

Diogo Alexandre Pereira Bento

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Recuperação de estruvite à escala piloto na ETAR de Frielas

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa

Março, 2023

Recuperação de estruvite à escala piloto na ETAR de Frielas

Diogo Alexandre Pereira Bento

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Paulo Jorge Inocêncio,

Responsável de Área, Departamento de Operações, Águas do Tejo Atlântico - ADP

Coorientadores: Mário Fernando José Eusébio,

Professor Auxiliar, Nova School of Science and Technology

Júri:

Presidente: Isabel Alexandra de Almeida Canento Esteves

Esperança,

Professora Auxiliar, Nova School of Science and Technology

Arguentes: Pedro Miguel Calado Simões,

Professor Associado, Nova School of Science and Technology

Orientador: Paulo Jorge Inocêncio,

Responsável de Área, Departamento de Operações, Águas do Tejo Atlântico - ADP

Recuperação de estruvite à escala piloto na ETAR de Frielas

Copyright © Diogo Alexandre Pereira Bento, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Desejo exprimir os meus agradecimentos a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, permitiram que esta tese se concretizasse.

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu orientador, Eng.º Paulo Inocêncio, pela disponibilidade, ensinamentos, incentivos, ajuda e dedicação incondicional. Pela partilha do saber e valioso contributo na elaboração desta dissertação.

Ao Prof. Mário Eusébio, pelas conversas que de alguma forma, sempre tiveram importantes implicações práticas. Agradeço ainda a confiança, paciência e por prontamente ajudar-me sempre que o procurei e pela sua orientação e compreensão.

À Águas do Tejo Atlântico, em especial à Eng.º Diana Figueiredo por me acolher e permitir desenvolver o trabalho na ETAR de Frielas. Agradeço, ainda a colaboração do Eng.º João Galego e do Eng.º Diogo Santos, por todo o apoio prestado, ajuda e disponibilidade. Ao Eng.º Tiago Alves por todos os seus conselhos e ensinamentos.

Ao Sr. Luís Lisboa, por ser tão prestável e uma ajuda constante no decorrer do meu trabalho. Agradeço ainda a sua partilha do conhecimento e experiência.

Ao laboratório de Frielas, Eng.º Joana Jorge, Eng.º Liliana Bértolo, Ricardo Barbosa, Glória Toste, Inês Cândido, Manuela Borges, Maria João Quaresma e Carla Viana o meu profundo agradecimento, por todos os momentos magníficos que tivemos oportunidade de passar, pela simpatia e pela ajuda tanto no laboratório como fora dele. Adorei conhecer-vos!

Quero agradecer à minha família, avós, mãe e irmão, que sempre me apoiaram e mostraram interesse pelo meu trabalho. Foram eles que sempre me ouviram e apoiaram, nos momentos de desânimo e de alento.

Por fim, à Joana por todo o incentivo, carinho e paciência durante todo este longo percurso.

A todos, obrigado!

“However difficult life may seem, there is always something you can do, and succeed at. It matters that you don’t just give up” (Stephen Hawking)

RESUMO

As estações de tratamento de águas residuais (ETAR) que efetuam a remoção de fósforo através do tratamento biológico e que utilizam digestores anaeróbios para o tratamento das lamas, têm elevadas concentrações de fósforo nas escorrências da desidratação na forma de ortofosfatos. Em condições específicas, o fósforo pode precipitar na forma de estruvite, o qual é geralmente responsável pelo entupimento das tubagens e de danos em vários equipamentos das ETAR.

A cristalização de estruvite é uma das técnicas de recuperação mais promissoras para mitigar ou mesmo resolver os problemas associado a este mineral. A recuperação do fósforo na forma de estruvite sob circunstâncias controladas, não só previne a formação não intencional e descontrolada da mesma no circuito de lamas e respetivas escorrências, como também permite a sua valorização como fertilizante com valor comprovado de mercado.

Neste contexto, um dos objetivos desta dissertação foi o *start-up*, controlo e otimização de um reator de cristalização à escala piloto na ETAR de Frielas, tendo como alimentação a escorrência da desidratação. Foi efetuada a caracterização prévia destas escorrências entre 30 de março e 05 de setembro de 2022, por forma a caracterizar aos precursores da estruvite e compreender o comportamento destes componentes ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$: mínimo = 194 mg/L; máximo = 350 mg/L; média = 276 mg/L; $\text{NH}_4^+\text{-N}$: mínimo = 502 mg/L; máximo = 1381 mg/L; média = 791 mg/L; Mg^{2+} : mínimo = 12,36 mg/L; máximo = 46,99 mg/L; média = 24,12 mg/L).

Determinaram-se duas curvas de solubilidade polinomial de 2º ordem com um R^2 de 0,30 e 0,79, referente às escorrências da desidratação da ETAR de Frielas.

Durante o funcionamento do reator que ocorreu entre 21 de setembro e 26 de outubro de 2022, a otimização do mesmo foi realizada a partir de parâmetros de controlo como o pH e dosagem de magnésio, para isso foi utilizado uma solução de NaOH (8 g/L) e uma solução de MgCl_2 (4 g/L; 8 g/L), respetivamente. O processo de cristalização removeu e recuperou fósforo da escorrência da desidratação, obtendo-se uma remoção máxima de 75%. Verificou-se uma remoção em menor proporção de azoto amoniacal, obtendo-se uma média de 14%. Durante a experiência o propósito foi manter o pH entre 8 e 9, verificando-se que para um pH superior ocorre uma maior remoção de fósforo. Tentou-se obter uma razão molar desejada de 1:1 (Mg:P), todavia não foi alcançada. A elevada concentração de fósforo presente na escorrência relativamente ao magnésio, contribuiu para o sucedido. A estruvite recuperada foi recolhida no fim da experiência, obtendo-se uma eficiência de recuperação de estruvite de 2,08%.

Palavras-Chave: Curva de solubilidade, eficiência de remoção, escorrências, estruvite, fósforo, reator

ABSTRACT

Wastewater treatment plants (WWTPs) that perform phosphorus removal through biological treatment and use anaerobic digesters for sludge treatment have high concentrations of phosphorus in the centrate in the form of orthophosphates. Under specific conditions, phosphorus can precipitate in the form of struvite, which is generally responsible for clogging of pipes and damage to various WWTP equipment. Struvite crystallization is one of the most promising recovery techniques to mitigate or even solve the problems associated with this mineral. The recovery of phosphorus in the form of struvite under controlled circumstances, not only prevents the unintentional and uncontrolled formation of phosphorus in the sludge circuit, but also allows its valorization as a fertilizer with proven market value.

In this context, one of the objectives of this dissertation was the start-up, control and optimization of a pilot scale crystallization reactor at the Frielas WWTP, using as feed the centrate. A previous characterization of these centrate was performed between March 30 and September 5, in order to characterize the struvite precursors and to understand the behavior of these components ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$: minimum = 194 mg/L; maximum = 350 mg/L; average = 276 mg/L; $\text{NH}_4^+\text{-N}$: minimum = 502 mg/L; maximum = 1381 mg/L; average = 791 mg/L; Mg^{2+} : minimum = 12.36 mg/L; maximum = 46.99 mg/L; average = 24.12 mg/L).

Two 2nd order polynomial solubility curves with R^2 of 0.30 and 0.79 were determined, referring to the centrate from the Frielas WWTP.

During the reactor operation that occurred between September 21 and October 26, the optimization of the reactor was performed from control parameters such as pH and magnesium dosage, for this a solution of NaOH (8 g/L) and a solution of MgCl_2 (4 g/L; 8 g/L) were used, respectively. The crystallization process removed and recovered phosphorus from the centrate, achieving a maximum removal of 75%. There was a lesser removal of ammoniacal nitrogen, averaging 14%. During the experiment, the purpose was to maintain the pH between 8 and 9, and it was found that for a higher pH a greater removal of phosphorus occurs. A desired molar ratio of 1:1 (Mg:P) was attempted, but was not achieved. The high concentration of phosphorus in the centrate, relative to magnesium, contributed to this. The recovered struvite was collected at the end of the experiment and a struvite recovery efficiency of 2.08% was obtained.

Keywords: solubility curve, removal efficiency, centrate, struvite, phosphorus, reactor

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Enquadramento.....	1
1.2	Objetivos	3
1.3	Estrutura da dissertação.....	3
1.4	Caso de Estudo	4
1.4.1	Descrição geral da ETAR de Frielas	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1	Caraterísticas da estruvite.....	9
2.1.1	Propriedades químicas e físicas da estruvite	9
2.1.2	Produto de solubilidade (K_{sp})	12
2.1.3	Produto condicional (P_s)	14
2.1.4	Fatores que afetam a solubilidade da estruvite	16
2.2	Formação de estruvite	19
2.2.1	Fatores que influenciam a cristalização de estruvite	21
2.3	Tecnologias para a recuperação de fósforo	26
2.4	Descrição das escorrências.....	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1	Caraterização da escorrência da desidratação	41
3.2	Determinação da curva de solubilidade de estruvite	43
3.3	Reator de cristalização de estruvite – Escala piloto	49

3.3.1	Processo de cristalização de estruvite.....	49
3.3.2	Monitorização.....	53
3.3.3	Terminologia	54
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	57
4.1	Análise dos constituintes da estruvite; Temperatura e pH da escorrência da desidratação da ETAR de Frielas.....	57
4.2	Curva de solubilidade de estruvite	62
4.3	Desempenho do processo de cristalização de estruvite	66
4.3.1	Eficiência de remoção de ortofosfato ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)	66
4.3.2	Eficiência de remoção de azoto amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)	68
4.3.3	Parâmetros de controlo no processo de cristalização de estruvite.....	69
4.3.4	Problemas operacionais.....	71
4.3.5	Eficiência de recuperação de estruvite	72
5	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO.....	75
5.1	Conclusões	75
5.2	Propostas de trabalho futuro.....	77
6	BIBLIOGRAFIA	79
7	ANEXOS	87
	Anexo I – Várias etapas da ETAR de Frielas.....	87
	Anexo II - Protocolo dos kits da <i>Hach Lange</i>	95
	Anexo III - Tabela de dados da caracterização da escorrência da desidratação.....	98
	Anexo IV - Tabela de dados para a determinação da curva de solubilidade de estruvite	102
	Anexo V - Cálculos para a velocidade ascendente e para o número de <i>Reynolds</i> no reator	104
	Anexo VI - Dados operacionais do reator	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Percentagem das reservas de rocha de fósforo no mundo.....	1
Figura 1.2 - Vista aérea da ETAR de Frielas.....	5
Figura 1.3 – Diagrama simplificado da ETAR de Frielas	7
Figura 1.4 – Etapa de desidratação de lamas da ETAR de Frielas.....	8
Figura 2.1 - Cristais de estruvite	9
Figura 2.2 - Imagem SEM (<i>Scanning Electron Microscope</i>) de cristais de estruvite	10
Figura 2.3 - pPs da estruvite em função do pH	16
Figura 2.4 - Evolução da solubilidade de acordo com o pH.....	17
Figura 2.5 - Evolução da solubilidade de acordo com a temperatura.....	18
Figura 2.6 - Evolução do produto de solubilidade da estruvite (K_{sp}) de acordo com a temperatura	18
Figura 2.7 - Caudalímetro situado na tubagem de lamas digeridas da centrífuga 1: A) Acumulação de estruvite; B) Sem estruvite	20
Figura 2.8 –Núcleos dos cristais de estruvite em diferentes secções do reator de cristalização	23
Figura 2.9 - Esquema geral da tecnologia Ostara Pearl.....	27
Figura 2.10 - Esquema geral da tecnologia Phosnix	28
Figura 2.11 - Esquema geral da tecnologia Phosphogreen.....	30
Figura 2.12 - Esquema geral da tecnologia PHOSPAQ.....	31
Figura 2.13 - Esquema geral da tecnologia NuReSys	32
Figura 2.14 - Esquema geral da tecnologia AirPrex.....	33
Figura 2.15 - Esquema geral da tecnologia ANPHOS	34
Figura 2.16 – Modelo bioquímico dos PAOs em condições anaeróbias e aeróbias	37
Figura 3.1 – Recolha da amostra da escorrência da centrífuga 3	42
Figura 3.2 – Medidor de pH portátil com sensor de temperatura (HI98121)	42
Figura 3.3 – Kits de testes químicos: A) Antes de realizar o protocolo; B) Depois de realizar o protocolo	42
Figura 3.4 – Espectrofotómetro DR1900	43

Figura 3.5 – Jar-Tests utilizados no decorrer das experiências com os respectivos gobelés de vidro inseridos com água residual	44
Figura 3.6 – Estruvite recolhida: A) Bomba da centrífuga 3; B) Antigo poço de escorrências da desidratação	46
Figura 3.7 – Divisão das subamostras para os frascos fornecidos pelo ISQ	47
Figura 3.8 – Configuração do reator de cristalização em escala piloto	49
Figura 3.9 – Protótipo do reator de cristalização de estruvite	51
Figura 3.10 – Instrumentação do decantador externo	52
Figura 4.1 – Concentração de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ em função do tempo	57
Figura 4.2 - Concentração de Mg^{2+} em função do tempo.....	58
Figura 4.3 – Incrustação de estruvite na tubagem de lamas digeridas	59
Figura 4.4 - Concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ em função do tempo	60
Figura 4.5 – pH em função do tempo	61
Figura 4.6 – Temperatura em função do tempo	61
Figura 4.7 – Produto condicional de solubilidade em equilíbrio da estruvite	65
Figura 4.8 – Eficiência de remoção de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	68
Figura 4.9 – Eficiência de remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$	69
Figura 4.10 – Efeito do pH na remoção de fósforo	70
Figura 4.11 – Efeito da razão molar Mg:P na remoção de fósforo	71
Figura 4.12 – Cristais de estruvite obtidos a partir do reator de cristalização da ETAR de Frielas	73
Figura 4.13 – Peneiros granulométricos utilizados nos cristais de estruvite	73
Figura 7.1 - Elevação Inicial	88
Figura 7.2 - Desarenamento/Desengorduramento	89
Figura 7.3 - Decantação Primária Lamelar.....	89
Figura 7.4 - Elevação Intermédia	90
Figura 7.5 – Equalização/Homogeneização	90
Figura 7.6 - Tanques de Arejamento	91
Figura 7.7 - Decantação Secundária.....	92
Figura 7.8 – Biofiltração	92
Figura 7.9 - Desinfecção UV	93
Figura 7.10 - Flotação de Lamas Biológicas	93
Figura 7.11 - Digestão Anaeróbia de Lamas	94
Figura 7.12 – Gasómetro	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades da estruvite	10
Tabela 2.2 - Reações secundárias na formação de estruvite e valores da constante de reação para os diferentes complexos.....	12
Tabela 2.3 - Valores de K_{sp} e respectivas concentrações dos íons necessários para a sua obtenção.....	14
Tabela 2.4 - Visão geral das tecnologias de recuperação de fósforo na forma de estruvite em escala industrial para as águas residuais municipais e industriais.....	35
Tabela 2.5 – Concentração de fósforo total (mg/L) nas escorrências dos diferentes tipos de tratamento de lamas.....	36
Tabela 2.6 - Concentração de azoto amoniacal e azoto total (mg/L) nas escorrências dos diferentes tipos de tratamento de lamas	39
Tabela 2.7 - Concentração de sólidos suspensos totais (mg/L) nas escorrências dos diferentes tipos de tratamento de lamas.....	39
Tabela 3.1 – Valores pH ajustados para obter a curva de solubilidade – 1 da estruvite.....	44
Tabela 3.2 - Valores pH ajustados para obter a curva de solubilidade – 2 da estruvite	44
Tabela 3.3 – Métodos analíticos utilizados para determinar as concentrações analíticas dos diferentes íons e pH.....	47
Tabela 3.4 – Cronograma das experiências referentes à Curva de solubilidade – 1 e Curva de solubilidade - 2.....	48
Tabela 3.5 – Dimensões do reator de cristalização	50
Tabela 3.6 – Velocidade ascendente e número de <i>Reynolds</i> das diferentes secções do reator.....	50
Tabela 3.7 – Características das diferentes bombas alusivas ao reator de cristalização	51
Tabela 4.1 – Valores registados de temperatura durante a Curva de solubilidade - 2.....	63
Tabela 4.2 – Equações das curvas obtidas nas dissertações da UBC	66
Tabela 4.3 – Eficiências de máxima remoção de fósforo nos diferentes estudos da UBC.....	67
Tabela 4.4 – Comparação da produção teórica e da recuperação real de estruvite	74
Tabela 7.1 – Dados da caracterização da escorrência da desidratação.....	98

Tabela 7.2 – Dados para a determinação da Curva de Solubilidade - 1	102
Tabela 7.3 – Dados para a determinação da Curva de Solubilidade - 2	103
Tabela 7.4 – Velocidades ascendentes nas diferentes secções do reator	104
Tabela 7.5 – Número de <i>Reynolds</i> nas diferentes secções do reator	105
Tabela 7.6 – Dados da concentração (mg/L) de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, Mg^{2+} e $\text{NH}_4^+\text{-N}$, pH e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da alimentação e efluente do reator de cristalização	105
Tabela 7.7 – Dados da eficiência de remoção (%), concentração de reagentes (mg/L) e pH	106
Tabela 7.8 – Dados dos diferentes fluxos da porta de injeção	108
Tabela 7.9 – Dados da concentração (mg/L) de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, Mg^{2+} e $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e razão molar Mg:P no reator de cristalização	109

ACRÓNIMOS

AGV – Ácidos Gordos Voláteis

CSTR – *Continuous Stirred Tank Reactor* (Reator perfeitamente agitado)

DNA – *Deoxyribonucleic Acid* (Ácido Desoxirribonucleico)

EBPR – *Enhanced biological phosphorus removal*

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

EUA – Estados Unidos da América

FBR – *Fluidized Bed Reactor* (Reator de leito fluidizado)

IBC – *Intermediate Bulk Containers* (Contentores intermédios para mercadorias a granel)

ISQ – Instituto de Soldadura e Qualidade

PAO – *Phosphate Accumulating organisms* (Organismos acumuladores de fósforo)

PHA - Polihidroxialcanoatos

PVC – *Polyvinyl Chloride* (Policloreto de Vinila)

RNA – *Ribonucleic Acid* (Ácido Ribonucleico)

SEM – *Scanning Electron Microscope*

SSR – *Supersaturation Ratio* (Razão de supersaturação)

SST – Sólidos Suspensos Totais

TURH – Título de Utilização de Recursos Hídricos

UBC – *University of British Columbia*

INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

A rocha de fósforo (P) é uma matéria-prima de relevo na indústria química: 79% é utilizado na produção de fertilizantes, 11% em aditivos alimentares e 7% em detergentes, sendo que o restante é utilizado como aditivo alimentar e no tratamento de superfícies metálicas para retardar a corrosão [1].

As reservas rochosas de fósforo estão distribuídas de forma distinta pelo mundo, sendo as maiores reservas em Marrocos, China, Estados Unidos da América (EUA) e África do Sul, como é possível observar na **Figura 1.1**.

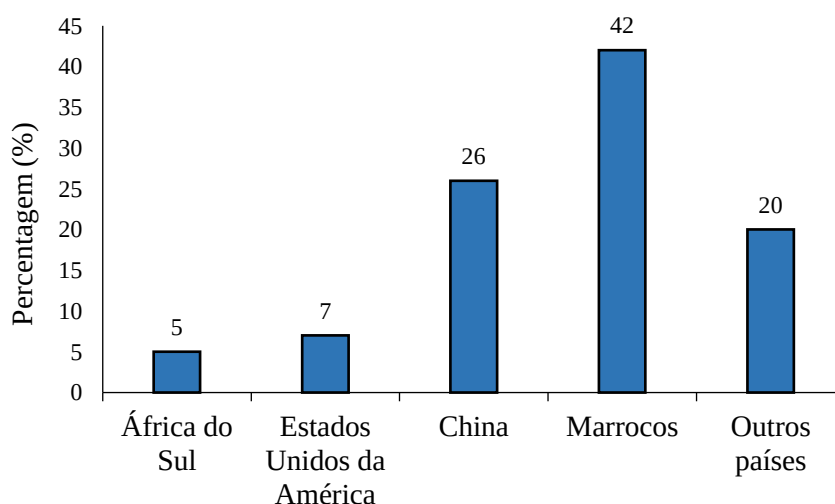


Figura 1.1 – Percentagem das reservas de rocha de fósforo no mundo (adaptado de [2])

Todos os anos a população humana consome 40 milhões de toneladas de fósforo sob a forma de P_2O_5 , e prevê-se que a procura de fósforo cresça 1,5% por ano. Como consequência desta utilização e com base na previsão de crescimento, este recurso poderá esgotar-se nos próximos 100-250 anos [3], [4].

Para um futuro mais sustentável, a recuperação de fósforo como recurso renovável é necessária e fundamental para assegurar um fornecimento contínuo de forma sustentável e com base na economia circular [2]. Por outro lado, o fósforo é um dos nutrientes associado à eutrofização das massas de água, pelo que é um dos parâmetros constantes dos regulamentos de descarga de efluentes nas águas naturais [5]. De maneira a assegurar que as descargas de fósforo nos rios/massas de água não excedem os limites legais [6], são utilizados vários métodos: métodos químicos, que consistem na adição de catiões que se ligam ao fósforo inorgânico; métodos biológicos, que envolvem condições anaeróbias-aeróbias para favorecer o desenvolvimento de microrganismos acumuladores de fósforo (PAOs, *phosphate accumulation organisms*) que podem reter grandes quantidades de fósforo como polifosfato, de modo a que seja transferido das águas residuais para as lamas ativadas (sistema habitualmente utilizado no tratamento biológico). Estes métodos foram concebidos para uma remoção eficaz de fósforo da linha líquida e não para a sua revalorização, ou seja, para a sua reutilização como recurso renovável [2].

Estas tecnologias têm algumas desvantagens, incluindo o aumento do volume de lamas, consequentemente torna-se dispendioso descartar a grande quantidade de lamas formadas, a acumulação de fósforo nas lamas e a formação e precipitação de um mineral fosfatado, a estruvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Destes, a acumulação descontrolada de estruvite nos circuitos de tratamento de lamas nas Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) é considerado um dos problemas mais graves, dada a dificuldade na sua remoção após a formação do mineral [7]. Doyle & Parsons (2002) estimaram que, para uma estação de tratamento de tamanho médio 94 600 m³/dia, o custo anual para remover estruvite seria superior a 100 000 US\$ [8]. Assim, a recuperação e a reutilização de fósforo proveniente das águas residuais, em vez da sua eliminação, são agora consideradas uma solução para os problemas acima referidos. Estima-se que se pode produzir aproximadamente 1 kg de estruvite por 100 m³ de águas residuais tratadas [9].

A precipitação de estruvite pode ser utilizada para remover e recuperar simultaneamente azoto (N) e fósforo das águas residuais. A recuperação de fósforo é mais eficiente, uma vez que são necessários menores quantidades de magnésio e de reagente para controlo de pH, enquanto no caso da remoção de azoto, a concentração limitada de Mg^{2+} e de fosfato (PO_4^{3-}) em comparação com a amónia (NH_4^+) significa frequentemente que são necessários mais reagentes para tratar as águas residuais com uma elevada concentração de azoto. Em qualquer caso, a estruvite é amplamente utilizada para a reciclagem de nutrientes de águas residuais, porque pode produzir um precipitado com elevada pureza, ou seja, com elevado teor de fósforo e azoto e com apenas vestígios de impurezas [10].

A estruvite recuperada das águas residuais tem várias aplicações, sobretudo no ramo agrícola, em que pode ser utilizada como um fertilizante de libertação lenta. A recuperação de fósforo sob a forma de estruvite não só assegura o bom funcionamento das ETAR, mas também permite que estas promovam uma política de economia circular, pois podem produzir um fertilizante com valor de mercado a partir

de um subproduto do tratamento de águas residuais, reduzindo a necessidade de extração de fósforo da natureza [11]. Assim, a economia circular também pode ser considerada como uma das razões subjacente à recuperação de fósforo.

1.2 Objetivos

A presente dissertação foi realizada numa colaboração entre a Nova School of Science and Technology e a Águas do Tejo Atlântico, e teve lugar na ETAR de Frielas. O trabalho a efetuar pretende dar continuidade ao desenvolvido pela Eng.^a Clara Branco na sua dissertação (Phosphorus Recovery from Wastewater: State of the Art Based Design, Sizing and Parametrization of a Crystallization Reactor) . Esta dissertação tem como principais objetivos:

1. Caracterização físico-química das escorrências da desidratação;
2. Realização de uma curva de solubilidade de estruvite;
3. Estudo da remoção de estruvite através de um processo de cristalização num reator de leito fluidizado à escala piloto, tendo como alimentação a escorrência da desidratação.

1.3 Estrutura da dissertação

O presente documento encontra-se estruturado do seguinte modo:

- **Capítulo 1** – Introdução, apresenta-se o enquadramento geral, os principais objetivos que se pretende alcançar com a realização desta dissertação e o caso de estudo;
- **Capítulo 2** - Revisão Bibliográfica, são apresentadas as características da estruvite, os fatores que afetam a cristalização da mesma, as tecnologias de recuperação de estruvite em escala industrial e é realizada uma descrição das escorrências;
- **Capítulo 3** - Materiais e métodos, onde são apresentados os materiais, os equipamentos e os procedimentos utilizados no Capítulo 4;
- **Capítulo 4** - Apresentação e discussão dos resultados, onde são expostos os resultados obtidos e analisados em detalhe;
- **Capítulo 5** - Conclusão e propostas de trabalho futuro, onde se resumem as principais conclusões do estudo realizado e são feitas propostas para um trabalho futuro;

- **Capítulo 6** - Estão presentes as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta dissertação;
- **Capítulo 7** – Neste capítulo encontram-se os anexos.

1.4 Caso de Estudo

Por águas residuais entende-se a água que mudou as suas propriedades naturais após o uso humano e industrial e contém quantidades significativas de contaminantes. As características das águas residuais diferem consoante a sua origem, que pode ser industrial ou doméstica [12]. Quando estas não são tratadas, começam a entrar em septicidade, ou seja, a matéria orgânica presente começa a ser decomposta, o que se traduz numa degradação do meio ambiente e da sua envolvente.

Além disso, bactérias e outros agentes patogénicos estão presentes nestas águas não tratadas. Por outro lado, as concentrações de, nutrientes (azoto e fósforo) podem estimular o crescimento de plantas aquáticas que, em grande quantidade, origina o processo de eutrofização das massas de água onde esse efluente é descarregado. Portanto, as águas residuais devem ser removidas e transportadas dos locais onde são geradas e o tratamento subsequente é essencial para proteger a saúde pública e o meio ambiente [13].

Deste modo, o destino mais apropriado de forma a beneficiar a saúde da população e do meio ambiente são as ETAR, onde é realizado o adequado tratamento das águas residuais. Este tratamento implica processos físicos, químicos e biológicos, responsáveis pela extração de grande parte da matéria orgânica (medida como CBO₅, Carência Bioquímica de Oxigénio e CQO, Carência Química de Oxigénio) e outros nutrientes [14]. Normalmente, estão localizadas no final dos cursos de água e recebem continuamente os efluentes municipais que são transportados pela rede pública de águas residuais [15].

1.4.1 Descrição geral da ETAR de Frielas

Na ETAR, de acordo com as exigências do meio recetor e da TURH (Título de Utilização de Recursos Hídricos) a água pode passar por várias fases de tratamento (tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento biológico, tratamento de afinação e tratamento de lamas), com o propósito de reduzir a quantidade de matéria poluente da água. As ETAR asseguram que as águas residuais são devidamente tratadas antes da sua descarga na bacia hidrográfica da região, respeitando a legislação em vigor.

A ETAR de Frielas está situada na freguesia de Frielas, concelho de Loures e distrito de Lisboa. Esta instalação trata a água usada nas atividades domésticas e industriais para ser reutilizada ou devolvida ao rio Trancão em condições ambientalmente seguras. A ETAR entrou em funcionamento em 1999 e serve os Municípios da Amadora, Lisboa, Loures, Odivelas, Sintra e Vila Franca de Xira. A infraestrutura foi

dimensionada para tratar um equivalente populacional de 700 000 habitantes, ao qual corresponde um caudal médio de 69 984 m³/dia [16]. Na **Figura 1.2** podem observar-se as instalações da ETAR de Frielas e os seus principais órgãos e equipamentos.



Legenda:

1 – Elevação inicial, 2 – Gradagem, 3 – Desarenamento/Desengorduramento, 4 – Decantação primária, 5 – Elevação intermédia, 6 – Tanque de equalização/homogeneização, 7 – Tanques de arejamento, 8 – Decantadores secundários, 9 – Biofiltração, 10 – Desinfecção UV, 11 – Espessamento gravítico, 12 – Flotação, 13 – Tanque de lamas mistas, 14 – Digestão anaeróbia, 15 – Gasómetro, 16 – Tocha, 17 – Desidratação mecânica, 18 – Silo de lamas, 19 – Desodorização pré-tratamento, 20 – Desodorização equalização/homogeneização e 21 – Desodorização desidratação.

Figura 1.2 - Vista aérea da ETAR de Frielas (adaptado de [17])

Na ETAR objeto de estudo, numa primeira etapa ocorre o tratamento preliminar, que inclui a gradagem e a tamisagem, onde são removidos os sólidos de maiores dimensões existentes nas águas residuais (e.g. cabelos, cotonetes, algodão, restos de comida). Posteriormente, as águas são submetidas ao processo de desarenamento e desengorduramento, onde são removidas as areias e as gorduras. Após o pré-tratamento, é feita a remoção de sólidos que se encontram suspensos na água residual através de decantadores primários. Os sólidos sedimentados no decantador primário, designados por lamas primárias, são depois retirados e encaminhados para a linha de tratamento de lamas (fase sólida), enquanto a fase líquida é elevada para os tanques de equalização/homogeneização.

Seguidamente, o tratamento biológico efetuado por lamas ativadas é realizado conjugando um reator arejado e um decantador secundário e tem como função eliminar a matéria orgânica e nutrientes. Neste

processo utilizam-se microrganismos aeróbios e anaeróbios que se alimentam da matéria orgânica existente na água residual. Esta fase termina com a decantação do efluente tratado.

Depois do tratamento biológico, a água residual é submetida a uma filtração, e de seguida a uma desinfecção efetuada por meio de radiação ultravioleta, de modo a reduzir os microrganismos patogénicos (*Escherichia coli*) que possam existir, de maneira que a água desinfetada não constitua um risco microbiológico no meio recetor, considerado sensível para os parâmetros microbiológicos (Trancão).

As lamas resultantes do processo de tratamento de águas residuais são valorizadas na agricultura, podendo ser utilizadas como fertilizante agrícola direto ou como composto. Adicionalmente, as lamas são sujeitas a digestão anaeróbia e consequente valorização energética através do aproveitamento de biogás que libertam durante a referida etapa de digestão anaeróbia. A jusante desta etapa de digestão, a lama é submetida à etapa de desidratação para redução do teor de água. Após esta última etapa, as lamas são armazenadas temporariamente em silos ou em contentores [18].

A ETAR de Frielas também contempla o tratamento da fase gasosa, a desodorização, que consiste na remoção dos compostos odoríficos presentes no ar dos vários edifícios onde decorre o tratamento da fase líquida e sólida, recolhido antes de serem emitidos para a atmosfera. Nas etapas passíveis de emissão de odores (ex. tratamento preliminar, tratamento primário e infraestruturas de tratamento da fase sólida) o ar poluído é extraído por meio de sistemas de ventilação, promovendo a renovação do ar dentro dos edifícios. O ar extraído é enviado para um sistema de tratamento químico de ar onde substâncias como gás sulfídrico, metilmercaptanos e aminas são removidas em torres de lavagem (*scrubbers*), recorrendo-se neste caso à utilização de reagentes químicos como ácido sulfúrico (H_2SO_4), hipoclorito de sódio ($NaClO$) e hidróxido de sódio ($NaOH$) [19].

A **Figura 1.3**, representa o diagrama simplificado da fase líquida, sólida e gasosa, da ETAR de Frielas.

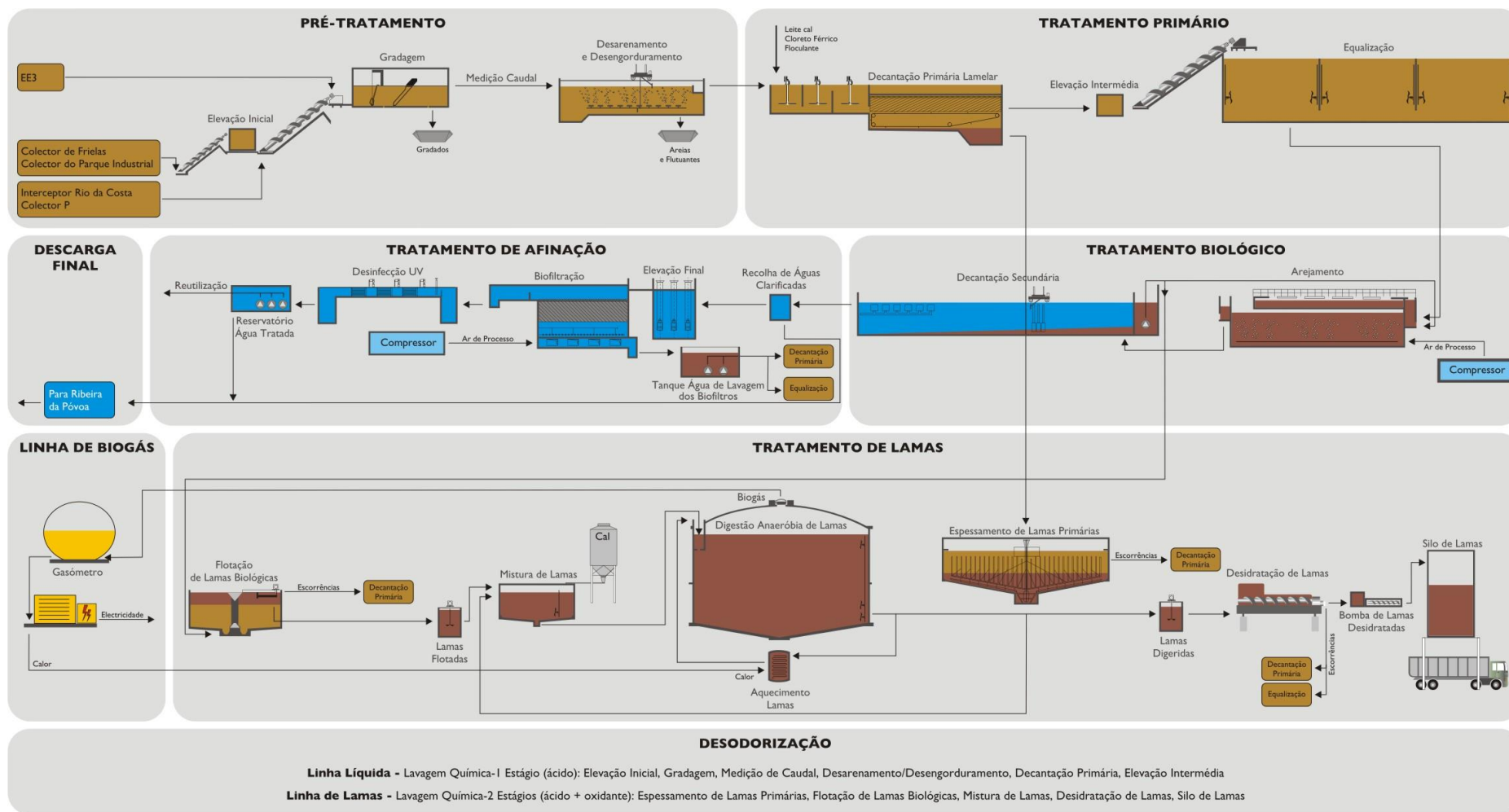


Figura 1.3 – Diagrama simplificado da ETAR de Frielas

Do processo de tratamento de águas residuais é de extrema relevância compreender o funcionamento da etapa de desidratação, uma vez que o piloto foi implementado nesta fase. As restantes etapas da ETAR de Frielas estão descritas no **Anexo I**.

- **Desidratação de Lamas**

As lamas digeridas são desidratadas, com o objetivo de remover o máximo de água possível, com a finalidade de encaminhá-las para valorização agrícola, após processo de estabilização por compostagem nas instalações do prestador de serviços.

A desidratação é feita usando três centrífugas de alto desempenho, nem sempre ligadas em simultâneo, dependendo das necessidades da instalação. Existem duas linhas de desidratação que trabalham em paralelo, equipadas cada uma com uma bomba de alimentação, uma centrífuga, uma bomba doseadora de polímero catiónico, parafusos transportadores de lama desidratada e uma bomba de parafuso que encaminham as lamas desidratadas para os silos.

As vantagens deste método em relação a outros, como filtros de banda e filtros de prensa de placas são: o espaço e as estruturas de suporte são inferiores; simplicidade de operação; menor manutenção; solução mais limpa, minimizando a ocorrência de cheiros.

Para obter uma boa sicidade das lamas, é necessário agregar os flocos antes de entrar no processo de desidratação, adicionando um polímero (poliacrilamida). A introdução deste polímero é realizada por meio de bombas doseadoras, com regulação de caudal. As lamas após a desidratação são enviadas por parafusos para bombas de parafuso excêntrico que as enviam para silos de armazenamento [18]. A água obtida na separação por centrifugação é devolvida ao tratamento preliminar através da linha das escorrências. Na **Figura 1.4** pode observar-se a etapa de desidratação de lamas da ETAR de Frielas.

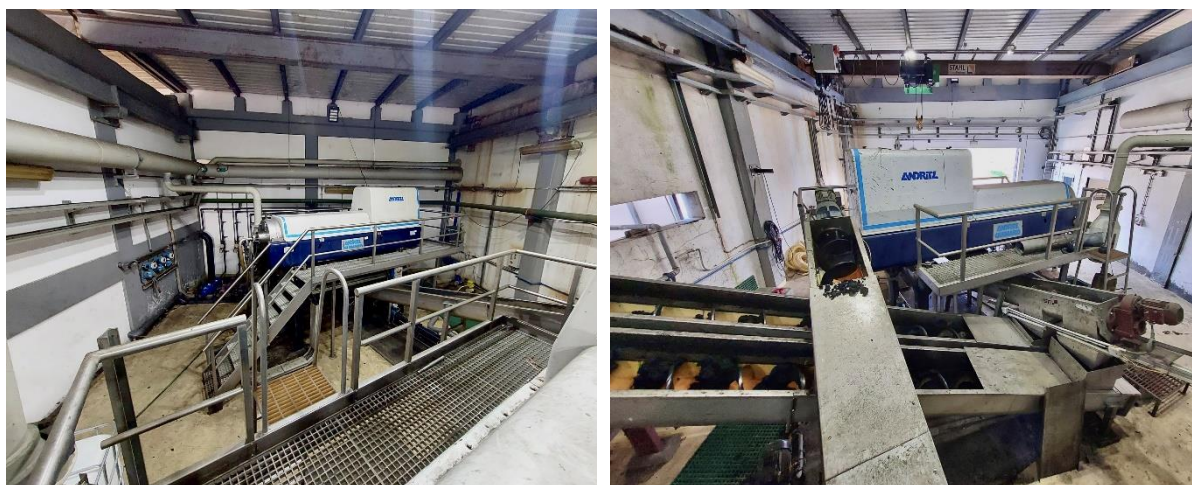


Figura 1.4 – Etapa de desidratação de lamas da ETAR de Frielas

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Caraterísticas da estruvite

2.1.1 Propriedades químicas e físicas da estruvite

A estruvite ou fosfato de amónia e magnésio hexahidratado é um mineral descoberto pela primeira vez por Georg Ludwig Ulex em Hamburgo, Alemanha, em 1845 [20]. A **Figura 2.1** mostra alguns dos cristais recolhidos pelo químico alemão.



Figura 2.1 - Cristais de estruvite [21]

A sua formação requer uma combinação de concentrações equimolares (1:1:1) de amónia, magnésio e fosfato e seis moléculas de água, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A estruvite é constituída por grupos PO_4^{3-} (tetraédrico), $\text{Mg}(6\text{H}_2\text{O})^{2+}$ (octaédrico) e NH_4^+ (tetraédrico) que são mantidos por ligações de hidrogénio. O magnésio está localizado no centro, com uma camada de hidratação de seis moléculas de água [22].

A **Tabela 2.1** resume as principais propriedades químicas e físicas dos cristais de estruvite.

Tabela 2.1 - Propriedades da estruvite [7]

Natureza	Sal mineral
Nome químico	Fosfato de amônia e magnésio hexahidratado
Fórmula	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Aspeto	Cristal branco
Estrutura	Estruvite cristaliza-se como uma estrutura ortorrômbica, ou seja, prismas retos com base retangular. Através da Figura 2.2 é possível observar esses cristais.
Peso molecular	245,43 g/mol
Massa específica	1,711 g/cm ³
Solubilidade	Baixa solubilidade em água: (0,018 g/ 100 mL a 25°C); Alta solubilidade em ácidos: 0,033 g/ 100 mL a 25°C em 0,001N ácido clorídrico (HCl); 0,178 g/ 100 mL a 25 °C em 0,01N HCl
Constante de solubilidade	$10^{-13,26}$

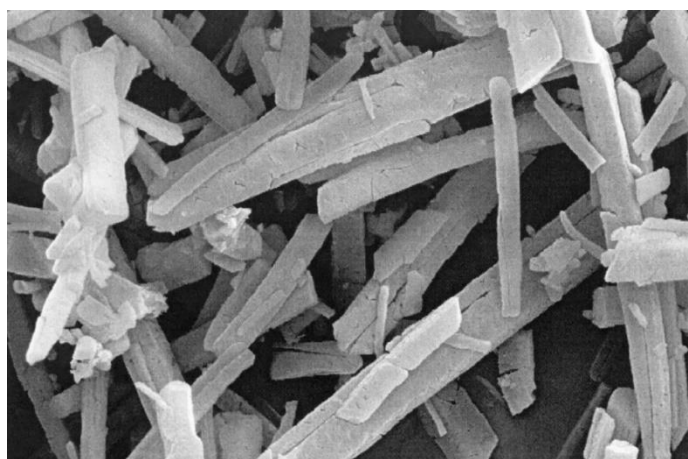


Figura 2.2 - Imagem SEM (Scanning Electron Microscope) de cristais de estruvite [23]

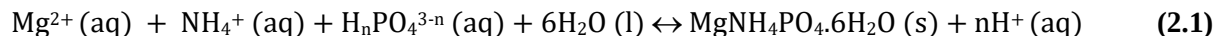
Os cristais de estruvite são formados espontaneamente numa variedade de ambientes biológicos, incluindo sistemas de decomposição de matéria orgânica humana e animal, resíduos agrícolas provenientes da pecuária, suinocultura e piscicultura. Nesses casos, a estruvite é formada pela

combinação microbiana de íons NH_4^+ do metabolismo bacteriano com magnésio e fósforo já presentes no meio [24].

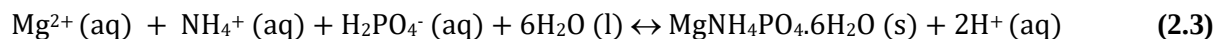
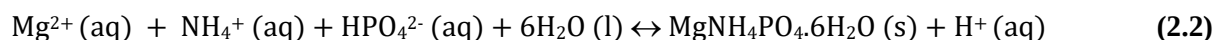
A estruvite é alvo de estudo na área da medicina, uma vez que se pode formar espontaneamente na forma de pedras em rins humanos [25]. A estruvite é ainda formada em sistemas aquosos com altos níveis de amónia e fosfato, tais como águas residuais. A formação de incrustações de estruvite é frequentemente encontrada em ETAR [26]. Segundo Le Corre *et al.* (2009), os primeiros problemas com estruvite numa ETAR foram observados num sistema de digestão anaeróbia e descrito como “crosta de material cristalino” [7]. O efluente da digestão anaeróbia contém níveis elevados de fosfato e amónia e tem um pH elevado, condições ideais para a formação deste mineral [27].

A estruvite é também utilizada como fertilizante agrícola porque contém fósforo e azoto, dois dos três macronutrientes primários das plantas e magnésio, um macronutriente secundário. A sua libertação lenta como fertilizante é outra grande vantagem nesta área [28].

A equação genérica da reação de precipitação de estruvite pode ser representada pela **Equação 2.1** (com $n = 0, 1$ ou 2 , de acordo com o pH da solução) [7]. Embora esta equação seja a generalizada, várias reações secundárias estão envolvidas na formação de estruvite.



Inúmeras experiências de cristalização demonstraram que a precipitação de estruvite pode diminuir o pH da solução. Portanto, na gama de pH onde a estruvite cristaliza, a forma predominante de fósforo será HPO_4^{2-} ou H_2PO_4^- em vez de PO_4^{3-} . Assim, as reações químicas para formar estruvite procedem de acordo com as seguintes **Equações 2.2 e 2.3**, respetivamente, na qual os protões são gerados [2].



Além disso, várias reações laterais diferentes atuam simultaneamente na formação de estruvite. Estas incluem interações de cada um dos seus vários constituintes (Mg^{2+} ; NH_4^+ ; PO_4^{3-}). Estas equações são dadas na **Tabela 2.2**.

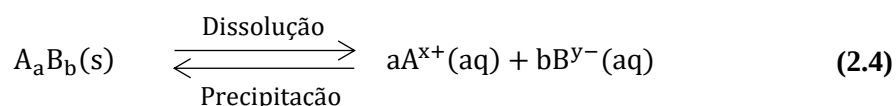
Tabela 2.2 - Reações secundárias na formação de estruvite e valores da constante de reação para os diferentes complexos [29]

Equação Química	Equação de Equilíbrio	K _i
$\text{MgOH}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$	$K_{\text{MgOH}^+} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{MgOH}^+]}$	$10^{-2,56}$
$\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_3$	$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$	$10^{-9,25}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	$10^{-2,15}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$	$10^{-7,20}$
$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$	$10^{-12,35}$
$\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_{\text{MgH}_2\text{PO}_4^+} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{MgH}_2\text{PO}_4^+]}$	$10^{-0,45}$
$\text{MgHPO}_4 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_{\text{MgHPO}_4} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{MgHPO}_4]}$	$10^{-2,91}$
$\text{MgPO}_4^- \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	$K_{\text{MgPO}_4^-} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{MgPO}_4^-]}$	$10^{-4,80}$
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$	10^{-14}

2.1.2 Produto de solubilidade (K_{sp})

O equilíbrio de solubilidade envolve a dissolução (sentido direto da reação) e precipitação (sentido inverso da reação) de substâncias pouco solúveis. Este processo é um exemplo de um equilíbrio heterogêneo, isto é, que envolve mais de que uma fase [30].

A **Equação 2.4** representa a reação geral de um sólido iônico pouco solúvel dissolvendo-se nos seus iões constituintes, geralmente chamado de equilíbrio de solubilidade.



Entende-se por dissolução o processo de dispersão de um soluto num solvente que conduz à formação de uma solução. Por sua vez, a precipitação acontece no momento em que os iões na solução aquosa se juntam para formar um sólido iónico [31].

O equilíbrio dinâmico de solubilidade ocorre entre o precipitado e os íões dissolvidos presentes na solução e existe uma troca recíproca entre íões da rede cristalina e da solução. Depois, a solução resultante contém a quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvido no solvente [31]. Esta é a condição sob a qual a solução é considerada saturada.

Em termos de recuperação de fósforo das águas residuais, as propriedades químicas da estruvite estão estritamente relacionadas com a sua solubilidade, tornando-se um parâmetro importante para o desenvolvimento de processos de recuperação de fósforo. A solubilidade da estruvite pode ser descrita pelo produto termodinâmico de solubilidade, definido K_{sp} [32].

Este pode ser expresso em molaridades, cujo seu valor é calculado conforme descrito na **Equação 2.5** [33].

$$K_{sp} = [A^{x+}]^a [B^{y-}]^b \quad (2.5)$$

O K_{sp} da estruvite é o produto das concentrações molares (mol/L) dos seus íões constituintes obtidos por dissolução, cada um elevado à potência do seu coeficiente estequiométrico no equilíbrio [34]. A fórmula de cálculo do K_{sp} , de acordo com a via da reação descrita pela **Equação 2.6**, está representada na **Equação 2.7**.



$$K_{sp} = [Mg^{2+}] [NH_4^+] [PO_4^{3-}] \quad (2.7)$$

Quando as concentrações de magnésio, amónia e fosfato em solução excederem a solubilidade de equilíbrio da estruvite, esta é formada ($[Mg^{2+}] [NH_4^+] [PO_4^{3-}] > K_{sp}$) até que as concentrações dos íões que permanecem em solução obedeçam à regra, $[Mg^{2+}] [NH_4^+] [PO_4^{3-}] = K_{sp}$.

Se essas concentrações forem inferiores à solubilidade de equilíbrio, então a estruvite em solução dissolve-se ($[Mg^{2+}] [NH_4^+] [PO_4^{3-}] < K_{sp}$) [33].

Normalmente, a determinação do K_{sp} envolve dois métodos, dissolução ou precipitação de estruvite em água destilada num ambiente controlado: temperatura e agitação da mistura constante, pH cuidadosamente ajustado e condutividade [26], [35].

A fim de obter uma constante termodinâmica que possa ser aplicada em todas as condições, é necessário considerar todas as reações que podem afetar a forma química de cada composto [32]. Um resumo dos valores relatados na literatura é apresentado na **Tabela 2.3**. Os valores publicados do K_{sp} variaram entre $3,90 \times 10^{-10}$ e $5,49 \times 10^{-14}$, ou seja, os valores do pK_{sp} ($-\log(K_{sp})$) estão entre 9,40 e 13,26.

Tabela 2.3 - Valores de K_{sp} e respectivas concentrações dos iões necessários para a sua obtenção [7]

Mg^{2+} (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	K_{sp}	pK_{sp}
1,51	1,13	5,98	$2,50 \times 10^{-13}$	12,60
0,99	0,74	3,93	$7,10 \times 10^{-14}$	13,15
17,53	13,15	69,40	$3,90 \times 10^{-10}$	9,40
1,01	0,76	4,01	$7,50 \times 10^{-14}$	13,12
1,51	1,13	5,98	$2,50 \times 10^{-13}$	12,60
1,81	1,36	7,18	$4,32 \times 10^{-13}$	12,36
1,17	0,87	4,62	$1,15 \times 10^{-13}$	12,94
0,91	0,68	3,61	$5,49 \times 10^{-14}$	13,26

As razões para a baixa concordância entre os valores apresentados incluem: diferentes condições de mistura e tempos assumidos para atingir o equilíbrio; negligenciar o efeito da força iónica ou da atividade iónica, como é o exemplo de Bogerding *et al.* (1972), enquanto outros tiveram em consideração, como Ohlinger *et al.* (1998) [26], [35]; variação na presença de complexos orgânicos e inorgânicos, bem como espécies dissolvidas formadas entre os principais constituintes da estruvite e seleção de diferentes espécies químicas para os cálculos.

2.1.3 Produto condicional (Ps)

As soluções que consistem em magnésio, amónia e fosfato não formam apenas iões, mas também complexos. As concentrações totais analisadas de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} que constituem a estruvite são designadas $C_{T_{Mg}}$, $C_{T_{NH_4}}$ e $C_{T_{PO_4}}$ respetivamente, e a concentração total dissolvida dos seus complexos e iões livres é expressa pelas seguintes **Equações 2.8, 2.9 e 2.10** [36].

$$C_{T_{PO_4}} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-] \quad (2.8)$$

$$C_{T_{NH_4}} = [NH_4^+] + [NH_3] \quad (2.9)$$

$$C_{T_{Mg}} = [Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-] \quad (2.10)$$

As frações de ionização (α_i) de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} podem ser definidas com a relação entre a concentração de iões livres e a concentração total de cada componente químico (**Equações 2.11, 2.12 e 2.13**) [37].

$$\alpha_{\text{Mg}} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{C_{\text{T Mg}}} \quad (2.11)$$

$$\alpha_{\text{NH}_4} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_{\text{T NH}_4}} \quad (2.12)$$

$$\alpha_{\text{PO}_4} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_{\text{T PO}_4}} \quad (2.13)$$

Devido às incertezas e complexidades envolvidas na determinação dos valores de K_{sp} , foi desenvolvido um produto de solubilidade condicional (P_s) para representar a solubilidade da estruvite sob condições específicas. O produto de solubilidade condicional é um valor aproximado de K_{sp} que não tem em conta a influência da força iónica e das reações laterais nos cálculos [32].

O produto condicional de solubilidade de equilíbrio, P_{seq} , descreve o estado de equilíbrio condicional a qualquer pH. É expresso em função do produto de atividade de solubilidade (K_{so}), a fração de ionização (α_i) e o coeficiente de atividade (γ_i) para cada espécie, ver **Equação 2.14** [37].

$$P_{\text{seq}} = \frac{K_{\text{so}}}{\alpha_{\text{Mg}} \times \alpha_{\text{NH}_4} \times \alpha_{\text{PO}_4} \times \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \times \gamma_{\text{NH}_4^+} \times \gamma_{\text{PO}_4^{3-}}} = C_{\text{T Mg}} \times C_{\text{T NH}_4} \times C_{\text{T PO}_4} \quad (2.14)$$

No entanto, na literatura é sugerida uma simplificação da equação anterior como uma função das concentrações de equilíbrio medidas. O P_{seq} pode ser derivado diretamente da concentração total medida, tornando redundantes os cálculos das espécies químicas e da atividade ao estimar a concentração total máxima de uma substância dissolvida, **Equação 2.15** [33].

$$P_{\text{seq}} = C_{\text{T Mg}} \times C_{\text{T NH}_4} \times C_{\text{T PO}_4} \quad (2.15)$$

O P_{seq} calculado em função da concentração de equilíbrio analítica medida em função do pH permite uma curva de solubilidade para a estruvite numa determinada força iónica, temperatura e composição da solução. Esta curva permite prever a precipitação de estruvite (**Figura 2.3**) [32], [37]. Para a obtenção da curva procedeu-se da seguinte forma: foram adicionadas quantidades suficientes de cristais de

estruvite em diferentes frascos contendo a solução em estudo com pH distintos em cada um deles, permitindo que uma parte da estruvite na fase sólida permanecesse em equilíbrio. Assumiu-se que os cristais não afetaram as medidas de solubilidade em equilíbrio durante 24h. O pPs é o logaritmo negativo de Ps, ($pPs = -\log(Ps)$) [32], [33], [38], [39]. Os fluidos com pPs acima da curva de equilíbrio estão supersaturados, quanto mais alto for o ponto pPs acima da curva mais provável será o potencial de precipitação.

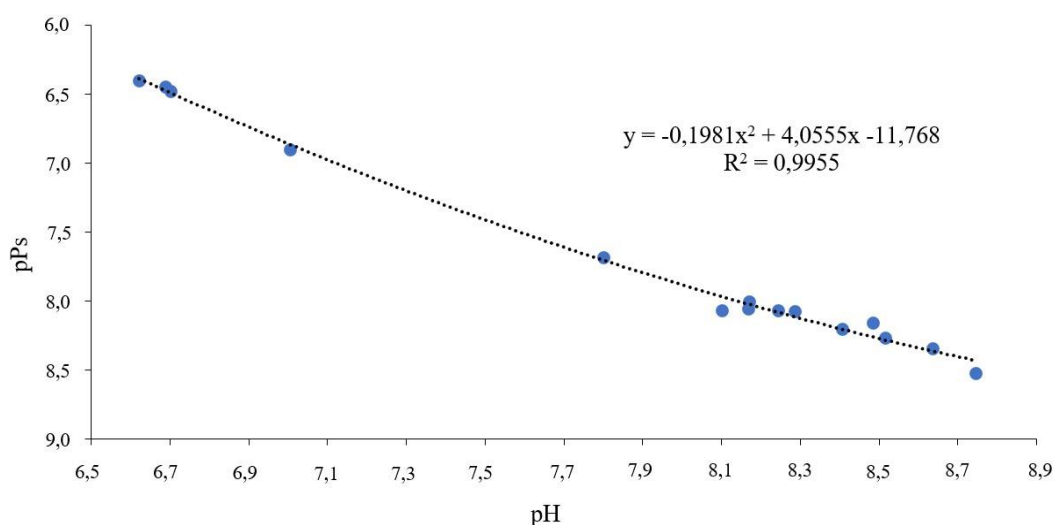


Figura 2.3 - pPs da estruvite em função do pH [32]

Para aliviar a supersaturação e passar ao equilíbrio, a solução é cristalizada e a concentração de estruvite na solução diminui até os pPs atravessarem a curva de equilíbrio.

Uma vez que só é necessário medir o magnésio, a amônia, o fosfato e o pH, determinar o valor do produto de solubilidade condicional é mais simples e mais preciso do que o K_{sp} , conduzindo assim a uma maior aplicação no funcionamento de um processo de cristalização de estruvite.

Repare-se que o produto de solubilidade condicional só é preciso para certas condições experimentais e varia com o pH, força iônica da solução e temperatura. Qualquer variação na química da água resulta numa diferença no valor do produto de solubilidade condicional. Por conseguinte, o Ps deve ser novamente determinado se forem verificadas alterações das condições ou serem utilizadas diferentes águas residuais [32].

2.1.4 Fatores que afetam a solubilidade da estruvite

A solubilidade de um sal não é controlada apenas pelo produto de solubilidade, uma vez que outros equilíbrios além do de solubilidade ocorrem na solução. No caso da estruvite, as reações laterais vão aumentar ou diminuir a solubilidade. Alguns dos outros fatores que podem afetar a solubilidade da

estruvite em solução são: pH, temperatura e a presença de outros íons em solução como o cálcio, carbonato e acetato [32].

2.1.4.1 pH

A solubilidade da estruvite diminui com o aumento do pH. O pH em que a solubilidade da estruvite é mínima varia entre 8,0 e 10,7 [26].

A diminuição da solubilidade da estruvite em meio alcalino é uma consequência de reações secundárias que acompanham o equilíbrio de solubilidade, que incluem a reação do magnésio com água para produzir complexos hidróxido; e reações ácido-base de amônia e fosfato. Estas reações secundárias são dependentes do pH, afetando desta forma a solubilidade da estruvite em diferentes gamas de pH [32]. Como resultado, a solubilidade da estruvite diminui com o aumento do valor de pH, devido a estas reações laterais, conforme ilustra a **Figura 2.4**.

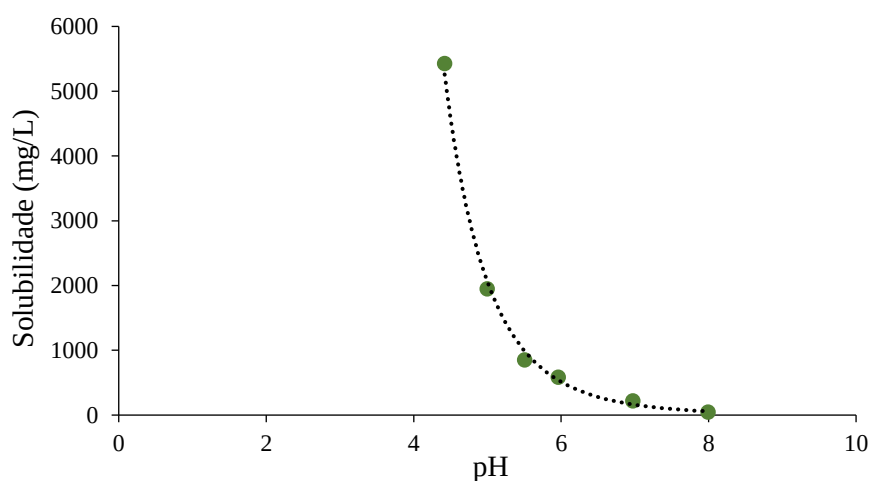


Figura 2.4 - Evolução da solubilidade de acordo com o pH [35]

2.1.4.2 Temperatura

A solubilidade da estruvite é incrementada com o aumento da temperatura, no segmento 0°C-20°C [8], [35].

Durrant *et al.* (1999) relatou que a solubilidade máxima é atingida aos 20°C e que a partir desta temperatura ocorre uma diminuição da mesma, como se pode verificar pela **Figura 2.5** [40].

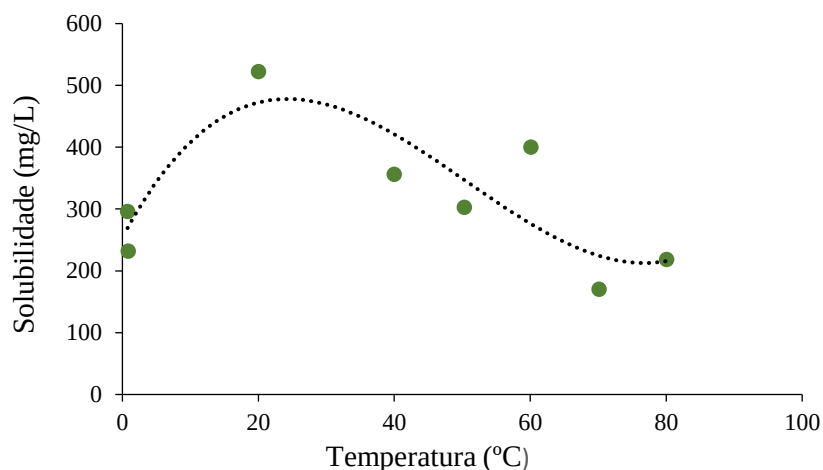


Figura 2.5 - Evolução da solubilidade de acordo com a temperatura [35]

Aage *et al.* (1997) e Burns & Finalayson (1982) mostraram a influência da temperatura no produto de solubilidade da estruvite, como é possível ver na **Figura 2.6**. O K_{sp} da estruvite aumentou de $0,3 \times 10^{-14}$ para $3,73 \times 10^{-14}$ entre os 10 °C e os 50 °C no estudo de Aage *et al.* (1997) [41].

Burns & Finalayson (1982) observaram uma tendência semelhante, só que o aumento do produto de solubilidade foi de $0,7 \times 10^{-14}$ para $1,45 \times 10^{-14}$ a 25 °C e 45 °C, respetivamente [42].

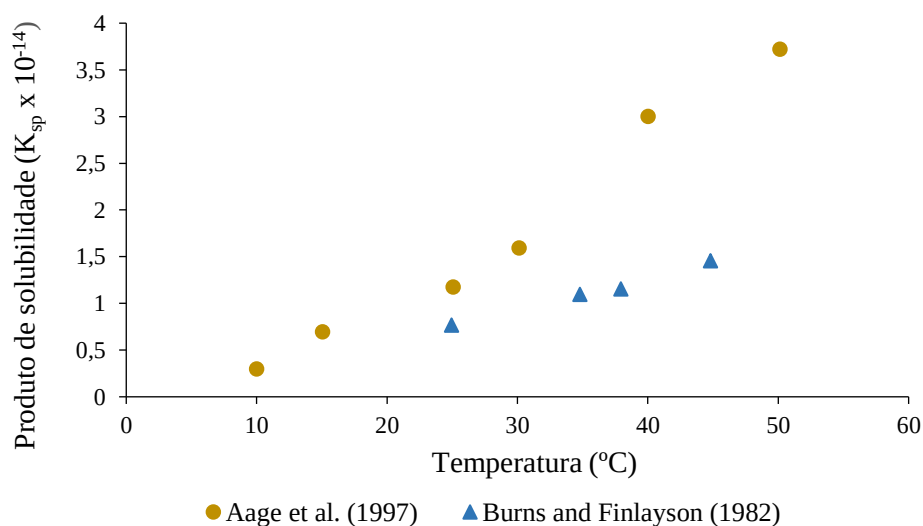


Figura 2.6 - Evolução do produto de solubilidade da estruvite (K_{sp}) de acordo com a temperatura [7]

Burns & Finalayson (1982), determinaram que a entalpia de formação da estruvite é igual a 24,23 kJ/mol. Portanto, a formação de estruvite em solução é uma reação endotérmica [42].

2.1.4.3 Impurezas de iões

A solubilidade da estruvite também é afetada pela presença de impurezas em solução. A solubilidade aumenta quando os iões de magnésio, amónia e fosfato formam complexos entre si ou com outras espécies presentes em solução. Por exemplo, o magnésio combina-se com o fosfato para formar $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$, MgHPO_4 e MgPO_4^- . O fosfato na presença de cálcio forma fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). A presença de impurezas também afeta a força iónica da solução, e a interação eletrostática dos iões em solução reduz a atividade iónica, afetando assim a solubilidade da estruvite. Por fim, a presença de ácidos orgânicos, carbonatos e cálcio aumentam a solubilidade da estruvite [32].

2.2 Formação de estruvite

A precipitação e acumulação de estruvite na linha de lamas é um problema conhecido em algumas ETAR com digestão. A sua precipitação requer que seus componentes estejam disponíveis simultaneamente na razão molecular 1:1:1 ($\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$).

A incrustação de estruvite nas paredes internas da tubagem leva ao estreitamento da secção transversal do fluxo no seu interior, à redução da capacidade de tratamento e ao aumento dos custos de energia para mover a água através do processo de tratamento de águas residuais.

A acumulação de estruvite conduz a danos nas tubagens de lamas digeridas e de escorrências da fase sólida e em vários equipamentos (centrífugas, bombas, válvulas, entre outros) [26], [35], provocando a sua obstrução, obrigando a manutenções e reparações dispendiosas [43].

Os locais mencionados anteriormente são adequados para a precipitação de estruvite devido à alta concentração de fósforo e amónia, um pH acima de 7,5 e, uma temperatura compreendida entre 25°C e 35°C e uma razão equimolar de PO_4^{3-} , NH_4^+ e Mg^{2+} [44].

Para além destes fatores, existem outros responsáveis por proporcionar condições ótimas para a formação de estruvite [35], tais como:

- **Razão superfície/volume** em equipamentos de armazenamento de lamas, como os digestores, a razão entre a área de superfície e o volume é pequena, enquanto em tubagens de escorrências de lamas é grande. Portanto, uma tubagem fornece áreas de superfície proporcionalmente maiores do que um digestor em que a nucleação e a cristalização ocorrem. Além disso, durante os períodos sem fluxo (ou seja, sem remoção de lamas ou sobrenadante) as condições são ideais para a formação de estruvite.

- **Condição da superfície no interior das paredes dos tubos**, testes realizados em tubos PVC (Policloreto de Vinila) mostraram um menor crescimento de estruvite, enquanto o ferro fundido apresentou um crescimento mais espesso.
- **Vibração e agitação** ajudam na formação de precipitados em soluções supersaturadas. Nas ETAR, as vibrações que ocorrem nas centrífugas e nas bombas fazem com que a estruvite se precipite nesses locais.
- **Mudanças de pressão em tubulações**, as diminuições de pressão ocorrem em curvas de tubagens e em linhas de sucção de bombas, causando a libertação de CO_2 dissolvido nesses locais. Isto, por sua vez aumenta o pH e a estruvite é altamente insolúvel em pH alcalino e, portanto, a precipitação ocorre nesses locais.

A **Figura 2.7** mostra a acumulação de estruvite no caudalímetro da tubagem de lamas digeridas da ETAR de Frielas, afetando o seu correto funcionamento e perdas de serviço durante a intervenção para a sua remoção.

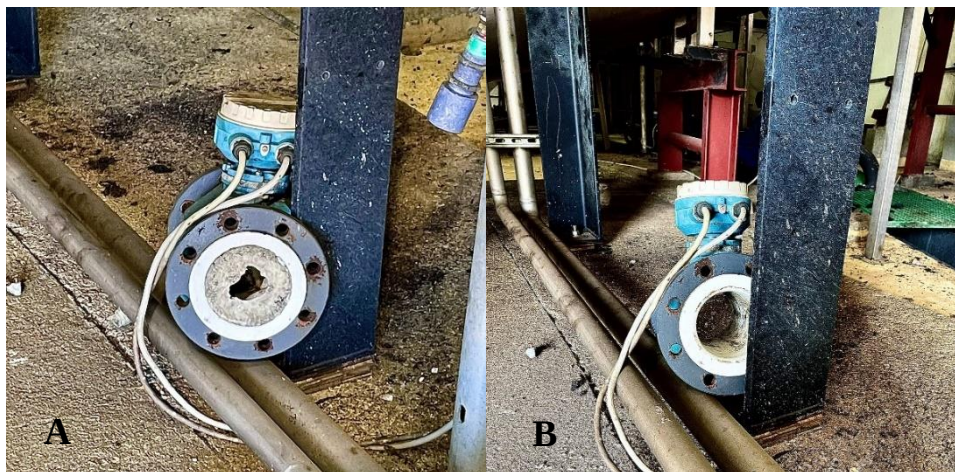


Figura 2.7 - Caudalímetro situado na tubagem de lamas digeridas da centrífuga 1: A) Acumulação de estruvite; B) Sem estruvite

Os depósitos de estruvite são de dureza mineral e quando se formam são de difícil remoção, requerendo frequentemente o uso de ácido concentrado ou um jato de água quente [45]. Em alguns casos, o grau da incrustação é tão grande que a substituição das tubagens ou dos equipamentos é a única opção viável [8]. A recuperação de fósforo das águas residuais sob a forma de estruvite é uma tecnologia que permite mitigar ou mesmo resolver os problemas supracitados. Um fluxo concentrado com os nutrientes da estruvite permite que o processo de cristalização seja realizado de forma mais eficiente [46].

A ocorrência da desidratação das lamas digeridas contém elevadas concentrações de fósforo, amônia e algum magnésio, o que a torna adequada para a recuperação de fósforo como estruvite num processo de cristalização [47].

Em geral, o digestato é rico em amônia e ortofosfato, mas apresenta um déficit em magnésio, pelo que a adição de magnésio é necessária para que a reação de precipitação tenha lugar. Reagentes como o óxido de magnésio (MgO), hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) e cloreto de magnésio ($MgCl_2$) são utilizados para adicionar magnésio ao líquido [48], [49].

Como a precipitação de estruvite ocorre em condições moderadamente básicas, utiliza-se um reagente alcalino, geralmente o $NaOH$, para elevar o pH a valores ótimos [10].

A estruvite é um dos compostos de fósforo mais insolúveis e, quando formada, não só é extraído fosfato como também azoto da solução. Ainda que a produção descontrolada de estruvite cause problemas já mencionados, a produção controlada de estruvite pode ser utilizada para remover fósforo das efluentes e reduzir as cargas de fósforo e azoto recirculadas para a fase líquida da ETAR [50]. A produção controlada de estruvite também tem benefícios para a estação de tratamento, tais como a redução dos custos de manutenção associados à acumulação de depósitos de estruvite e as receitas adicionais da venda dos cristais de estruvite recuperados como fertilizante [51].

2.2.1 Fatores que influenciam a cristalização de estruvite

- **pH e a adição de magnésio**

O pH em que a estruvite pode precipitar é um dos principais fatores que influenciam o processo de cristalização, uma vez que está ligado à solubilidade e à supersaturação [7]. A estruvite é solúvel em soluções ácidas e muito insolúvel em soluções alcalinas. No caso da estruvite, a saturação pode ser alcançada quer aumentando a concentração dos iões que a compõem, quer aumentando o pH. Por regra geral, o pH da solução a ser tratada é elevado para a cristalização deliberada da estruvite [33].

Durante a formação de estruvite, os protões são libertados na solução, baixando o pH. A diminuição do pH aumenta a solubilidade da estruvite, o que tem um efeito negativo sobre o processo de formação dos cristais. Em geral, as taxas mais elevadas de remoção de fosfato e amônia são observadas em valores alcalinos de pH. Por outro lado, um aumento do pH pode reduzir o tamanho do precipitado [7].

Quando o pH é utilizado para a cristalização de estruvite em águas residuais, este é elevado pela adição de uma solução de soda cáustica ($NaOH$) ou pelo *stripping* de CO_2 . Os valores de pH recomendados para a cristalização de estruvite situam-se no intervalo de 8 a 9.

Na maioria dos casos, o magnésio é o fator limitante para a cristalização de estruvite. Uma razão molar 1:1 de $Mg:P$ é desejável para o funcionamento normal do processo, pelo que uma fonte de magnésio é normalmente adicionada [33]. Dois tipos de magnésio são habitualmente utilizados no processo de estruvite: hidróxido de magnésio e cloreto de magnésio. A vantagem de utilizar cloreto de magnésio é

que dissolve e reage mais rapidamente do que o hidróxido de magnésio, o que encurta o tempo de reação. Contudo, o hidróxido de magnésio tem a vantagem de aumentar o pH. No entanto, o hidróxido de magnésio combina as funções de dosagem de magnésio e subida do pH, o que não podem ser otimizados independentemente um do outro [38].

Um estudo realizado por Xavier *et al.* (2014) com a finalidade de recuperar o fósforo presente no sobrenadante da digestão anaeróbia como estruvite, mostrou que com a utilização de $MgCl_2$ a pH 9, a remoção de fosfato foi de 90,6% e a remoção de azoto amoniacal de 29% [49]. Ren *et al.* (2015) efetuaram um estudo sobre a precipitação de estruvite nas escorrências do espessamento e da desidratação onde demonstram que a um pH de 6 a eficiência de remoção de fósforo é de 2,3% e com o aumento do mesmo até 10 a eficiência passa para 92,3% [52].

Quando o pH estava abaixo de 8, não foram observados precipitados, a eficiência de remoção de fósforo foi muito baixa, inferior a 15%. A principal razão para o sucedido deve-se ao aumento da concentração de iões H^+ na solução o que inibe a cristalização de estruvite.

- **Razão de Supersaturação**

A razão de supersaturação (SSR) pode ser determinada a partir da razão do produto de solubilidade condicional e do produto de solubilidade condicional em equilíbrio, como um indicador da possibilidade de precipitação, **Equação 2.16** [38]. Valores superiores a 1 indicam que a solução está supersaturada e a formação de estruvite é possível. A cristalização ocorre até o valor SSR atingir 1 (com este valor o sistema está em equilíbrio). Caso o valor SSR seja inferior a 1, o sistema está subsaturado e a precipitação não ocorre [53].

$$SSR = \frac{P_s}{P_{seq}} \quad (2.16)$$

Outra aplicação muito importante da SSR reside na definição da zona do metaestável do processo de cristalização. O conhecimento da zona metaestável é crucial nos processos de cristalização, pois ajuda na compreensão do comportamento de nucleação de um sistema [54].

A supersaturação é o principal parâmetro que determina o tamanho, a morfologia e a eficiência de remoção de fósforo da estruvite. Através da **Figura 2.8** é possível observar as diferentes morfologias e núcleos nas várias secções de um reator de formação de estruvite.

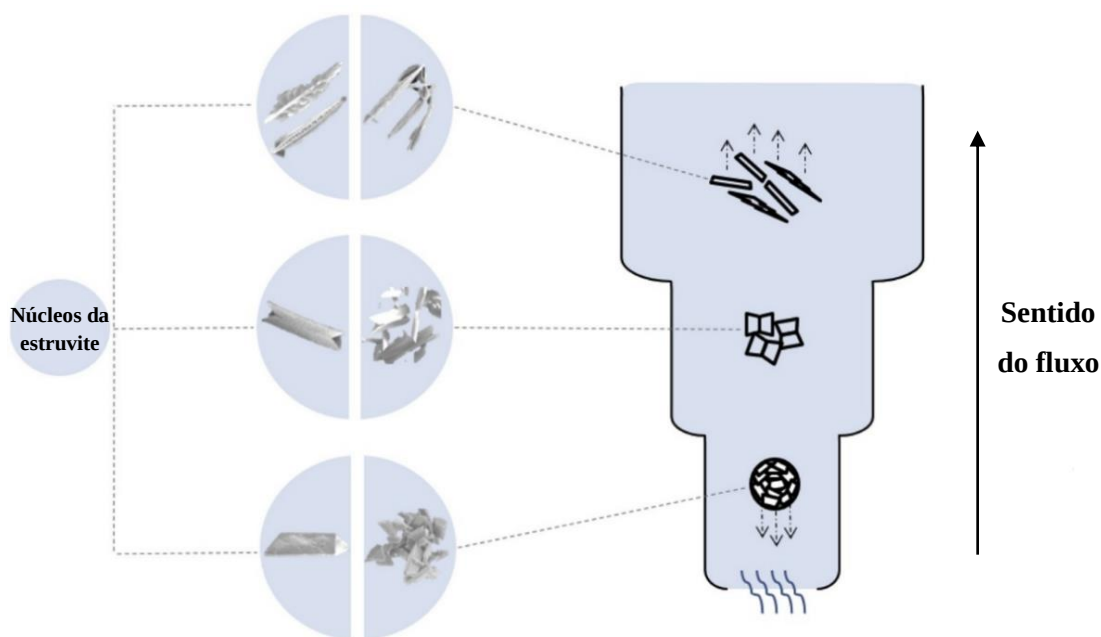


Figura 2.8 –Núcleos dos cristais de estruvite em diferentes secções do reator de cristalização (adaptado de [55])

A morfologia da estruvite observada em níveis baixos de supersaturação, $1 < SSR < 3$, mostrou uma estrutura facetada (poliédrica) com aspeto bipiramidal e geralmente sem defeitos significativos [55]. Com o aumento da supersaturação, $SSR > 3$, inicia-se uma transição de cristais bem definidos para cristais que pareciam ser homólogos com a morfologia em forma de X [55].

Um aumento da supersaturação leva à formação de cristais dendríticos e em forma de agulha, com uma fração elevada de cristais de baixa qualidade. A transição de cristais poliédricos para cristais dendríticos é causada por uma mudança no mecanismo de crescimento devido a um aumento da supersaturação.

O tamanho dos cristais e a sua distribuição são também fortemente influenciados pelo grau de supersaturação, uma vez que influenciam fortemente a taxa de nucleação [55].

Quanto maior for a supersaturação, maior será a taxa de nucleação em comparação com a taxa de crescimento dos cristais, resultando num número mais elevado de partículas pequenas. Por outro lado, quando a SSR está compreendida entre 1 e 3, resultam em partículas menos finas e cristais maiores.

Como tendência geral, o tamanho das partículas diminui com o aumento da supersaturação e valores mais baixos de supersaturação leva a uma distribuição mais homogênea dos tamanhos das partículas cristalizadas. Portanto, níveis mais baixos de supersaturação podem ser considerados para otimizar o processo [55].

- **Razão molar Mg:P**

Na presença de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} , formam-se vários tipos de fosfato de magnésio: estruvite, *newberyite* ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) e *bobierrite* ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) [56].

A formação de *newberyita* verifica-se sobretudo em sistemas com concentrações excessivas de Mg^{2+} e baixas concentrações de NH_4^+ e PO_4^{3-} , onde o pH é inferior a 7 [57]. A estruvite é mais abundante em sistemas com concentrações mais elevadas de amónia e fosfato em comparação com a concentração de magnésio.

Warmadewanthi & Liu (2008) mostraram que o aumento de Mg:P de 1:1 para 3:1 aumentou a remoção de fósforo de 47,4% para 92% [58]. Contudo, quando a razão Mg:P excedeu 2:1, o fosfato foi removido principalmente como *bobierite*. Razões molares de Mg:P mais elevadas aumentam a conversão de fósforo, mas a precipitação de estruvite torna-se limitada e outros compostos de fosfato de magnésio formam-se [56]. O excesso de magnésio diminui a pureza da estruvite.

Foi utilizada uma ampla gama de valores Mg:P para a precipitação de estruvite das águas residuais, mas na maioria dos casos a relação foi de 1:1 ou 1,3:1 [38].

- **Razão molar NH_4 :P**

Razões molares mais elevadas de NH_4 :P nas águas residuais promovem a formação de estruvite, o que também melhora a pureza do precipitado. Além disso, o NH_4^+ funciona como tampão do sistema, isto é, as alterações de pH são suprimidas em sistemas com elevado conteúdo de NH_4^+ [46].

A concentração de NH_4^+ influencia o crescimento e a espessura dos cristais de estruvite. Um aumento da concentração de NH_4^+ afeta a distribuição da supersaturação em torno do crescimento do cristal. Por sua vez, concentrações mais baixas resultam em superfícies mais lisas e menos ramificadas dos cristais.

- **Turbulência**

A turbulência é um parâmetro muito significativo na cristalização de estruvite [7]. A nucleação é controlada pela química da solubilidade, em que a taxa de crescimento é limitada pela baixa turbulência ou baixa energia da mistura. Por outro lado, demasiada turbulência pode inibir o crescimento uma vez que leva a fortes colisões dos cristais que quebram a sua estrutura cristalina, o que se traduz numa redução do tamanho dos mesmos.

Com um pH ótimo, o tempo de indução é influenciado pela turbulência no líquido, pois quanto maior for a velocidade agitação, mais curto será o tempo de indução e mais rápida será a nucleação da estruvite. Embora a turbulência seja um fenómeno importante, não existe uma quantificação universal da turbulência, especialmente em reatores de leito fluidizado [38].

O número de *Reynolds* tem sido utilizado como medida de turbulência, mas é de notar que em reatores de leito fluidizado, este conceito só deve ser utilizado como guia, uma vez que o número de *Reynolds* varia com a densidade do cristal no reator [33].

- **Efeito da temperatura na cristalização de estruvite**

A temperatura afeta o crescimento dos cristais, porque influencia as taxas relativas de difusão e de integração da superfície. Regra geral, temperaturas de cristalização mais elevadas levam a um crescimento controlado por difusão, enquanto temperaturas mais baixas conduzem a um crescimento por integração da superfície [59]. Geralmente quanto mais alta for a temperatura mais rápido crescem os cristais, o que afeta a sua forma e tamanho.

Boistelle *et al.* (1983) notaram efetivamente uma mudança entre os cristais de estruvite obtidos a 25°C e a 37°C. A 25°C o cristal de estruvite foi encontrado retangular e prismático, enquanto a 37°C eram principalmente quadrados e com espessura elevada [60]. Isto foi mais tarde confirmado por Babić-Ivančić *et al.* (2002), que explicou que para uma gama idêntica de concentrações, os cristais de estruvite adotam uma morfologia dendrítica maior a uma temperatura de 37°C do que a 25°C [61].

Além disso, concentrações elevadas de magnésio e pH baixo podem influenciar a natureza dos cristais formados, isto é, a altas temperaturas a estruvite transforma-se em *newberyita* mais rapidamente do que a baixas temperaturas [7].

- **Iniciar o reator com sementeira**

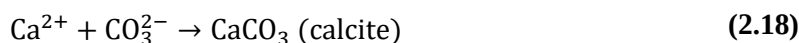
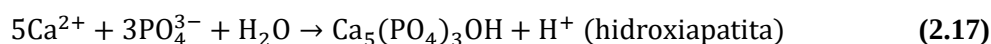
A estruvite não precipita sem núcleo, no entanto, a nucleação é desnecessária se a solução já estiver "semeada", isto é, adicionar materiais para servir de embriões para o crescimento dos cristais. No caso dos fluxos de águas residuais, devido à ausência de sementes no líquido, a estruvite cresce preferencialmente na superfície de tanques, tubos ou noutros equipamentos, que atuam como embriões. As sementes ajudam a superar a barreira energética inicial para a nucleação, pois estas atuam como centros de nucleação secundária que proporcionam o passo de cristalização [33].

Wang *et al.* (2003) avaliaram diferentes materiais de sementeira (quartzo, granito e estruvite) para induzir o crescimento e deposição de cristais de estruvite [62]. Concluíram que a estruvite mostrou os melhores resultados de remoção de fósforo entre os materiais de sementes estudados. Sugeriram também que a sementeira só era necessária na fase inicial e que o processo em curso eventualmente se torna autossuficiente [38].

- **Impurezas**

As impurezas presentes na solução condicionam a taxa de crescimento dos compostos cristalinos, na medida em que bloqueiam os locais onde os cristais se podem formar e inibem o aumento do tamanho dos mesmos. Embora o efeito das impurezas na cristalização de estruvite tenha sido estudado por poucos autores, sabe-se que a presença de iões de cálcio e carbonato no meio podem ter um efeito pejorativo na taxa de crescimento e aumentar o tempo de indução até que os primeiros cristais ocorram [7].

A partir do momento em que os níveis de cálcio são altos, os íons de cálcio podem interagir com o fosfato ou com os íons carbonato para formar fosfato de cálcio (geralmente como hidroxiapatita) ou carbonato de cálcio (geralmente como calcite), de acordo com as **Equações 2.17 e 2.18** [7]:



Le Corre *et al.* (2005) demonstraram que a formação de estruvite é limitada e até inibida pela formação de fosfato de cálcio amorfo quando a razão molar Mg:Ca é 1:1 ou superior [63]. Kabdasli *et al.* (2006) descobriram que o sódio, cálcio, sulfato e carbonato-bicarbonato afetam o tempo de indução, morfologia e tamanho dos cristais de estruvite [64].

- **Razão de reciclo**

A função mais importante da razão de reciclo é diluir a água residual que chega ao reator de modo que o processo de cristalização permaneça na região do metaestável. Também ajuda a alcançar a velocidade desejada nos reatores de leito fluidizado. É importante referir, que caso a remoção dos íons constituintes da estruvite for suficiente, a razão de reciclo serve apenas o propósito da diluição [33].

2.3 Tecnologias para a recuperação de fósforo

Para além das inúmeras utilizações em laboratório e em instalações à escala piloto, os processos de recuperação de estruvite atualmente são aplicados à escala industrial para o tratamento de águas residuais domésticas, industriais e resíduos agroindustriais devido à sua eficiência económica [10], [65]. As tecnologias industriais mais utilizadas incluem:

- **Ostara Pearl**

O processo Pearl da Ostara recupera fósforo de correntes ricas em nutrientes através da precipitação controlada de estruvite. Atualmente existem 23 instalações que utilizam este processo [10], ilustrado na **Figura 2.9**. Este baseia-se em dois princípios fundamentais: remoção máxima de nutrientes e extração contínua de fertilizantes comerciais de alta qualidade.

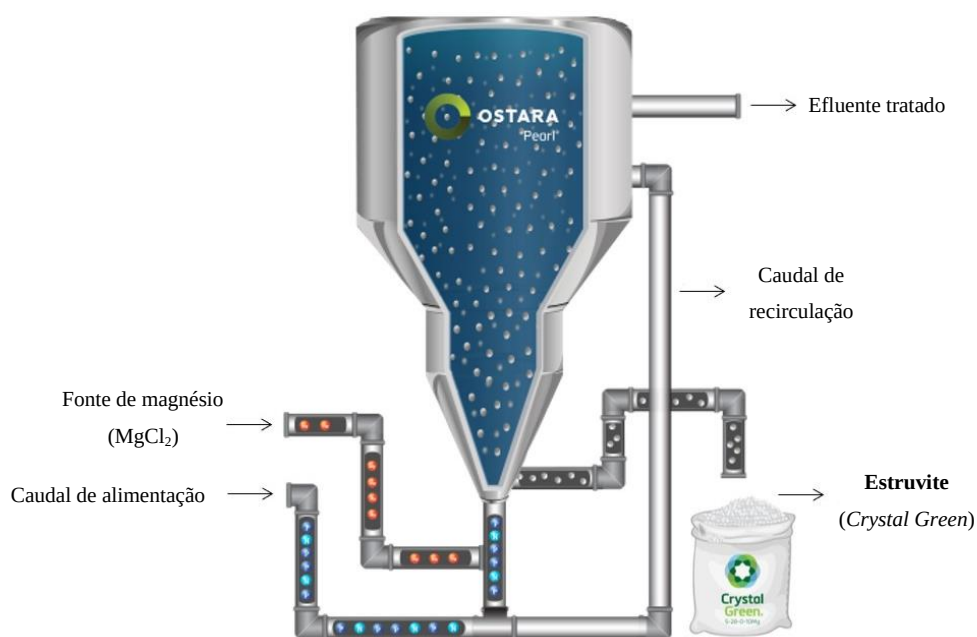


Figura 2.9 - Esquema geral da tecnologia Ostara Pearl (adaptado de [66])

O *design* da tecnologia incorpora características que ajudam a alcançar esses objetivos, tais como a geometria do reator e técnicas de controlo do processo [67].

A tecnologia da Ostara utiliza um reator de leito fluidizado para extrair cristais de estruvite e consiste em três zonas, cujo diâmetro aumenta de baixo para cima. As velocidades verticais são mais baixas na parte superior em comparação com a parte inferior, em que esta última é conhecida como zona de colheita. À medida que as partículas aumentam de granulometria devido ao crescimento e aglomeração dos cristais, algumas tornam-se suficientemente grandes para se fixarem na zona de colheita [68].

Os reagentes e os fluxos de entrada (caudal de alimentação e caudal de recirculação) são então introduzidos no fundo do reator [67]. Como o magnésio é o componente limitante, adiciona-se frequentemente uma solução de $MgCl_2$ ao reator para manter a razão Mg:P ligeiramente acima de 1:1, e adiciona-se uma solução de NaOH para ajustar o pH [65].

O efluente tratado é descarregado na parte superior do reator e devolvido à ETAR para tratamento posterior, onde uma percentagem deste mesmo efluente é devolvido à parte inferior do reator como caudal de recirculação. Isto permite controlar o tamanho do produto, bem como a adaptação do sistema aos caudais de alimentação.

Ao atingir o volume desejado de cristais no reator, estes são automaticamente removidos e em seguida o produto é desidratado, classificado por tamanho e opcionalmente armazenado em silos, num processo simples e totalmente automatizado. O conteúdo do silo é regularmente embalado em contentores intermédios para mercadorias a granel (IBCs) de 1 tonelada e armazenado até à sua venda. Durante a colheita, os nutrientes são continuamente introduzidos no reator a partir do circuito de escorrências e a

remoção dos nutrientes ocorre sem interrupção ou perda de eficiência [67]. Esta tecnologia tem sido relatada para alcançar uma maior eficiência de extração de fósforo e um produto mais comercializável, mas existem algumas desvantagens nesta tecnologia. O fluxo de recirculação é inevitável para fluidizar o reator e este fluxo de recirculação pode ser até 20 vezes o fluxo de alimentação. A tecnologia foi concebida para operar em razões de supersaturação de estruvite entre 1,3 e 1,7, com SSRs mais baixos resulta em menores taxas de nucleação e crescimento de cristais [7], [68]. Como resultado, o processo aumenta o tempo de retenção dos cristais para 8-12 dias. Outra desvantagem desta tecnologia é que requer uma alta velocidade do fluxo (cerca de 400 cm/min) na zona de colheita que envolve um elevado consumo de energia [68].

A Ostara permite às estações de tratamento remover até 22% de fósforo total das escurências e até 95% de fósforo e 15% do azoto amoniacal do sobrenadante da digestão [69]. Além disso, este processo pode produzir diariamente cerca de 500 kg/dia de partículas de estruvite com uma gama de tamanhos de 1,5 – 4,5 mm, através de um caudal de alimentação de 500 m³/dia [70].

• Phosnix

O processo Phosnix foi desenvolvido pela empresa japonesa Unitika Ltd. Environmental and Engineering Division, e é capaz de recuperar fósforo sob a forma de estruvite do circuito de escurências do processo de tratamento de águas residuais [71]. Um diagrama esquemático do sistema é mostrado na **Figura 2.10**.

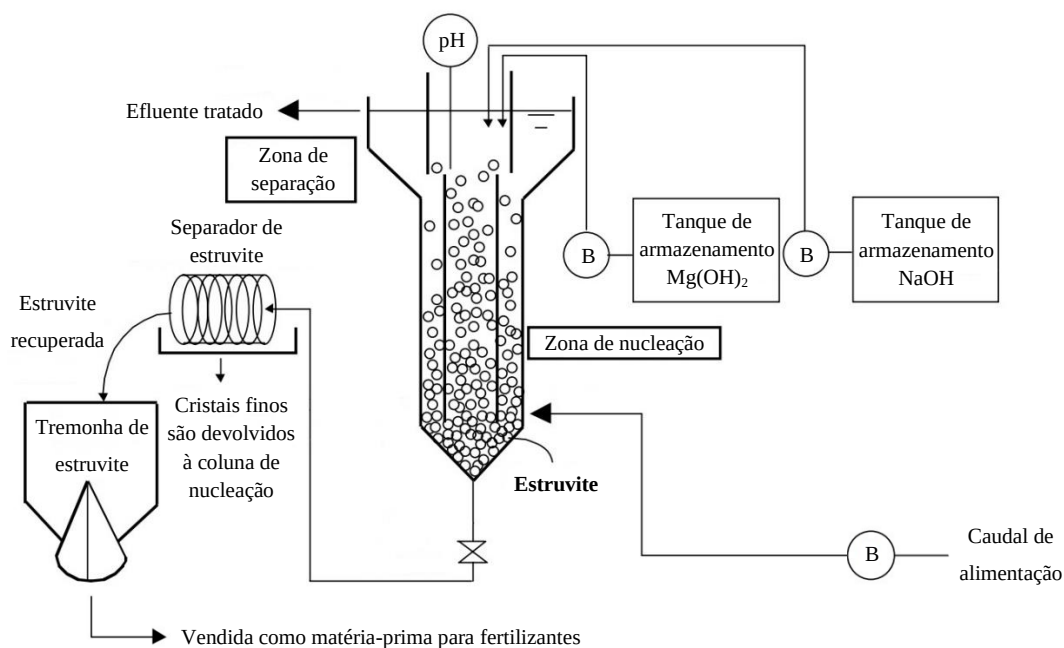


Figura 2.10 - Esquema geral da tecnologia Phosnix (adaptado de [71])

A escorrência da desidratação é alimentada no fundo de um reator de leito fluidizado, contendo um leito de estruvite granulada como material de semente para estimular o crescimento dos cristais. O $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é alimentado como fonte de magnésio até se obter uma razão molar Mg:P de 1:1, permitindo a nucleação e o crescimento de cristais de estruvite. O sistema de arejamento e adição de NaOH assegura um valor de pH de 8,2 a 8,8 [10].

Um tempo de retenção de 10 dias permite que os cristais cresçam entre 0,5 mm e 1,0 mm, após o qual são purgados do fundo da coluna de reação. As pequenas partículas de estruvite no líquido são separadas e devolvidas à coluna de reação para assegurar a continuidade do processo através da alimentação de novos materiais de sementes. Os cristais maiores são introduzidos numa tremonha para reduzir o teor de água para menos de 10%. Obtém-se uma eficiência de remoção de 90% de fósforo e os reatores em grande escala produzem entre 500 e 550 kg/dia de estruvite, a partir de um caudal de alimentação de 650 m^3/dia [70].

A estruvite extraída é vendida a empresas de fertilizantes como matéria-prima e misturada com materiais inorgânicos e orgânicos para ajustar a proporção de azoto, fósforo e potássio, para a produção de fertilizantes [71].

- **Phosphogreen**

A tecnologia Phosphogreen foi criada pela Suez e tem como objetivo a recuperação de fósforo de efluentes municipais ou industriais na forma de estruvite, através de um reator de leito fluidizado. O fósforo é recolhido das escorrências ricas com este nutriente, estas são introduzidas no reator, onde o *stripping* de CO_2 ocorre por injeção de ar. O pH é medido e, se necessário, corrigido pela adição de NaOH de modo a otimizar as condições de reação. O ponto central do processo é a introdução de MgCl_2 para produzir a cristalização de estruvite. A estruvite é então extraída no fundo do reator, lavada, drenada e desidratada antes de ser embalada, como é possível verificar na **Figura 2.11**.

Dada a viabilidade técnica e económica do processo, a concentração mínima de fósforo nas escorrências é de 70 mg/L [72].

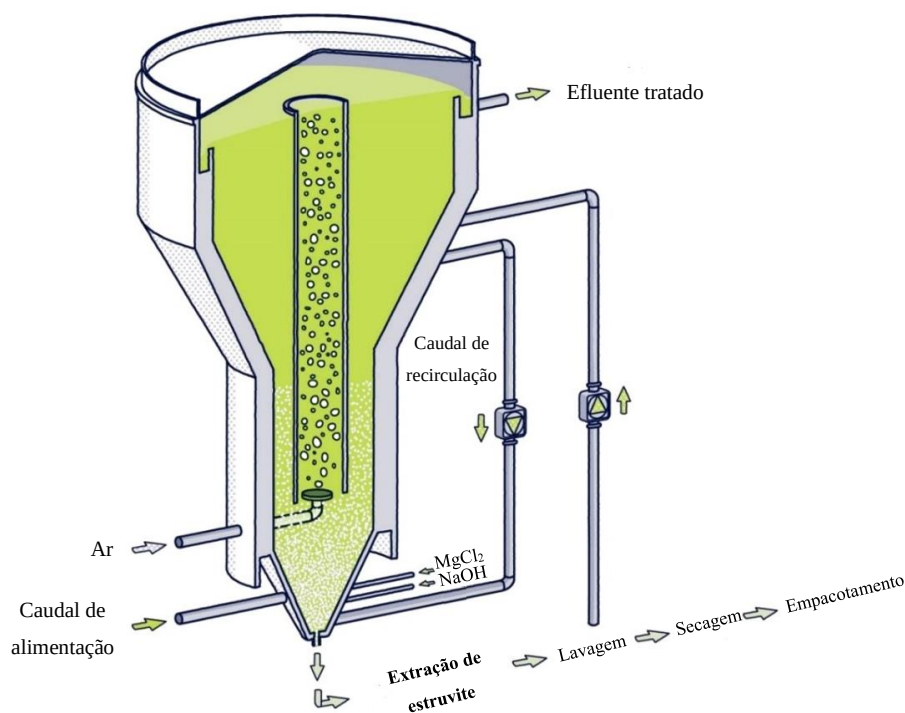


Figura 2.11 - Esquema geral da tecnologia Phosphogreen (adaptado de [73])

O fósforo é recuperado neste processo e transformado num fertilizante agrícola (estruvite) com as seguintes propriedades: 12,5% de fósforo, 5,5% de azoto e 10% de magnésio. Os tamanhos dos grânulos variam entre 1 e 3 mm [72].

Este processo apresenta as seguintes vantagens:

- Comercialização de estruvite como um fertilizante rentável;
- Redução do uso de produtos químicos;
- Maior tempo de vida útil dos equipamentos devido à precipitação controlada e localizada de estruvite;
- Redução dos custos de eliminação das lamas através da minimização dos volumes das mesmas;
- Reciclagem de recursos (fósforo, azoto): uma contribuição para a economia circular;
- Menor pegada ecológica através da poupança de energia, redução do volume de lamas, aumento da vida útil do serviço de equipamentos e redução do consumo químico.

• PHOSPAQ

O processo PHOSPAQ, desenvolvido nos Países Baixos pela Paques, tem como objetivo a remoção de fósforo e do azoto das águas residuais. O processo tem lugar num reator totalmente arejado que permite a degradação de CQO e recuperação de nutrientes sob a forma de estruvite [10]. O arejamento permite

a oxidação biológica de CQO e o *stripping* de CO_2 que favorece o estabelecimento de valores de pH de cerca de 8,2-8,3, o que é adequado para a precipitação de estruvite [70]. O MgO é doseado como uma fonte de Mg^{2+} para alcançar uma relação $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ estequiométrica desejável (1:1:1).

Para manter a estruvite no reator, este está equipado com um separador, representado na **Figura 2.12**.

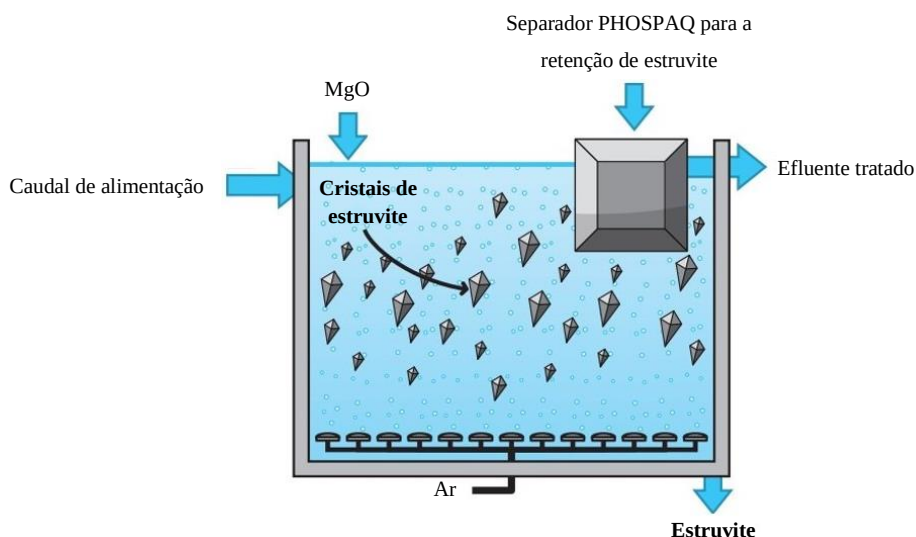


Figura 2.12 - Esquema geral da tecnologia PHOSPAQ (adaptado de [74])

À medida que os cristais crescem e se tornam mais pesados, estes atravessam pelo separador, sendo que os cristais mais pesados são depositados no tanque (removidos no fundo) e o efluente tratado sai pela parte superior do separador. A estruvite retirada pode então ser desidratada, resultando em um pó grosso [74]. Os cristais menores são mantidos em suspensão no reator atuando como núcleos para posterior cristalização de estruvite.

Esta técnica produz partículas de estruvite com cerca de 0,7 mm de tamanho. No entanto, este processo tem a desvantagem de se formarem muitos cristais de pequenas dimensões, que se perdem facilmente com o efluente. A uma escala industrial foram alcançadas taxas de remoção de fósforo de 75% a 81% [65].

- **NuReSys**

Nutrient Recycle Systems (NuReSys), desenvolvido pela empresa belga Akwadok, é um processo de dois reatores para remover o fósforo e azoto das águas residuais municipais e industriais e convertê-los em cristais de estruvite ecológicos (*BioStru*). O reator da **Figura 2.13** é do tipo CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) com um agitador e um algoritmo de controlo totalmente automatizado que assegura um pH ótimo (8-8,5), dosagem de reagentes (MgCl_2 e NaOH) e várias intensidades de agitação.

O pH adequado para a cristalização de estruvite é garantido por um sistema de arejamento que induz o *stripping* de CO₂ [70].

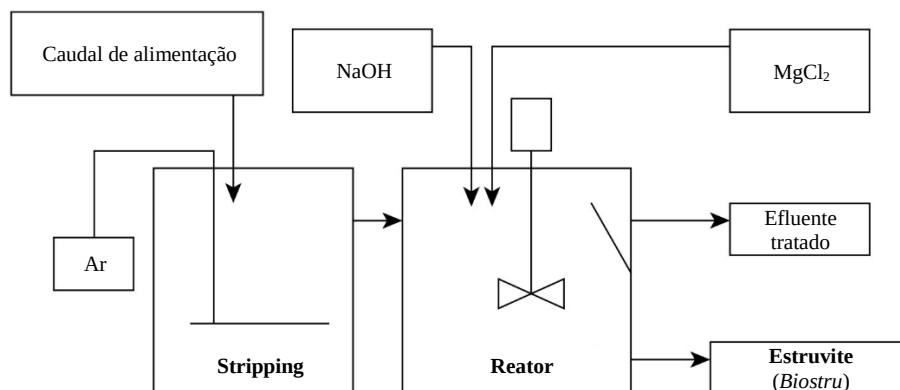


Figura 2.13 - Esquema geral da tecnologia NuReSys (adaptado de [75])

Os grânulos de estruvite formados são removidos por purga intermitente. Este processo resulta numa redução do teor de fósforo das lamas digeridas ou da escorrência da desidratação de aproximadamente 96%, produzindo partículas de estruvite de tamanhos variáveis de 2 a 6 mm [75]. Devido à instalação de reatores separados para o *stripping* do ar e cristalização de estruvite, esta tecnologia está associada a requisitos de pegada ecológica maiores. O processo tem a desvantagem de consumir uma grande quantidade de energia (24 kWh/kg P) devido à utilização do agitador [65].

A *BioStru* resultante serve como um excelente recurso para aumentar o rendimento e a produtividade das colheitas, substituindo os fertilizantes poluentes tradicionais. Parte do produto final é exportado para produtores de vinho franceses e outra parte de estruvite produzida é utilizada como matéria-prima para a produção de outros fertilizantes [70].

- **AirPrex**

A tecnologia AirPrex foi patenteada e desenvolvida pela Berliner Wasserbetriebe, Alemanha, para resolver os problemas de incrustação de estruvite a jusante dos processos de digestão anaeróbia [76]. Esta tecnologia está representada na **Figura 2.14**.

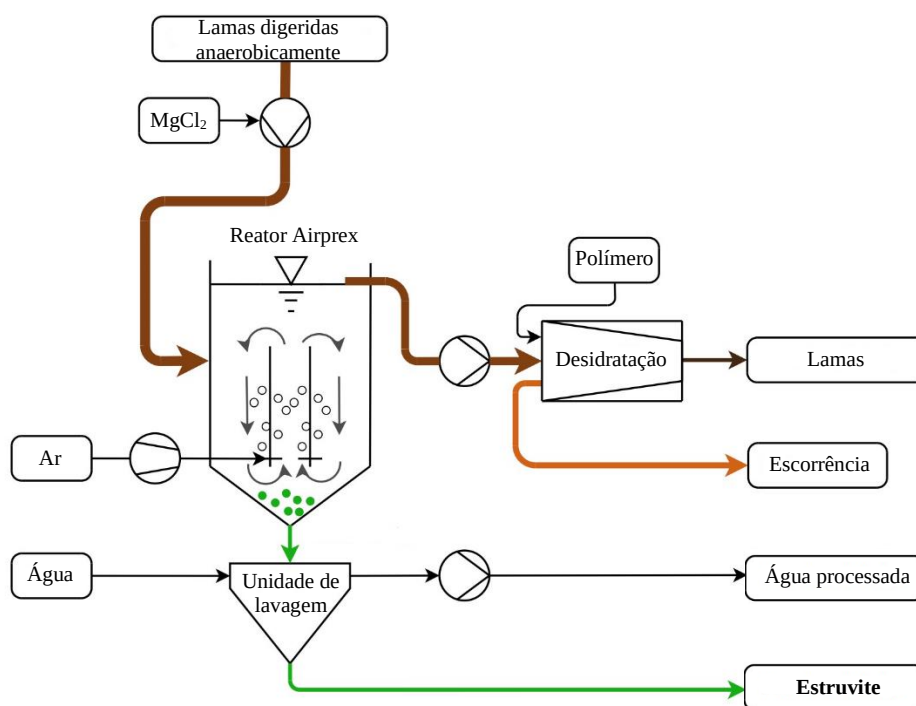


Figura 2.14 - Esquema geral da tecnologia AirPrex (adaptado de [77])

O problema foi resolvido através do desenvolvimento de um método para controlar a precipitação de estruvite: na tecnologia AirPrex, as lamas digeridas passam por um CSTR cilíndrico. Este cilindro tem uma zona interna agitada pelo fluxo de ar e uma zona de deposição entre o cilindro interno e externo. As bolhas levam a lama para cima na zona de arejamento, no centro do reator. Os íons de amônia e os íons fosfato estão presentes em concentrações suficientes nas lamas digeridas, enquanto os íons de magnésio são adicionados ao reator como $MgCl_2$ [70].

A mistura contínua no reator é assegurada por um regime específico de fluxo de circulação causado pela injeção de ar. Além disso, duas divisórias verticais promovem ainda uma circulação eficaz [10]. O ar é aplicado por duas razões, primeiro aumenta o pH das lamas digeridas e segundo permite um fluxo de recirculação interno entre as zonas arejadas e não arejadas. A recirculação permite que os cristais de estruvite escapem do fluxo e cresçam até um tamanho que possam precipitar [70].

Durante o tempo de residência da lama no reator de 6 a 8 horas, os cristais de estruvite formam-se e fixam-se no fundo do cone do mesmo por gravidade. A remoção de fósforo através desta tecnologia é até 90%. Os efeitos secundários úteis são: o aumento de 2 a 4% da matéria seca nas lamas desidratadas e uma redução de 35% no consumo de floculantes poliméricos [70].

Os cristais de estruvite depositados são descarregados em intervalos regulares e lavados para remover a lama residual. Uma vez lavados os poluentes orgânicos, a estruvite é utilizada como componente valioso para a produção de fertilizantes [77].

- **ANPHOS**

Esta tecnologia de recuperação de fósforo foi desenvolvida pela empresa holandesa Colsen, ilustrada na **Figura 2.15**. O processo é operado em *batch* em dois reatores em que no primeiro reator as águas residuais são arejadas, resultando num aumento do pH como resultado do *stripping* de CO_2 e no segundo reator, o $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ é adicionado às águas residuais e o fósforo é recuperado como estruvite [76]. O processo ANPHOS é capaz de remover 80-90% de fósforo. A estruvite produzida neste processo é sob a forma de pequenos cristais semelhantes a areia com um tamanho médio de 0,7 mm [70]. No tanque de reação, a estruvite formada deposita-se e é entregue a um sistema de desidratação/recuperação de estruvite. A estruvite resultante pode ser utilizada diretamente como fertilizante. Através deste tratamento, verifica-se também a redução de CQO, o que proporciona uma redução do consumo de oxigénio nos tratamentos seguintes [70].

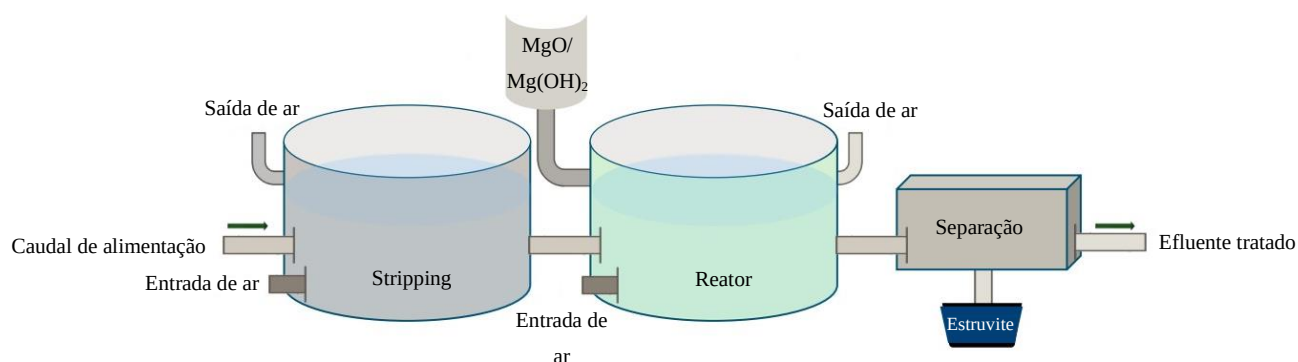


Figura 2.15 - Esquema geral da tecnologia ANPHOS (adaptado de [76])

A **Tabela 2.4** apresenta um resumo das tecnologias abordadas.

Tabela 2.4 - Visão geral das tecnologias de recuperação de fósforo na forma de estruvite em escala industrial para as águas residuais municipais e industriais [50], [65], [70], [78], [79]

Tecnologia	Tipo de reator	Tipo de alimentação ao reator	Reagentes: fonte de Mg; controle de pH	Caudal de alimentação (m³/dia)	Concentração de P na alimentação (mg/L)	Produto final	Produção (ton/dia)	Tamanho dos cristais (mm)	Eficiência de remoção (%)	pH	Razão molar Mg:P	Mercado	Número de instalações
Pearl (Ostara)	FBR	Escorrência da desidratação	MgCl ₂ ; NaOH	500	100-900	Estruvite (<i>Crystal Green</i>)	0,50-4	1,5-4,5	85	7,6-8,1	1; Variável	Campos de golfe e relvados municipais	23
Phosnix (Unitika Ltd.)	FBR	Escorrência da desidratação	Mg(OH) ₂ ; NaOH	650	100-110	Estruvite	0,50-0,55	0,5-1	90	8,5-8,8	1,3	Vendida a empresas de fertilizantes	2
Phosphogreen (SUEZ)	FBR	Escorrência da desidratação	MgCl ₂ ; NaOH + <i>Stripping</i> do ar	-	35-100	Estruvite	0,29-0,83	1-3	99	7,5-8	1,2-1,9	Vendida a empresas de fertilizantes	3
AirPrex (Berlinder Wasserbetriebe)	CSTR	Lamas digeridas anaerobicamente	MgCl ₂ ; Floculante (Rockaway PX60N)	1680-2000	150-250	Estruvite (<i>Berliner Pflanze</i>)	1-2,5	-	80-90	7,6-8	1,2-2,2	Indústria de fertilizantes	5
PHOSPAQ (Paques)	CSTR	Sobrenadante do digestor/ Escorrência da desidratação	MgO; <i>Stripping</i> do ar	2400-3600	60-65	Estruvite	0,8-1,2	0,7	80	8,2-8,3	-	Exportada para a Alemanha e misturada com outros fertilizantes	2
NuReSys (Akwadok)	CSTR	Lamas digeridas/ Escorrência da desidratação	MgCl ₂ ; NaOH + <i>Stripping</i> do ar	1920-2880	60-150	Estruvite (<i>Biostru</i>)	1,43-1,58	2-6	68-96	8-8,5	1-1,1	Exportada para França utilizada na produção de vinhos	9
ANPHOS (Colsen)	Batch	Escorrência	MgO/Mg(OH) ₂ ; <i>Stripping</i> do ar	100/4800	580/58	Estruvite	0,45/2	0,7	80-90	8,4-8,9	1-1,3	Exportada para a Alemanha e misturada com outros fertilizantes	5

FBR – Fluidized Bed Reactor; CSTR – Continuous Stirred Tank Reactor;

2.4 Descrição das escorrências

Nas ETAR, as escorrências são geradas a partir do processo de separação de líquidos e sólidos, normalmente envolvendo processos de espessamento e desidratação. O líquido separado é reciclado de volta para a estação de tratamento. Este líquido é altamente concentrado e com elevada carga em nutrientes, incluindo fósforo e azoto [80]. As escorrências contêm propriedades distintas relativamente aos afluentes que chegam à ETAR. Isso deve-se às diferentes concentrações de nutrientes que são fornecidas às águas residuais, ao tipo de lama tratada, à tecnologia utilizada no tratamento primário e secundário, e ao método de digestão e desidratação ao qual as lamas são sujeitas [81]. As concentrações de azoto amoniacal e ortofosfato provenientes da digestão dependem das concentrações presentes nos sólidos que alimentam o digestor e da eficiência de degradação destes na digestão.

Durante a desidratação de lamas a água de lavagem dos filtros de prensa e de banda é combinada com o seu filtrado, combinando uma diluição dos nutrientes e numa redução de temperatura. Por outro lado, ao desidratar com centrífugas mecânicas, as concentrações das escorrências são muito semelhantes às concentrações de sobrenadantes dos digestores anaeróbios [80].

- **Fósforo**

O fósforo nas águas residuais é encontrado principalmente em três formas: ortofosfatos ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$), polifosfatos (P_2O_5) e fósforo orgânico. Para as ETAR, onde o tratamento é realizado por remoção biológica de fósforo, o teor do mesmo nas escorrências é de grande importância.

A **Tabela 2.5** apresenta alguns exemplos de concentrações de fósforo em escorrências encontrados por diversos autores, nas diferentes fases do tratamento de lamas.

Tabela 2.5 – Concentração de fósforo total (mg/L) nas escorrências dos diferentes tipos de tratamento de lamas [82]–[84]

Parâmetro	Origem das escorrências	Intervalo (mg/L)
Fósforo Total	Espessador Gravítico	[3 - 5]
	Digestor Anaeróbio	[15 - 500]
	Centrífuga	[5 - 20]
	Linha de Escorrências: Espessador, Digestor	[14,2 - 56]
	Anaeróbio e Desidratação	

No tratamento biológico, o fósforo é sujeito a condições anaeróbias antes de entrar no tanque de arejamento. O ar introduzido nos tanques é somente para possibilitar a mistura do licor misto, pelo que imperam as condições anaeróbias necessárias para o desenvolvimento de PAOs, de modo a remover os ortofosfatos no tratamento biológico por lamas ativadas.

As condições anaeróbias iniciais são necessárias para que os PAOs obtenham uma vantagem seletiva sobre outras bactérias, por meio da sua capacidade de absorver substrato na forma de ácidos gordos voláteis (AGVs), como ácido acético e ácido propiônico. Estes resultam da fermentação da matéria orgânica biodegradável, por intermédio de bactérias facultativas. Os PAOs assimilam os AGVs do líquido e armazenam-os internamente, ligando-os para formar moléculas complexas de carbono de cadeia longa, os polihidroxialcanoatos (PHAs), um polímero de armazenamento de carbono.

Grande parte da energia necessária para absorver os AGVs e, posteriormente, sintetizar os PHAs, vem da hidrólise de outro biopolímero, o polifosfato [82].

Quando o polifosfato é hidrolisado, ou seja, decomposto em ortofosfato para fornecimento de energia, este é libertado para o meio extracelular. Porém, as moléculas de ortofosfato não podem atravessar a membrana celular por si mesmas porque são carregadas negativamente, no entanto durante o processo ligam-se com o magnésio ou com o potássio que são carregados positivamente. Durante a ligação as cargas são neutralizadas, e deste modo podem atravessar a membrana celular e passar da célula para o meio extracelular, sendo dirigido para a fase líquida [85]. Os catiões de magnésio e de potássio são encontrados em quantidades suficientes em águas residuais domésticas permitindo esta ligação. A **Figura 2.16** ilustra o modelo bioquímico para os PAOs em condições anaeróbias e aeróbias.

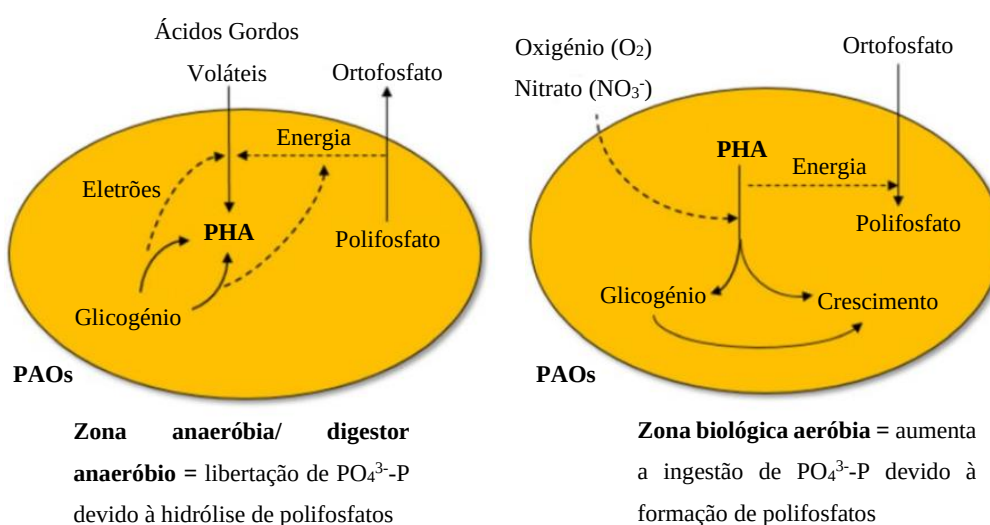


Figura 2.16 – Modelo bioquímico dos PAOs em condições anaeróbias e aeróbias

Durante o arejamento, em condições aeróbias, as reservas de carbono previamente armazenadas como PHA pelos PAOs são oxidadas com oxigênio ou nitrato. As reservas de PHAs acumuladas são utilizadas para produzir energia, permitindo o crescimento celular. Durante a conversão dos PHAs em energia, forma-se glicogénio. A biomassa que se forma possui grandes reservas de polifosfatos, correspondentes à remoção do fósforo do afluente. A energia produzida é utilizada para formar ligações entre os ortofosfatos solúveis, presentes no afluente, e incorporá-los na forma de polifosfatos dentro das células. Durante o processo de lamas ativadas convencional, o fósforo é retido nas lamas, enquanto permanecer em condições aeróbias. A partir do momento em que as lamas apresentarem déficit em oxigênio molecular, acontece a libertação de fósforo. Processos como espessamento e digestão anaeróbia são responsáveis pela libertação de fosfatos para a fase líquida. No decorrer do espessamento por gravidade das lamas biológicas, um tempo de retenção hidráulico equivalente a um dia é suficiente para libertar cerca de 50% dos polifosfatos contidos nas lamas. Depois de dois dias, a libertação está quase completa. O espessamento gravítico de lamas mistas resultará numa maior libertação de fosfatos, devido à presença de CQO biodegradável na lama primária [81].

Na digestão anaeróbia, o teor de fósforo tende a aumentar devido às condições anaeróbias a que está exposto. Na desidratação, o fósforo libertado é reciclado de volta à entrada da ETAR, através das escorrências da desidratação. Neste cenário, o fósforo é circulado em *loop* dentro do sistema de tratamento de águas residuais e não é removido, aumentando assim a carga de fósforo ao longo do tempo [33].

• Azoto

As principais razões da poluição por azoto nas águas residuais são a degradação de materiais vegetais e animais, a excreção de resíduos de origem humana, aminoácidos, ureia, ácido úrico, purinas e pirimidinas (compostos orgânicos com um grupo funcional amina). Nas águas residuais, o azoto pode existir em várias formas, como amoníaco (NH_3), ião amónia (NH_4^+), azoto orgânico e por vezes na forma oxidada de azoto como, nitritos (NO_2^-) e nitratos (NO_3^-) [86].

Tal como acontece com o fósforo, as concentrações de azoto nas escorrências variam, dependendo do tipo de digestão anaeróbia e dos mecanismos de desidratação a que as lamas estão sujeitas. Ou seja, a qualidade das escorrências provenientes da desidratação das lamas é influenciada pela tecnologia que se adota a montante da mesma.

Apenas 7-20% do azoto esteja na fase sólida das lamas digeridas e os restantes 80-93% na fase líquida, isto é, nas escorrências [87]. Como mostra a **Tabela 2.6**, as concentrações de NH_4^+ nas escorrências que advêm da desidratação são consideravelmente altas, o tratamento separado destes efluentes pode reduzir a carga de azoto em 5-25% e melhorar significativamente a qualidade das águas residuais [88].

Tabela 2.6 - Concentração de azoto amoniacal e azoto total (mg/L) nas escorrências dos diferentes tipos de tratamento de lamas [43], [80], [89]–[91]

Parâmetro	Origem das escorrências	Intervalo (mg/L)
Azoto Amoniacal	Espessador Gravítico	[500 - 800]
	Digestor Anaeróbio	[900 - 3000]
	Centrífuga	[500 - 1500]
Azoto Total	Digestor	510
	Centrífuga	780

• Sólidos Suspensos Totais (SST)

Os sólidos suspensos totais é uma variável utilizada para monitorizar os vários processos de tratamento e para verificar a qualidade das águas residuais. Os sólidos suspensos no sobrenadante do digestor colocam uma carga muito elevada na ETAR quando este é devolvido aos principais processos de tratamento, dado que os sólidos em suspensão no sobrenadante variam entre 12% e 70,8% do total de sólidos na alimentação [92].

O fluxo de retorno proveniente da desidratação, contém uma concentração inferior de sólidos suspensos comparado com sobrenadante do digestor (**Tabela 2.7**), representando geralmente 10% ou menos da carga de entrada [92]. Os equipamentos da desidratação foram concebidos para proporcionar a separação sólido-líquido e reduzir significativamente a quantidade de sólidos devolvidos às principais linhas processuais do tratamento (tratamento primário e secundário).

Tabela 2.7 - Concentração de sólidos suspensos totais (mg/L) nas escorrências dos diferentes tipos de tratamento de lamas [82], [93]

Parâmetro	Origem das escorrências	Intervalo (mg/L)
SST	Digestor Anaeróbio	[2000 - 15000]
	Centrífuga	[100 - 1000]

- **Temperatura e pH**

Os valores de pH nas escorrências são ligeiramente alcalinos. O pH das escorrências provenientes do digestor anaeróbio, seguido de desidratação, é de 7,6 [91]. A temperatura das escorrências vai depender da sua origem. Tendo como exemplo a centrifugação mecânica das lamas digeridas anaerobicamente, estas normalmente originam escorrências com uma temperatura próxima à do digestor (35-40°C), dependendo das perdas de calor e do equipamento de desidratação.

Se os filtros de prensa e de banda forem usados como processo de desidratação, a água de lavagem dos filtros é combinada com o seu filtrado, numa redução da temperatura (20-30°C), a menos que o filtrado seja coletado separadamente da água de lavagem.

Nas circunstâncias em que é efetuado o tratamento das escorrências por processos físicos-químicos (precipitação de estruvite, precipitação química, *stripping* do azoto, troca iónica com resinas seletivas) e biológicos (nitrificação/desnitrificação, remoção de azoto através da nitrificação parcial (SHARON), remoção de azoto – oxidação anaeróbia (Anammox)), o pH e a temperatura são parâmetros importantes em ter em observação.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caraterização da escorrência da desidratação

Primeiramente, foi realizada uma caraterização do centrato da centrífuga para avaliar as concentrações das frações dissolvidas de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e Mg^{2+} (constituintes da estruvite) através de kits de testes químicos da *HACH LANGE*. As amostras para a devida caraterização foram recolhidas no período compreendido entre 30 de março e 05 de setembro de 2022. Numa fase inicial (30 de março - 5 de maio), as amostras foram recolhidas 3 vezes ao dia, espaçadas por 3h (10h, 13h e 16h).

Posteriormente, devido ao número limitado de kits, a frequência de amostragem teve de ser reduzida para 2 vezes ao dia (10h e 16h) e assim se manteve. O controlo dos kits foi implementado a fim de manter uma caraterização contínua ao longo do tempo.

Foram recolhidas amostras de segunda-feira a quinta-feira, dado que à sexta-feira existia a impossibilidade de utilizar o laboratório da Fábrica de Água de Frielas.

Através da **Figura 3.1**, é possível observar o local onde foi realizada a colheita da amostra para posterior análise, retirada com a ajuda de um copo que dispunha de um cabo de longo alcance.

Logo após a recolha, foi necessário medir o pH e a temperatura da amostra com um medidor de pH portátil com um sensor de temperatura incorporado da *Hanna Instruments* (HI98121), representado na **Figura 3.2**. Foi ainda registado, no momento da recolha, as centrífugas que estavam em operação.



Figura 3.1 – Recolha da amostra da escorrência da centrífuga 3



Figura 3.2 – Medidor de pH portátil com sensor de temperatura (HI98121)

Depois, através dos kits de testes químicos LCK049 (ortofosfato), LCK326 (magnésio) e LCK502 (azoto amoniacal) obteve-se a concentração dos principais constituintes da estruvite, utilizando os procedimentos descritos no **Anexo II**. Do lado esquerdo da **Figura 3.3**, estão os kits antes de se proceder à realização do protocolo e do lado direito, os kits prontos a serem testados.

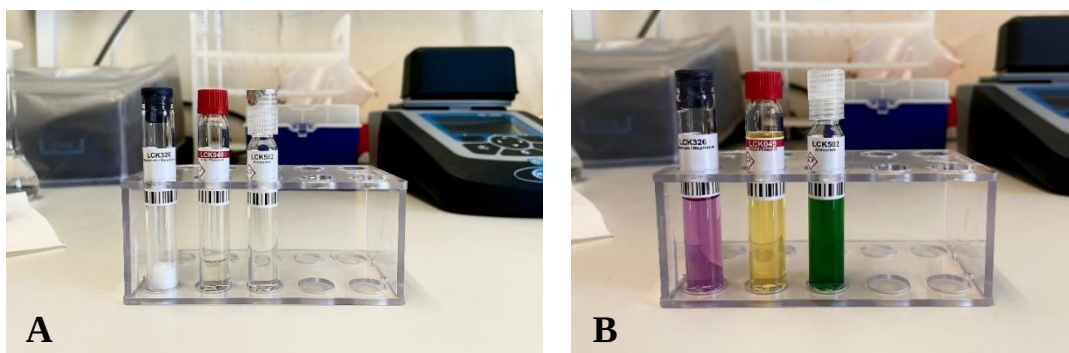


Figura 3.3 – Kits de testes químicos: A) Antes de realizar o protocolo; B) Depois de realizar o protocolo

Para uma leitura correta dos kits, a temperatura da amostra de água residual deve estar compreendida entre 15°C e 25°C nos kits de ortofosfato e magnésio e 20°C no que diz respeito ao kit de azoto amoniacal. Como a amostra recolhida se encontra sempre acima deste valor, é necessário arrefecê-la, colocando-a durante cerca de 20 minutos numa arca frigorífica para garantir a temperatura desejada para o bom funcionamento dos ensaios.

A medição do kit de ortofosfato requer diluição da amostra, uma vez que a concentração de ortofosfato na solução excede o intervalo de leitura do kit. Utilizou-se o espectrofotómetro DR1900 para a testagem dos kits, representado na **Figura 3.4**. No **Anexo III** encontram-se os resultados obtidos da caracterização.



Figura 3.4 – Espectrofotômetro DR1900

Os materiais usados para determinar a caracterização da ocorrência da desidratação foram:

- Frascos de laboratório para as amostras recolhidas (plástico);
- Medidor de pH portátil com termómetro (HI98121);
- Micropipeta de 100-1000 mL;
- Micropipeta de 20-200 μ L;
- Pipeta volumétrica de 5 mL;
- Balão volumétrico de 50 mL/100 mL;
- Pompete;
- Esguicho;
- Kits de ortofosfato (LCK049), magnésio (LCK326) e azoto amoniacal (LCK502);
- Espectrofotômetro DR1900.

3.2 Determinação da curva de solubilidade de estruvite

A metodologia aqui apresentada é baseada em várias dissertações da UBC (*University of British Columbia*) [32], [33], [38], [39]. Estes estudos utilizam uma abordagem geral para determinar a curva de solubilidade da estruvite associada a fluxos ricos em fósforo. Pretende-se determinar a curva de solubilidade da estruvite, por meio da alteração dos valores de pH da solução-mãe de água residual a analisar. Para o efeito, foram necessárias 20 (**Curva de solubilidade – 1**) e 10 (**Curva de solubilidade – 2**) subamostras de água residual, cada uma com valor de pH distinto. Como mostram as **Tabelas 3.1** e **3.2**, foi estabelecido que os valores de pH deveriam estar equidistantes uns dos outros.

Tabela 3.1 – Valores pH ajustados para obter a curva de solubilidade – 1 da estruvite

pH (escala de Sörensen) : Curva de solubilidade – 1										
Jar-Test (Velp Scientifica - JLT6)	6,5	6,8	7,1	7,4	7,7	8,0	8,3	8,6	8,9	9,2
Jar-Test (G.VITTADINI)	7,2	7,5	7,8	8,1	8,4	8,7				

Tabela 3.2 - Valores pH ajustados para obter a curva de solubilidade – 2 da estruvite

pH (escala de Sörensen): Curva de solubilidade – 2										
Jar-Test (Velp Scientifica - JLT6)	6,5	6,9	7,3	7,7	6,5	8,1	8,5	8,9	9,3	8,1
Jar-Test (G.VITTADINI)	6,9	7,3	7,7	8,5	8,9	9,3				

Antes de abordar o procedimento geral efetuado para a determinação da curva de solubilidade da estruvite, vários fatores devem ser considerados:

- Na **Curva de solubilidade - 1** o Jar-Test mais à direita na **Figura 3.5**, no início do teste não estava a funcionar como previsto. No caso do Jar-Test funcionar conforme esperado, os valores aqui ajustados não foram coincidentes com os do outro Jar-Test de forma a ter mais pontos distintos na curva de solubilidade.



Figura 3.5 – Jar-Tests utilizados no decorrer das experiências com os respetivos gobelés de vidro inseridos com água residual

- Na **Curva de solubilidade – 2**, devido à necessidade de analisar mais componentes (alumínio, ferro e cálcio), foi preciso replicar as amostras de modo a ter uma maior quantidade das mesmas para serem analisadas. Isto resultou num menor número de ajustes de pH comparativamente à **Curva de solubilidade – 1**.

- Ao contrário da metodologia UBC, a temperatura não pôde ser controlada durante a determinação das curvas. O laboratório onde foi realizada as experiências (ETAR de Chelas) não dispunha de sistemas de controlo de temperatura. As experiências aí realizadas, tanto **Curva de solubilidade – 1** como na **Curva de solubilidade – 2**, foram feitas à temperatura ambiente, que variava ao longo do dia. No que diz respeito à **Curva de solubilidade – 1**, não existiu um controlo da temperatura ao longo da experiência, mas para a **Curva de solubilidade – 2** a variação da temperatura ambiente foi medida e registada, de 3h em 3h num período de 24h.

O valor de pH da solução-mãe foi primeiramente determinado. Para obter as concentrações totais de equilíbrio para os valores de pH desejados, uma amostra de 25L de escurência foi retirada inicialmente da centrífuga da ETAR de Frietas. A determinação da curva de solubilidade de estruvite implica condições de agitação permanente. Deste modo, torna-se necessária a utilização de um Jar-Test, neste caso foram utilizados dois Jar-Tests.

Os gobelés, contendo 1L de água residual, foram de seguida colocados em cima dos agitadores do Jar-Test. As informações fornecidas nos estudos da UBC indicaram que os gobelés de vidro cheios tinham 1,5L de capacidade em vez de 1L, porém os gobelés de 1,5L de capacidade eram muito grandes para caber nos aparelhos de Jar-Test.

O volume restante da amostra da escurência foi armazenado num frigorífico, para que suas características fossem preservadas, até que fosse novamente utilizada, uma vez que a realização da curva decorreu em mais do que um dia.

Uma vez garantidas as condições supramencionadas, adicionou-se cerca de 10 g de cristais de estruvite em cada gobelé. A estruvite introduzida, para a **Curva de solubilidade – 1**, foi originalmente retirada da bomba da centrífuga 3 da ETAR de Frietas numa das suas limpezas, enquanto para a **Curva de solubilidade – 2** a estruvite utilizada foi obtida do antigo poço de escurências da desidratação. A estruvite recolhida para a **Curva de solubilidade – 2** apresentava uma cor branca, característica deste composto, ao contrário da estruvite recolhida para a **Curva de solubilidade – 1**, como se pode observar na **Figura 3.6**.

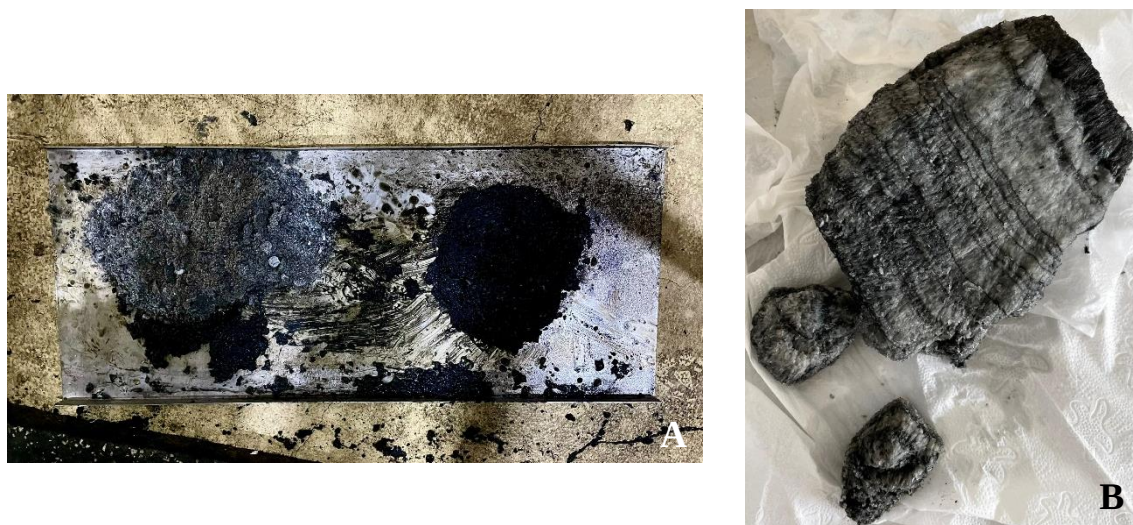


Figura 3.6 – Estruvite recolhida: A) Bomba da centrífuga 3; B) Antigo poço de escorrências da desidratação

Por razões logísticas, não foi possível coincidir o dia da retirada de estruvite de ambos os casos com o dia da sua introdução nos gobelés. Para obter melhores condições de conservação, a estruvite retirada foi armazenada num frigorífico a 5°C, desde o dia da sua obtenção até o dia em que a estruvite foi introduzida nos gobelés.

O pH foi ajustado, conforme pretendido. O pH da escorrência da centrífuga foi medido com um medidor de pH digital portátil. Algumas gotas de soluções de NaOH (1N) e de HCl (1N) foram adicionadas a cada um dos gobelés, dependendo se o valor de pH desejado era superior ou inferior ao da solução-mãe, respetivamente.

Enquanto as gotas dos reagentes foram introduzidas no gobelé, uma a uma, mediu-se o pH, por meio da imersão de um pH digital portátil na solução. Isto permitiu controlar a adição de gotas de reagente de acordo com o valor de pH desejado. Além disso, para aumentar a homogeneidade da solução durante a adição de reagentes, os gobelés foram agitados ao longo deste processo de ajuste de pH. Imediatamente após a conclusão do ajuste de pH, os Jar-Tests foram mantidos em agitação, e foram deixados em operação por 24h consecutivas, a 70 RPM.

O equilíbrio é alcançado 24 horas após as condições iniciais da solução-mãe terem sido alteradas em cada gobelé, uma vez que houve mistura e (ou) agitação contínua e constante. Após 24 horas, o pH e a condutividade em cada frasco foram medidos.

Por último, foi realizada a separação das subamostras para os frascos do ISQ (Instituto de Soldadura e Qualidade), conforme ilustra a **Figura 3.7**.



Figura 3.7 – Divisão das subamostras para os frascos fornecidos pelo ISQ

As soluções, em equilíbrio, devem de seguida ser analisadas pelo laboratório externo em termos de pH e das concentrações analíticas totais dos constituintes de estruvite, Mg, NH_4 e PO_4 . Adicionalmente, foram analisadas as concentrações de alumínio, ferro e cálcio na **Curva de solubilidade – 2**, de forma a compreender se estes iões afetam a solubilidade da estruvite.

Os métodos analíticos utilizados para a determinação dessas concentrações analíticas estão presentes na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3 – Métodos analíticos utilizados para determinar as concentrações analíticas dos diferentes iões e pH

Concentrações analíticas dos iões	Métodos analíticos
Mg^{2+}	Espectrometria de Emissão de Plasma (ICP-OES)
NH_4^+	Espectrofotometria de Absorção Molecular (Método do fenato)
PO_4^{3-}	Espectrofotometria de Absorção Molecular (Ácido Ascórbico)
pH	Electrometria

Uma vez determinadas as concentrações analíticas, foi possível calcular o P_{seq} , cada um relacionado com o respetivo pH de equilíbrio. O P_{seq} foi calculado de acordo com a **Equação 2.15**, multiplicando as concentrações analíticas dos iões constituintes da estruvite. O gráfico pP_{seq} vs pH resulta em vários pontos distintos que podem ser ajustados para uma curva polinomial de 2ª ordem.

Os resultados obtidos para a construção das curvas encontram-se no **Anexo IV**.

Todos os materiais usados para determinar as curvas de solubilidade da estruvite foram os seguintes:

- Escorrência da desidratação – 25L;
- Recipientes de plástico para a recolha da escorrência;

- Gobelés de vidro – 10 unidades;
- Estruvite;
- HCl – 1N;
- NaOH – 1N;
- Pipeta de Pasteur – 2 unidades;
- Medidor de pH portátil com termômetro incorporado - HI98121;
- Medidor de condutividade – *HACH LANGE* HQ40d-multi;
- Jar-Test – 2 unidades;
- Frascos para as amostras – fornecidos pelo ISQ;
- Espátula;
- Balança.

Os cronogramas dos ensaios para a **Curva de solubilidade – 1** e **Curva de solubilidade – 2**, estão representados na **Tabela 3.4**. Note-se para a **Curva de solubilidade – 1** os 2 brancos realizados foram feitos a cada um dos Jar-Test utilizados. Para a **Curva de solubilidade – 2** devido ao menor número de ajustes de pH, optou-se só por fazer 1 branco e ter mais um ponto para a curva de solubilidade.

Tabela 3.4 – Cronograma das experiências referentes à Curva de solubilidade – 1 e Curva de solubilidade - 2

Data	Tarefa	Local
Curva de solubilidade - 1		
10/maio (9h00 – 10h00)	Recolha de amostras de escurência (25L)	Frietas
10/maio (10h00 – 11h00)	Preparação da bancada e início dos ensaios (amostras 1 à 10 – contém 2 brancos)	Chelas
11/maio (11h00 – 12h00)	Preparação da bancada e início dos ensaios (amostras 11 à 20 – contém 2 brancos)	Chelas
11/maio (14h00 – 15h00)	Entrega dos frascos das amostras 1 à 10 no laboratório Beirolas	Beirolas
12/maio (11h00– 12h00)	Preparação das amostras 11 à 20 para frascos do ISQ	Chelas
12/maio (12h00 – 13h00)	Entrega dos frascos das amostras 11 à 20 no laboratório de Beirolas	Beirolas
Curva de solubilidade - 2		
21/junho (9h00 – 10h00)	Recolha de amostras de escurência (25L)	Frietas

21/junho (10h00 – 11h00)	Preparação da bancada e início dos ensaios (amostras 21 à 25 – contém um branco)	Chelas
22/junho (11h00 – 12h00)	Separação das amostras 21 à 25 para frascos do ISQ Preparação da bancada e início dos ensaios (amostras 26 à 30 – contém um branco)	Chelas
22/junho (14h00 – 15h00)	Entrega dos frascos das amostras 21 à 25 no laboratório Beirolas	Beirolas
23/junho (11h00– 12h00)	Separação das amostras 26 à 30 para frascos do ISQ	Chelas
23/junho (12h00 – 13h00)	Entrega dos frascos das amostras 26 à 30 no laboratório de Beirolas	Beirolas

3.3 Reator de cristalização de estruvite – Escala piloto

3.3.1 Processo de cristalização de estruvite

O reator de cristalização segue o conceito de um reator de leito fluidizado, com quatro secções transversais (A, B, C e D) e com diâmetros crescentes de baixo para cima. Um desenho esquemático do reator encontra-se representado na **Figura 3.8**.

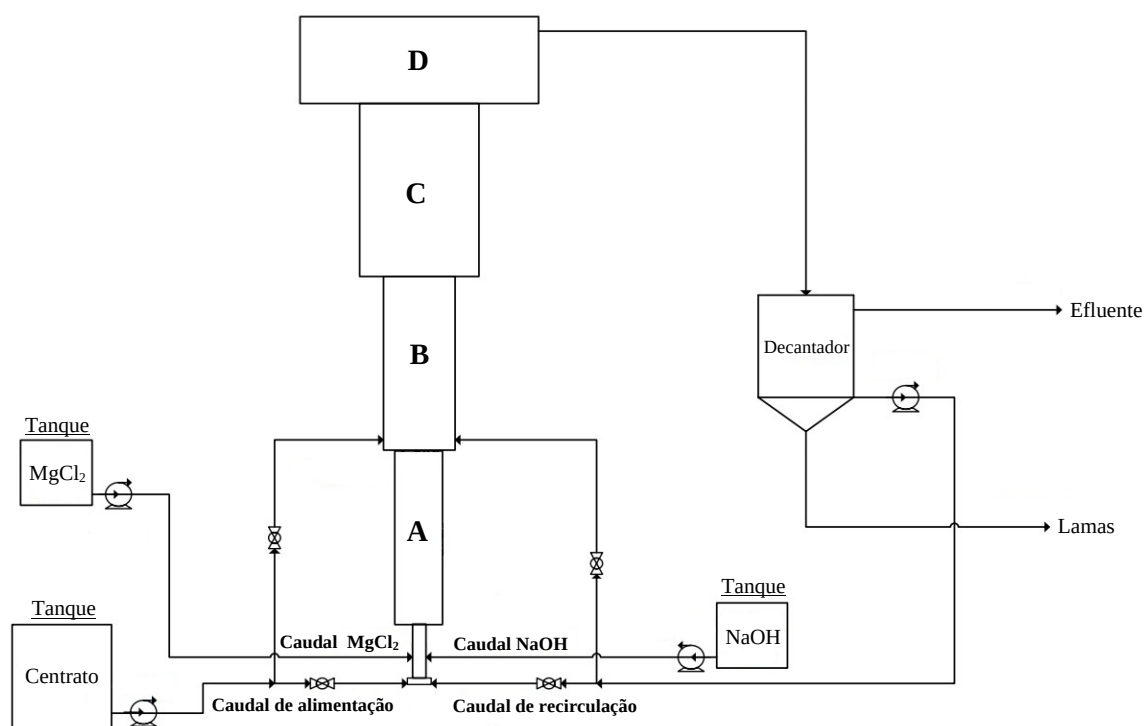


Figura 3.8 – Configuração do reator de cristalização em escala piloto (adaptado de [94])

A parte situada mais abaixo no reator é denominada de zona inferior/zona de colheita (A), segue-se a zona média (B), zona superior (C) e por fim decantador superior (D). O material do reator, incluindo as transições cónicas, é PVC transparente para facilitar a observação da formação de estruvite dentro do reator ou eventuais problemas de incrustação na sua superfície interna.

O objetivo da configuração do reator com o aumento do diâmetro de baixo para cima foi criar uma diminuição das velocidades ascendentes, de modo a classificar as partículas fluidizadas ao longo do reator por tamanhos. Portanto, apenas os cristais maiores e mais pesados seriam encontrados na zona de colheita. Na **Tabela 3.5** estão as dimensões do reator utilizado.

Tabela 3.5 – Dimensões do reator de cristalização

Secções do reator	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (L)
Secção inferior (A)	39,71	7,5	1,8
Secção média (B)	38,39	9,0	2,4
Secção superior (C)	29,50	14,0	4,5
Decantador superior (D)	30,50	38,1	34,8

Este aumento de diâmetro gradual proporcionou um grau de turbulência diferente em cada transição, garantindo mistura suficiente em cada zona. O número de *Reynolds* foi utilizado para quantificar a turbulência. Na **Tabela 3.6** encontram-se as diferentes velocidades ascendentes e os números de *Reynolds* para as diversas secções do reator. Os cálculos são fornecidos no **Anexo V**. A secção inferior é aquela que possui um maior grau de turbulência.

Tabela 3.6 – Velocidade ascendente e número de *Reynolds* das diferentes secções do reator

Secções do reator	Velocidade Ascendente (cm/min)	Número de <i>Reynolds</i>
Secção inferior (A)	330-576	4623-8069
Secção média (B)	229-400	3852-6725
Secção superior (C)	84-146	2327-4062
Decantador superior (D)	13-22	910-1588

Os reagentes ($MgCl_2$ e $NaOH$), a escorrência da centrífuga (caudal de alimentação de centrato) e o caudal de recirculação são bombeados para dentro do reator através da porta de injeção, localizada na parte inferior do reator. As especificações das respetivas bombas são dadas na **Tabela 3.7**.

Tabela 3.7 – Caraterísticas das diferentes bombas alusivas ao reator de cristalização

Bombas	$Q_{\min}$ (mL/min)	$Q_{\max}$ (mL/min)	Tipo de bomba
Tanque de armazenamento – Escorrência	840	2880	Bomba Helicoidal Rotor-M
Tanque de armazenamento – $MgCl_2$	1	104	KRFM-10
Tanque de armazenamento – NaOH	1	104	KRFM-10
Decantador Externo – Recirculação	11460	21000	Bomba Helicoidal Rotor-M

No caso improvável de uma paragem do mesmo, estão instaladas válvulas de retenção para impedir o refluxo para as respetivas bombas, para além disso estão também instaladas duas válvulas guilhotina de 90 mm, uma acima da porta de injeção e outra acima da transição cónica da secção A para a B. Estas válvulas foram concebidas para manter o reator a funcionar durante a recolha de cristais ou durante a limpeza da porta de injeção sem ter de o desligar.

Durante o funcionamento do reator, as válvulas VI.1 e VI.2 devem estar abertas e as válvulas VI.3 e VI.4 devem estar fechadas. Quanto às válvulas guilhotina estão ambas abertas, conforme ilustra a **Figura 3.9**.



Figura 3.9 – Protótipo do reator de cristalização de estruvite

Se os cristais tiverem de ser extraídos do fundo do reator, a válvula guilhotina situada diretamente por cima da transição cónica da secção A para a secção B deve ser fechada. Ao mesmo tempo, as válvulas de isolamento VI.1 e VI.2 que estavam abertas durante o funcionamento normal do reator devem ser fechadas e as válvulas VI.3 e VI.4 abertas. A abertura das válvulas VI.3 e VI.4 fará com que o caudal de alimentação de escorrências da centrífuga e o fluxo de recirculação continuem na secção B do reator. Por conseguinte, a secção B tem duas aberturas para este fim, que ficam no meio desta secção. Relativamente à alimentação dos reagentes, as suas bombas devem ser desligadas durante a colheita. Cada vez que a colheita é necessária a porta de injeção deve ser removida do reator e os cristais caem por gravidade e podem ser colhidos. Foi ainda instalado um medidor de pH perto da transição da secção A para a secção B para ajudar no controlo do pH no interior do reator.

A limpeza da porta de injeção requer o fecho da válvula guilhotina localizada diretamente por cima e o fecho das válvulas VI.1 e VI.2, o que leva à abertura das válvulas VI.3 e VI.4 o que permite alimentar o reator de forma continua através da secção B.

Na secção superior do reator (secção D) existem dois orifícios, a saída de transbordo que permite transportar o caudal de entrada do reator para o decantador externo para recirculação e a saída de *back-up* que foi criada para evitar o transbordamento indesejado do reator em caso de obstrução do fluxo de água no orifício anteriormente referido.



Figura 3.10 – Instrumentação do decantador externo

O decantador externo (**Figura 3.10**) recebe o transbordo do reator e tem como propósito a reciclagem dos cristais finos, que podem ser lavados do reator de volta ao mesmo e a decantação dos sólidos em suspensão que possam estar presentes na escorrência da desidratação. Desta forma, quaisquer sólidos em suspensão restantes não retornam ao reator. O decantador externo deve ser alimentado por gravidade a partir do topo do reator (secção D) através de um tubo utilizado para o efeito. Este tubo deve ser imerso no decantador antes do defletor de entrada. O defletor permite a dissipação de energia e a uniformização das condições de fluxo.

O decantador foi dotado de quatro saídas, uma que permite que o efluente final escoe para o dreno de esgoto de volta à cabeça da ETAR, outra que permite retirar a lama acumulada no fundo do decantador e, por último, duas saídas laterais que permitem que a escorrência clarificada seja bombeada de volta para dentro do reator, através da porta de injeção. Duas válvulas de isolamento VI.5 e VI.6 colocadas após essas saídas laterais permitem alternar entre elas. Outra válvula de isolamento, VI.7, colocada no fundo do decantador, permite controlar a remoção de lama acumulada.

Por fim, a válvula de isolamento VI.8 só é aberta quando for necessário purgar o reator na eventualidade de algum problema ou de limpeza do mesmo, caso contrário permanece sempre fechada.

Quanto à porta de injeção, os pontos de entrada de cloreto de magnésio e o hidróxido de sódio devem ser coincidentes para que exista uma alta taxa de supersaturação nesta zona. Antes de serem bombeados para a porta de injeção o $MgCl_2$, o $NaOH$ e a escorrência devem ser armazenados nos respectivos tanques de armazenamento. Para os reagentes foi utilizado dois tanques idênticos com uma capacidade de 300L e para a escorrência um IBC de 1 m³.

O reator possui duas bóias de nível, uma delas colocada no interior do IBC e outra no interior do decantador externo. As bombas de alimentação e de recirculação só entram em funcionamento quando as bóias estiverem na presença de líquido, evitando a cavitação.

3.3.2 Monitorização

Antes de colocar o processo em funcionamento, o reator foi semeado de modo a superar o desfasamento temporal do período de nucleação. A quantidade de sementes adicionadas foi de 1 kg, a estruvite utilizada proveio da recolha do antigo poço de escorrências da desidratação. Não foi necessário adicionar uma semente durante o período de funcionamento contínuo do processo, uma vez que o reator foi auto-semeado pelos cristais finos de estruvite que se formaram acima da porta de injeção.

Durante o funcionamento do processo de cristalização (21 de setembro a 26 de outubro), vários parâmetros operacionais foram monitorizados e registados diariamente (às 10h e às 16h). A amostra da alimentação retirada diretamente do depósito IBC e amostra do efluente clarificado retirada do decantador externo foram recolhidas e analisadas em relação: ao pH, à temperatura e aos principais constituintes da estruvite utilizando os kits da *HACH LANGE*, referidos na **secção 3.1**.

Em seguida, o caudal de alimentação, de recirculação, de MgCl_2 , NaOH e o pH no interior do reator foram medidos e monitorizados, através de uma consola do reator piloto (plc Horner XLT). Foi ainda registado o caudal total de alimentação (soma do caudal de alimentação, MgCl_2 e NaOH) e o caudal total (soma do caudal total de alimentação e caudal de recirculação).

No dia da colheita, o reator foi desligado e os cristais de estruvite no seu interior decantaram durante duas horas. Os cristais foram colhidos como descrito na **secção 3.3.1**.

Os cristais, depois de recolhidos, foram desidratados entre 40 e 50°C, através de uma estufa e de seguida utilizou-se um conjunto de peneiros de 0,212 mm, 0,425 mm, 0,6 mm, 1,4 mm e 2,0 mm, de modo a classificá-los por tamanho. Os peneiros foram dispostos por ordem decrescente, estando o 2,0 mm no topo e o de 0,212 mm na base. Por fim, pesou-se a quantidade de cristais correspondente a cada peneiro.

3.3.3 Terminologia

- **Razão Molar Mg:P**

Concentração de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ no interior do reator (mg/L):

$$\text{Alimentação: } [\text{PO}_4^{3-} - \text{P}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = [\text{PO}_4^{3-} - \text{P}]_{\text{Alimentação}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \frac{\text{Caudal de Alimentação} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)}{\text{Caudal Total} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)} \quad (3.1)$$

$$\text{Reciclo: } [\text{PO}_4^{3-} - \text{P}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = [\text{PO}_4^{3-} - \text{P}]_{\text{Efluente}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \frac{\text{Caudal de Recirculação} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)}{\text{Caudal Total} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)} \quad (3.2)$$

$$[\text{PO}_4^{3-} - \text{P}]_{\text{Total}} = \text{Alimentação} + \text{Reciclo} \quad (3.3)$$

Concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ no interior do reator (mg/L):

$$\text{Alimentação: } [\text{NH}_4^+ - \text{N}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = [\text{NH}_4^+ - \text{N}]_{\text{Alimentação}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \frac{\text{Caudal de Alimentação} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)}{\text{Caudal Total} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)} \quad (3.4)$$

$$\text{Reciclo: } [\text{NH}_4^+ - \text{N}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = [\text{NH}_4^+ - \text{N}]_{\text{Efluente}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \frac{\text{Caudal de Recirculação} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)}{\text{Caudal Total} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)} \quad (3.5)$$

$$[\text{NH}_4^+ - \text{N}]_{\text{Total}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \text{Alimentação} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) + \text{Reciclo} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \quad (3.6)$$

Concentração de Mg^{2+} no interior do reator (mg/L):

$$\text{Alimentação: } [\text{Mg}^{2+}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{Alimentação}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \frac{\text{Caudal de Alimentação} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)}{\text{Caudal Total} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{Reagente}} \times \frac{\text{Caudal de } \text{MgCl}_2 \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)}{\text{Caudal Total} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)} \quad (3.7)$$

$$\text{Reciclo: } [\text{Mg}^{2+}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{Efluente}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \frac{\text{Caudal de Recirculação} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)}{\text{Caudal Total} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}} \right)} \quad (3.8)$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{Total}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \text{Alimentação} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) + \text{Reciclo} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \quad (3.9)$$

$$\text{Mg: P} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{Total}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)}{\text{Massa Molar Mg} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} \times \frac{\text{Massa Molar P} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{[\text{PO}_4^{3-} - \text{P}]_{\text{Total}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)} \quad (3.10)$$

- **Eficiências de remoção dos constituintes da estruvite**

As eficiências de remoção de fósforo, amónia e magnésio foram calculadas com recurso às **Equações 3.11, 3.12 e 3.13**.

$$\text{Eficiência de remoção de P (\%)} = \frac{[\text{P}_{\text{Alimentação}}] - [\text{P}_{\text{Efluente}}]}{[\text{P}_{\text{Alimentação}}]} \times 100 \quad (3.11)$$

$$\text{Eficiência de remoção de N (\%)} = \frac{[\text{N}_{\text{Alimentação}}] - [\text{N}_{\text{Efluente}}]}{[\text{N}_{\text{Alimentação}}]} \times 100 \quad (3.12)$$

$$\text{Eficiência de remoção de Mg (\%)} = \frac{[\text{Mg}_{\text{Alimentação}}] + [\text{Mg}_{\text{Reagente}}] - [\text{Mg}_{\text{Efluente}}]}{[\text{Mg}_{\text{Alimentação}}] + [\text{Mg}_{\text{Tanque}}]} \times 100 \quad (3.13)$$

Onde,

$[P_{\text{Alimentação}}]$, $[N_{\text{Alimentação}}]$ e $[Mg_{\text{Alimentação}}]$ = concentrações de PO_4^{3-} -P, NH_4^+ -N e Mg^{2+} (mg/L) à entrada (multiplica-se as respectivas concentrações da escurência proveniente do depósito IBC com o caudal de alimentação e divide-se pelo caudal total de alimentação);

$[P_{\text{Efluente}}]$, $[N_{\text{Efluente}}]$ e $[Mg_{\text{Efluente}}]$ = concentrações de PO_4^{3-} -P, NH_4^+ -N e Mg^{2+} (mg/L) respetivamente, do efluente do reator recolhido a partir do decantador externo;

$[Mg_{\text{Reagente}}]$ = concentração de Mg^{2+} externo à entrada (mg/L) (determinada pela multiplicação da concentração de Mg^{2+} no reservatório de magnésio com o caudal de magnésio e divide-se pelo caudal total de alimentação).

- **Eficiência de recuperação de estruvite**

A eficiência de recuperação de estruvite descreve o grau de fosfato removido convertendo-se em forma de estruvite. Foi calculado utilizando a **Equação 3.14**.

$$\text{Eficiência de recuperação de estruvite (\%)} = \frac{\text{Massa de estruvite recolhida (kg)}}{\text{Massa teórica de estruvite formada (kg)}} \times 100 \quad (3.14)$$

Massa teórica de estruvite formada:

A massa teórica de estruvite foi determinada de acordo com a **Equação 3.15** [95].

$$\text{Massa teórica de estruvite } \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) = Q \left(\frac{\text{L}}{\text{h}}\right) \times \Delta C_{PO_4-P} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \times M_{\text{Estruvite}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right) \quad (3.15)$$

Onde, Q é o caudal de alimentação (escurências) para o reator de cristalização, ΔC_{PO_4-P} é a diferença da concentração de fósforo entre a alimentação e o efluente do reator e M é a massa molecular da estruvite (0,245 kg/mol).

Por último, multiplica-se este valor obtido pelo o número de horas até à recolha dos cristais.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 Análise dos constituintes da estruvite; Temperatura e pH da escurrência da desidratação da ETAR de Frielas

- **Ortofosfato ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)**

A concentração de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ do centrato variou ao longo do estudo. O $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ teve uma variação de 194 mg/L a 350 mg/L. As concentrações de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ são mostradas graficamente na **Figura 4.1**.

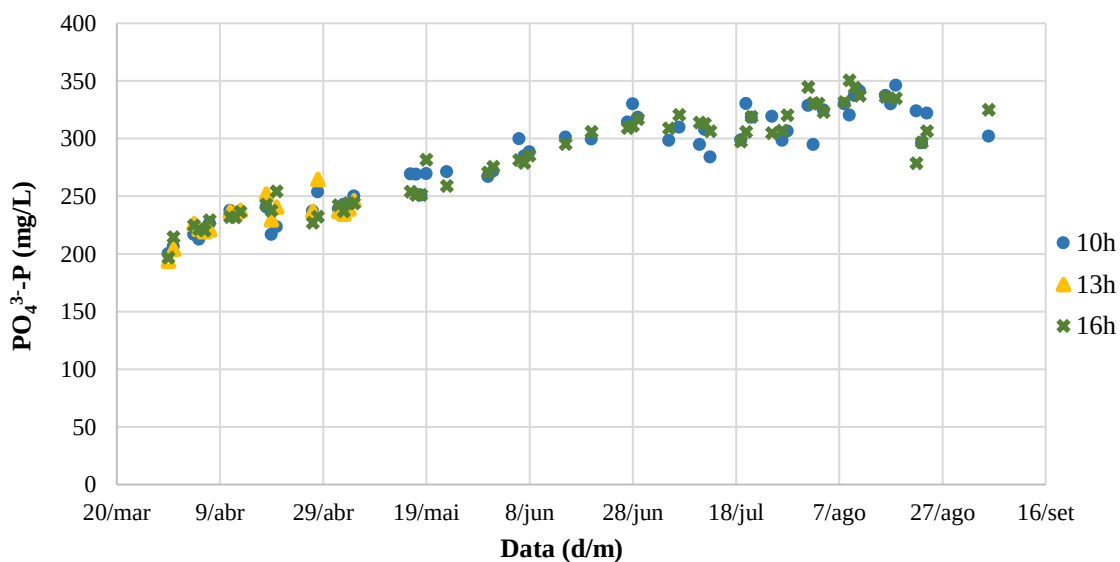


Figura 4.1 – Concentração de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ em função do tempo

Verificou-se um crescimento contínuo de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. A razão principal para o sucedido associa-se o aumento de eficiência de remoção de fósforo da linha líquida pelos microrganismos acumuladores de fósforo (os PAOs) e concomitante aumento no digestato e no centrato de ortofosfato.

- **Magnésio (Mg^{2+})**

A concentração de Mg^{2+} manteve-se sem muitas variações ao longo da caracterização, conforme ilustra a **Figura 4.2**.

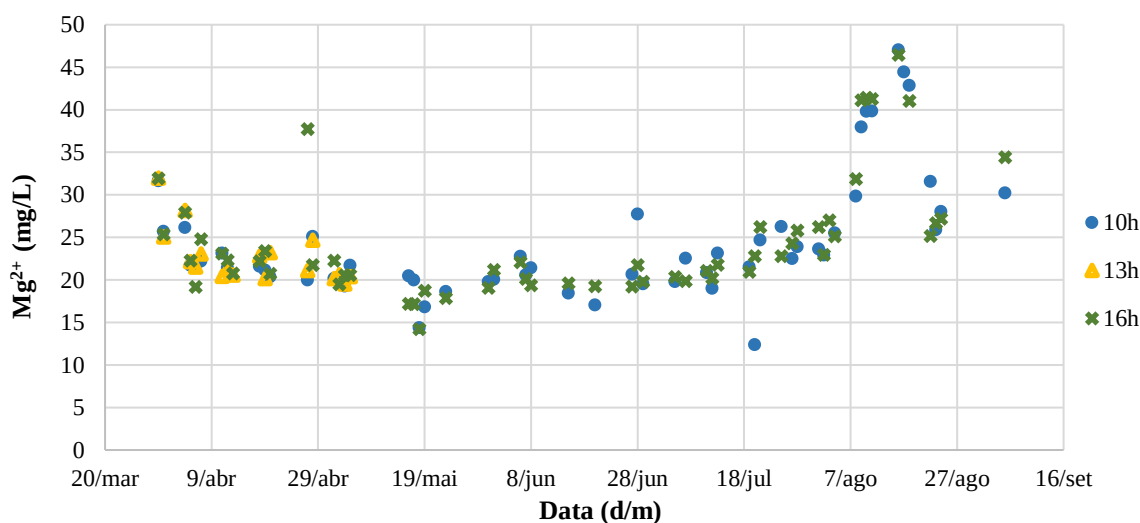


Figura 4.2 - Concentração de Mg^{2+} em função do tempo

O sistema de desidratação teve uma paragem momentânea no dia 03 de agosto devido a problemas de estruvite nas tubagens e nas curvas de lamas digeridas das centrífugas 2 e 3. O diâmetro das tubagens provocado pelas incrustações de estruvite era de tal forma reduzido que o caudal de lamas digeridas alimentado às centrífugas era mais baixo do que o pretendido.

A **Figura 4.3**, mostra o local e o estado do equipamento onde foi realizada a remoção de estruvite.

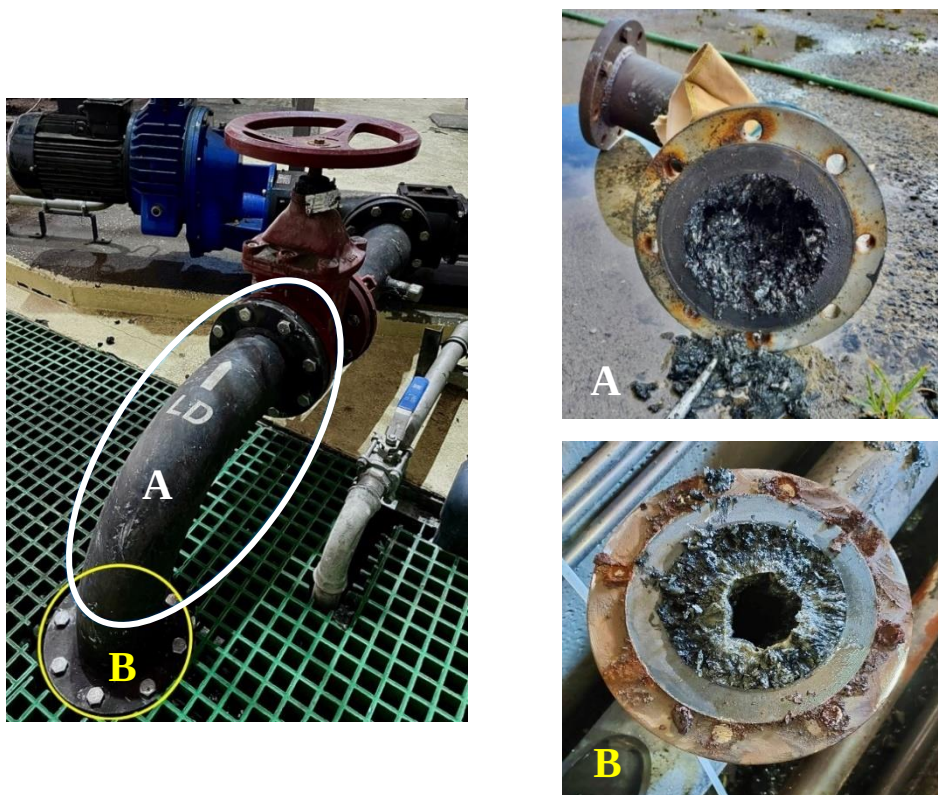


Figura 4.3 – Incrustação de estruvite na tubagem de lamas digeridas

Dada à quantidade de estruvite formada foi necessário recorrer à sua limpeza. Verifica-se que após esta intervenção, ocorreu um aumento de Mg^{2+} , quando comparado com os valores normais ao longo da caracterização.

A presença de estruvite nas tubagens provoca uma maior precipitação de magnésio. Uma vez que, parte do mesmo fica retido nas paredes dos tubos sob a forma de estruvite, leva a uma diminuição da concentração real de Mg^{2+} nas escorrências da desidratação.

O caudal de escorrências da centrífuga apresentou um mínimo de 12,36 mg/L no dia 20 de julho e um máximo de 46,99 mg/L no dia 16 de agosto. O valor médio obtido foi de 24,12 mg/L.

- **Azoto amoniacal (NH_4^+-N)**

Foi também feito o controlo à concentração de NH_4^+-N . A variação da concentração ao longo do tempo encontra-se representada na **Figura 4.4**.

Por intermédio do gráfico verifica-se que a concentração de NH_4^+-N não teve muitas oscilações. A média de NH_4^+-N na escorrência da desidratação foi de 791 mg/L, contudo chegou a atingir um valor mínimo de 502 mg/L no dia 12 de abril e um valor máximo de 1381 mg/L no dia 27 de abril.

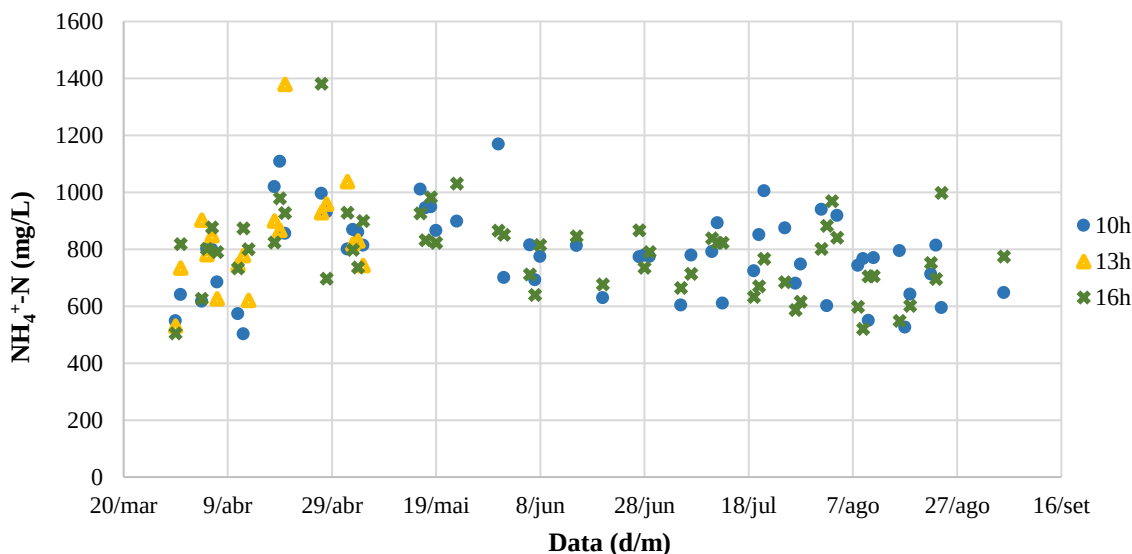


Figura 4.4 - Concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ em função do tempo

Os fluxos de águas residuais com alto teor de azoto nas ETAR, como o caudal de escorrências da desidratação, afeta negativamente a eficiência do tratamento biológico, sobrecarregando-a com azoto [96]. A elevada quantidade de azoto nas escorrências reduz o desempenho do tratamento biológico e exige mais energia e recursos para o remover.

• Temperatura e pH

Para a realização deste estudo, efetuado à escorrência da desidratação foi ainda analisado a variação do pH e da temperatura.

Quanto ao pH, verifica-se no gráfico da **Figura 4.5** uma variação no final do mês de março e outra no mês de agosto. Relativamente à primeira oscilação, esta será abordada mais adiante.

Apesar de se verificar variação reduzida do parâmetro ao longo do período de análise, verifica-se uma oscilação nos valores de pH de 4 a 18 de agosto da escorrência, quando comparados com os valores obtidos no decorrer da caracterização. Uma das principais causas para este desvio deve-se a uma alteração das características físico-químicas do afluente à entrada da ETAR. Estas cargas prejudicaram o bom funcionamento dos digestores, levando a que houvesse menos produção de biogás e contribuiu para uma diminuição do pH. No que diz respeito aos valores de pH, verifica-se que o valor mínimo e máximo obtidos foram de 7,39 no dia 11 de agosto e 7,89 no dia 02 de agosto, respetivamente. Obtendo-se uma média de 7,70.

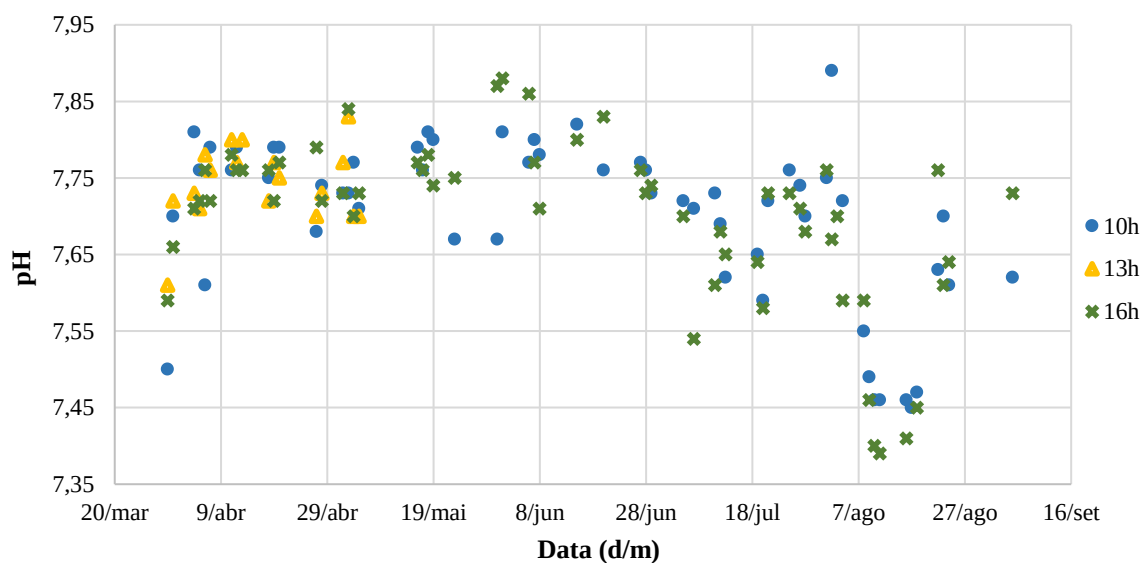


Figura 4.5 – pH em função do tempo

A temperatura média durante o período de análise foi de 33,5°C, mas variou entre 28,0 e 37,2°C. A partir da **Figura 4.6** verifica-se que a temperatura da escorrência por norma apresenta valores superiores quando a amostra é recolhida às 16h em comparação com a das 10h.

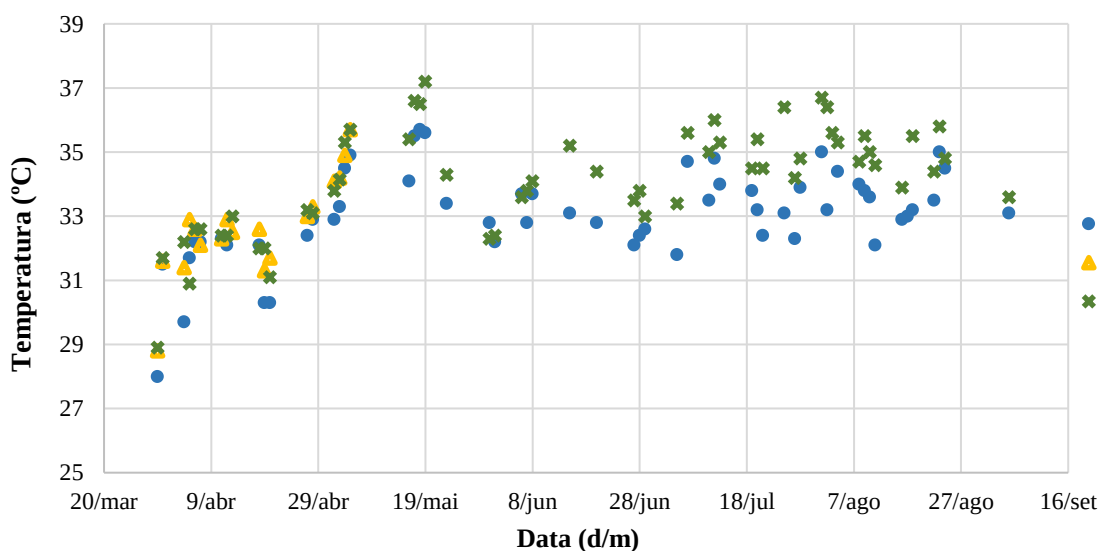


Figura 4.6 – Temperatura em função do tempo

O principal motivo para o sucedido deve-se à temperatura a que estão sujeitos os digestores, e a maior perda de calor da lama digerida no circuito de ligação ao tanque de lamas digeridas nos meses mais frios. Através das **Figuras 4.5 e 4.6** é possível observar uma diminuição dos valores normais de pH e de temperatura no começo das análises.

No início do estudo ocorreu um problema mecânico com a bomba de recirculação de lamas, no Digestor 1, levando à sua substituição. Esta foi a principal razão para a paragem do mesmo e pela redução da temperatura do digestor e das lamas digeridas em geral e do pH.

4.2 Curva de solubilidade de estruvite

O pH da escorrência em cada gobelé foi ajustado para um valor idealmente desejado, de que o pH não permaneceria exatamente o mesmo após o equilíbrio ser alcançado. As razões pelas quais a variação era esperada são as seguintes:

- **Temperatura**

A inviabilidade de controlar a temperatura contribuiu para que os valores de pH medidos após as 24h fossem diferentes dos ajustados. Não apenas a posição de equilíbrio muda se a temperatura for alterada, como as constantes de equilíbrio também mudam com a temperatura. Isso afeta significativamente as reações químicas que ocorrem na obtenção de um novo equilíbrio e, portanto, no pH da solução.

Este efeito de variação de temperatura foi agravado na **Curva de solubilidade – 1**, pois a amostra da escorrência foi retirada da centrífuga a 35,6°C e utilizada de imediato, estando o laboratório a uma temperatura ambiente de 28°C. A determinação da curva de solubilidade de estruvite decorreu em 3 dias, a amostra de escorrência utilizada no 2º dia da experiência foi retirada da arca frigorífica a 10,8°C e utilizada de seguida, o laboratório estava a uma temperatura ambiente de 31°C. Não foi possível esperar que a temperatura da escorrência atingisse a temperatura ambiente em ambos os casos, devido à disponibilidade dos equipamentos e do laboratório.

Posto isto, na realização da **Curva de solubilidade - 2** foi efetuado um controlo de temperatura mais rigoroso. A temperatura ambiente do laboratório foi medida e registada à chegada e à saída, bem como durante a obtenção do equilíbrio. Por fim, esperou-se que a escorrência retirada da centrífuga e depois da arca frigorífica atingisse a temperatura ambiente. Na **Tabela 4.1** encontram-se os valores de temperatura registados durante o decorrer desta experiência.

Tabela 4.1 – Valores registados de temperatura durante a Curva de solubilidade - 2

Temperatura do laboratório (chegada)		23°C
Temperatura do laboratório (partida)		28°C
Dia	Hora	Temperatura
21/06/2022	12:50	28°C
21/06/2022	16:00	23°C
21/06/2022	19:00	24°C
21/06/2022	22:00	24°C
22/06/2022	01:00	23°C
22/06/2022	04:00	24°C
22/06/2022	07:00	23°C
22/06/2022	10:00	23°C
Temperatura do laboratório (chegada)		24°C
Temperatura do laboratório (partida)		23°C
Dia	Hora	Temperatura
22/06/2022	18:00	23,5°C
22/06/2022	21:00	23,5°C
23/06/2022	00:00	24°C
23/06/2022	03:00	24°C
23/06/2022	06:00	24°C
23/06/2022	09:00	23°C
23/06/2022	12:00	-
23/06/2022	14:20	23,5°C

A variação da temperatura na sala, e durante o transporte da escorrência para o laboratório externo, pode colocar em dúvida se um equilíbrio estacionário foi de facto alcançado.

- **Adição dos reagentes HCl e NaOH**

O pH de uma solução é definido como o logaritmo negativo da concentração de iões de hidrogénio (em mol/L). É uma medida dos iões de hidrogénio livres (H^+) na solução.

O HCl foi usado para baixar o pH da solução porque é altamente ácido e se dissocia completamente em iões hidrogénio e cloreto, elevando a concentração de H^+ na solução. Quanto ao NaOH, foi usado porque é altamente básico e liberta iões OH^- rapidamente quando colocado em água. Os iões OH^- reagem com

os íons H^+ em solução, criando moléculas de água, diminuindo a quantidade de H^+ livre no sistema, elevando assim o pH geral.

Durante o processo de ajuste de pH em cada solução com NaOH ou HCl, o mesmo era medido em simultâneo, com uma sonda de pH. A sonda de pH mediu os íons livres na solução, aumentados pela adição de HCl ou diminuídos pela adição de gotas de NaOH na solução. A adição de NaOH ou HCl teve um efeito bastante rápido na mudança de pH. O pH da solução mudou alguns segundos após a adição das gotas de reagente e, em seguida, o pH estabilizou, até que novas gotas fossem introduzidas. No entanto, 24h após este ajuste, os valores de pH das soluções variaram relativamente aos iniciais. As 24 horas foi o período mínimo para atingir um novo equilíbrio.

De acordo com o Princípio de Le Chatelier, se um equilíbrio dinâmico é perturbado pela mudança das condições, a posição de equilíbrio move-se para neutralizar a mudança. Assim, os valores de pH em equilíbrio, medidos 24h após o ajuste de pH, são um reflexo dessa reação. No caso em que as gotas de HCl foram adicionadas à solução durante o ajuste de pH, a posição de equilíbrio das reações envolvendo H^+ moveu-se de modo que ocorresse uma diminuição na concentração de H^+ na solução. Já para o caso em que foram adicionadas gotas de NaOH, a posição de equilíbrio mudou para que ocorresse um aumento na concentração de H^+ na solução.

- **Heterogeneidade das subamostras**

Esta diferença de valores deve-se também à heterogeneidade das subamostras que ficaram em cada gobelé de 1L. Embora fizessem parte da mesma amostra inicial, cada subamostra apresentava teores de SST completamente distintos, o que pode ter influenciado bastante os resultados.

- **CO₂ presente na atmosfera**

Os gobelés de vidro não foram cobertos, o que significa que foram expostos à atmosfera da sala do laboratório. Isso também pode ter afetado o pH das soluções contidas nos gobelés.

Se o líquido absorver o CO₂ contido na atmosfera produzirá ácido carbônico (H₂CO₃). O ácido carbônico pode então alterar o valor de pH da solução.

Em suma, a heterogeneidade das subamostras, a exposição das soluções ao ar e a variação de temperatura na sala, juntamente com a ruptura inicial do equilíbrio causada pela adição de gotas de NaOH e HCl, resultou no equilíbrio. Embora fosse esperada uma variação entre os valores de pH ajustados e os valores de pH em equilíbrio, essa variação foi maior do que o desejável, tanto para a **Curva de solubilidade – 1** como para a **Curva de solubilidade – 2**. No sentido de que a **Curva de solubilidade**

- 1 foi obtida para uma faixa de pH de 8,12 a 8,69, em vez de 6,5 a 9,2, e a **Curva de solubilidade – 2** foi obtida para um intervalo de pH de 8,04 a 8,86, em vez de 6,5 a 9,3.

Os métodos analíticos deste trabalho experimental são diferentes dos utilizados nas dissertações da UBC. As amostras de amônia e ortofosfato foram analisadas no laboratório da UBC através da análise de injeção em fluxo e a análise de magnésio foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica com chama.

Para obter a curva de solubilidade, as concentrações analíticas de PO_4^{3-} , Mg^{2+} e NH_4^+ , determinadas em laboratório externo, em mg/L, foram expressas em mol/L. A conversão da unidade foi feita primeiramente convertendo mg/L para g/L, e então dividindo a concentração de PO_4 , Mg e NH_4 , em g/L, pela respectiva massa molar, em g/mol.

O P_{seq} relativo a cada gobelé foi calculado multiplicando-se as respectivas concentrações de PO_4^{3-} , Mg^{2+} e NH_4^+ , em mol/L. Através logaritmo negativo de P_{seq} obtém-se o pP_{seq} . Por fim, a curva polinomial de 2ª ordem foi ajustada aos dados usando o software Microsoft Excel. Na **Figura 4.7** estão representadas as **Curva de solubilidade – 1** e **Curva de solubilidade – 2**.

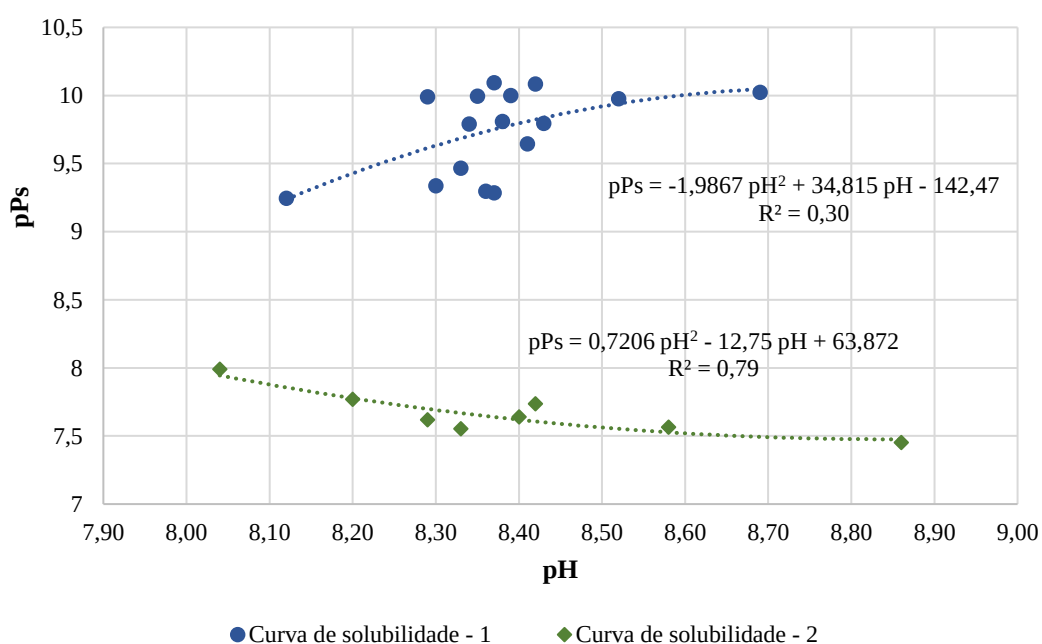


Figura 4.7 – Produto condicional de solubilidade em equilíbrio da estruvite

Através da **Figura 4.7** percebe-se que tanto a **Curva de solubilidade – 1**, como a **Curva de solubilidade – 2** apresentam coeficientes de determinação baixos ($R^2=0,30$ e $R^2=0,79$), comparativamente com os resultados obtidos nas várias dissertações da UBC. Esses resultados encontram-se na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2 – Equações das curvas obtidas nas dissertações da UBC

Estudo UBC	Equação	R ²	Temperatura (°C)
Britton, 2002	$pPs = -0,203 \text{ pH}^2 + 4,09 \text{ pH} - 11,76$	0,99	20
Huang, 2003	$pPs = -0,13 \text{ pH}^2 + 3,04 \text{ pH} - 8,52$	0,99	10
	$pPs = -0,14 \text{ pH}^2 + 3,21 \text{ pH} - 9,34$	0,98	15
	$pPs = -0,11 \text{ pH}^2 + 2,67 \text{ pH} - 7,72$	0,96	20
Fattah, 2004	$pPs = -0,1982 \text{ pH}^2 + 4,0555 \text{ pH} - 11,768$	1,00	20
	$pPs = 0,222 \text{ pH}^2 - 2,2628 \text{ pH} - 11,447$	1,00	25

A **Curva de solubilidade – 1** apresentou um R² muito baixo, tendo a variação da temperatura o teste um efeito significativo no resultado final. Verificou-se ainda que a estruvite utilizada durante este estudo, visivelmente, continha algumas impurezas.

Quando foi realizada a **Curva de solubilidade – 2** tentou-se colmatar estes problemas, efetuando um controlo de temperatura rigoroso e a utilização de estruvite sem impurezas. Verificando-se melhorias significativas, obtendo-se um R² de 0,79.

Contudo, por ter-se obtido resultados baixos quando comparados com a literatura, optou-se por não utilizar a “curva de solubilidade” como parâmetro de controlo no funcionamento do reator.

No futuro, aconselha-se que a curva de solubilidade seja determinada com rigor, de acordo com a metodologia UBC.

4.3 Desempenho do processo de cristalização de estruvite

Nesta secção, será discutido o comportamento do processo de cristalização para a ocorrência da desidratação. O reator esteve a operar em contínuo e no fim da experiência ocorreu a sua paragem para a recolha dos cristais. Durante o estudo, o processo de cristalização foi operado em diferentes condições de pH e de dosagem de magnésio. Os dados operacionais detalhados recolhidos durante o estudo constam no **Anexo VI**.

4.3.1 Eficiência de remoção de ortofosfato (PO₄³⁻-P)

A **Tabela 4.3** ajuda a entender a ordem de grandeza da concentração de fósforo presente na alimentação, em relação à eficiência de remoção de fósforo. A **Tabela 4.3** indica ainda a respetiva concentração de ortofosfato solúvel da alimentação para atingir a máxima eficiência de remoção de fósforo observada em cada estudo da UBC.

As eficiências obtidas foram semelhantes entre os estudos para uma ampla gama de concentrações, independentemente de serem maiores ou menores.

Tabela 4.3 – Eficiências de máxima remoção de fósforo nos diferentes estudos da UBC

Referência UBC	Alimentação na máxima eficiência de remoção			Intervalo de [PO ₄ ³⁻ -P] (mg/L) - Alimentação	Média de [PO ₄ ³⁻ -P] (mg/L) - Alimentação	Eficiência máxima de remoção de P (%)	Origem da alimentação
	[PO ₄ ³⁻ -P] (mg/L)	[NH ₄ ⁺ -N] (mg/L)	[Mg ²⁺] (mg/L)				
Dastur, 2001	61,60	76,3	52,8	23,6-171	81,7	74,5	Água de alimentação sintética
Adnan, 2002 (Reator A)	68,00	220	1000	54,6-255	113,5	97,5	Água de alimentação sintética
Adnan, 2002 (Reator B)	74,90	250	1350		111,6	97,8	
Britton, 2002	59,80	354	28,3	8-71,2	55,1	91	Sobrenadante do digestor anaeróbio
Huang, 2003 (Reator A)	136,20	1000,8	6,3	72,2-141,1	108,41	98,4	Sobrenadante do digestor anaeróbio
Huang, 2003 (Reator B)	136,20	1000,8	6,3			97,3	
Fattah, 2004	54,44	789,7	1,18	38,8-88,4	59,15	97,2	Centrato

Todos os reatores da UBC tinham mais de 4 metros de altura. Porém, na construção do reator utilizado nesta dissertação não foi possível construir com tal altura total, devido a várias restrições económicas e logísticas. O trabalho realizado por Rahaman *et al.* (2009) foi significativo na abordagem deste problema [94]. O reator selecionado para replicação foi um dos reatores estudados por Rahaman *et al.* (2009), com as mesmas dimensões que o reator desenvolvido por Fattah (2004), mas com as alturas das secções reduzidas.

Os diâmetros indicados por Rahaman *et al.* (2009) tiveram que ser ligeiramente modificados para permitir a utilização de diâmetros comercialmente disponíveis, bem como a altura de cada secção.

Os vários problemas existentes durante o funcionamento do reator e as eficiências verificadas ao longo do estudo podem estar relacionadas com a dimensão do piloto.

A partir do gráfico da **Figura 4.8**, pode observar-se que a eficiência de remoção de fósforo foi maioritariamente baixa.

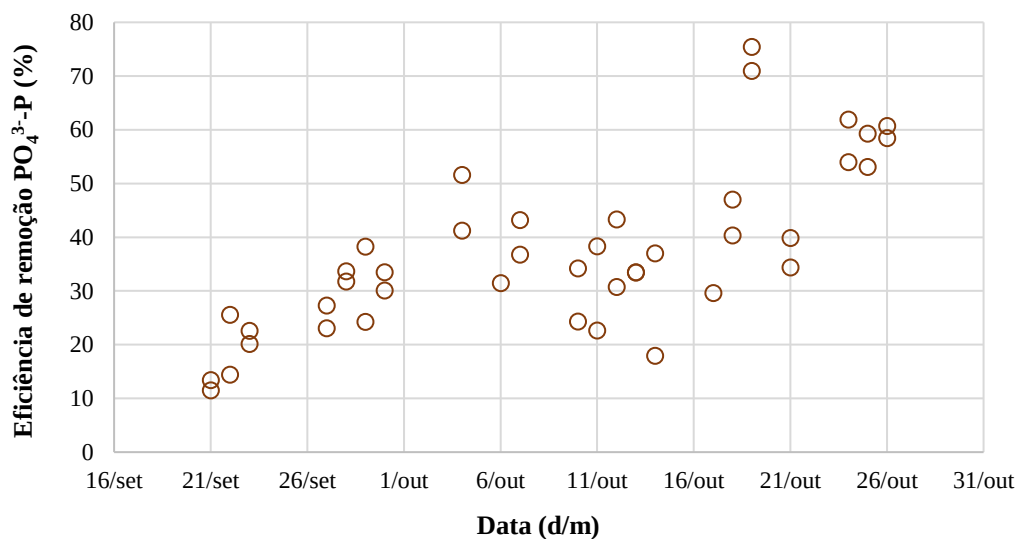


Figura 4.8 – Eficiência de remoção de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$

Durante a operação do reator surgiram alguns problemas que podem ter contribuído para o sucedido, entre eles são: a tubagem que proporciona a alimentação ao depósito IBC das escorrências da desidratação desconetou-se da bomba, o que fez com que o piloto deixasse de ter caudal de alimentação e funcionasse com o caudal de recirculação e com o doseamento de MgCl_2 e NaOH , nos dias 24 e 25 de setembro; a bomba de doseamento de MgCl_2 , deixou de dosear no dia 26 de setembro, devido a uma quebra de ligação elétrica plc-bomba de doseamento; a bóia correspondente à bomba de alimentação do piloto parou de exercer as suas funções por causa da quantidade de sólidos presente na mesma, nos dias 01 e 02 de outubro; várias oscilações do caudal de alimentação e dificuldade em obter uma razão molar de Mg:P desejada.

Isto pode ser ainda atribuído a uma falha de energia elétrica na ETAR que proporcionou um *shut down* do piloto. O reator esteve sem funcionar nos dias 15 e 16 de outubro (sábado e domingo), visto que 1 disjuntor disparou e fez com que existisse uma falha elétrica na zona de desidratação. Não afetou o processo no entanto, como o piloto necessita de monitorização constante e de um rearme no plc, este ficou o fim de semana todo em *stand by*.

Apesar destas contrariedades foi possível obter uma remoção de 75% de fósforo, no dia 19 de outubro.

4.3.2 Eficiência de remoção de azoto amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)

Existem várias formas de tratar as águas residuais que contêm azoto, mas estas técnicas não proporcionam a recuperação do mesmo. Através do processo de cristalização de estruvite, é possível remover e recuperar a amónia, sob a forma de estruvite. Assim, este processo oferece uma técnica alternativa para o tratamento parcial de amónia nas águas residuais.

Neste estudo, as concentrações de amónia nas escurências eram relativamente maiores que as concentrações fósforo. Na formação de estruvite, são removidas quantidades equimolares de amónia e fosfato. Como resultado, a redução de amónia através do processo é relativamente baixa.

A **Figura 4.9** mostra a percentagem de redução de amónia ao longo do período de estudo. A redução média de amónia foi de 14%.

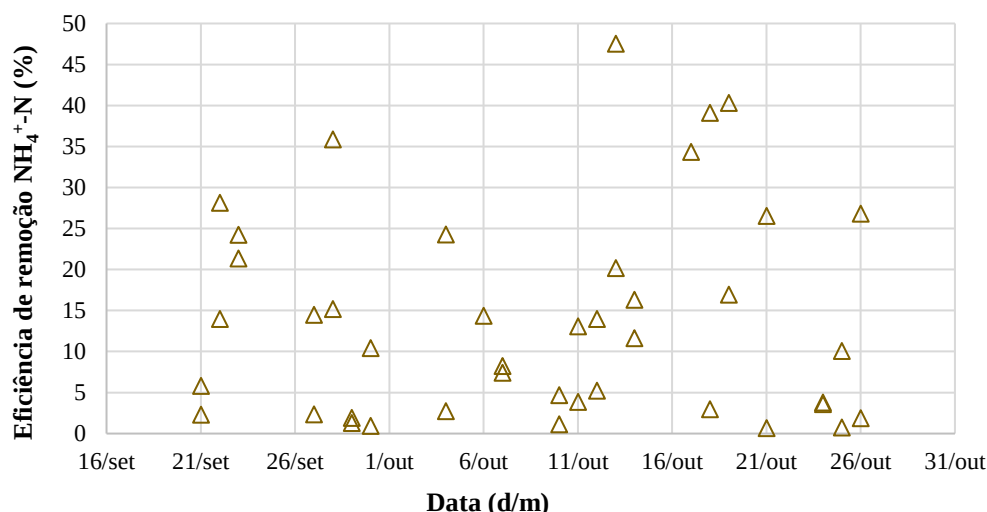


Figura 4.9 – Eficiência de remoção de NH₄⁺-N

4.3.3 Parâmetros de controlo no processo de cristalização de estruvite

Neste estudo, o desempenho do processo de cristalização de estruvite foi controlada através de vários parâmetros operacionais, tais como o pH e a dosagem de magnésio. Para o controlo do pH foi usado uma solução de soda cáustica líquida de 32%, em que o peso total utilizado durante o decorrer da experiência foi de 90 kg, teve um custo associado de 76,50€, (850€ por 1000 kg). Já para a dosagem de magnésio foi utilizado uma solução de MgCl₂, em que o peso total foi de 25 kg e representou um custo de 18,75€ (750€ por 1000 kg).

A eficiência de remoção de fósforo foi usada como critério para avaliar o desempenho do processo.

- **pH**

A solubilidade da estruvite varia com as condições de pH, sendo solúvel em condições ácidas e altamente insolúvel em condições alcalinas. O intervalo de pH para a precipitação de estruvite ocorre numa ampla gama de pH, de 7,0 a 11,5 [97]. No entanto, o intervalo de pH ótimo para a formação de estruvite é de 8,0 a 9,5 [97].

No decorrer da experiência através da dosagem de NaOH de concentração 8 mg/L, tinha-se como objetivo manter o pH no interior do reator no intervalo de 8,0 a 9,0. Valores de pH entre 8,2 e 9,0 são

recomendados para obter uma remoção de fósforo acima dos 80% [33]. Porém, devido às alterações sucessivas de pH na escurência, os valores obtidos no interior do mesmo variaram entre 7,80 e 9,07.

A **Figura 4.10** mostra o efeito de pH na remoção de fósforo.

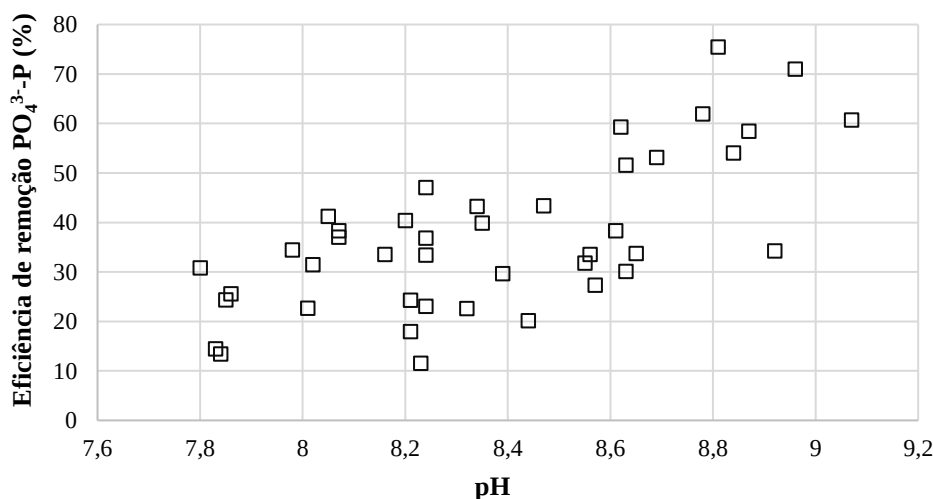


Figura 4.10 – Efeito do pH na remoção de fósforo

Como se pode observar no gráfico as remoções de fósforo mais elevadas foram alcançadas com valores de pH mais elevados. O grau desejado de remoção de fósforo, através da cristalização de estruvite pode ser alcançado aumentando o pH do fluido do processo [33]. A remoção máxima de fósforo, 75%, foi obtida a um pH de 8,81.

- **Dosagem de magnésio**

Teoricamente, a estruvite forma-se quando a relação molar $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ é de 1:1:1. Na maioria dos casos, o magnésio é o fator limitante para a formação de estruvite, sendo necessário a adição externa do mesmo. É o caso desta experiência, portanto foi utilizado $MgCl_2$ com uma concentração de 4 mg/L, e mais tarde de 8 mg/L, de modo a poder-se alcançar a razão molar Mg:P pretendida, de 1:1.

Por conseguinte, a adição externa de magnésio deve ser controlada de forma a garantir a viabilidade da precipitação estruvite das águas residuais. Rahman *et al.* (2011) tinha uma vasta gama de razões PO_4^{3-} e Mg^{2+} testadas para precipitação estruvite, mas na maioria dos casos, a razão efetiva era 1:1 ou 1,2:1 em Mg:P [98]. A razão molar ótima de $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ para precipitação de estruvite é entre 1:1:1 e 1,6:1:1 [97]. A **Figura 4.11** mostra a relação entre a razão molar Mg:P e a eficiência de remoção de fósforo.

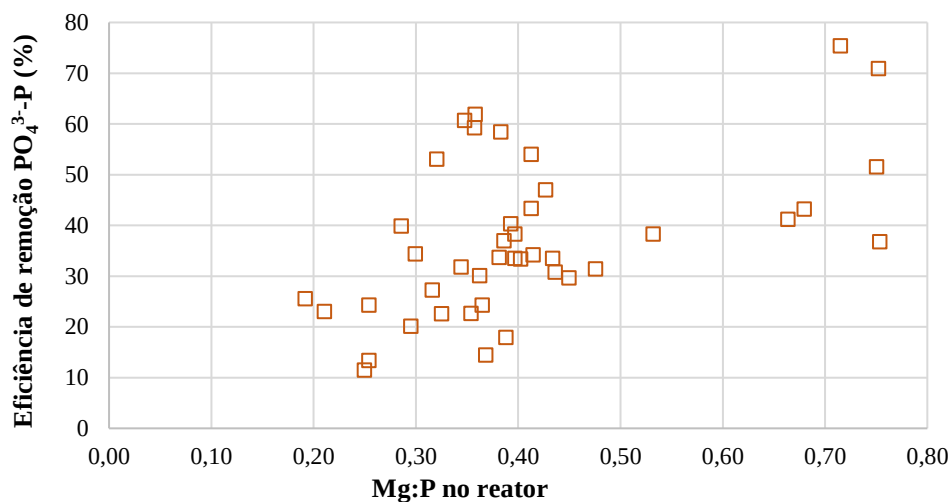


Figura 4.11 – Efeito da razão molar Mg:P na remoção de fósforo

No início do estudo verificaram-se razões molares baixas de Mg:P e por isso aumentou-se a concentração de MgCl₂ e sempre que possível o caudal deste reagente era colocado no máximo, todavia não surtiu efeito. Todo o magnésio que era inserido no reator era quase totalmente removido.

Na ETAR de Frielas existe uma grande quantidade de fósforo presente nas escorrências da desidratação comparativamente com a concentração de magnésio. Mesmo com a adição de MgCl₂ com diferentes concentrações a razão molar desejada não foi obtida, como se pode verificar através do gráfico da **Figura 4.11**.

Futuramente, ao aumentar a concentração de MgCl₂ para além daquela que foi utilizada por último, possivelmente alcançar-se-á a razão molar pretendida. Porém está associado a um maior gasto de reagente. Contudo apesar dos valores baixos de Mg:P, verificou-se a formação de estruvite no final da experiência. A máxima eficiência de remoção de fósforo foi obtida com uma razão molar Mg:P de 0,72.

4.3.4 Problemas operacionais

Ao longo deste estudo, foram detetados problemas operacionais na execução da experiência do reator. Esta secção descreve os problemas enfrentados e as formas como são atenuados ou minimizados.

- **Fouling do reator**

Foi observada a incrustação das paredes do reator com estruvite. Isto fez com que a tubagem do reator ficasse revestida com uma camada opaca e impedisse a observação do movimento das partículas, principalmente na zona de colheita. Nas secções superiores do reator, verificou-se a acumulação de

cristais de estruvite em menor quantidade e juntamente com os sólidos presentes nas escorrências, não permitiram a visibilidade para o interior do mesmo.

No futuro, deve ser considerada a utilização de uma escova telescópica para limpar periodicamente as paredes interiores do reator.

- **Fouling da porta de injeção**

A porta de injeção foi o local do reator mais propenso a incrustações com estruvite, uma vez que nesta zona ocorre uma maior razão de supersaturação. Este local só foi limpo no final da experiência. Embora os caudais de recirculação, de $MgCl_2$ e de NaOH nunca tenham tido nenhuma paragem ou diminuição devido à presença de estruvite nesta zona. O caudal de alimentação, apesar de nunca ter parado completamente, registou uma diminuição acentuada devido à quantidade excessiva de cristais de estruvite na porta de injeção. Futuramente, a recolha e a limpeza de cristais de estruvite nesta zona deve ser feita periodicamente, de forma a reduzir os problemas associados à formação deste mineral.

- **Sólidos suspensos**

Embora a equipa da operação da ETAR tenha trabalhado para manter as escorrências da desidratação clara, houve alturas em que os sólidos suspensos eram elevados. Apesar da escorrência ser dirigida primeiramente para o IBC, foi inevitável não entrarem sólidos no reator. Isto resultou na acumulação de sólidos na tubagem.

Numa instalação em larga escala, seria prudente instalar um tanque de sedimentação entre a centrífuga e o reator de cristalização, ao ponto de impedir ou reduzir a entrada de sólidos no reator.

4.3.5 Eficiência de recuperação de estruvite

Um dos principais objetivos deste estudo foi recuperar o fósforo da escorrência da desidratação sob a forma de estruvite.

Juntamente com a eficiência de remoção de fósforo, outra eficiência importante é a de recuperação de estruvite. Portanto, registou-se o peso seco no final da colheita de estruvite e calculou-se a massa de estruvite teórica que deveria ter-se formado, com base na quantidade de fósforo retirada da alimentação. Teoricamente, 100% do fósforo removido deveria ter-se convertido em estruvite. No entanto, algumas perdas ocorreram invariavelmente durante o processo de recuperação, desde a colheita até à peneiração. As partículas finas de estruvite que não atingiram um tamanho ideal de forma a serem colhidas, saíram com efluente ou nas lamas desperdiçadas pelo decantador externo. Estes prejuízos não foram tidos em conta nos cálculos.

A **Figura 4.12** mostra os cristais retirados imediatamente após a paragem do reator e depois de secados.



Figura 4.12 – Cristais de estruvite obtidos a partir do reator de cristalização da ETAR de Frielas

Obteve-se um peso de 2,27 kg após a retirada dos cristais do reator, depois de secos um peso de 1,61 kg. Procedeu-se de seguida à peneiração dos cristais obtidos, através de peneiros granulométricos como ilustra a **Figura 4.13**.



Figura 4.13 – Peneiros granulométricos utilizados nos cristais de estruvite

Os resultados da peneiração foram os seguintes: 1,33 kg para o peneiro de 2 mm (83,0%), 0,11 kg para o peneiro de 1,4 mm (6,9%), 0,13 kg para o peneiro de 0,60 mm (8,1%), 0,027 kg para o peneiro de 0,425 mm (1,7%) e 0,0060 kg no peneiro de 0,212 mm (0,37%).

A fim de avaliar a quantidade de fosfato que foi, de facto, recuperado, a eficiência de recuperação do processo foi calculada e apresentada na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.4 – Comparação da produção teórica e da recuperação real de estruvite

Reator de cristalização de estruvite	
Massa total de sementes de estruvite adicionadas no arranque (kg)	1,00
Massa total da colheita de estruvite (kg)	1,60
Total de estruvite recuperada (kg)	0,60
Produção teórica de estruvite (kg)	28,87
Estruvite recuperada (%)	2,08

A **Tabela 4.4** mostra que a recuperação de estruvite atingiu 2,08%. O motivo principal para uma eficiência de recuperação de estruvite tão baixa deve-se ao facto de o reator estar sobrecarregado com cristais, uma vez que não foram feitas paragens periódicas para a recolha de cristais. Todos os cristais obtidos foram recolhidos ao fim dos 36 dias de experiência.

O principal erro no cálculo de eficiência de recuperação foi devido ao tempo de funcionamento do reator. No cálculo da produção teórica, o tempo de funcionamento considerado foi de 24h por dia, em 36 dias de funcionamento.

Além disso, a massa de estruvite recuperada não incluía a perda de partículas de estruvite durante o processo de colheita, secagem e peneiração. A acumulação de estruvite nas paredes do reator e a saída de partículas finas do decantador externo agravou a perda de cristais. Por conseguinte, um controlo cuidadoso no procedimento da colheita, secagem e peneiração podem potencialmente aumentar a recuperação percentual de estruvite, bem como paragens periódicas para a recolha dos cristais formados de modo a não atolar o reator.

Numa instalação de cristalização em escala industrial, espera-se que as perdas representem uma fração menor de produto de estruvite devido à maior escala envolvida.

CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

5.1 Conclusões

As escorrências são um ótimo indicador para avaliar a eficiência do processo de tratamento de águas residuais (da linha líquida e da linha de lamas), e podem neste contexto acumular uma quantidade substancial de nutrientes (N e P) suscetíveis de posteriormente ficarem precipitados, causando vários problemas a jusante da etapa de digestão anaeróbia. A presença de grandes quantidades de fosfato e amónia na linha de fase sólida proporcionam a formação de estruvite.

O principal objetivo desta dissertação foi a monitorização, controlo e otimização de um reator de cristalização de estruvite, à escala piloto, na ETAR de Frielas. Numa fase inicial começou-se por compreender a evolução da concentração ao longo do tempo dos constituintes da estruvite (PO_4^{3-} , NH_4^+ e Mg^{2+}) da escorrência da desidratação, uma vez que foi a alimentação do piloto.

Com base nos resultados obtidos, verificou-se que a concentração de ortofosfato teve um crescimento contínuo ao longo do tempo, devido às condições anaeróbias - aeróbias do reator biológico do tratamento secundário. Este era um resultado esperado segundo a literatura uma vez que, durante o processo de lamas ativadas convencional com EBPR, o fósforo é retido nas lamas, enquanto permanecer em condições aeróbias. Quando as lamas apresentam um défice em oxigénio molecular, acontece a libertação de fósforo. Na digestão anaeróbia, ocorre a libertação de fósforo para a fase líquida, não havendo assim uma remoção efetiva de fósforo, apenas uma recirculação do mesmo.

Relativamente, ao azoto amoniacal conclui-se de que a sua concentração se mantém constante ao longo do tempo, sendo esta independente das condições de entrada, da presença de estruvite nas tubagens e das alterações no tratamento da ETAR.

Por último, a concentração de magnésio aumentou significativamente aquando da remoção de estruvite das tubagens de lamas digeridas, o que significa que a presença de estruvite promove a precipitação de magnésio, baixando a concentração real deste constituinte no centrato.

Outro dos objetivos foi a realização de duas curvas de solubilidade de estruvite, referente a uma amostra da escorrência da desidratação da ETAR de Frielas. A determinação das curvas ocorreu no laboratório da ETAR de Chelas, conforme a metodologia proposta nos estudos da UBC. Os resultados das duas curvas não foram conforme esperado, resultando em curvas polinomiais de 2º ordem ajustadas aos dados experimentais, apresentado um baixo coeficiente de determinação em ambas, de 0,30 para a **Curva de solubilidade – 1** e de 0,79 para a **Curva de solubilidade – 2**.

O resultado da **Curva de solubilidade – 1** deveu-se sobretudo a um não controlo rigoroso da temperatura e a utilização de estruvite com algumas impurezas. Para mitigar estes fatores realizou-se outra curva de solubilidade, efetuando um controlo rigoroso da temperatura e utilizando uma estruvite com menos impurezas. Porém o resultado continuava aquém dos obtidos nas dissertações da UBC.

A determinação das curvas de solubilidade permitiu concluir que os valores de pH ajustados e os valores de pH correspondentes no equilíbrio são diferentes. Essa diferença é esperada e pode ser explicada pela combinação da heterogeneidade das subamostras que ficou em cada gobelé, à exposição das soluções ao ar e à variação de temperatura da sala do laboratório, juntamente com a rutura inicial do equilíbrio causada pela adição de gotas de NaOH ou HCl e pelos métodos analíticos utilizados pelo laboratório subcontratado para a determinação das diferentes concentrações utilizadas, uma vez que são diferentes dos utilizados nas dissertações da UBC.

Como os resultados obtidos não foram os esperados com a literatura optou-se por não utilizar a “curva de solubilidade” como parâmetro de controlo no funcionamento do reator.

No decorrer do processo de cristalização parâmetros como pH e razão molar Mg:P serviram para otimizar o reator, através dos reagentes NaOH e $MgCl_2$, respetivamente. O processo de cristalização em escala piloto removeu e recuperou fósforo da escorrência da desidratação, obtendo-se uma remoção máxima de 75%. Verificou-se uma remoção em menor proporção de azoto amoniacal, obtendo-se uma média de 14%.

Durante a experiência o propósito era manter o pH entre 8 e 9, verificando-se que para um pH superior ocorre uma maior remoção de fósforo. Conclui-se que o grau desejado de remoção de fósforo, através da cristalização de estruvite, pode ser alcançado aumentando o pH do fluido do processo.

Tentou-se obter uma razão molar desejada de 1:1, porém não foi alcançada. Numa fase inicial a concentração foi de 4 g/L, verificando-se que quase todo o magnésio que era inserido era removido. Devido a esta situação, aumentou-se a concentração para 8 g/L, sendo o mesmo verificado. A elevada concentração de fósforo presente na escorrência relativamente ao magnésio, contribuiu para o sucedido.

A estruvite recuperada foi recolhida no fim da experiência, obtendo-se uma eficiência de recuperação de 2,08%. Este valor foi influenciado por alguns fatores: no momento de recolha verificou-se que a porta de injeção estava completamente preenchida de cristais de estruvite, repercutindo várias oscilações no caudal de alimentação; as tubagens cónicas estavam repletas de estruvite, obstruindo a visualização do movimento das partículas; a não paragem periódica para a remoção dos cristais teve um peso crucial no rendimento da recuperação de estruvite; os vários problemas que surgiram podem estar associados ao *downgrade* do piloto, ou seja, com um piloto de maior dimensão estes problemas não se verificavam.

5.2 Propostas de trabalho futuro

Com base na experiência adquirida neste estudo sobre a recuperação de fósforo da escorrência da desidratação são feitas as seguintes recomendações.

Uma vez que, o processo de cristalização de estruvite depende da concentração dos seus iões devem ser desenvolvidos métodos para a sua determinação. A possibilidade de instalação de sondas deve ser considerada, tanto na alimentação como no efluente do reator.

No início de cada estudo ao reator, deve desenvolver-se uma curva de solubilidade. A curva correspondente é determinada para diferentes escorrências da desidratação, devido à variação das suas características. É importante que esta curva seja obtida para uma temperatura fixa.

Futuramente, deve-se utilizar a razão de supersaturação como parâmetro de controlo, juntamente com o pH e dosagem de magnésio. Valores de SSR entre 1 e 3 no reator, têm sido usados com sucesso na operação de alguns reatores.

Um dos principais problemas verificados durante o funcionamento do reator foi a quantidade de cristais verificada na porta de injeção no momento da recolha. Portanto, seria útil determinar o tempo ideal de retenção dos cristais, no qual a qualidade do produto-alvo pretendido seja alcançado. Vários tempos de retenção dos cristais devem ser avaliados.

Por fim, depois de recolhidos os cristais do reator, estes devem ser caracterizados consoante a sua pureza e composição, densidade, dureza e morfologia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. E. Johnston and Steén I., “Understanding Phosphorus and its use in Agriculture,” *European Fertilizer Manufacturers Association*, Brussels, Belgium, 2003.
- [2] Y. Liu, S. Kumar, J. H. Kwag, and C. Ra, “Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: A review,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 88, no. 2, pp. 181–189, Feb. 2013, doi: 10.1002/jctb.3936.
- [3] Steén I., “Phosphorus availability in the 21st century Management of a non-renewable resource,” *Phosphorus Potassium*, vol. 217, pp. 1–13, 1998.
- [4] “European Fertilizer Manufacturers Association (EFMA), European Fertilizer Manufacturers Association,” *Phosphorus: Essential Element for Food Production*, Brussels, Belgium, 2000.
- [5] D. L. Correll, R. W. Howarth, A. N. Sharpley, and V. H. Smith, “Nonpoint Pollution of Surface Waters with Phosphorus and Nitrogen,” *Issues in Ecology Number*, vol. 3, pp. 1–12, 1998.
- [6] M. Selman and S. Greenhalgh, “Eutrophication: Policies, Actions, And Strategies to Address Nutrient Pollution,” *Water Quality: Eutrophication and Hypoxia*, vol. 3, pp. 1–16, 2009.
- [7] K. S. le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, and S. A. Parsons, “Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review,” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 39, no. 6, pp. 433–477, 2009. doi: 10.1080/10643380701640573.
- [8] J. D. Doyle and S. A. Parsons, “Struvite formation, control and recovery,” *Water Res*, vol. 36, pp. 3925–3940, 2002.
- [9] L. Shu, P. Schneider, V. Jegatheesan, and J. Johnson, “An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant,” *Bioresource Technology*, vol. 97, no. 17, pp. 2211–2216, Nov. 2006. doi: 10.1016/j.biortech.2005.11.005.
- [10] A. Siciliano, C. Limonti, G. M. Curcio, and R. Molinari, “Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 12, no. 18, MDPI, Sep. 01, 2020. doi: 10.3390/su12187538.
- [11] H. Ohtake and S. Tsuneda, *Phosphorus Recovery and Recycling*. Springer Singapore, 2018. doi: 10.1007/978-981-10-8031-9.

- [12] P. Amoatey, R. Bani, and P. Richard Bani, “Wastewater Management,” 2011. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/221911472>
- [13] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, and H. David Stensel, *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 4th ed. 2003.
- [14] Águas do Algarve, “Tecnologias de Tratamento .” <https://www.aguasdoalgarve.pt/content/tecnologias-de-tratamento> (accessed Jun. 04, 2022).
- [15] Office of Water, Office of Research and Development, and U.S. Environmental Protection Agency, *Onsite Wastewater Treatment Systems Manual*. 2002.
- [16] Águas do Tejo Atlântico, “Frielas.” <https://www.aguasdotejoatlantico.adp.pt/content/frielas> (accessed Jun. 14, 2022).
- [17] Google Earth, “ETAR de Frielas”, Accessed: Jun. 22, 2022. [Online]. Available: <https://earth.google.com/web/>
- [18] SIMTEJO, “Manual de Funcionamento do Subsistema de Frielas.” pp. 1–336, 2006.
- [19] Águas do Algarve, “ETAR da Boavista.” <https://www.aguasdoalgarve.pt/content/etar-da-boavista-0> (accessed Jun. 27, 2022).
- [20] S. Muryanto, “On precipitation of struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),” *Journal of Science & Science Education*, vol. 1, no. 2, pp. 21–29, Oct. 2017, doi: 10.24246/josse.v1i2p21-29.
- [21] “Struvite.” <https://www.mindat.org/gm/3811> (accessed Jul. 07, 2022).
- [22] F. Abbona and R. Boistelle, “Growth Morphology and Crystal Habit of Struvite Crystals ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),” *J Cryst Growth*, vol. 46, pp. 339–354, 1979.
- [23] K. S. le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, and S. A. Parsons, “Impact of reactor operation on success of struvite precipitation from synthetic liquors,” *Environ Technol*, vol. 28, no. 11, pp. 1245–1256, 2007, doi: 10.1080/09593332808618885.
- [24] N. ben Omar, M. Entrena, M. T. González-Muñoz, J. M. Arias, and F. Huertas, “Effects of ph and phosphate on the production of struvite by *myxococcus xanthus*,” *Geomicrobiol J*, vol. 12, no. 2, pp. 81–90, 1994, doi: 10.1080/01490459409377974.
- [25] F. L. Coe, A. Evan, and E. Worcester, “Kidney stone disease,” *Journal of Clinical Investigation*, vol. 115, no. 10, pp. 2598–2608, Oct. 2005, doi: 10.1172/JCI26662.
- [26] K. N. Ohlinger, T. M. Young, and E. D. Schroeder, “Predicting Struvite Formation in Digestion,” 1998.
- [27] S. A. Parsons and J. A. Smith, “Phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters,” *Elements*, vol. 4, no. 2, pp. 109–112, 2008, doi: 10.2113/GSELEMENTS.4.2.109.
- [28] M. R. Gaterell, R. Gay, R. Wilson, R. J. Gochin, and J. N. Lester, “An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from

- wastewater treatment works in existing uk fertiliser markets,” *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 21, no. 9, pp. 1067–1084, Sep. 2000, doi: 10.1080/09593332108618050.
- [29] M. I. Ali and P. A. Schneider, “An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description,” *Chem Eng Sci*, vol. 63, no. 13, pp. 3514–3525, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.ces.2008.04.023.
- [30] D. Crutchik and J. M. Garrido, “Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallisation,” *Chemosphere*, vol. 154, pp. 567–572, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.134.
- [31] University of Wisconsin Madison: Chemistry Department, “Precipitação Selectiva.” 2000.
- [32] H. Huang, “Pilot Scale Phosphorus Recovery From Anaerobic Digester Supernatant,” [Master Thesis, University of British Columbia] 2003. <https://open.library.ubc.ca/cIRcle/collections/ubctheses/831/items/1.0063536>
- [33] A. Adnan, “Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization,” [Master Thesis, University of British Columbia] 2002. <https://open.library.ubc.ca/cIRcle/collections/ubctheses/831/items/1.0063520>
- [34] A. M. Michałowska-Kaczmarczyk, A. Spórna-Kucab, and T. Michałowski, “Solubility Products and Solubility Concepts,” in *Descriptive Inorganic Chemistry Researches of Metal Compounds*, InTech, 2017. doi: 10.5772/67840.
- [35] J. Borgerding, “Phosphate Deposits in Digestion Systems,” *Water Pollution Control Federation*, vol. 44, no. 5, pp. 813–819, 1972.
- [36] I. Ali, P. Schneider, and N. Hudson, “Thermodynamics and solution chemistry of struvite,” *J. Indian Inst. Sci*, vol. 85, pp. 141–149, 2005.
- [37] M. I. H. Bhuiyan, D. S. Mavinic, and R. D. Beckie, “A solubility and thermodynamic study of struvite,” *Environ Technol*, vol. 28, no. 9, pp. 1015–1026, 2007, doi: 10.1080/09593332808618857.
- [38] K. P. Fattah, “Pilot Scale Struvite Recovery Potencial From Centrate at Lulu Island Wastewater Treatment Plant,” [Master Thesis, University of British Columbia] 2004. <https://open.library.ubc.ca/cIRcle/collections/ubctheses/831/items/1.0063488>
- [39] A. Britton, “Pilot Scale Struvite Recovery Trials From a Full-Scale Anaerobic Digester Supernatant at the City of Penticton Advanced Wastewater Treatment Plant,” [Master Thesis, University of British Columbia] 2002. <https://open.library.ubc.ca/cIRcle/collections/ubctheses/831/items/1.0063936>
- [40] A. E. Durrant, M. D. Scrimshaw, I. Stratful, and J. N. Lester, “Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry,” *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 20, no. 7, pp. 749–758, Jul. 1999, doi: 10.1080/09593332008616870.

- [41] H. K. Aage, B. L. Andersen, A. Biota, and I. Jensen, "The solubility of struvite," *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 223, no. 2, pp. 213–215, 1997.
- [42] J. R. Burns and B. Finlayson, "Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures," *Journal of Urology*, vol. 128, no. 2, pp. 426–428, 1982, doi: 10.1016/S0022-5347(17)52952-3.
- [43] J. M. Lema and S. Suarez, *Innovative Wastewater Treatment & Resource Recovery Technologies Impacts on Energy, Economy and Environment*. 2017.
- [44] D. Mamaïs, P. A. Pitt, W. Cheng, J. Loiacono, and D. Jenkins, "Determination of ferric chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digesters," *Water Environment Research*, vol. 66, no. 7, pp. 912–918, 1994.
- [45] K. Fattah, "Phosphorus and Struvite – Rethinking Their Existence," *International Journal of Advances in Agricultural & Environmental Engineering*, vol. 1, no. 1, pp. 86–88, May 2014, doi: 10.15242/ijccie.c0114044.
- [46] I. Stratful, M. D. Scrimshaw, and J. N. Lester, "Conditions Influencing The Precipitation of Magnesium Ammonium Phosphate," *Wat. Res*, vol. 35, no. 17, pp. 4191–4199, 2001.
- [47] N. Martí, L. Pastor, A. Bouzas, J. Ferrer, and A. Seco, "Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation," *Water Res*, vol. 44, no. 7, pp. 2371–2379, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2009.12.043.
- [48] J. M. Chimenos *et al.*, "Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product," *Water Res*, vol. 37, pp. 1601–1607, 2003.
- [49] L. D. Xavier, M. C. Cammarota, L. Yokoyama, and I. Volschan, "Study of the recovery of phosphorus from struvite precipitation in supernatant line from anaerobic digesters of sludge," *Water Science and Technology*, vol. 69, no. 7, pp. 1546–1551, 2014, doi: 10.2166/wst.2014.033.
- [50] E. v. Munch and K. Barr, "Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams," *Water Res*, vol. 35, no. 1, pp. 151–159, 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(00)00236-0.
- [51] K. P. Fattah, "Assessing Struvite Formation Potential at Wastewater Treatment Plants," *International Journal of Environmental Science and Development*, vol. 3, no. 6, pp. 548–552, 2012, doi: 10.7763/ijesd.2012.v3.284.
- [52] W. Ren, Z. Zhou, L. Wan, D. Hu, L. M. Jiang, and L. Wang, "Optimization of phosphorus removal from reject water of sludge thickening and dewatering process through struvite precipitation," *Desalination Water Treat*, vol. 57, no. 33, pp. 15515–15523, Jul. 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1072059.

- [53] “Investigation Into The Factors Affecting Controlled Struvite Crystallization at the Bench-Scale,” 2001.
- [54] J. Ulrich and C. Stregé, “Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers,” *J Cryst Growth*, vol. 237, pp. 2130–2135, 2002.
- [55] S. Shaddel, S. Ucar, J. P. Andreassen, and S. W. Sterhus, “Engineering of struvite crystals by regulating supersaturation - Correlation with phosphorus recovery, crystal morphology and process efficiency,” *J Environ Chem Eng*, vol. 7, no. 1, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.102918.
- [56] R. Ramaru, “Phosphate precipitation as struvite from Municipality wastewater,” 2009.
- [57] V. Babić-Ivančić, J. Kontrec, L. Brečević, and D. Kralj, “Kinetics of struvite to newberyite transformation in the precipitation system $\text{MgCl}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$,” *Water Res*, vol. 40, no. 18, pp. 3447–3455, 2006, doi: 10.1016/j.watres.2006.07.026.
- [58] Warmadewanthi and J. C. Liu, “Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater,” *Sep Purif Technol*, vol. 64, no. 3, pp. 368–373, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.seppur.2008.10.040.
- [59] A. G. (Alan G.) Jones, *Crystallization process systems*. Butterworth-Heinemann, 2002.
- [60] R. Boistelle, F. Abbona, and H. E. L. Madsen, “On the Transformation of Struvite into Newberyite in Aqueous Systems,” *Phys Chem Minerals*, vol. 9, pp. 216–222, 1983.
- [61] V. Babic-Ivancic, J. Kontrec, D. Kralj, and L. Brecevic, “Precipitation Diagrams of Struvite and Dissolution Kinetics of Different Struvite Morphologies,” *Croatica Chemica Acta*, vol. 75, no. 1, pp. 89–106, 2002.
- [62] J. Wang, G. Burken, and X. Zhang, “Struvite Precipitation: Impacts of Speeding Materials and Mixing Strength,” 2003.
- [63] K. S. le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, and S. A. Parsons, “Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity,” *J Cryst Growth*, vol. 283, no. 3–4, pp. 514–522, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2005.06.012.
- [64] I. Kabdaszli, S. Parsons, and O. Tünay, “Effect of Major Ions on Induction Time of Struvite Precipitation,” *Croatica Chemica Acta*, vol. 79, no. 2, pp. 243–251, 2006.
- [65] S. Ghosh, S. Lobanov, and V. K. Lo, “An overview of technologies to recover phosphorus as struvite from wastewater: advantages and shortcomings,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 19. Springer Verlag, pp. 19063–19077, Jul. 01, 2019. doi: 10.1007/s11356-019-05378-6.
- [66] Ostara Pearl, “Say Hello to Pearl Fx.” pp. 1–23, 2019.

- [67] A. Gysin, D. Lycke, and S. Wirtel, "The Pearl® and WASSTRIP® processes (Canada)," in *Phosphorus: Polluter and Resource of the Future – Removal and Recovery from Wastewater*, International Water Association, 2018, pp. 359–365. doi: 10.2166/9781780408361_359.
- [68] F. Koch, D. Mavinic, N. Yonemitsu, and T. Britton, "Fluidized bed wastewater treatment," 2005
- [69] P. Cornel and C. Schaum, "Phosphorus recovery from wastewater: Needs, technologies and costs," *Water Science and Technology*, vol. 59, no. 6, pp. 1069–1076, 2009, doi: 10.2166/wst.2009.045.
- [70] E. Desmidt *et al.*, "Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review," *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 45, no. 4, pp. 336–384, Feb. 2015, doi: 10.1080/10643389.2013.866531.
- [71] Y. Ueno and M. Fujii, "Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant," *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 22, no. 11, pp. 1373–1381, Nov. 2001, doi: 10.1080/09593332208618196.
- [72] Suez, "Concept Implementation of Phosphogreen."
- [73] Suez, "Phosphogreen for struvite recovery-Suez European case study."
- [74] Ovivo Inc., "PHOSPAQ™ PROCESS SUSTAINABLE PHOSPHORUS REMOVAL AND RECOVERY." 2018. [Online]. Available: www.ovivowater.com
- [75] W. Moerman, M. Carballa, A. Vandekerckhove, D. Derycke, and W. Verstraete, "Phosphate removal in agro-industry: Pilot- and full-scale operational considerations of struvite crystallization," *Water Res*, vol. 43, no. 7, pp. 1887–1892, 2009, doi: 10.1016/j.watres.2009.02.007.
- [76] R. Qui, J. Zhiquiang Lee, and L. Ingabire, "Resource and water recovery solutions for Singapore's water, waste, energy, and food nexus," 2021. doi: 10.18174/554528.
- [77] p-rex, "Technical Factsheet," 2015. [Online]. Available: www.p-rex.eu
- [78] M. Muys *et al.*, "A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability," *Science of the Total Environment*, vol. 756, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143726.
- [79] S. Kataki, H. West, M. Clarke, and D. C. Baruah, "Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments," *Waste Management*, vol. 49. Elsevier Ltd, pp. 437–454, Mar. 01, 2016. doi: 10.1016/j.wasman.2016.01.003.
- [80] Gregory. Bowden, David. Stensel, and Ryujiro. Tsuchihashi, *Technologies for Sidestream Nitrogen Removal*. IWA Publishing, 2016.
- [81] A. C. van Haandel and J. G. M. van der Lubbe, *Handbook of Biological WasteWater treatment*, 2nd ed. 2012. [Online]. Available: www.iwapublishing.com

- [82] M. Henze, M. van Loosdrecht, G. Ekama, and D. Brdjanovic, *Biological wastewater treatment : principles, modelling and design*. IWA Pub, 2008.
- [83] A. R. Pitman, "Management of Biological Nutrient Removal Plant Sludges - Change The Paradigms?," *Water Res*, vol. 33, no. 5, pp. 1141–1146, 1999.
- [84] O. Gokyay and K. Alshami, "Effects of Reject Water on a Large Scale Wastewater Treatment Plant in Istanbul," 2017.
- [85] K. Curtin, S. Duerre, B. Fitzpatrick, P. Meyer, and N. Ellefson, "Biological Nutrient Removal," 2011. [Online]. Available: www.pca.state.mn.us/wq-wwtp8-21
- [86] J. Ribeiro, "Capacidade de Nitrificação e Desnitrificação da ETAR Norte-Simria," 2013.
- [87] S. Bachmann, R. Uptmoor, and B. Eichler-Löbermann, "Phosphorus distribution and availability in untreated and mechanically separated biogas digestates," *Sci Agric*, vol. 73, no. 1, pp. 9–17, Jan. 2016, doi: 10.1590/0103-9016-2015-0069.
- [88] D. H. J. G. Berends, S. Salem, H. F. van der Roest, and M. C. M. van Loosdrecht, "Boosting nitrification with the BABE technology," *Water Science & Technology*, vol. 52, no. 4, pp. 63–70, 2005, [Online]. Available: <https://iwaponline.com/wst/article-pdf/52/4/63/433966/63.pdf>
- [89] H. W. Demooij and G. Thomas, "Ammoniacal Nitrogen Removal from Sludge Liquors - Operational Experience With the Demon Process," in *15th European Biosolids and Organic Resources Conference*, 2010. [Online]. Available: www.european-biosolids.com
- [90] P. Jenicek, P. Švehla, and J. Záborská, "Reject water treatment by nitrification/denitrification process-influence of ammonia concentration and loading rate," 2007. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/228482077>
- [91] U. Thorndahl, "Nitrogen Removal from Returned Liquors," in *Nutrient Removal from Wastewater*, 1993, pp. 492–496.
- [92] P. Singer and D. Lawler, "Treatability analysis of digester supernatant and other return flows to improve wastewater treatment plant efficiency," 1982.
- [93] "Wastewater Treatment and Reuse Theory and Design Examples." [Online]. Available: <https://twwe.ir>
- [94] M. S. Rahaman, D. S. Mavinic, A. T. Briton, M. Zhang, K. P. Fattah, and F. A. Koch, "Numerical investigations of the hydrodynamics of the UBC MAP fluidized bed crystallizer," 2009.
- [95] P. Zamora, T. Georgieva, I. Salcedo, N. Elzinga, P. Kuntke, and C. J. N. Buisman, "Long-term operation of a pilot-scale reactor for phosphorus recovery as struvite from source-separated urine," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 92, no. 5, pp. 1035–1045, May 2017, doi: 10.1002/jctb.5079.
- [96] M. E. Dipalma, "Enhanced Nitrogen Removal in Centrate Sidestream Treatment Through Modifications of Aeration and Free Ammonia Concentration," 2014.

- [97] D. Kim, K. J. Min, K. Lee, M. S. Yu, and K. Y. Park, "Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater," *Environmental Engineering Research*, vol. 22, no. 1, pp. 12–18, Mar. 2017, doi: 10.4491/eer.2016.037.
- [98] M. M. Rahman, Y. H. Liu, J. H. Kwag, and C. S. Ra, "Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil," *J Hazard Mater*, vol. 186, no. 2–3, pp. 2026–2030, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.103.
- [99] H. Monte, M. Santos, A. Barreiros, and A. Albuquerque, *Tratamento de Águas Residuais: Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico*. 2016.
- [100] F. R. Spellman, *Handbook of water and wastewater treatment plant operations*. Lewis Publishers, 2003.
- [101] G. Signorile, A. Molinari, F. Lugoli, L. Sciancalepore, P. Montemurro, and A. de Donno, "Study of the correlation between microfauna and the macrostructure of activated sludge and the efficiency of biological wastewater treatment plants," 2010.
- [102] X. Hao, Q. Wang, Y. Cao, and M. C. M. van Loosdrecht, "Measuring the activities of higher organisms in activated sludge by means of mechanical shearing pretreatment and oxygen uptake rate," *Water Res*, vol. 44, no. 13, pp. 3993–4001, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.05.013.
- [103] N. Gray, *Biology of Wastewater Treatment*, 2nd ed., vol. 4. 2004.
- [104] A. Stoddard, J. Harcum, J. Simpson, J. Pagenkopf, and R. Bastian, *Municipal Wastewater Treatment: Evaluating Improvements In National Water Quality*. 2002.
- [105] L. Arregui *et al.*, "Progresses on the Knowledge about the Ecological Function and Structure of the Protists Community in Activated Sludge Wastewater Treatment Plants," 2010. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/267369723>
- [106] R. J. Seviour and P. Halkjær. Nielsen, *Microbial ecology of activated sludge*. IWA Publishing, 2010.
- [107] L. Chen and H. Neibling, "Anaerobic Digestion Basics," *University of Idaho*, pp. 1–6, 2014. [Online]. Available: www.engr.colostate.edu

ANEXOS

Anexo I – Várias etapas da ETAR de Frielas

Fase Líquida

- Elevação inicial

As estações elevatórias são infraestruturas que tem como principal objetivo reunir as águas residuais originárias de vários locais e elevá-las depois para a ETAR para poderem ser alvo do necessário tratamento.

Na ETAR de Frielas, as águas residuais brutas que afluem graviticamente são elevadas em dois estágios de elevação por ação de parafusos de Arquimedes, conforme ilustra a **Figura 7.1**.

Ao primário estágio afluem as águas residuais originárias do coletor de Frielas e do coletor do Parque Industrial e são elevadas para o segundo estágio, este recebe também os efluentes procedentes do coletor Rio da Costa e do Coletor P. Atualmente o coletor de Frielas e zona industrial são encaminhados para Estação Elevatória 3 (EE3) e o coletor P é enviado para a base da 1ª elevação inicial.

Por último, o afluente da EE3 é bombeado para um poço a montante do canal de repartição da gradagem, lugar onde as águas residuais provenientes dos diversos locais são reunidas e onde se promove a remoção de partículas inertes de maiores dimensões (poço de grossos). A cota de descarga das águas após os parafusos de elevação inicial permite que as mesmas percorram graviticamente a linha de tratamento até final do tratamento primário [18].

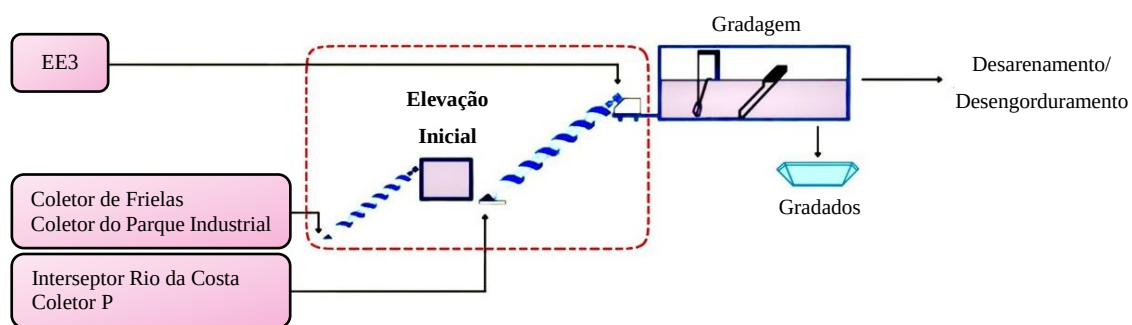


Figura 7.1 - Elevação Inicial

- **Gradagem**

Nesta etapa ocorre a remoção filíceas (gradados e tamisados) e de outros sólidos em suspensão e flutuantes de maiores dimensões afluentes à ETAR, para impedir que matéria de grande dimensão prejudique os diversos equipamentos a jusante e diminuam a eficiência dos processos de tratamento. Esta operação é efetuada por dispositivos designados por grades constituídas por barras ou varões metálicos, dispostas paralelamente e igualmente espaçadas longitudinalmente ao canal, onde são atravessadas pela água residual, retendo os sólidos de dimensão superior ao espaçamento entre barras [18]. A gradagem pode ser classificada segundo o espaçamento entre barras das grades, isto é, grossa (40-150 mm), média (6-75 mm), fina (1,5-6 mm), muito fina (0,25-1,5 mm) e micro grade (1 μm – 0,3 mm) [99]. Na ETAR de Frielas é realizada uma gradagem média e fina.

- **Desarenamento/Desengorduramento**

Neste processo é efetuado a remoção de areias, óleos, gorduras e flutuantes de pequenas dimensões não retidos na gradagem, um esquema representativo desta etapa encontra-se na **Figura 7.2**. O processo de desarenamento é dimensionado com o intuito de remover os materiais inertes mais densos da água, geralmente partículas de granulometria maiores que 0,2 mm (metais, areias, carvão, etc), permitindo a passagem de sólidos de natureza orgânica [99].

A inclusão da desarenação no sistema de tratamento evita o aparecimento de depósitos de areia nos canais e condutas, protegendo os equipamentos do desgaste por abrasão, evitando também a sobrecarga dos órgãos de tratamento a jusante, como consequência da redução do volume útil [19]. As areias depositam-se no fundo por gravidade e são removidas por bombas de extração de areias para o equipamento de classificação.

O desengorduramento permite remover os óleos, gorduras e flutuantes que ascendem à superfície líquida por ação de ar injetado no órgão, sendo posteriormente removidos por raspagem da superfície, impedindo desta forma que se acumulem nos reatores e prejudiquem o tratamento biológico. Os resíduos

removidos são encaminhados para contentores e depois enviados para destino final (aterro sanitário) [18].

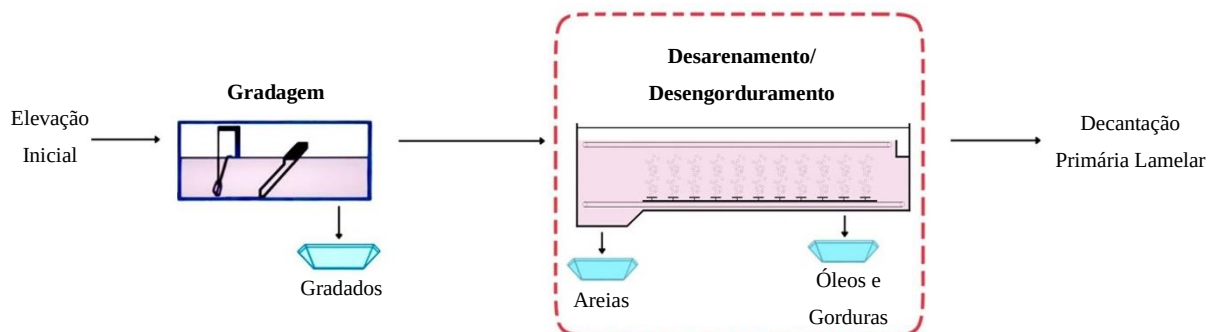


Figura 7.2 - Desarenamento/Desengorduramento

- **Decantação Primária Lamelar**

O efluente é sujeito a uma decantação primária lamelar em tanques retangulares, com a possibilidade de adição de reagentes (coagulantes e floculantes), como mostra a **Figura 7.3**. O sistema está dividido em 4 linhas de decantação lamelar iguais entre si. Cada linha é constituída por: 1 cuba de mistura rápida para adição de coagulante; 1 cuba de mistura rápida para a correção de pH por injeção de leite de cal; 1 cuba de mistura lenta para a adição de floculante e um decantador lamelar.

As lamas primárias decantadas são raspadas através da ponte raspadora de fundo para uma fossa central, onde são extraídas e enviadas para o espessador gravítico de lamas primárias [18]. Quanto ao sobrenadante, este segue para o tratamento secundário.

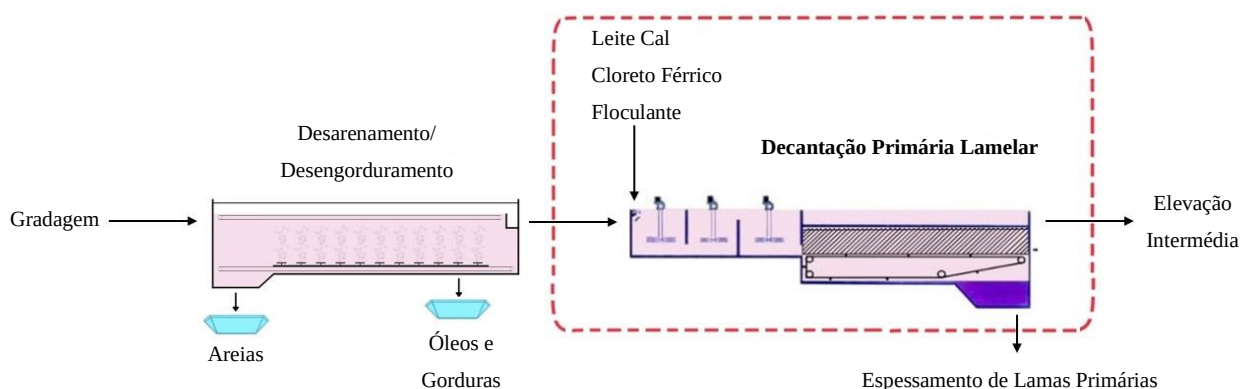


Figura 7.3 - Decantação Primária Lamelar

- **Elevação Intermediária**

O efluente da decantação primária é elevado por ação de parafusos de Arquimedes para o tanque de equalização/homogeneização, como é possível observar na **Figura 7.4**. A partir deste tanque, a água residual escoa graviticamente até ao final da decantação secundária.

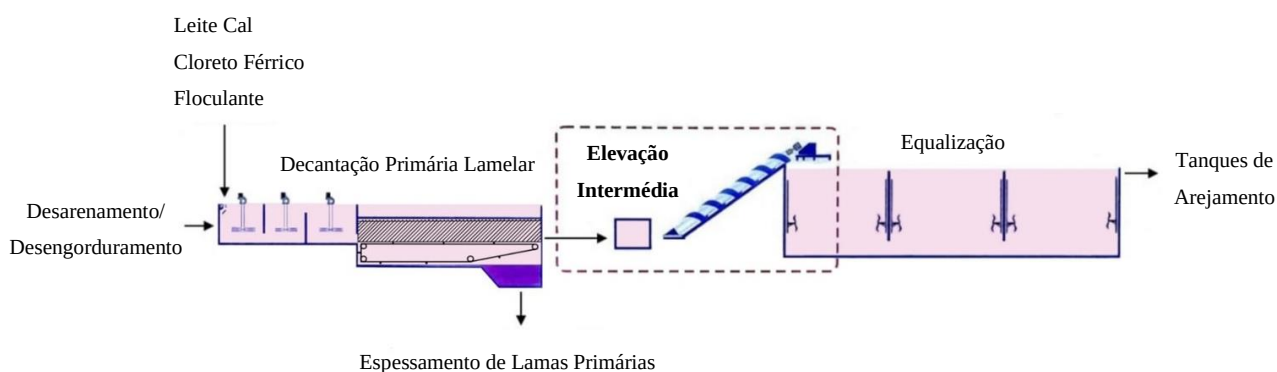


Figura 7.4 - Elevação Intermédia

- **Equalização/Homogeneização**

O efluente da decantação primária é armazenado num tanque de equalização constituído por três células independentes. Este armazenamento temporário destina-se a limitar o caudal afluente do tratamento biológico a um valor máximo de 4 650 m³/h e a regularizar as cargas afluentes. De modo a manter em suspensão as matérias sólidas residuais e a homogeneizar e arejar as águas residuais, cada um dos tanques está equipado com sistemas de agitação e arejamento [18]. Esta etapa encontra-se representada na **Figura 7.5**.

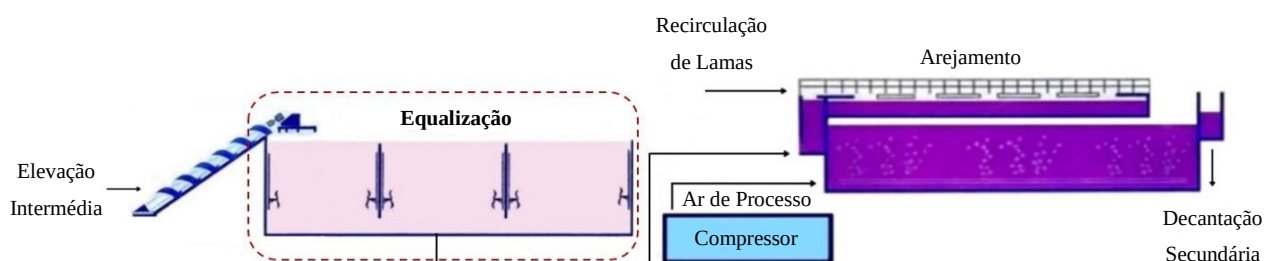


Figura 7.5 – Equalização/Homogeneização

- **Tanques de Arejamento**

Este processo consiste na manutenção de uma elevada concentração de microrganismos aeróbios num reator artificialmente arejado, designado tanque de arejamento (injeção de ar – microbolhas - no fundo

dos tanques) [100]. No interior do reator, está presente o licor misto arejado em fluxo pistão, formado por água residual, microrganismos (bactérias, fungos, algas, protozoários e metanozoários) e material coloidal suspenso [101], [102].

Nos sistemas de lamas ativadas com EBPR (*Enhanced biological phosphorus removal*), o tratamento da água residual é efetuado por uma população de microrganismos aeróbios e anaeróbios. Os nutrientes como azoto total e o fósforo total são convertidos em biomassa e removidos através da ação bacteriana. Na **Figura 7.6** encontra-se esquematizado o diagrama correspondente a esta etapa.

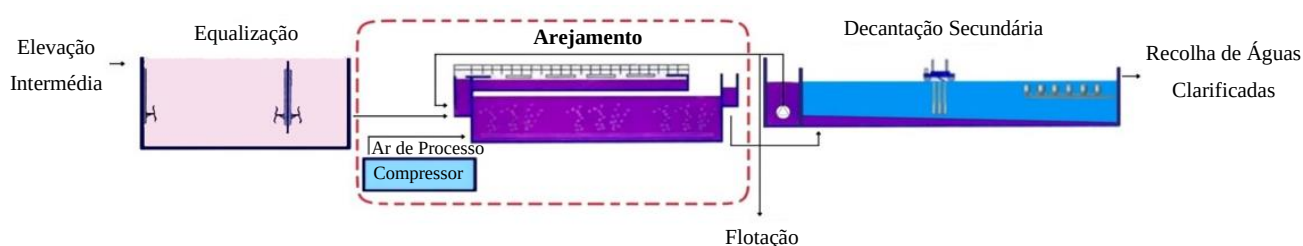


Figura 7.6 - Tanques de Arejamento

- **Decantação Secundária**

A biomassa presente no tanque de arejamento é separada do efluente tratado por ação da gravidade, ao sedimentar num decantador, representado na **Figura 7.7** [103]. A decantação secundária, é efetuada através de uma separação líquido-sólido do licor misto vindo dos tanques de arejamento, produzindo-se um efluente clarificado, estabilizado e com baixo teor em matéria orgânica (CBO_5) e sólidos suspensos totais (SST). As lamas sedimentadas são removidas para os poços de lamas onde podem ser recirculadas de volta aos tanques de arejamento ou extraídas para espessamento por flotação (lamas em excesso).

As bactérias heterotróficas constituem o grupo mais comum em sistemas de lamas ativadas, organizando-se numa estrutura flocular [104], [105]. Os flocos podem ter diferentes tamanhos e estruturas, dependendo das condições do meio a que estão sujeitos. Os flocos com dimensões inapropriadas e estrutura instável, desagregada ou com aspeto filamentoso não sedimentam de forma adequada, o que pode levar a problemas de separação líquido-sólido, desencadeando um decréscimo na eficiência de remoção da matéria orgânica e nutrientes [105], [106].

A quantidade de biomassa disponível no sistema de lamas ativadas é controlada pela recirculação de lamas, pela remoção das lamas em excesso e pela manutenção das condições aeróbias nos tanques de arejamento. Estes fatores são preponderantes para o desenvolvimento e crescimento da comunidade microbiana, responsável pela remoção da matéria orgânica [104].

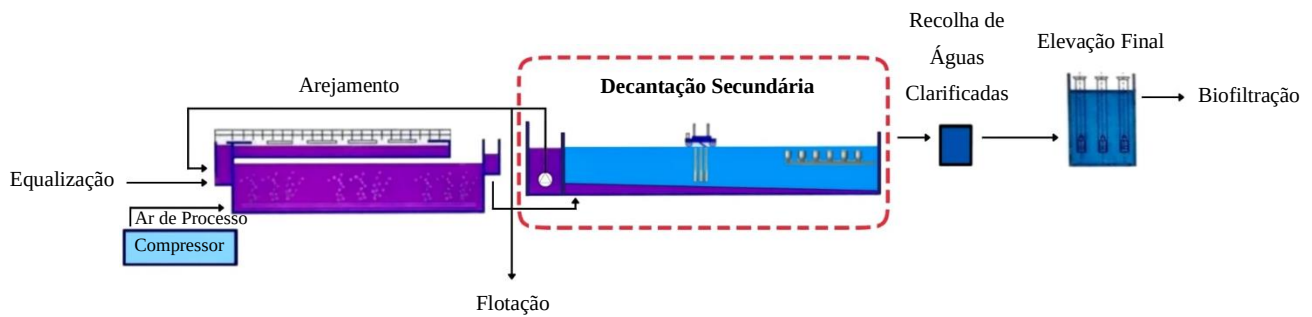


Figura 7.7 - Decantação Secundária

- **Biofiltração**

Esta etapa faz parte do tratamento de afinação do efluente, em que são removidos os restantes sólidos vindos da decantação secundária através de biofiltros, conforme representado na **Figura 7.8**.

A alimentação aos biofiltros é efetuada em fluxo ascendente. A biomassa em excesso é removida por lavagem do biofiltro em etapas alternadas de arejamento forte e de retorno de água tratada a partir da cisterna sobre os biofiltros.

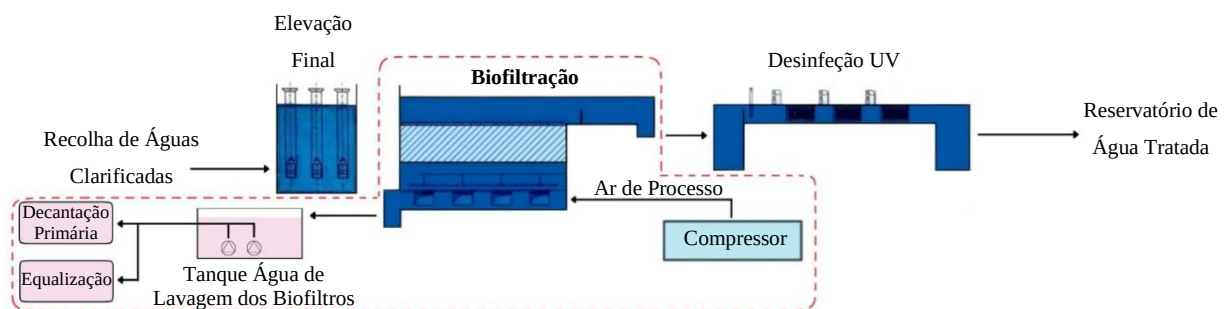


Figura 7.8 – Biofiltração

- **Desinfecção UV**

O efluente é desinfetado por radiação ultravioleta antes de ser devolvido para o meio ambiente, cumprindo a licença de descarga fixada nos 2 000 NMP (*Escherichia coli*)/100 ml. A radiação ultravioleta, com um comprimento de onda próximo dos 254 nm, penetra através da parede celular dos microrganismos e é absorvida pelo DNA (*Deoxyribonucleic Acid*) e RNA (*Ribonucleic Acid*) dos mesmos, provocando a morte celular ou impedindo a sua replicação.

O efluente tratado após desinfecção pode ser reutilizado em fins de segunda linha (lavagem, rega), quer internamente quer externamente [18]. A maior parte do caudal tratado é descarregado na Ribeira da Póvoa, afluente do Rio Trancão, como ilustrado na **Figura 7.9**.

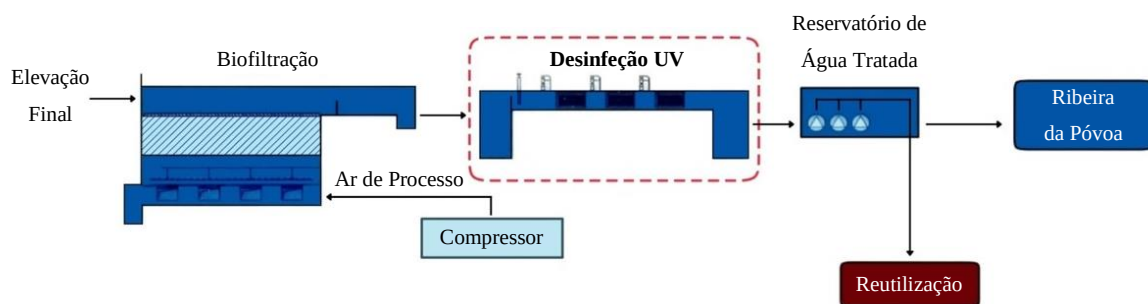


Figura 7.9 - Desinfecção UV

Fase Sólida

- **Espessamento Lamas Primárias**

O espessador é alimentado com lamas primárias com uma concentração inferior a 10 g/l e tem como objetivo o espessamento gravítico, de forma a se obterem lamas espessadas com concentração entre 35 e 50 g/l [18]. A água clarificada resultante do processo retorna à linha principal de tratamento.

- **Flotação**

As lamas biológicas em excesso são espessadas por flotação, com ou sem adição de polieletrólito, através da injeção de bolha fina de ar, que promove a concentração da lama à superfície.

As microbolhas de ar são “fornecidas” pelo sistema de pressurização. Este funciona com água clarificada do flotador, onde é dissolvido um determinado volume de ar sob pressão. O processo permite o espessamento da lama de cerca de 8 g/l para cerca de 40 g/l [18]. Através da **Figura 7.10** observa-se que água clarificada resultante do processo retorna à linha principal de tratamento.

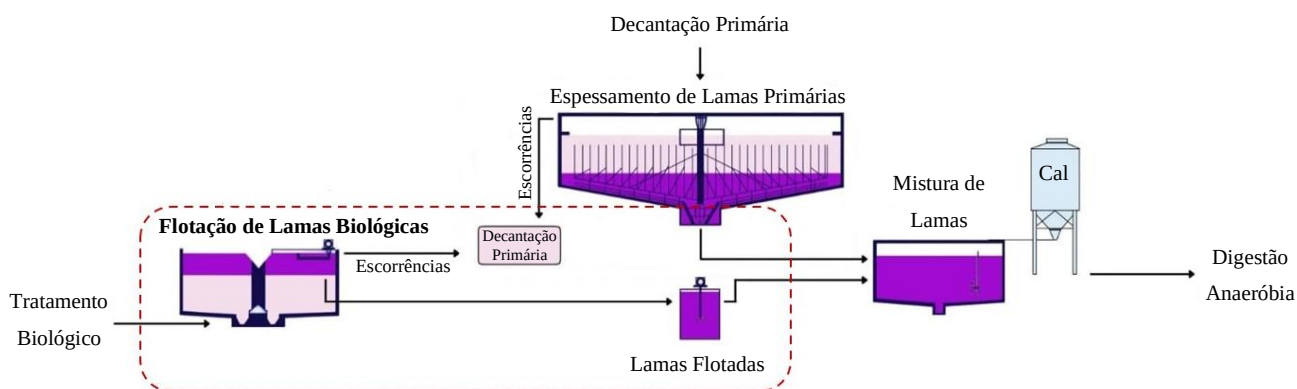


Figura 7.10 - Flotação de Lamas Biológicas

- **Digestão Anaeróbia**

A digestão anaeróbia é um processo de estabilização das lamas mistas produzidas no tratamento de águas residuais. Durante este processo, as lamas são submetidas a condições anaeróbias (ausência de oxigénio livre), em estado mesofílico (estado onde ocorrem reações de fermentação e metanogénese contínuas, a temperaturas que variam entre 35-40°C), promovendo a mineralização do carbono orgânico, convertendo-o em metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O).

Esta digestão é dividida em quatro etapas: **Hidrólise** (fase sólida), onde acontece a decomposição dos compostos orgânicos complexos em compostos orgânicos simples. **Acidogénese**, os microrganismos que atuam nesta fase consomem os compostos orgânicos simples provenientes da etapa anterior originando ácidos gordos voláteis, dióxido de carbono, hidrogénio (H_2) e ácido acético (CH_3COOH). **Acetanogénese** (fase líquida), os AGV anteriormente referidos são oxidados e originam acetato (CH_3COO^-), dióxido de carbono e hidrogénio. **Metanogénese** (fase gasosa) as bactérias metanogénicas produzem metano a partir do acetato, hidrogénio e dióxido de carbono [107].

Neste processo são obtidos dois produtos, lamas digeridas e biogás, como se pode observar na **Figura 7.11**. As lamas digeridas seguem para o tratamento da fase sólida, onde é encaminhada para a desidratação, e o biogás é utilizado para produção de energia elétrica.

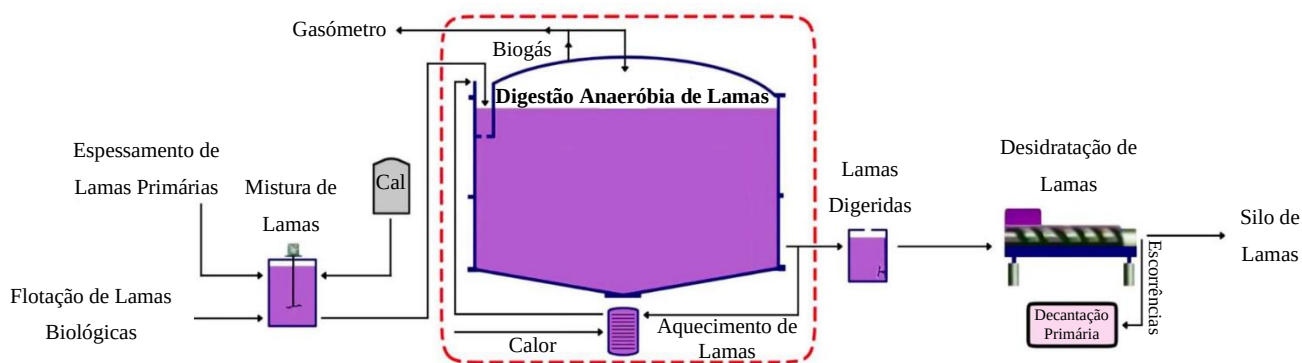


Figura 7.11 - Digestão Anaeróbia de Lamas

O sistema de aquecimento do digestor é constituído por uma recirculação de lamas aquecidas num permutador. Parte das lamas do fundo serão aspiradas em direção a um permutador de calor do tipo espiral, através de uma bomba centrífuga. As lamas depois de aquecidas são reenviadas em direção ao digestor, sendo então misturadas com as lamas frescas. O sistema de recirculação de lama digerida em funcionamento promove o aquecimento do meio bem como a sua agitação. Este sistema funciona em paralelo com caldeiras alimentadas a biogás, para manter a temperatura dos digestores constante.

Linha de Biogás

- **Gasómetro**

O circuito de biogás inclui os digestores anaeróbios que se encontra ligado à tocha e aos gasómetros, como ilustra a **Figura 7.12**. O biogás produzido durante a digestão é armazenado num gasómetro de membrana dupla, isto é, a membrana interna garante o armazenamento de biogás enquanto a membrana externa assegura a manutenção da forma do gasómetro, servindo de proteção. Este está equipado com um ventilador que insufla ar entre as duas membranas de forma a manter a pressão no circuito de biogás constante [18].

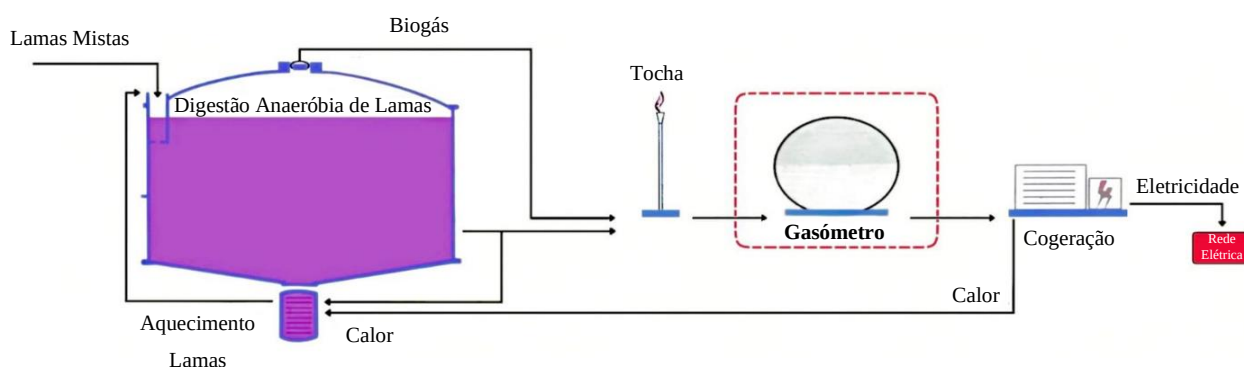


Figura 7.12 – Gasómetro

- **Cogeração**

Esta unidade inclui ainda um sistema de cogeração, onde é produzida energia elétrica e térmica. O biogás produzido a partir da digestão anaeróbia pode ser reaproveitado, por meio de motores de cogeração (1 Caterpillar de 750 kW e um Jenbacher de 900 kW).

A queima de biogás a partir deste motor permite o aquecimento dos digestores, das lamas e da produção de energia elétrica [18]. Sempre que não for possível reaproveitar o biogás para produção de energia térmica ou elétrica, é possível queimá-lo através de uma tocha ou através de caldeiras.

Anexo II - Protocolo dos kits da *Hach Lange*

Metodologia para a determinação de Ortofosfato – LCK049

Equipamento necessário:

- Espectrofotômetro portátil – DR1900

Reagentes:

- Conjunto de reagentes do kit *HACH-LANGE* LCK049 para a gama de 1,6 - 30 mg/L $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$;

Procedimento Experimental:

1. Com uma pipeta adicionar 5 mL da amostra a analisar;
2. Fechar a cuvete e agita-la;
3. Colocar a cuvete num suporte adequado e esperar 10 minutos;
4. Após os 10 minutos inverter a cuvete mais algumas vezes;
5. Limpar bem a parte externa da cuvete e avaliar o valor de ortofosfato ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) no espectrofotômetro.

Sumário do método:

Os iões de fosfato reagem com o reagente vanadato-molibdato para formar um corante amarelo.

Metodologia para a determinação de Magnésio – LCK326

Equipamento necessário:

- Espectrofotômetro portátil – DR1900

Reagentes:

- Conjunto de reagentes do kit *HACH-LANGE* LCK326 para a gama de 0,5 – 10 mg/L Mg e 10 – 50 mg/L Mg;

Procedimento Experimental: 0,5 – 10 mg/L Mg:

1. Cuidadosamente pipetar 3,0 mL de solução A;

2. Fechar a cuvete e inverter algumas vezes até que o conteúdo liofilizado esteja completamente dissolvido;
3. Após 2 minutos, limpar o exterior da cuvete e avaliar;
4. Inserir a cuvete no suporte da célula. Selecionar o teste, pressionar Ler 1;
5. Retirar a cuvete;
6. Abrir a cuvete;
7. Pipetar cuidadosamente 2,0 mL de amostra;
8. Fechar a cuvete e inverter algumas vezes;
9. Após 1 minuto, limpar o exterior da cuvete e avaliar;
10. Inserir a cuvete no suporte da célula. Pressionar Ler 2.

Procedimento Experimental: 10 – 50 mg/L Mg:

1. Cuidadosamente pipetar 3,5 mL de solução A;
2. Fechar a cuvete e inverter algumas vezes até que o conteúdo liofilizado esteja completamente dissolvido;
3. Após 2 minutos, limpar o exterior da cuvete e avaliar;
4. Inserir a cuvete no suporte da célula. Selecionar o teste, pressionar Ler 1;
5. Retirar a cuvete;
6. Abrir a cuvete;
7. Pipetar cuidadosamente 0,5 mL de amostra;
8. Fechar a cuvete e inverter algumas vezes;
9. Após 1 minuto, limpar o exterior da cuvete e avaliar;
10. Inserir a cuvete no suporte da célula. Pressionar Ler 2;

Sumário do método:

Os íons de magnésio reagem com as ftaleínas metálicas para dar uma cor violeta.

Metodologia para a determinação de Azoto-Amoniacal – LCK502

Equipamento necessário:

- Espectrofotômetro portátil – DR1900

Reagentes:

- Conjunto de reagentes do kit *HACH-LANGE* LCK502 para a gama de 100 - 1800 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$;

Procedimento Experimental:

1. Com uma pipeta adicionar 20 μL da amostra a analisar na cuvete;
2. Remover cuidadosamente a película da tampa (*DosiCap Zip*) da cuvete, invertendo-a e colocando-a novamente na cuvete;
3. Fechar a cuvete e agitar bem;
4. Colocar a cuvete num suporte adequado e esperar 15 minutos;
5. Após o tempo pretendido limpar a cuvete e ler o valor do azoto-amoniaco ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) no espectrofotómetro.

Sumário do método:

Os iões de amónia reagem a um pH de 12,6 com os iões de hipoclorito e iões salicilato na presença de nitroprussiato de sódio como catalisador para formar o azul de indofenol.

Anexo III - Tabela de dados da caracterização da escorrência da desidratação

Na **Tabela 7.1** encontram-se os dados relativos à caracterização da escorrência da desidratação que decorreu entre os dias 30 de março e 05 de setembro.

Tabela 7.1 – Dados da caracterização da escorrência da desidratação

Centrífugas a funcionar	Data	Hora (h)	$[\text{PO}_4^{3-}\text{-P}]$ (mg/L)	$[\text{Mg}^{2+}]$ (mg/L)	$[\text{NH}_4^+\text{-N}]$ (mg/L)	pH	Temperatura (°C)
Centrífuga 2	30/03/2022	10	200	31,62	548	7,50	28
	30/03/2022	13	194	31,96	530	7,61	28,8
	30/03/2022	16	197	31,93	505	7,59	28,9
Centrífuga 2	31/03/2022	10	206	25,65	641	7,70	31,5
	31/03/2022	13	204	25,03	734	7,72	31,6
	31/03/2022	16	215	25,34	818	7,66	31,7

Centrífugas a funcionar	Data	Hora (h)	[PO₄³⁻-P] (mg/L)	[Mg²⁺] (mg/L)	[NH₄⁺-N] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)
Centrífuga 2	04/04/2022	10	217	26,13	617	7,81	29,7
	04/04/2022	13	226	28,15	903	7,73	31,4
	04/04/2022	16	225	27,89	626	7,71	32,2
Centrífuga 3	05/04/2022	10	212	21,66	801	7,76	31,7
	05/04/2022	13	221	22,11	781	7,71	32,9
	05/04/2022	16	221	22,25	801	7,72	30,9
Centrífuga 3	06/04/2022	10	219	21,73	799	7,61	32,2
	06/04/2022	13	219	21,47	847	7,78	32,6
	06/04/2022	16	220	19,17	877	7,76	32,6
Centrífuga 3	07/04/2022	10	227	22,17	684	7,79	32,2
	07/04/2022	13	221	23,04	626	7,76	32,1
	07/04/2022	16	229	24,76	790	7,72	32,6
Centrífuga 3	11/04/2022	10	238	23,1	573	7,76	32,3
	11/04/2022	13	237	20,38	745	7,80	32,3
	11/04/2022	16	232	23,06	733	7,78	32,4
Centrífuga 3	12/04/2022	10	234	21,38	502	7,79	32,1
	12/04/2022	13	235	21,23	778	7,77	32,9
	12/04/2022	16	232	22,28	873	7,76	32,4
Centrífuga 3	13/04/2022	13	238	20,55	620	7,80	32,5
	13/04/2022	16	237	20,72	800	7,76	33,0
Centrífuga 3	18/04/2022	10	241	21,56	1020	7,75	32,1
	18/04/2022	13	252	22,75	899	7,72	32,6
	18/04/2022	16	243	22,15	824	7,76	32,0
Centrífuga 3	19/04/2022	10	217	21,10	1108	7,79	30,3
	19/04/2022	13	230	20,15	867	7,77	31,3
Centrífuga 2 e 3	19/04/2022	16	238	23,37	979	7,72	32,0
Centrífuga 2 e 3	20/04/2022	10	223	20,34	855	7,79	30,3
	20/04/2022	13	241	23,17	1379	7,75	31,7
	20/04/2022	16	254	20,70	927	7,77	31,1
Centrífuga 2	27/04/2022	10	237	19,95	996	7,68	32,4
	27/04/2022	13	237	21,08	929	7,70	33,0
	27/04/2022	16	227	37,71	1381	7,79	33,2
Centrífuga 2	28/04/2022	10	254	25,08	931	7,74	32,9
	28/04/2022	13	264	24,66	959	7,73	33,3
	28/04/2022	16	232	21,71	697	7,72	33,1
Centrífuga 2	02/05/2022	10	239	20,15	800	7,73	32,9
	02/05/2022	13	237	20,12	1038	7,77	34,1
Centrífuga 2 e 3	02/05/2022	16	242	22,23	928	7,73	33,8

Centrífugas a funcionar	Data	Hora (h)	[PO₄³⁻-P] (mg/L)	[Mg²⁺] (mg/L)	[NH₄⁺-N] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)
Centrífuga 2 e 3	03/05/2022	10	243	20,34	869	7,73	33,3
	03/05/2022	13	235	20,58	818	7,83	34,2
	03/05/2022	16	237	19,46	798	7,84	34,2
Centrífuga 2 e 3	04/05/2022	10	240	19,22	860	7,77	34,5
	04/05/2022	13	239	19,50	830	7,70	34,9
	04/05/2022	16	244	20,50	736	7,70	35,3
Centrífuga 2 e 3	05/05/2022	10	250	21,69	814	7,71	34,9
	05/05/2022	13	246	20,37	743	7,70	35,7
	05/05/2022	16	244	20,53	899	7,73	35,7
Centrífuga 2 e 3	16/05/2022	10	269	20,43	1010	7,79	34,1
	16/05/2022	16	254	17,15	926	7,77	35,4
Centrífuga 2 e 3	17/05/2022	10	269	19,96	945	7,76	35,5
	17/05/2022	16	251	17,13	832	7,76	36,6
Centrífuga 2 e 3	18/05/2022	10	251	14,32	949	7,81	35,7
	18/05/2022	16	251	14,18	983	7,78	36,5
Centrífuga 2 e 3	19/05/2022	10	270	16,80	865	7,80	35,6
	19/05/2022	16	282	18,70	823	7,74	37,2
Centrífuga 2	23/05/2022	10	271	18,58	898	7,67	33,4
Centrífuga 3	23/05/2022	16	259	17,82	1031	7,75	34,3
Centrífuga 2	31/05/2022	10	267	19,75	1169	7,67	32,8
	31/05/2022	16	271	19,05	866	7,87	32,3
Centrífuga 2	01/06/2022	10	272	20,01	700	7,81	32,2
	01/06/2022	16	275	21,14	851	7,88	32,4
Centrífuga 3	06/06/2022	10	300	22,72	815	7,77	33,7
	06/06/2022	16	281	22,06	711	7,86	33,6
Centrífuga 3	07/06/2022	10	285	20,54	692	7,80	32,8
Centrífuga 2 e 3	07/06/2022	16	279	20,08	640	7,77	33,8
Centrífuga 2 e 3	08/06/2022	10	288	21,37	775	7,78	33,7
	08/06/2022	16	285	19,33	815	7,71	34,1
Centrífuga 2 e 3	15/06/2022	10	301	18,40	813	7,82	33,1
	15/06/2022	16	295	19,58	845	7,80	35,2
Centrífuga 3	20/06/2022	10	299	17,00	630	7,76	32,8
	20/06/2022	16	306	19,23	677	7,83	34,4
Centrífuga 3	27/06/2022	10	314	20,62	773	7,77	32,1
	27/06/2022	16	309	19,19	867	7,76	33,5
Centrífuga 3	28/06/2022	10	330	27,69	779	7,76	32,4
	28/06/2022	16	311	21,70	735	7,73	33,8
Centrífuga 3	29/06/2022	10	318	19,48	774	7,73	32,6
	29/06/2022	16	317	19,76	790	7,74	33,0

Centrífugas a funcionar	Data	Hora (h)	[PO₄³⁻-P] (mg/L)	[Mg²⁺] (mg/L)	[NH₄⁺-N] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)
Centrífuga 2	05/07/2022	10	298	19,75	604	7,72	31,8
	05/07/2022	16	309	20,33	664	7,70	33,4
Centrífuga 2 e 3	07/07/2022	10	310	22,51	779	7,71	34,7
Centrífuga 2	07/07/2022	16	320	19,85	714	7,54	35,6
Centrífuga 2 e 3	11/07/2022	10	295	20,82	791	7,73	33,5
	11/07/2022	16	314	21,03	839	7,61	35,0
Centrífuga 2 e 3	12/07/2022	10	308	18,97	892	7,69	34,8
	12/07/2022	16	313	20,17	823	7,68	36,0
Centrífuga 2	13/07/2022	10	284	23,12	610	7,62	34,0
	13/07/2022	16	306	21,76	823	7,65	35,3
Centrífuga 2 e 3	19/07/2022	10	299	21,48	724	7,65	33,8
	19/07/2022	16	297	20,92	633	7,64	34,5
Centrífuga 2 e 3	20/07/2022	10	330	12,36	851	7,59	33,2
	20/07/2022	16	306	22,78	670	7,58	35,4
Centrífuga 2 e 3	21/07/2022	10	318	24,65	1005	7,72	32,4
	21/07/2022	16	319	26,21	767	7,73	34,5
Centrífuga 2	25/07/2022	10	319	26,24	875	7,76	33,1
	25/07/2022	16	305	22,76	685	7,73	36,4
Centrífuga 2	27/07/2022	10	298	22,45	680	7,74	32,3
	27/07/2022	16	307	24,29	587	7,71	34,2
Centrífuga 2	28/07/2022	10	306	23,87	748	7,70	33,9
	28/07/2022	16	320	25,78	616	7,68	34,8
Centrífuga 2 e 3	01/08/2022	10	329	23,58	940	7,75	35,0
	01/08/2022	16	345	26,21	801	7,76	36,7
Centrífuga 3	02/08/2022	10	295	22,89	601	7,89	33,2
Centrífuga 2	02/08/2022	16	331	22,90	882	7,67	36,4
Centrífuga 2 e 3	03/08/2022	10					
	03/08/2022	16	330	26,97	969	7,70	35,6
Centrífuga 2 e 3	04/08/2022	10	325	25,49	918	7,72	34,4
	04/08/2022	16	323	25,10	841	7,59	35,3
Centrífuga 2 e 3	08/08/2022	10	330	29,79	743	7,55	34,0
	08/08/2022	16	332	31,84	598	7,59	34,7
Centrífuga 2	09/08/2022	10	320	37,93	767	7,49	33,8
	09/08/2022	16	350	41,10	520	7,46	35,5
Centrífuga 2	10/08/2022	10	337	39,79	550	7,46	33,6
	10/08/2022	16	344	41,40	705	7,40	35
Centrífuga 2	11/08/2022	10	341	39,81	770	7,46	32,1
	11/08/2022	16	337	41,23	706	7,39	34,6
Centrífuga 2	16/08/2022	10	337	46,99	795	7,46	32,9
	16/08/2022	16	336	46,44	548	7,41	33,9

Centrífugas a funcionar	Data	Hora (h)	[PO ₄ ³⁻ -P] (mg/L)	[Mg ²⁺] (mg/L)	[NH ₄ ⁺ -N] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)
Centrífuga 2	17/08/2022	10	330	44,42	526	7,45	33,0
	17/08/2022	16					
Centrífuga 2	18/08/2022	10	346	42,84	642	7,47	33,2
	18/08/2022	16	335	41,03	601	7,45	35,5
Centrífuga 2	22/08/2022	10	324	31,52	713	7,63	33,5
Centrífuga 2 e 3	22/08/2022	16	279	25,14	752	7,76	34,4
Centrífuga 2 e 3	23/08/2022	10	296	25,87	814	7,70	35,0
	23/08/2022	16	297	26,66	696	7,61	35,8
Centrífuga 2 e 3	24/08/2022	10	322	27,98	595	7,61	34,5
	24/08/2022	16	306	27,17	998	7,64	34,8
Centrífuga 2	05/09/2022	10	302	30,17	648	7,62	33,1
	05/09/2022	16	325	34,39	775	7,73	33,6
Mínimo			194	12,36	502	7,39	28,0
Máximo			350	46,99	1381	7,89	37,2
Média			276	24,12	791	7,70	33,5
Desvio Padrão			42	6,66	152	0,10	1,64

Anexo IV - Tabela de dados para a determinação da curva de solubilidade de estruvite

As amostras 4, 10, 14, 20, 21 e 26 não estão aqui assinaladas, uma vez que correspondem aos brancos dos respetivos ensaios de solubilidade de estruvite. Na **Tabela 7.2** e **Tabela 7.3** encontram-se os dados para a determinação da **Curva de Solubilidade – 1** e **Curva de Solubilidade – 2**, respetivamente.

Tabela 7.2 – Dados para a determinação da Curva de Solubilidade - 1

Curva de Solubilidade - 1												
Nº Amostra	Estruvite (g)	pH	pH _{Eq}	Condutividade (µS/cm)	PO ₄ (mg/L)	Mg (mg/L)	NH ₄ (mg/L)	PO ₄ (mol/L)	Mg (mol/L)	NH ₄ (mol/L)	Ps	pPs _{Eq}
1	10,002	7,2	8,30	7740	1,7	13,0	870	1,8E-05	5,3E-04	4,8E-02	4,6E-10	9,34
2	10,094	7,5	8,37	7500	1,8	12,0	1000	1,9E-05	4,9E-04	5,5E-02	5,2E-10	9,29
3	10,028	7,8	8,38	7380	0,8	9,4	880	8,2E-06	3,9E-04	4,9E-02	1,5E-10	9,81
5	10,046	6,5	8,12	8670	2,0	13,0	910	2,1E-05	5,3E-04	5,0E-02	5,7E-10	9,25
6	10,021	6,8	8,29	8060	1,5	3,7	770	1,6E-05	1,5E-04	4,3E-02	1,0E-10	9,99
7	10,078	7,1	8,34	7750	1,4	6,1	790	1,5E-05	2,5E-04	4,4E-02	1,6E-10	9,79
8	10,036	7,4	8,43	7440	1,6	4,9	850	1,7E-05	2,0E-04	4,7E-02	1,6E-10	9,80
9	10,007	7,7	8,41	7350	1,4	7,1	950	1,5E-05	2,9E-04	5,3E-02	2,3E-10	9,64
11	10,014	8,1	8,33	7350	2,4	5,4	1100	2,5E-05	2,2E-04	6,1E-02	3,4E-10	9,47

Curva de Solubilidade - 1

Nº Amostra	Estruvite (g)	pH	pH _{Eq}	Condutividade (µS/cm)	PO ₄ (mg/L)	Mg (mg/L)	NH ₄ (mg/L)	PO ₄ (mol/L)	Mg (mol/L)	NH ₄ (mol/L)	Ps	pPs _{Eq}
12	10,000	8,4	8,37	7340	2,0	1,4	1200	2,1E-05	5,8E-05	6,7E-02	8,1E-11	10,09
13	10,004	8,7	8,39	7480	1,9	2,0	1100	2,0E-05	8,2E-05	6,1E-02	1,0E-10	10,00
15	10,038	8,0	8,35	7280	3,2	1,1	1200	3,4E-05	4,5E-05	6,7E-02	1,0E-10	9,99
16	10,049	8,3	8,36	7390	2,2	8,7	1100	2,3E-05	3,6E-04	6,1E-02	5,1E-10	9,30
17	10,036	8,6	8,42	7430	2,4	1,3	1100	2,5E-05	5,3E-05	6,1E-02	8,2E-11	10,08
18	10,045	8,9	8,52	7490	2,5	1,6	1100	2,6E-05	6,6E-05	6,1E-02	1,1E-10	9,98
19	10,000	9,2	8,69	7450	2,2	1,8	1000	2,3E-05	7,4E-05	5,5E-02	9,5E-11	10,02

Tabela 7.3 – Dados para a determinação da Curva de Solubilidade - 2

Curva de Solubilidade - 2

Nº Amostra	Estruvite (g)	pH	pH _{Eq}	Condutividade (µS/cm)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	NH ₄ (mg/L)	Mg (mg/L)	PO ₄ (mol/L)	NH ₄ (mol/L)	Mg (mol/L)	Ps	pPs _{Eq}
22	10,020; 10,038	pH (6,5) + pH (6,5)	8,04	8370	770	85	6,5	8,11E-03	4,71E-03	2,67E-04	1,02E-08	7,99
23	10,021; 10,093	pH (6,9) + pH (6,9)	8,20	7940	710	100	10	7,48E-03	5,54E-03	4,11E-04	1,71E-08	7,77
24	10,031; 10,023	pH (7,3) + pH (7,3)	8,29	7510	760	120	11	8,00E-03	6,65E-03	4,53E-04	2,41E-08	7,62
25	10,082; 10,046	pH (7,7) + pH (7,7)	8,33	7230	730	160	10	7,69E-03	8,87E-03	4,11E-04	2,81E-08	7,55
27	10,098; 10,090	pH (8,1) + pH (8,1)	8,40	7230	750	98	13	7,90E-03	5,43E-03	5,35E-04	2,29E-08	7,64
28	10,021; 10,090	pH (8,5) + pH (8,5)	8,42	7430	710	77	14	7,48E-03	4,27E-03	5,76E-04	1,84E-08	7,74
29	10,062; 10,065	pH (8,9) + pH (8,9)	8,58	7360	710	100	16	7,48E-03	5,54E-03	6,58E-04	2,73E-08	7,56
30	10,007; 10,093	pH (9,3) + pH (9,3)	8,86	7270	670	110	20	7,05E-03	6,10E-03	8,23E-04	3,54E-08	7,45

Anexo V - Cálculos para a velocidade ascendente e para o número de *Reynolds* no reator

Foi utilizada a **Equação 7.1** para calcular as velocidades ascendentes:

$$\text{Velocidade ascendente } \left(\frac{\text{cm}}{\text{min}}\right) = \frac{\text{Fluxo Total } \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}}\right)}{\text{Área de secção transversal } (\text{cm}^2)} \quad (7.1)$$

Intervalo do Fluxo Total: 14 585 – 25 459 mL/min

Na **Tabela 7.4** encontram-se as velocidades ascendentes nas diferentes secções do reator.

Tabela 7.4 – Velocidades ascendentes nas diferentes secções do reator

Secções do reator	Diâmetro (cm)	Área de secção transversal (cm ²)	Velocidade Ascendente (cm/min)
Secção inferior (A)	7,5	44,2	330 – 576
Secção média (B)	9,0	63,6	229 – 400
Secção superior (C)	14,0	174,4	84 – 146
Decantador superior (D)	38,1	1140,1	13 – 22

Foi utilizada a **Equação 7.2** para calcular os números de *Reynolds*:

$$\text{Número de } Reynolds = \frac{\rho \times v \times D}{\mu} \quad (7.2)$$

Onde:

ρ = Massa específica do fluido, kg/m³

v = Velocidade do fluido, m/s

D = Diâmetro, m

μ = Viscosidade do fluido, N.s/m²

À temperatura de 25°C, os valores de ρ e μ são de 997 kg/m³ e 8,9x10⁻⁴ N.s/m², respetivamente [32], [33], [38], [39].

Na **Tabela 7.5** encontram-se os números de *Reynolds* nas diferentes secções do reator.

Tabela 7.5 – Número de *Reynolds* nas diferentes secções do reator

Secções do reator	D x 10 ⁻² (m)	v (m/s)	Número de <i>Reynolds</i>
Secção inferior (A)	7,5	5,50x10 ⁻² – 9,60x10 ⁻²	4623 – 8069
Secção média (B)	9,0	3,82x10 ⁻² – 6,67x10 ⁻²	3852 – 6725
Secção superior (C)	14,0	1,39x10 ⁻² – 2,43x10 ⁻²	2327 – 4062
Decantador superior (D)	38,1	2,13x10 ⁻³ – 3,72x10 ⁻³	910 – 1588

Anexo VI - Dados operacionais do reator

Nas **Tabela 7.6**, **Tabela 7.7**, **Tabela 7.8** e **Tabela 7.9** encontram-se os dados operacionais correspondentes ao reator de cristalização, compreendido entre 21 de setembro e 26 de outubro.

Tabela 7.6 – Dados da concentração (mg/L) de PO₄³⁻-P, Mg²⁺ e NH₄⁺-N, pH e temperatura (°C) da alimentação e efluente do reator de cristalização

Data	Hora	Alimentação					Efluente				
		[PO ₄ ³⁻ -P] (mg/L)	[Mg ²⁺] (mg/L)	[NH ₄ ⁺ -N] (mg/L)	pH	T (°C)	[PO ₄ ³⁻ -P] (mg/L)	[Mg ²⁺] (mg/L)	[NH ₄ ⁺ -N] (mg/L)	pH	T (°C)
21/09/2022	10h	248	37,34	830	7,60	31,8	210	20,28	747	8,20	32,0
21/09/2022	16h	255	34,55	686	7,73	33,3	218	41,07	662	7,95	31,4
22/09/2022	10h	179	28,37	438	7,76	30,8	132	13,38	311	7,88	30,2
22/09/2022	16h	174	26,75	444	7,81	32,2	144	17,90	368	7,88	31,7
23/09/2022	10h	136	22,90	556	7,80	30,1	100	11,73	414	8,32	29,2
23/09/2022	16h	179	19,97	372	7,98	31,0	133	14,35	262	8,50	30,6
26/09/2022	10h	<u>Problemas com a bomba de alimentação do IBC</u>									
26/09/2022	16h	<u>Problemas com a bomba de doseamento de MgCl₂</u>									
27/09/2022	10h	167	21,58	548	7,92	30,2	124	11,67	452	8,25	29,5
27/09/2022	16h	151	13,02	573	7,90	30,2	102	9,44	521	8,57	29,2
28/09/2022	10h	158	25,18	535	7,88	28,4	98	12,63	422	8,64	27,0
28/09/2022	16h	165	20,31	761	7,92	29,2	105	11,86	454	8,55	28,4
29/09/2022	10h	160	22,67	663	7,90	28,3	92	12,82	605	8,63	26,7
29/09/2022	16h	157	15,06	446	7,86	29,6	111	16,58	410	8,20	28,5
30/09/2022	10h	153	24,14	418	7,85	28,3	99	11,78	385	8,67	27,2
30/09/2022	16h	156	22,04	433	7,83	29,9	96	14,42	361	8,62	28,5
03/10/2022	10h	<u>Problemas com a bóia da bomba de alimentação ao reator</u>									
03/10/2022	16h										
04/10/2022	10h	167	25,48	413	7,78	29,5	94	18,26	385	8,03	28,3
04/10/2022	16h	166	30,00	485	7,75	31,5	76	15,05	346	8,62	31,3
06/10/2022	10h	175	27,75	463	7,75	30,4	115	21,86	380	7,95	29,6
06/10/2022	16h										

Data	Hora	Alimentação					Efluente				
		[PO ₄ ³⁻ -P] (mg/L)	[Mg ²⁺] (mg/L)	[NH ₄ ⁺ -N] (mg/L)	pH	T (°C)	[PO ₄ ³⁻ -P] (mg/L)	[Mg ²⁺] (mg/L)	[NH ₄ ⁺ -N] (mg/L)	pH	T (°C)
07/10/2022	10h	151	25,93	290	7,85	29,0	89	22,31	250	8,39	28,2
07/10/2022	16h	159	24,38	358	7,80	30,3	84	14,24	306	8,33	31,0
10/10/2022	10h	221	19,63	530	7,71	29,2	159	14,10	497	7,92	27,2
10/10/2022	16h	226	16,56	480	7,81	30,9	139	14,03	426	8,97	28,0
11/10/2022	10h	225	24,38	540	7,69	29,3	130	24,74	484	8,13	28,5
11/10/2022	16h	224	22,89	503	7,80	33,1	161	11,31	407	8,12	30,8
12/10/2022	10h	213	19,67	447	7,75	31,2	141	16,63	406	7,84	29,3
12/10/2022	16h	234	21,67	445	7,81	33,5	123	8,37	356	8,49	32,4
13/10/2022	10h	228	15,28	576	7,85	31,3	141	13,02	281	8,31	30,4
13/10/2022	16h	223	18,25	563	7,82	33,3	138	16,19	419	8,22	32,4
14/10/2022	10h	221	18,32	465	7,65	31,2	129	6,92	362	8,17	30,2
14/10/2022	16h	223	18,88	490	7,82	32,5	170	19,43	403	8,22	32,1
17/10/2022	10h	Falha elétrica (shut down do reator)									
17/10/2022	16h	227	16,65	439	7,82	29,6	148	21,8	268	8,41	27,5
18/10/2022	10h	239	22,67	472	7,78	30,7	132	8,72	426	8,27	27,8
18/10/2022	16h	233	18,33	550	7,80	31,2	115	7,94	312	8,30	29,1
19/10/2022	10h	247	21,45	473	7,81	29,6	57	8,95	263	8,95	25,4
19/10/2022	16h	222	17,10	394	7,70	23,1	61	10,98	310	8,93	22,5
20/10/2022	10h	Várias oscilações no caudal de alimentação									
20/10/2022	16h										
21/10/2022	10h	219	21,37	509	7,79	29,6	137	10,33	356	8,05	26,7
21/10/2022	16h	225	18,41	462	7,75	29,9	127	6,99	432	8,40	26,8
24/10/2022	10h	214	23,90	370	7,75	27,2	92	13,73	333	8,84	23,0
24/10/2022	16h	226	17,78	456	7,88	27,9	81	6,47	411	8,81	24,3
25/10/2022	10h	216	18,73	340	7,79	28,1	95	7,00	315	8,70	24,7
25/10/2022	16h	216	19,36	419	7,70	28,3	82	6,50	352	8,66	26,3
26/10/2022	10h	215	15,82	467	7,81	28,2	79	5,14	319	9,05	24,9
26/10/2022	16h	216	14,74	350	7,84	29,0	84	9,31	321	8,83	26,9

Tabela 7.7 – Dados da eficiência de remoção (%), concentração de reagentes (mg/L) e pH

Data	Hora	Eficiência de Remoção			Reagentes		pH (reator)
		[PO ₄ ³⁻ -P] (%)	[Mg ²⁺] (%)	[NH ₄ ⁺ -N] (%)	MgCl ₂ (mg/L)	NaOH (mg/L)	
21/09/2022	10h	12	84	6	4000	8000	8,23
21/09/2022	16h	13	28	2	4000	8000	7,84
22/09/2022	10h	26	74	28	4000	8000	7,86
22/09/2022	16h	14	87	14	4000	8000	7,83
23/09/2022	10h	23	91	21	4000	8000	8,32
23/09/2022	16h	20	91	24	4000	8000	8,44
26/09/2022	10h	Problemas com a bomba de alimentação do IBC					
26/09/2022	16h	Problemas com a bomba de doseamento de MgCl₂					

Data	Hora	Eficiência de Remoção			Reagentes		pH (reator)
		[PO ₄ ³⁻ -P] (%)	[Mg ²⁺] (%)	[NH ₄ ⁺ -N] (%)	MgCl ₂ (mg/L)	NaOH (mg/L)	
27/09/2022	10h	23	87	14	4000	8000	8,24
27/09/2022	16h	27	93	2	4000	8000	8,57
28/09/2022	10h	34	92	15	4000	8000	8,65
28/09/2022	16h	32	92	36	4000	8000	8,55
29/09/2022	10h	38	92	2	4000	8000	8,61
29/09/2022	16h	24	88	1	4000	8000	8,21
30/09/2022	10h	30	92	1	4000	8000	8,63
30/09/2022	16h	33	91	10	4000	8000	8,56
03/10/2022	10h	<u>Problemas com a bóia da bomba de alimentação ao reator</u>					
03/10/2022	16h						
04/10/2022	10h	41	94	3	8000	8000	8,05
04/10/2022	16h	52	95	24	8000	8000	8,63
06/10/2022	10h	31	89	14	8000	8000	8,02
06/10/2022	16h						
07/10/2022	10h	37	92	7	8000	8000	8,24
07/10/2022	16h	43	95	8	8000	8000	8,34
10/10/2022	10h	24	94	1	8000	8000	7,85
10/10/2022	16h	34	95	5	8000	8000	8,92
11/10/2022	10h	38	91	4	8000	8000	8,07
11/10/2022	16h	23	96	13	8000	8000	8,01
12/10/2022	10h	31	94	5	8000	8000	7,80
12/10/2022	16h	43	97	14	8000	8000	8,47
13/10/2022	10h	33	95	48	8000	8000	8,24
13/10/2022	16h	34	94	20	8000	8000	8,16
14/10/2022	10h	37	98	16	8000	8000	8,07
14/10/2022	16h	18	93	12	8000	8000	8,21
17/10/2022	10h	<u>Falha elétrica (shut down do reator)</u>					
17/10/2022	16h	30	92	34	8000	8000	8,39
18/10/2022	10h	40	97	3	8000	8000	8,20
18/10/2022	16h	47	97	39	8000	8000	8,24
19/10/2022	10h	75	97	40	8000	8000	8,81
19/10/2022	16h	71	97	17	8000	8000	8,96
20/10/2022	10h	<u>Várias oscilações no caudal de alimentação</u>					
20/10/2022	16h						
21/10/2022	10h	34	95	27	8000	8000	7,98
21/10/2022	16h	40	96	1	8000	8000	8,35
24/10/2022	10h	54	95	4	8000	8000	8,84
24/10/2022	16h	62	98	4	8000	8000	8,78
25/10/2022	10h	53	97	1	8000	8000	8,69
25/10/2022	16h	59	98	10	8000	8000	8,62
26/10/2022	10h	61	98	27	8000	8000	9,07
26/10/2022	16h	58	96	2	8000	8000	8,87

Tabela 7.8 – Dados dos diferentes fluxos da porta de injeção

Data	Hora	MgCl ₂ (L/h)	NaOH (L/h)	Caudal de Alimentação (Escorrência) (L/h)	Caudal Total de Alimentação (L/h)	Caudal de Recirculação (L/h)	Caudal Total (L/h)
21/09/2022	10h	4	4	171	179	699	878
21/09/2022	16h	1	1	172	174	701	875
22/09/2022	10h	1	1	172	174	702	876
22/09/2022	16h	5	1	168	174	701	875
23/09/2022	10h	5	4	169	178	1349	1527
23/09/2022	16h	6	6	168	180	1287	1467
26/09/2022	10h	<u>Problemas com a bomba de alimentação do IBC</u>					
26/09/2022	16h	<u>Problemas com a bomba de doseamento de MgCl₂</u>					
27/09/2022	10h	3	3	173	179	1294	1473
27/09/2022	16h	6	6	171	183	1280	1463
28/09/2022	10h	6	6	169	181	1261	1442
28/09/2022	16h	6	6	169	181	1252	1433
29/09/2022	10h	6	6	170	182	1275	1457
29/09/2022	16h	6	6	172	184	1297	1481
30/09/2022	10h	6	6	168	180	1298	1478
30/09/2022	16h	6	6	170	182	1294	1476
03/10/2022	10h	<u>Problemas com a bóia da bomba de alimentação ao reator</u>					
03/10/2022	16h						
04/10/2022	10h	6	1	171	178	1252	1430
04/10/2022	16h	6	4	172	182	1258	1440
06/10/2022	10h	4	3	170	177	1260	1437
06/10/2022	16h						
07/10/2022	10h	6	6	172	184	1259	1443
07/10/2022	16h	6	6	173	185	1260	1445
10/10/2022	10h	3	2	97	102	1266	1368
10/10/2022	16h	6	6	172	184	1262	1446
11/10/2022	10h	6	6	175	187	1261	1448
11/10/2022	16h	6	6	171	183	1263	1446
12/10/2022	10h	6	1	171	178	1258	1436
12/10/2022	16h	6	6	169	181	1256	1437
13/10/2022	10h	6	6	169	181	1251	1432
13/10/2022	16h	6	6	175	187	1263	1450
14/10/2022	10h	6	6	169	181	1257	1438
14/10/2022	16h	6	6	170	182	1260	1442
17/10/2022	10h	<u>Falha elétrica (shut down do reator)</u>					
17/10/2022	16h	6	6	168	180	1259	1439
18/10/2022	10h	6	6	169	181	1257	1438
18/10/2022	16h	6	6	172	184	1261	1445
19/10/2022	10h	6	6	172	184	1257	1441

Data	Hora	MgCl ₂ (L/h)	NaOH (L/h)	Caudal de Alimentação (Escorrência) (L/h)	Caudal total de Alimentação (L/h)	Caudal de Recirculação (L/h)	Caudal Total (L/h)
19/10/2022	16h	6	2	152	160	1258	1418
20/10/2022	10h	Várias oscilações no caudal de alimentação					
20/10/2022	16h						
21/10/2022	10h	4	4	168	176	1263	1439
21/10/2022	16h	4	6	170	180	1261	1441
24/10/2022	10h	3	3	92	98	1265	1363
24/10/2022	16h	3	3	91	97	1256	1353
25/10/2022	10h	3	3	89	95	1267	1362
25/10/2022	16h	3	3	90	96	1256	1352
26/10/2022	10h	3	3	89	95	1259	1354
26/10/2022	16h	3	3	91	97	1253	1350

Tabela 7.9 – Dados da concentração (mg/L) de PO₄³⁻-P, Mg²⁺ e NH₄⁺-N e razão molar Mg:P no reator de cristalização

Data	Hora	[PO ₄ ³⁻ -P] no reator (mg/L)			[Mg ²⁺] no reator (mg/L)			[NH ₄ ⁺ -N] no reator (mg/L)			No reator Mg:P
		Alimentação	Reciclo	Total	Alimentação	Reciclo	Total	Alimentação	Reciclo	Total	
21/09/2022	10h	48,4	167,2	215,6	25,5	16,1	41,6	161,7	594,7	756,4	0,25
21/09/2022	16h	50,1	174,8	224,9	11,4	32,9	44,3	134,8	530,3	665,1	0,25
22/09/2022	10h	35,1	105,4	140,6	10,1	10,7	20,9	86,0	249,2	335,2	0,19
22/09/2022	16h	33,4	115,0	148,4	28,0	14,3	42,3	85,2	294,7	379,9	0,37
23/09/2022	10h	15,1	88,1	103,2	15,6	10,4	26,0	61,5	365,6	427,1	0,33
23/09/2022	16h	20,4	116,3	136,7	18,6	12,6	31,2	42,6	229,7	272,3	0,29
26/09/2022	10h	Problemas com a bomba de alimentação do IBC									
26/09/2022	16h	Problemas com a bomba de doseamento de MgCl₂									
27/09/2022	10h	19,6	108,7	128,3	10,7	10,2	20,9	64,3	397,0	461,3	0,21
27/09/2022	16h	17,6	89,4	107,0	17,9	8,3	26,2	66,9	455,6	522,5	0,32
28/09/2022	10h	18,5	85,2	103,7	19,6	11,0	30,6	62,7	368,8	431,5	0,38
28/09/2022	16h	19,4	91,3	110,7	19,1	10,4	29,5	89,7	396,5	486,2	0,34
29/09/2022	10h	18,6	80,1	98,7	19,1	11,2	30,3	77,3	529,2	606,5	0,40
29/09/2022	16h	18,2	96,7	114,9	17,9	14,5	32,5	51,8	358,9	410,7	0,36
30/09/2022	10h	17,4	87,2	104,5	19,0	10,3	29,3	47,5	337,9	385,4	0,36
30/09/2022	16h	17,9	84,4	102,3	18,8	12,6	31,4	49,8	316,3	366,2	0,40
03/10/2022	10h	Problemas com a bóia da bomba de alimentação ao reator									
03/10/2022	16h										
04/10/2022	10h	20,0	82,4	102,3	36,6	16,0	52,6	49,4	337,0	386,4	0,66
04/10/2022	16h	19,9	66,3	86,1	36,9	13,1	50,0	57,9	302,1	360,0	0,75
06/10/2022	10h	20,7	100,7	121,4	25,5	19,2	44,7	54,8	333,1	387,9	0,48
06/10/2022	16h										
07/10/2022	10h	18,0	77,6	95,6	36,3	19,5	55,8	34,5	218,0	252,6	0,75
07/10/2022	16h	19,0	73,2	92,2	36,1	12,4	48,5	42,8	266,7	309,5	0,68

Data	Hora	[PO ₄ ³⁻ -P] no reator (mg/L)			[Mg ²⁺] no reator (mg/L)			[NH ₄ ⁺ -N] no reator (mg/L)			No reator
		Alimentação	Reciclo	Total	Alimentação	Reciclo	Total	Alimentação	Reciclo	Total	Mg:P
10/10/2022	10h	15,7	146,8	162,5	18,9	13,0	32,0	37,6	459,8	497,4	0,25
10/10/2022	16h	26,9	120,8	147,7	35,1	12,2	47,4	57,1	371,6	428,7	0,41
11/10/2022	10h	27,2	112,7	139,9	36,1	21,5	57,6	65,2	421,3	486,5	0,53
11/10/2022	16h	26,5	140,6	167,1	35,9	9,9	45,8	59,5	355,3	414,8	0,35
12/10/2022	10h	25,3	123,7	149,0	35,8	14,6	50,3	53,2	355,6	408,8	0,44
12/10/2022	16h	27,5	107,8	135,3	35,9	7,3	43,2	52,3	311,0	363,3	0,41
13/10/2022	10h	26,8	123,0	149,9	35,3	11,4	46,7	67,9	245,4	313,3	0,40
13/10/2022	16h	26,9	120,2	147,1	35,3	14,1	49,4	67,9	364,8	432,7	0,43
14/10/2022	10h	25,9	113,1	139,0	35,5	6,0	41,6	54,6	316,3	370,9	0,39
14/10/2022	16h	26,2	148,4	174,6	35,5	17,0	52,5	57,7	352,0	409,7	0,39
17/10/2022	10h	<u>Falha elétrica (shut down do reator)</u>									
17/10/2022	16h	26,5	129,7	156,1	35,3	19,1	54,3	51,2	234,4	285,6	0,45
18/10/2022	10h	28,0	115,6	143,6	36,0	7,6	43,6	55,4	372,2	427,6	0,39
18/10/2022	16h	27,7	100,3	128,0	35,4	6,9	42,3	65,4	272,1	337,6	0,43
19/10/2022	10h	29,5	49,3	78,9	35,9	7,8	43,7	56,4	229,3	285,7	0,72
19/10/2022	16h	23,8	54,2	78,0	35,7	9,7	45,4	42,2	274,9	317,1	0,75
20/10/2022	10h	<u>Várias oscilações no caudal de alimentação</u>									
20/10/2022	16h										
21/10/2022	10h	25,6	120,2	145,8	24,7	9,1	33,8	59,4	312,4	371,8	0,30
21/10/2022	16h	26,5	111,4	137,9	24,4	6,1	30,5	54,5	377,9	432,4	0,29
24/10/2022	10h	14,5	85,5	100,0	19,2	12,7	32,0	25,0	309,0	333,9	0,41
24/10/2022	16h	15,2	74,8	90,0	18,9	6,0	24,9	30,7	381,4	412,1	0,36
25/10/2022	10h	14,1	88,1	102,2	18,8	6,5	25,4	22,2	293,0	315,2	0,32
25/10/2022	16h	14,4	76,3	90,6	19,0	6,0	25,1	27,9	326,9	354,8	0,36
26/10/2022	10h	14,1	73,3	87,5	18,8	4,8	23,5	30,7	296,5	327,2	0,35
26/10/2022	16h	14,5	77,9	92,4	18,8	8,6	27,4	23,6	297,9	321,4	0,38



2023

DIOGO BENTO

Recuperação de estrutura à escala piloto na ETAR de Frielas