/L (Tabela 3.3). No entanto, as amostras disponíveis nesta fase do trabalho para a realização do teste eram da ETAR A, que revelou ter concentrações muito inferiores às encontradas na literatura. A amostra utilizada apenas continha concentrações de sPT de 0,44 mg P/L, sendo que foi necessário realizar um *spike*, adicionando uma fonte sintética de P para perfazer os 70 mg P/L. A amostra foi ainda filtrada com um filtro de poro 0,45  $\mu$ m a fim de retirar os sólidos suspensos, pois o objetivo seria aproximar o mais possível ao ensaio em solução sintética para efeitos de comparação.

Os ensaios foram então realizados utilizando as condições ótimas já escolhidas anteriormente: pH 9,5, razão Mg:P 2:1 e  $C_0=70$  mg P/L, mantendo-se as restantes condições (100 rpm e  $t=60$  min). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7-** Resultados obtidos dos ensaios em matriz sintética e em efluente real.

Ensaio	RP (%)	FE (%)
$E_{\text{sintético}}$	75,4	37,4
$E_{\text{real}}$	98,0	58,7

Através da Tabela 5.7 é possível concluir que se obtiveram melhores resultados no efluente real, com uma RP de 98,0% e uma FE de 58,7%. No entanto, a Figura 5.8 mostra que existem diferenças entre os sólidos obtidos nos ensaios em efluente real e no sintético. Nos ensaios realizados em solução sintética, o sólido obtido apresenta o aspeto da Figura 5.8 (a), sendo totalmente branco. Os ensaios realizados em efluente real (b) e (c), apresentam uma cor mais acastanhada, pois a amostra de efluente utilizada tinha uma cor amarelada, o que tem sempre as suas desvantagens a nível de comercialização do produto puro.



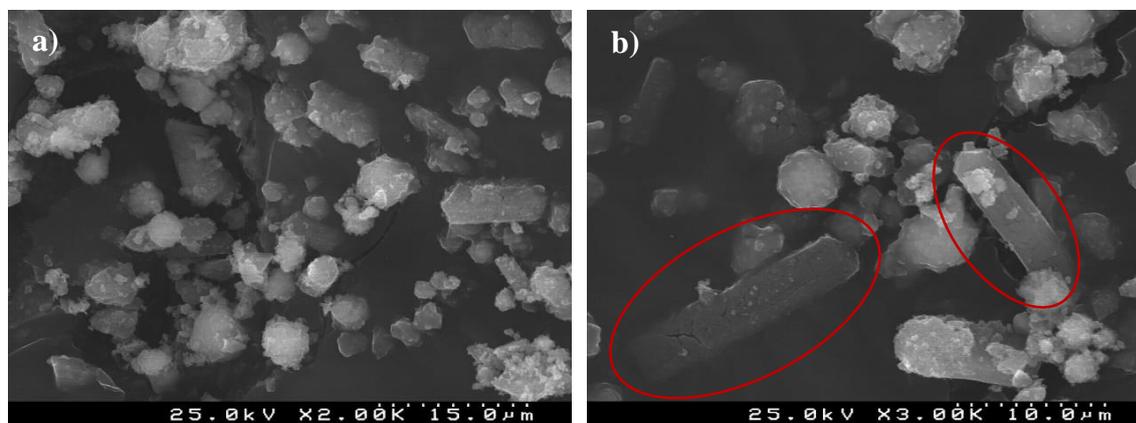
**Figura 5.8-** Filtrado obtido no a) ensaio em sintético; b) e c) ensaio em efluente real (2 réplicas).

As amostras obtidas no ensaio em efluente real foram também analisadas por XRD e SEM, a fim de verificar se o sólido continha estruvite. Por XRD foi possível confirmar que o sólido apresentava diferentes fases cristalinas, sendo que a presente em menor quantidade é a estruvite (4,5%). As restantes fases cristalinas encontradas foram catite (15,9%) e um composto derivado da estruvite designado como *potassium sodium ammonium magnesium phosphate hydrate* ( $0,22\text{KNa}(\text{NH}_4)0,78\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$ ), com 79,6% (Anexo IV).

Na literatura encontram-se reportados dois tipos de compostos de estruvite, a estruvite-K ( $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e a estruvite-Na ( $\text{NaMgPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (Chauhan & Joshi, 2014; Gardner et al., 2021). Chauhan & Joshi 2014, estudaram a caracterização e o crescimento dos cristais de estruvite-Na e verificaram que este composto é o análogo de sódio da estruvite e, por análise de XRD, verificou-se que apresenta semelhanças estruturais aos cristais de estruvite. Relativamente à estruvite-K, no estudo realizado por Gardner et al. 2021, através de análise por SEM verificou-se que os cristais formados tinham uma forma prismática, com uma mistura de prisma triangulares, cúbicos e na forma de cristais tabulares agregados. Ambos os compostos são estudados, pois têm interesse na recuperação de P em águas residuais, sendo estes análogos

da estruvite e formados quando se encontra sódio e potássio em excesso. Assim, é necessário um conhecimento detalhado da química dos cristais e do seu comportamento em diversos ambientes.

Na Figura 5.9 (a)-(b) encontra-se a imagem obtida pela análise de SEM com ampliação de 2000 e 3000 vezes.



**Figura 5.9-** Análise da amostra obtida em efluente real por SEM com ampliação de a) 2000 vezes e b) 3000 vezes.

Como se pode verificar, a estrutura dos cristais apresentados na figura anterior é muito diferente da estrutura da estruvite pura (Figura 5.7 (f)). Na Figura 5.9 (b) é possível observar alguns cristais mais alongados (rodeados a vermelho), mas em menor quantidade do que os restantes cristais formados que apresentam uma forma mais irregular, confirmando a informação encontrada na literatura relativamente aos compostos análogos da estruvite. A coexistência destas diferentes formas de estruvite também vem explicar a alta recuperação de P obtida (97,99%). O facto de se ter formado uma mistura de estruvite-Na e estruvite-K, para além da estruvite, permitiu ao sistema recuperar P em maior quantidade.

## 6. Conclusões e trabalhos futuros

---

Este trabalho teve como objetivo a caracterização de efluentes provenientes de diversos pontos de diferentes ETAR, a fim de selecionar o local mais indicado para aplicar o processo de recuperação de fósforo por precipitação química. Realizaram-se ensaios preliminares de precipitação em solução sintética para avaliar a possibilidade de recuperar P através da formação de estruvite, para posteriormente o processo ser testado em efluente real.

Através da caracterização de diversas amostras de efluente, verificou-se que a quantidade de fósforo é bastante variável nas três ETAR, concluindo-se que a concentração de TP e sTP diminui do ponto 1 (lamas mistas antes da digestão anaeróbia) para o 3 (água do processo de desidratação), sendo que no melhor dos casos o sTP é 74,96% do TP. No entanto, não foi possível determinar qual seria a zona ideal para aplicar o processo de precipitação, pois no ponto 1 e 2, a quantidade de ST presentes vai interferir com o processo de precipitação e a pureza da estruvite, e no ponto 3 a quantidade de P já é menor. Assim, esta escolha deve ser um compromisso entre a quantidade de P a recuperar e a pureza da estruvite a obter para fins comerciais.

Relativamente aos ensaios preliminares de precipitação em solução sintética, foram avaliados vários métodos para a sua realização, sendo escolhido o método em que o pH é controlado ao longo do tempo, a fim de manter a reação sempre no intervalo favorável para a formação de estruvite. Relativamente ao tempo de reação, concluiu-se que ao fim de 30 a 60 min esta já estaria em condições estacionárias, tendo-se observado que temperaturas mais baixas (21 °C) favorecem a reação de precipitação de estruvite. Para além disso, verificou-se que a agitação favorece a reação.

O pH e razão Mg:P foram os fatores que mostraram ter mais influência no processo, sendo otimizados para maximizar a RP e a FE com recurso a um desenho de experiências (método de *Taguchi*). Através do tratamento de resultados com o *software* JMP concluiu-se que ambos os fatores apresentam relevância significativa para o sistema em estudo, sendo que o que apresenta mais relevância é o pH. As condições ótimas para maximizar RP e FE são: pH=10,5 e razão Mg:P=2, obtendo-se assim RP de 98,3% e FE de 123,5%. Contudo, a análise de XRD indicou que o sólido obtido nestas condições não continha estruvite como fase cristalina, mas sim 53,9% de óxido de fósforo de magnésio, 35,5% de catite e 10,5% de fosfato de amónia. Se o objetivo for obter estruvite como única fase cristalina, então as condições mais favoráveis são pH 9,5 e razão Mg:P de 2, tendo sido estas as escolhidas como condições ótimas.

Por fim, foram realizados ensaios em efluente real utilizando as condições ótimas, obtendo-se RP de 98,0% e FE de 58,7%. Pela análise de XRD verificou-se que o sólido obtido

apenas tinha 4,5% de estruvite e as restantes formas cristalinas presentes encontradas foram a catite (15,9%) e um derivado da estruvite designado de *potassium sodium ammonium magnesium phosphate hydrate* com 79,6%. Este último composto é considerado uma mistura de estruvite-K e estruvite-Na, que são compostos de interesse na recuperação de P nas águas residuais, pois a coexistência destes compostos permitiu ao sistema recuperar mais P.

Globalmente, parece possível recuperar P de efluentes reais, sendo necessário aprofundar estes estudos.

Tendo em conta a escassez do fósforo, a necessidade de o recuperar e de implementar um processo de recuperação em ETAR, importa complementar este estudo com algum trabalho futuro, nomeadamente:

- Realizar os ensaios em solução sintética em escala piloto (por exemplo, 5 L de solução);
- Recolher mais amostras de várias zonas e de ETAR diferentes, de forma a ter um espectro mais alargado de caracterizações;
- Realizar ensaios com efluente real com amostras de diferentes pontos de interesse na ETAR, de modo a perceber as dificuldades e benefícios de implementar o processo em cada uma dessas zonas;
- Otimizar as condições em efluente real de modo a maximizar a recuperação de P e a formação de estruvite;
- Estudar a influência de diferentes fontes de magnésio, nomeadamente resíduos ricos em Mg, tendo em vista abordagens de economia circular;
- Estudar os compostos derivados da estruvite a fim de perceber a química dos cristais e o seu comportamento em diversos ambientes, designadamente em contexto da sua utilização como fertilizante.

## Referências

---

- Acelas, N. Y., Flórez, E., & López, D. (2015). Phosphorus recovery through struvite precipitation from wastewater: effect of the competitive ions. *Desalination and Water Treatment*, *54*, 2468–2479. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.902337>
- Adam, C., Eicher, N., Hermann, L., Herzel, H., Mallon, J., Schaaf, M., & Stemann, J. (2015). *P-REX Deliverable D 4.1: Comparative review of ash processes*. 308645, 1–30.
- Adnan, A., Dastur, M., Mavinic, D. S., & Koch, F. A. (2004). Preliminary investigation into factors affecting controlled struvite crystallization at the bench scale. *Journal of Environmental Engineering and Science*, *3*, 195–202. <https://doi.org/10.1139/S03-082>
- Adnan, A., Mavinic, D. S., & Koch, F. A. (2003). Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization examining the process feasibility. *Journal of Environmental Engineering and Science*, *2*, 315–324. <https://doi.org/10.1139/s03-040>
- Al-Mallahi, J., Sürmeli, R. Ö., & Çalli, B. (2020). Recovery of phosphorus from liquid digestate using waste magnesite dust. *Journal of Cleaner Production*, *272*, 122616. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122616>
- Ali, T. U., & Kim, D.-J. (2016). Phosphorus extraction and sludge dissolution by acid and alkali treatments of polyaluminum chloride (PAC) treated wastewater sludge. *Bioresource Technology*, *217*, 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.017>
- Alvarenga, P., Mourinha, C., Farto, M., Santos, T., Palma, P., Sengo, J., Morais, M. C., & Cunha-Queda, C. (2015). Sewage sludge, compost and other representative organic wastes as agricultural soil amendments: Benefits versus limiting factors. *Waste Management*, *40*, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.027>
- Astals, S., Martínez-Martorell, M., Huete-Hernández, S., Aguilar-Pozo, V. B., Dosta, J., & Chimenos, J. M. (2021). Nitrogen recovery from pig slurry by struvite precipitation using a low-cost magnesium oxide. *Science of the Total Environment*, *768*, 144284. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144284>
- Bacelo, H., Pintor, A. M. A., Santos, S. C. R., Boaventura, R. A. R., & Botelho, C. M. S. (2020). Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, *381*, 122566. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122566>
- Bashir, A., Wang, L., Deng, S., Liu, J., Tian, J., Qiu, B., & Cheng, X. (2019). Phosphorus release during alkaline treatment of waste activated sludge from wastewater treatment plants with Al salt enhanced phosphorus removal: Speciation and mechanism clarification. *Science of The Total Environment*, *688*, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.207>
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, H. E. (2017). *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer International Publishing [https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2)
- Borgerding, J. (1972). Phosphate deposits in digestion systems. *Water Pollution Control Federation*, *44*, 813–819.
- Burns, M., Sheehan, M., & Schneider, P. A. (2021). Nucleation and crystal growth kinetic parameter optimization of a continuous Poiseuille flow struvite crystallizer using a discretized population balance and dynamic fluid model. *Chemical Engineering Journal*, *405*, 126607. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126607>

- Cabeza, R., Steingrobe, B., Römer, W., & Claassen, N. (2011). Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, *91*, 173–184. <https://doi.org/10.1007/s10705-011-9454-0>
- Carrillo, V., Fuentes, B., Gómez, G., & Vidal, G. (2020). Characterization and recovery of phosphorus from wastewater by combined technologies. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, *19*, 389–418. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09533-1>
- Chauhan, C. K., & Joshi, M. J. (2014). Growth and characterization of struvite-Na crystals. *Journal of Crystal Growth*, *401*, 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.01.052>
- Chen, Y., Randall, A. A., & McCue, T. (2004). The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratios of acetic to propionic acid. *Water Research*, *38*, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.025>
- Chrispim, M. C., Scholz, M., & Nolasco, M. A. (2019). Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. *Journal of Environmental Management*, *248*, 109268. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109268>
- Cieślik, B., & Konieczka, P. (2017). A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, *142*, 1728–1740. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.116>
- Cordell, D., & Neset, T. S. S. (2014). Phosphorus vulnerability: A qualitative framework for assessing the vulnerability of national and regional food systems to the multi-dimensional stressors of phosphorus scarcity. *Global Environmental Change*, *24*, 108–122. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2013.11.005>
- Corona, F., Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J. M., & Antolín, G. (2021). Study of the influence of the reaction parameters on nutrients recovering from digestate by struvite crystallisation. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*, 24362–24374. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08400-4>
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van Der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K., & Meesschaert, B. (2015). Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *45*, 336–384. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>
- Dhanker, R., Chaudhary, S., Goyal, S., & Garg, V. K. (2021). Influence of urban sewage sludge amendment on agricultural soil parameters. *Environmental Technology & Innovation*, *23*, 101642. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101642>
- Ding, L., Lin, H., Zamalloa, C., & Hu, B. (2021). Simultaneous phosphorus recovery, sulfide removal, and biogas production improvement in electrochemically assisted anaerobic digestion of dairy manure. *Science of the Total Environment*, *777*, 146226. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146226>
- Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J., & Zessner, M. (2016). Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of the Total Environment*, *571*, 522–542. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.019>
- Egle, L., Rechberger, H., & Zessner, M. (2015). Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, *105*, 325–346. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.09.016>

- El Wali, M., Golroudbary, S. R., & Kraslawski, A. (2021). Circular economy for phosphorus supply chain and its impact on social sustainable development goals. *Science of the Total Environment*, 777, 146060. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146060>
- ESPP. (2020). *Austria opts for mandatory phosphorus recovery from sewage sludge*. European Sustainable Phosphorus Platform: <https://phosphorusplatform.eu/scope-in-print/news/1396-austria-mandatory-p-recovery#>. Acesso em 15-08-2021.
- European Commission. (2014). Communication from the Commission to The European Parliament, The Council, The European Economic and Social Committee and The Committee of the Regions on the 2014 list of Critical Raw Materials for the EU, Brussels.
- European Commission. (2020). *Critical Raw Materials*. 69–82. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-40268-6\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-40268-6_9)
- Federal Ministry for the Environment Nature Conservation and Nuclear Safety. (2017). New Sewage Sludge Ordinance in force: <https://www.bmu.de/en/law/sewage-sludge-ordinance/>. Acesso em 15-08-2021.
- Ford, B., Joy, D., & Bradbuy, S. (2018). Scanning electron microscope. Encyclopædia Britannica: <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>. Acesso em 07-05-2022.
- Gadekar, S., & Pullammanappallil, P. (2010). Validation and applications of a chemical equilibrium model for struvite precipitation. *Environmental Modeling and Assessment*, 15, 201–209. <https://doi.org/10.1007/s10666-009-9193-7>
- Gardner, L. J., Walling, S. A., Lawson, S. M., Sun, S., Bernal, S. A., Corkhill, C. L., Provis, J. L., Apperley, D. C., Iuga, D., Hanna, J. V., & Hyatt, N. C. (2021). Characterization of and Structural Insight into Struvite-K, MgKPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, an Analogue of Struvite. *Inorganic Chemistry*, 60, 195–205. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02802>
- Ghani, J. A., Choudhury, I. A., & Hassan, H. H. (2004). Application of Taguchi method in the optimization of end milling parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, 145, 84–92.
- Gherghel, A., Teodosiu, C., & De Gisi, S. (2019). A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 228, 244–263. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.240>
- Guo, C. H., Stabnikov, V., & Ivanov, V. (2010). The removal of nitrogen and phosphorus from reject water of municipal wastewater treatment plant using ferric and nitrate bioreductions. *Bioresource Technology*, 101, 3992–3999. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.039>
- Haldar, S. K. (2018). Chapter 13 - Mineral Processing, Mineral Exploration: Principles and Applications. Elsevier Inc, pp. 259–290. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814022-2.00013-7>
- Hao, X. D., Wang, C. C., Lan, L., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2008). Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca<sup>2+</sup>. *Water Science and Technology*, 58, 1687–1692. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.557>
- Hu, P., Ren, J., Hu, X., & 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<sub>3</sub>. *International Journal of Biological Macromolecules*, 167, 223–232. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.176>

- Huang, J., Xu, C. chun, Ridoutt, B. G., Wang, X. chun, & Ren, P. an. (2017). Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application to cropland in China. *Journal of Cleaner Production*, *159*, 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.008>
- Hubbard, C. R., & Snyder, R. L. (1988). RIR-measurement and use in quantitative XRD. *Powder Diffraction*, *3*, 74–77.
- Hug, A., & Udert, K. M. (2013). Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage. *Water Research*, *47*, 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.036>
- Hukari, S., Hermann, L., & Nättorp, A. (2016). From wastewater to fertilisers - Technical overview and critical review of European legislation governing phosphorus recycling. *Science of the Total Environment*, *542*, 1127–1135. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.064>
- Hutnik, N., Kozik, A., Mazienczuk, A., Piotrowski, K., Wierzbowska, B., & Matynia, A. (2013). Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process. *Water Research*, *47*, 3635–3643. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.026>
- Jaffer, Y., Clark, T. A., Pearce, P., & Parsons, S. A. (2002). Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, *36*, 1834–1842. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00391-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00391-8)
- Jossa, P., & Remy, C. (2015). *P-REX - Deliverable 9.2: Life Cycle Assessment of selected processes for P recovery from sewage sludge, sludge liquor, or ash*. 308645, 1–78.
- Kabbe, C. (2019). Phosphorus Recovery & Recycling from Sewage, Sludge and Ash: From Discussion to Implementation. Workshop, Stockholm.
- Kappel, C., Yasadi, K., Temmink, H., Metz, S. J., Kemperman, A. J. B., Nijmeijer, K., Zwijnenburg, A., Witkamp, G.-J., & Rijnaarts, H. H. M. (2013). Electrochemical phosphate recovery from nanofiltration concentrates. *Separation and Purification Technology*, *120*, 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.022>
- Kataki, S., West, H., Clarke, M., & 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*, *107*, 142–156. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.12.009>
- Kim, D., Min, K. J., Lee, K., Yu, M. S., & Park, K. Y. (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*(1), 12–18. <https://doi.org/10.4491/eer.2016.037>
- Kim, D., Yoo, I., Park, B., Lee, Y., Kim, S., Chang, D., Sunwoo, Y., Shin, H., Eo, Y., & Hong, K. (2012). Alternative technique for removal of phosphorus in wastewater using chemically surface-modified silica filter. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *18*, 1560–1563. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.003>
- Kim, J.-O., & Chung, J. (2014). Implementing chemical precipitation as a pretreatment for phosphorus removal in membrane bioreactor-based municipal wastewater treatment plants. *KSCE Journal of Civil Engineering*, *18*, 956–963.
- Krishan, A., & Srivastava, A. (2015). Recovery of Nutrients from Dairy Wastewater by Struvite Crystallization. *International Journal of Engineering Research and General Science*, *3*,

- Krishnamoorthy, N., Arunachalam, T., & Paramasivan, B. (2021a). A comparative study of phosphorus recovery as struvite from cow and human urine. *Materials Today: Proceedings*, *47*, 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.587>
- Krishnamoorthy, N., Dey, B., Unpaprom, Y., Ramaraj, R., Maniam, G. P., Govindan, N., Jayaraman, S., Arunachalam, T., & Paramasivan, B. (2021b). Engineering principles and process designs for phosphorus recovery as struvite: A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*, 105579. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105579>
- Kristiansen, R., Thi, H., Nguyen, T., Saunders, A. M., Nielsen, J. L., Wimmer, R., Le, V. Q., Mcilroy, S. J., & Petrovski, S. (2013). A metabolic model for members of the genus *Tetrasphaera* involved in enhanced biological phosphorus removal. *The ISME journal*, *7*, 543–554. <https://doi.org/10.1038/ismej.2012.136>
- Kruk, D. J., Elektorowicz, M., & Oleszkiewicz, J. A. (2014). Struvite precipitation and phosphorus removal using magnesium sacrificial anode. *Chemosphere*, *101*, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.036>
- Kubar, A. A., Huang, Q., Sajjad, M., Chen, Y., Lian, F., Wang, J., & Kubar, K. A. (2021). The recovery of phosphate and ammonium from biogas slurry as value-added fertilizer by biochar and struvite co-precipitation. *Sustainability (Switzerland)*, *13*, 7–12. <https://doi.org/10.3390/su13073827>
- Kumar, P. S., Korving, L., van Loosdrecht, M. C. M., & Witkamp, G. J. (2019). Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. *Water Research X*, *4*, 100029. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2019.100029>
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Jefferson, B., & Parsons, S. A. (2007). Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material. *Water Research*, *41*, 2449–2456. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.002>
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *39*, 433–477. <https://doi.org/10.1080/10643380701640573>
- Li, B., Boiarkina, I., Yu, W., Huang, H. M., Munir, T., Wang, G. Q., & Young, B. R. (2019). Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design. *Science of the Total Environment*, *648*, 1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.166>
- Li, Y. M., Zeng, Q. L., & Yang, S. J. (2011). Removal and fate of estrogens in an anaerobic-anoxic-oxic activated sludge system. *Water Science and Technology*, *63*, 51–56.
- Liu, X., Hu, Z., Zhu, C., Wen, G., Meng, X., & Lu, J. (2013). Influence of process parameters on phosphorus recovery by struvite formation from urine. *Water Science and Technology*, *68*, 2434–2440. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.514>
- Liu, X., Li, A., Ma, L., Jing, Z., Yang, J., Tang, Y., & Hu, B. (2020). A comparison on phosphorus release and struvite recovery from waste activated sludge by different treatment methods. *International Biodeterioration and Biodegradation*, *148*, 104878. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104878>
- Marin-Batista, J. D., Mohedano, A. F., Rodríguez, J. J., & de La Rubia, M. A. (2020). Energy

and phosphorous recovery through hydrothermal carbonization of digested sewage sludge. *Waste Management*, 105, 566–574. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.004>

- Martí, N., Barat, R., Seco, A., Pastor, L., & Bouzas, A. (2017). Sludge management modeling to enhance P-recovery as struvite in wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management*, 196, 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.074>
- Martí, N., Pastor, L., Bouzas, A., Ferrer, J., & Seco, A. (2010). Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water Research*, 44(7), 2371–2379. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.043>
- Melia, P. M., Cundy, A. B., Sohi, S. P., Hooda, P. S., & Busquets, R. (2017). Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. *Chemosphere*, 186, 381–395. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.089>
- Metcalf & Eddy, Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Tsuchihashi, R., & Stensel, H. D. (2014). Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, Fifth Edition. In *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery* (5th ed.). McGraw-Hill Professional.
- Müller-Stöver, D., Thompson, R., Lu, C., Thomsen, T. P., Glæsner, N., & Bruun, S. (2021). Increasing plant phosphorus availability in thermally treated sewage sludge by post-process oxidation and particle size management. *Waste Management*, 120, 716–724. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.034>
- Neethling, J. B., & Benisch, M. (2004). Struvite control through process and facility design as well as operation strategy. *Water Science and Technology*, 49, 191–199. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0122>
- Ohlinger, K. N., Young, T. M., & Schroeder, E. D. (1998). Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, 32, 3607–3614. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00123-7)
- Oliveira, V. C. (2021). *Recuperação de fósforo de digestato de resíduos urbanos com vista à sua valorização como fertilizante.*(Tese de Doutoramento não editada). Universidade de Aveiro, Portugal.
- Ostara. (2020). About Crystal Green®: the first continuous release, root-activated™ phosphorus: <https://crystalgreen.com/nutrient-recovery/>. Acesso em 19-09-2021.
- P-REX. (2015). *Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency: Life cycle assesment of selected processes for P recovery from sewage sludge, sludge liquor, or ash (D 9.2).* 308645, 78.
- Park, N., Chang, H., Jang, Y., Lim, H., Jung, J., & Kim, W. (2020). Critical conditions of struvite growth and recovery using MgO in pilot scale crystallization plant. *Water Science and Technology*, 81, 2511–2521. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.306>
- Perera, M. K., Englehardt, J. D., & Dvorak, A. C. (2019). Technologies for Recovering Nutrients from Wastewater: A Critical Review. *Environmental Engineering Science*, 36, 511–529. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0436>
- Quist-Jensen, C. A., Sørensen, J. M., Svenstrup, A., Scarpa, L., Carlsen, T. S., Jensen, H. C., Wybrandt, L., & Christensen, M. L. (2018). Membrane crystallization for phosphorus recovery and ammonia stripping from reject water from sludge dewatering process. *Desalination*, 440, 156–160. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.034>
- Rahaman, M. S., Ellis, N., & Mavinic, D. S. (2008). Effects of various process parameters on

- struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants. *Water Science and Technology*, 57, 647–654. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.022>
- Ren, W., Zhou, Z., Jiang, L. M., Hu, D., Qiu, Z., Wei, H., & Wang, L. (2015). A cost-effective method for the treatment of reject water from sludge dewatering process using supernatant from sludge lime stabilization. *Separation and Purification Technology*, 142, 123–128.
- Ribeiro, R., Silva, C., & Rosa, M. J. (2017). Estratégia para recuperação de fósforo de águas residuais urbanas. *Águas e Resíduos*, 2, 38–50. <https://doi.org/10.22181/aer.2017.0204>
- Rittmann, B. E., Mayer, B., Westerhoff, P., & Edwards, M. (2011). Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere*, 84, 846–853. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.001>
- Ronteltap, M., Maurer, M., & Gujer, W. (2007). The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine. *Water Research*, 41, 1859–1868. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.026>
- Ronteltap, M., Maurer, M., Hausherr, R., & Gujer, W. (2010). Struvite precipitation from urine - Influencing factors on particle size. *Water Research*, 44, 2038–2046. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.015>
- Roskosch, A. (2019). Rules and Regulations in Germany. Workshop on Circular and Non-toxic Reuse of Phosphorus from Sewage Sludge (Stockholm).
- Ruthven, D. M., & Wong, F. (1985). Generalized statistical model for the prediction of binary adsorption equilibria in zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 24, 27–32.
- Santos, A. F., Almeida, P. V., Alvarenga, P., Gando-Ferreira, L. M., & Quina, M. J. (2021). From wastewater to fertilizer products: Alternative paths to mitigate phosphorus demand in European countries. *Chemosphere*, 284, 131258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131258>
- Santos, A. F., Arim, A. L., Lopes, D. V., Gando-Ferreira, L. M., & Quina, M. J. (2019). Recovery of phosphate from aqueous solutions using calcined eggshell as an eco-friendly adsorbent. *Journal of Environmental Management*, 238, 451–459. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.015>
- Santos, A. F., Santos, C. P., Matos, A. M., Cardoso, O., & Quina, M. J. (2020). Effect of Thermal Drying and Chemical Treatments with Wastes on Microbiological Contamination Indicators in Sewage Sludge. *Microorganisms*, 8, 376. <https://doi.org/10.3390/microorganisms8030376>
- Schenk, K. (2019). Phosphorus Recycling in Switzerland from the ADWO to Implementation of its Provisions. TAIEX Workshop, Stockholm.
- Schröder, J. J., Cordell, D., Smit, A. L., & Rosemarin, A. (2010). Sustainable use of phosphorus. *Plant Research International*: [http://ec.europa.eu/environment/natres/pdf/phosphorus/sustainable\\_use\\_phosphorus.pdf](http://ec.europa.eu/environment/natres/pdf/phosphorus/sustainable_use_phosphorus.pdf). Acesso em 18-06-2021.
- Shaddel, S., Grini, T., Andreassen, J. P., Østerhus, S. W., & Ucar, S. (2020). Crystallization kinetics and growth of struvite crystals by seawater versus magnesium chloride as magnesium source: towards enhancing sustainability and economics of struvite crystallization. *Chemosphere*, 256, 126968. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126968>

- Shiba, N. C., & Ntuli, F. (2017). Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge. *Waste Management*, *60*, 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.07.031>
- Shih, Y. J., Abarca, R. R. M., de Luna, M. D. G., Huang, Y. H., & Lu, M. C. (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*, 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.088>
- Siciliano, A., Limonti, C., Curcio, G. M., & Molinari, R. (2020). Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater. *Sustainability (Switzerland)*, *12*, 7538. <https://doi.org/10.3390/su12187538>
- Sun, H., Mohammed, A. N., & Liu, Y. (2020). Phosphorus recovery from source-diverted blackwater through struvite precipitation. *Science of the Total Environment*, *743*, 140747. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140747>
- Swiss Federal Council. (2015). Ordinance on the Avoidance and the Disposal of Waste Disponível em: <https://www.admin.ch/opc/en/classified-compilation/20141858/index.html>. Acesso em 14-08-2021.
- The Danish Government. (2013). Denmark without waste Disponível em: [https://mfvm.dk/fileadmin/user\\_upload/MFVM/Miljoe/Ressourcestrategi\\_UK\\_web.pdf](https://mfvm.dk/fileadmin/user_upload/MFVM/Miljoe/Ressourcestrategi_UK_web.pdf). Acesso em 14-08-2021.
- U.S. Geological Survey. (2021). Phosphate rock. *Mining Engineering*, *70*, 74–77.
- Uysal, A., Yilmazel, Y. D., & Demirer, G. N. (2010). The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *Journal of Hazardous Materials*, *181*, 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.004>
- Van Dijk, K. C., Lesschen, J. P., & Oenema, O. (2016). Phosphorus flows and balances of the European Union Member States. *Science of the Total Environment*, *542*, 1078–1093. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.048>
- Venkiteswaran, K., Pokhrel, N., Hussein, F., Antony, E., & Mayer, B. K. (2018). Phosphate removal and recovery using immobilized phosphate binding proteins. *Water Research X*, *1*, 100003. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2018.09.003>
- Waltheus, H. (2019). Dutch legislation and policy on reuse of phosphorus from waste streams of sewage treatment plants. In: Workshop on Circular and Non-toxic Reuse of Phosphorus from Sewage Sludge (Stockholm).
- Wang, Q., Li, J. shan, Tang, P., Fang, L., & Poon, C. S. (2018). Sustainable reclamation of phosphorus from incinerated sewage sludge ash as value-added struvite by chemical extraction, purification and crystallization. *Journal of Cleaner Production*, *181*, 717–725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.254>
- Wei, J., Ge, J., Rouff, A. A., Wen, X., Meng, X., & Song, Y. (2019). Phosphorus recovery from wastewater using light calcined magnesite, effects of alkalinity and organic acids. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*, 103334. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103334>
- Worch, E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment. In *Adsorption Technology in Water Treatment*. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>
- Xia, W. J., Xu, L. Z. J., Yu, L. Q., Zhang, Q., Zhao, Y. H., Xiong, J. R., Zhu, X. Y., Fan, N. S., Huang, B. C., & Jin, R. C. (2020). Conversion of municipal wastewater-derived waste to an adsorbent for phosphorus recovery from secondary effluent. *Science of the Total*

*Environment*, 705, 135959. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135959>

- Xu, Y., Shi, Z., Shi, X., Zhang, K., & Zhang, H. (2019). Recent progress in black phosphorus and black-phosphorus-analogue materials: properties, synthesis and applications. *Nanoscale*, 11, 14491–14527.
- Ye, Y., Ngo, H. H., Guo, W., Liu, Y., Li, J., Liu, Y., Zhang, X., & Jia, H. (2017). Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. *Science of the Total Environment*, 576, 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.078>
- Zarrabi, M., & Foroughi, M. (2013). Urban runoff treatment using nano-sized iron oxide coated sand with and without magnetic field applying. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 11, 1–8. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-11-43>
- Zheng, Y., Wang, B., Wester, A. E., Chen, J., He, F., Chen, H., & Gao, B. (2019). Reclaiming phosphorus from secondary treated municipal wastewater with engineered biochar. *Chemical Engineering Journal*, 362, 460–468. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.036>
- Zhou, Z., Hu, D., Ren, W., Zhao, Y., Jiang, L. M., & Wang, L. (2015). Effect of humic substances on phosphorus removal by struvite precipitation. *Chemosphere*, 141, 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.089>



## **Anexos**



## Anexo I. Caracterização das amostras recolhidas das três ETAR

Tabela I.1- Caracterização das amostras recolhidas no ponto 1 das ETAR.

ETAR	A					B		C
Amostra	A1.1	A1.2	A1.3	A1.4	A1.5	B1.1	B1.2	C1.1
Data de recolha	29/03/2021	13/05/2021	17/06/2021	02/09/2021	15/10/2021	02/09/2021	20/10/2021	15/10/2021
pH	6,64 ± 0,02	6,08 ± 0,04	6,25 ± 0,00	6,23 ± 0,02	6,36 ± 0,02	6,53 ± 0,28	6,27 ± 0,03	7,31 ± 0,07
EC (ms/cm)	1,32 ± 0,08	2,41 ± 0,16	3,65 ± 0,02	4,98 ± 0,08	7,22 ± 0,22	6,34 ± 0,17	8,82 ± 0,05	3,70 ± 0,01
H (%)	99,3 ± 0,03	95,9 ± 0,26	94,3 ± 0,06	92,7 ± 0,13	93,5 ± 0,27	97,6 ± 0,02	97,8 ± 0,02	97,3 ± 0,01
ST (mg/L)	7136 ± 274	41173 ± 2257	53575 ± 1577	61099 ± 1276	61038 ± 1663	19874 ± 389	22125 ± 350	25212 ± 788
SV (%)	68,1 ± 0,65	69,3 ± 0,44	66,9 ± 0,04	61,9 ± 0,19	71,0 ± 0,29	75,4 ± 0,19	70,1 ± 0,41	67,9 ± 0,34
N <sub>Kjedahl</sub> (mg N/L)	287,2 ± 63,0	1,992 ± 67,2	2498 ± 194	1,863 ± 168	-	1274 ± 168	-	-
PT (mg P/L)	200,9	162,2 ± 9,11	640 ± 3,51	327,2 ± 13,9	242,4 ± 5,20	309,4 ± 38,6	217,9 ± 1,56	285,0 ± 30,2
tP-PO <sub>4</sub> (mg P/L)	75,5 ± 14,9	119,7 ± 1,15	168,9 ± 24,5	180,5 ± 1,23	121,8 ± 1,04	219,2 ± 7,99	145,7 ± 0,54	127,5 ± 6,76
sPT (mg P/L)	1,51 ± 0,57	-	-	1,21 ± 0,13	181,7 ± 0,69	119,1 ± 6,23	143,2 ± 0,35	95,0 ± 0,69
sP-PO <sub>4</sub> (mg P/L)	1,30 ± 0,65	0,83 ± 0,14	-	0,68 ± 0,01	0,39 ± 0,01	107,8 ± 3,38	95,0 ± 2,77	80,5 ± 7,28
<b>Fase líquida (mg/L)</b>								
Mg	23,5 ± 0,04	54,7 ± 0,02	37,8 ± 0,01	52,1 ± 0,01	67,3 ± 0,20	103 ± 0,10	136 ± 0,10	32,8 ± 0,65
K	61,3 ± 0,03	69,5 ± 0,05	62,1 ± 0,04	4,16 ± 0,01	38,3 ± 0,58	90,9 ± 0,04	36,3 ± 0,25	21,9 ± 0,90
Ca	134,1 ± 0,03	225 ± 0,10	263 ± 0,30	304 ± 0,01	510 ± 5,20	167 ± 0,02	191,6 ± 0,01	159,2 ± 2,22
Na	91,7 ± 0,08	81,9 ± 0,02	131,8 ± 0,05	104 ± 0,05	205,6 ± 0,99	-	-	118,9 ± 1,52
Zn	< QL							
Cr	2,72 ± 0,006	< QL						
Ni	< QL							
Cu	< QL							
Pb	19,2 ± 0,05	< QL						
Cd	< QL							

EC – condutividade elétrica; ST- sólidos totais; SV – sólidos voláteis; PT – fósforo total; sPT-fósforo total solúvel; tP-PO<sub>4</sub> – ortofosfatos totais; sP-PO<sub>4</sub> – ortofosfatos solúveis.

**Tabela I.2-**Caracterização das amostras recolhidas no ponto 2 das ETAR.

ETAR Amostra	A					B	
	A2.1	A2.2	A2.3	A2.4	A2.5	B2.1	B2.2
Data de recolha	29/03/2021	13/05/2021	17/06/2021	02/09/2021	15/10/2021	02/09/2021	20/10/2021
<b>pH</b>	7,49 ± 0,00	7,48 ± 0,02	7,48 ± 0,02	7,32 ± 0,10	7,41 ± 0,02	7,38 ± 0,07	7,12 ± 0,02
<b>EC (ms/cm)</b>	6,02 ± 0,00	5,10 ± 0,13	5,12 ± 0,02	5,08 ± 0,08	6,28 ± 0,01	8,86 ± 0,03	9,14 ± 0,03
<b>H (%)</b>	98,3 ± 0,12	98,9 ± 0,01	98,6 ± 0,01	95,7 ± 0,02	95,7 ± 0,03	98,0 ± 0,02	98,2 ± 0,004
<b>ST (mg/L)</b>	16740 ± 1100	10600 ± 71	13278 ± 226	32115 ± 440	41,50 ± 25	15523 ± 242	16779 ± 421
<b>SV (%)</b>	59,6 ± 0,17	61,2 ± 0,45	58,9 ± 0,36	58,7 ± 1,06	57,7 ± 0,20	65,0 ± 0,25	65,1 ± 0,26
<b>N<sub>Kjedahl</sub> (mg N/L)</b>	1429 ± 28	1144 ± 168	1214 ± 28	1709 ± 84	-	1274 ± 168	-
<b>PT (mg P/L)</b>	644,6 ± 0,00	152,8 ± 1,91	630,4 ± 16,7	255,4 ± 0,77	287,6 ± 1,56	309,4 ± 38,6	185,2 ± 2,08
<b>tP-PO<sub>4</sub> (mg P/L)</b>	202,6 ± 0,00	148,8 ± 0,86	70,2 ± 4,61	196,4 ± 1,23	117,1 ± 7,80	219,2 ± 7,99	160,8 ± 17,2
<b>sPT(mg P/L)</b>	5,24 ± 0,00	0,48 ± 0,07	0,81 ± 0,24	0,56 ± 0,03	21,6 ± 0,00	119,1 ± 6,23	140,5 ± 0,39
<b>sP-PO<sub>4</sub> (mg P/L)</b>	1,26 ± 0,15	0,50 ± 0,02	0,48 ± 0,07	0,37 ± 0,20	0,46 ± 0,09	107,8 ± 3,38	92,1 ± 0,17
<b>Fase líquida (mg/L)</b>							
<b>Mg</b>	47,3 ± 0,001	35,8 ± 0,05	30,8 ± 0,02	42,3 ± 0,03	48,7 ± 0,85	88 ± 0,05	112,8 ± 0,50
<b>K</b>	117 ± 0,003	77,8 ± 0,02	58,4 ± 0,03	61,7 ± 0,01	24,1 ± 0,02	88 ± 0,01	29,7 ± 0,32
<b>Ca</b>	43,8 ± 0,003	188,9 ± 0,20	26,3 ± 0,01	336 ± 0,01	328,4 ± 2,55	142 ± 0,01	204,1 ± 2,10
<b>Na</b>	92,9 ± 0,01	80,0 ± 0,01	104 ± 0,01	102 ± 0,01	134,6 ± 3,69	118 ± 0,12	98 ± 0,51
<b>Zn</b>	0,02 ± 0,003	< QL					
<b>Cr</b>	< QL						
<b>Ni</b>	< QL						
<b>Cu</b>	< QL						
<b>Pb</b>	< QL						
<b>Cd</b>	< QL						

EC – condutividade elétrica; ST- sólidos totais; SV – sólidos voláteis; PT – fósforo total; sPT-fósforo total solúvel; tP-PO<sub>4</sub> – ortofosfatos totais; sP-PO<sub>4</sub> – ortofosfatos solúveis.

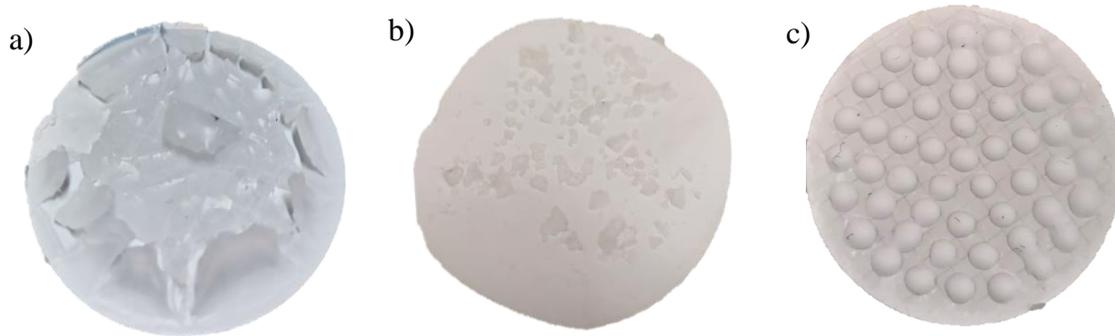
**Tabela I.3-**Caracterização das amostras recolhidas no ponto 3 das ETAR.

<b>ETAR</b>	<b>A</b>			<b>B</b>		<b>C</b>
<b>Amostra</b>	<b>A1.1</b>	<b>A1.2</b>	<b>A1.3</b>	<b>B1.1</b>	<b>B1.2</b>	<b>C1.1</b>
<b>Data de recolha</b>	<b>29/03/2021</b>	<b>13/05/2021</b>	<b>17/06/2021</b>	<b>02/09/2021</b>	<b>20/10/2021</b>	<b>15/10/2021</b>
<b>pH</b>	7,71 ± 0,02	7,59 ± 0,05	7,29 ± 0,04	7,13 ± 0,05	6,95 ± 0,00	6,71 ± 0,00
<b>EC (ms/cm)</b>	3,46 ± 0,02	4,25 ± 0,03	3,72 ± 0,03	8,59 ± 0,03	9,08 ± 0,02	2,93 ± 0,04
<b>H (%)</b>	99,8 ± 0,002	99,8 ± 0,001	99,9 ± 0,01	98,9 ± 0,00	98,3 ± 0,01	99,9 ± 0,01
<b>ST (mg/L)</b>	1128 ± 21	1292 ± 6	1275 ± 100	8040 ± 0,00	16212 ± 237	1013 ± 113
<b>SV (%)</b>	34,5 ± 2,99	40,5 ± 3,99	41,6 ± 4,99	60,1 ± 3,50	67,4 ± 0,16	39,1 ± 4,01
<b>N<sub>Kjedahl</sub> (mg N/L)</b>	331,5 ± 0,00	525,38 ± 0,00	-	994 ± 14	-	-
<b>PT (mg P/L)</b>	101,3 ± 11,3	205,1 ± 11,7	67,7 ± 28,1	227,9 ± 1,16	120,7 ± 1,04	184,2 ± 2,08
<b>tP-PO<sub>4</sub> (mg P/L)</b>	0,92 ± 0,34	1,27 ± 0,45	20,4 ± 7,80	173,9 ± 10,1	117,6 ± 8,32	84,3 ± 0,35
<b>sPT (mg P/L)</b>	0,42 ± 0,07	0,44 ± 0,15	14,6 ± 0,00	23,4 ± 0,56	90,2 ± 0,69	155,6 ± 2,06
<b>sP-PO<sub>4</sub> (mg P/L)</b>	0,19 ± 0,02	0,19 ± 0,02	0,27 ± 0,04	19,9 ± 2,50	57,7 ± 3,99	60,5 ± 0,17
<b>Fase líquida (mg/L)</b>						
<b>Mg</b>	20,8 ± 0,02	25,7 ± 0,03	36,2 ± 0,10	77,8 ± 0,15	100,6 ± 0,92	53,2 ± 0,85
<b>K</b>	39,6 ± 0,03	46,1 ± 0,02	8,96 ± 0,05	88,8 ± 0,02	35,5 ± 0,21	13,4 ± 1,20
<b>Ca</b>	90,0 ± 0,11	22,5 ± 0,05	357,7 ± 2,56	144 ± 0,02	224,3 ± 0,42	224 ± 3,69
<b>Na</b>	67,8 ± 0,00	107 ± 0,03	136,5 ± 1,33			84,6 ± 5,20
<b>Zn</b>	< QL					
<b>Cr</b>	< QL					
<b>Ni</b>	< QL					
<b>Cu</b>	< QL					
<b>Pb</b>	< QL					
<b>Cd</b>	< QL					

EC – condutividade elétrica; ST- sólidos totais; SV – sólidos voláteis; PT – fósforo total; sPT-fósforo total solúvel; tP-PO<sub>4</sub> – ortofosfatos totais; sP-PO<sub>4</sub> – ortofosfatos solúveis.

## Anexo II. Ensaio a pH 12- filtrado obtido

Como é possível observar na Figura II.1 (a) o filtrado obtido tem um aspeto completamente diferente do obtido a pH 9 (Figura II.1 (c)). Após a secagem (Figura II.1 (b)) verificou-se que o filtrado tinha a aparência de pequenos cristais, enquanto a pH 9 a aparência se mantinha inalterada.



**Figura II.1**-a) filtrado do ensaio realizado a pH 12; b) filtrado do ensaio a pH 12 depois de seco a 40°C e c) filtrado obtido do ensaio a pH 9.

### Anexo III. Função *desirability*

A função *desirability* é um dos métodos mais utilizados para a otimização de características de resposta múltipla. Esta análise é utilizada para converter as características de resposta múltipla em características de resposta única. O *JMP* permite um modelo linear por partes para a função *desirability*, sendo que uma *desirability* de 1 é o mais desejável.

Na Figura III.1 é possível ver os perfis de resposta de RP e FE e a função *desirability*.

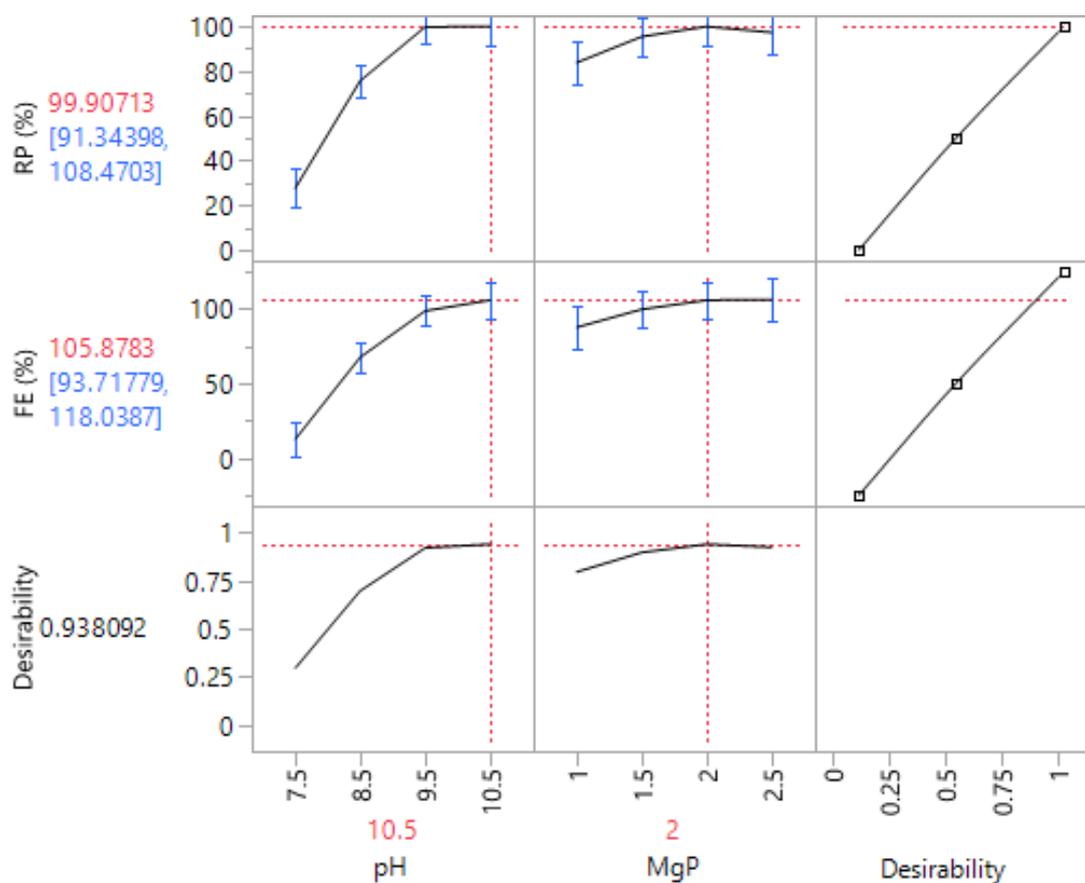
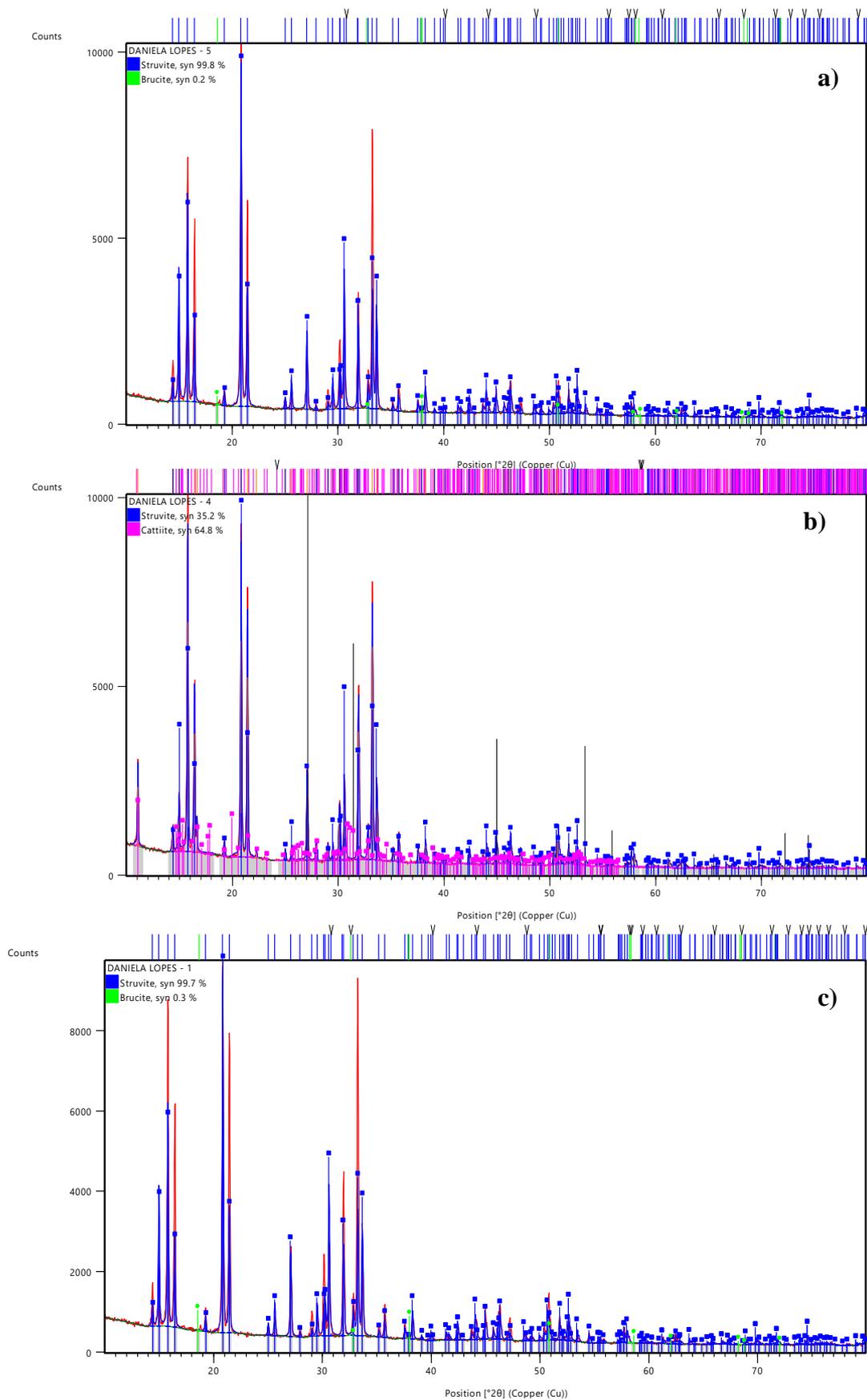
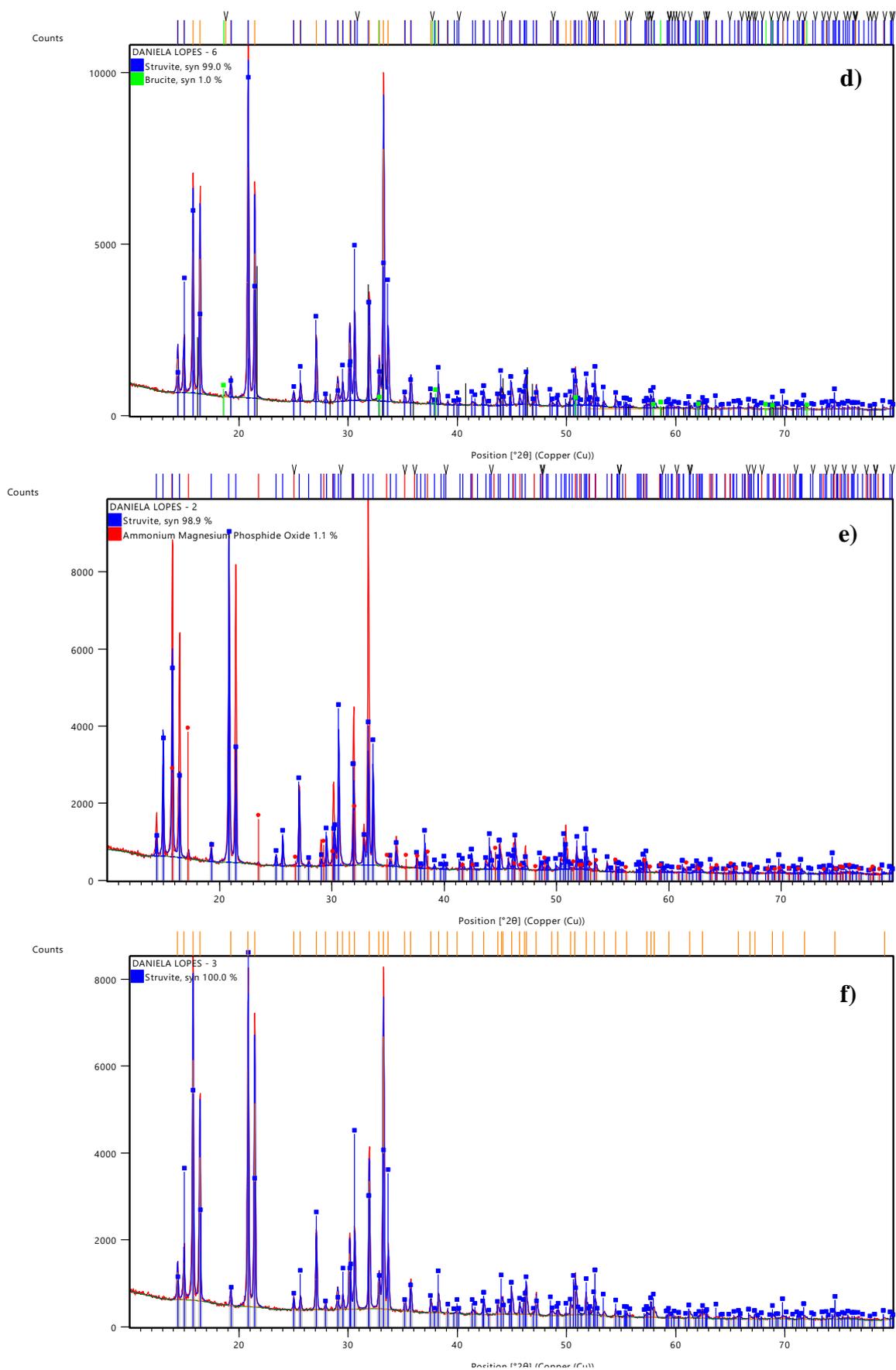


Figura III.1-Perfis de resposta de RP, FE e função *desirability*.

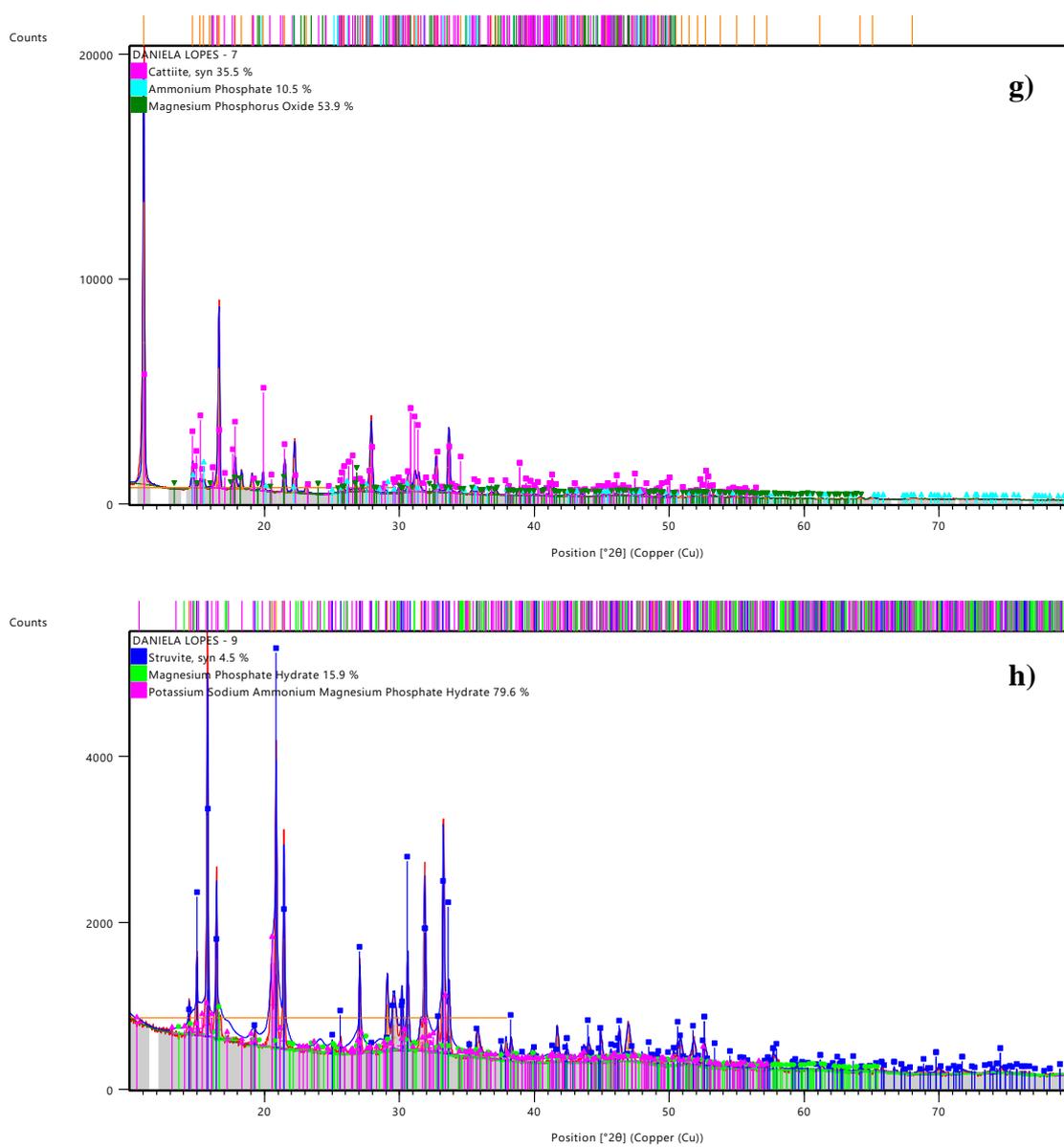
## Anexo IV. Gráficos de XRD



**Figura IV. 1-** Gráficos obtidos por XRD para o: a) E1 (pH=7,5 e Mg:P=2); b) E3 (pH=9,5 e Mg:P=2,5) e c) E7 (pH=9,5 e Mg:P=1).



**Figura IV. 2-** Gráficos obtidos por XRD para o: d) E10 (pH=8,5 e Mg:P=2); e) E11 (pH=9,5 e Mg:P=1,5) e f) E15 (pH=9,5 e Mg:P=2)



**Figura IV. 3-** Gráficos obtidos por XRD para o: g) E16 (pH=10,5 e Mg:P=2) e h) E<sub>real</sub> (pH=9,5 e Mg:P=2).