



**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**

**FACULDADE DE ENGENHARIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**CURSO DE ENGENHARIA DO AMBIENTE**

**TRABALHO DE LICENCIATURA**

**RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO E NITROGÉNIO POR PRECIPITAÇÃO DE  
ESTRUVITA PARA USO COMO FERTILIZANTE A PARTIR DO EFLUENTE  
DE SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO**

**Autora**

Neidy Estefânia Felisberto Mucaúque

**Supervisor**

Prof. Doutor Eng. António José Cumbane

Maputo, Dezembro de 2024

**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**

**FACULDADE DE ENGENHARIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**CURSO DE ENGENHARIA DO AMBIENTE**

**TRABALHO DE LICENCIATURA**

**RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO E NITROGÉNIO POR PRECIPITAÇÃO DE  
ESTRUVITA PARA USO COMO FERTILIZANTE A PARTIR DO EFLUENTE  
DE SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO**

**Autora**

Neidy Estefânia Felisberto Mucaúque

**Supervisor**

Prof. Doutor Eng. António José Cumbane

Maputo, Dezembro de 2024

**Discente:**

Neidy Estefânia Felisberto Mucaúque

**RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO E NITROGÊNIO POR PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA  
PARA USO COMO FERTILIZANTE A PARTIR DO EFLUENTE DE SISTEMAS DE  
TRATAMENTO DE ESGOTO**

Trabalho de Licenciatura apresentado à Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane, como requisito básico para obtenção do grau de Licenciatura em Engenharia do Ambiente

**Supervisor:**

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antônio José Cumbane Eng.º

**Chefe do departamento:**

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Clemêncio Nhantumbo Eng.º

Maputo, Dezembro de 2024

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

TERMO DE ENTREGA DE RELATÓRIO DO TRABALHO DE LICENCIATURA

Declaro que o estudante \_\_\_\_\_  
entregou no dia \_\_\_\_/\_\_\_\_/20\_\_\_\_ as \_\_\_\_ cópias do relatório do seu Trabalho de  
Licenciatura com a referência: \_\_\_\_\_ Intitulado: **RECUPERAÇÃO DE  
FÓSFORO E NITROGÉNIO POR PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA PARA USO COMO  
FERTILIZANTE A PARTIR DO EFLUENTE DE SISTEMAS DE TRATAMENTO DE  
ESGOTO**

Maputo, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_

A chefe da Secretaria

\_\_\_\_\_

## **Declaração de Honra**

Eu, Neidy Estefânia Felisberto Mucaúque, declaro por minha honra que o presente Trabalho de Licenciatura com o tema “Recuperação de Fósforo e Nitrogénio por precipitação de Estruvita para uso como fertilizante a partir do Efluente de Sistemas de Tratamento de Esgoto” é integralmente da minha autoria e fruto da minha pesquisa, as experiências realizadas, as análises e interpretação dos resultados foram por mim efectuadas, onde foram colocadas todas as referências bibliográficas e fontes por mim utilizadas para a realização do trabalho. Declaro também que nunca foi submetido nesta e em outras instituições do ensino superior para obtenção de qualquer grau académico ou qualquer fim que seja.

Maputo, Dezembro de 2024

A autora

---

(Neidy Estefânia Felisberto Mucaúque)

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho a todas as mulheres que sonharam em fazer um curso de engenharia mas que infelizmente nunca puderam, por vários motivos, distância, meios económicos, estigma entre outros. Dedico porque sei que talvez um dia essas palavras possam alcançar uma rapariga que tenha o mesmo sonho e enfrenta alguma destas dificuldades, para que possa ler o nome feminino na capa e dizer, “eu também posso”.

## **Agradecimento**

Agradeço ao meu bom e amado Deus, por Sua maravilhosa Graça e por sempre estar presente em todos os bons e maus momentos que me levaram até aqui.

Agradeço a todos os que fizeram parte da minha jornada desde muito antes de entrar para a universidade. Sou grata de forma específica a minha amada mãe Estefânia Lurdes Sengulane por ela ser uma mulher incrível que me faz também querer ser e por sempre me guiar para os estudos com disciplina. Agradeço aos meus tesouros, meus irmãos Evandro Felisberto Móises, Yara Felisberto Mucaúque e Idelson Felisberto Mucaúque por serem para mim os maiores incentivadores e por sempre contribuírem de todas as formas para que isto fosse possível.

Agradeço também a todos os amigos e colegas, o meu grupo de estudos e momentos extra curriculares denominado “La Família Real” por todo o apoio que como uma família sempre puxou um pelo outro. Quero destacar aqui um agradecimento especial as minhas “gils” Jemima Guambe e Milene Charifo, o apoio delas foi fundamental, nunca me esquecerei do que fizeram por mim e do quanto sempre me colocavam para cima em momentos não muito bons com palavras que faziam lembrar de quem eu era e quem queria/quero ser.

Agradeço a todo o corpo docente, a todos os funcionários em especial aos que passaram pelo DEQUI durante a minha formação, por todo conhecimento compartilhado, não só científico mas também os ensinamentos cívicos que com cada um pude receber.

Agradeço ao meu supervisor Professor Dr. Eng. António Cumbane por se mostrar aberto para a realização desse trabalho e por todo suporte.

Agradeço as técnicas de laboratório que auxiliaram também e principalmente na parte prática deste trabalho, dra. Victória , dra. Nazira Ornília, Eng. Virgínia Gongole e ao dr. Machava, do departamento de Saúde, Segurança e Meio Ambiente.

Em suma, sou extremamente grata a todos que me ajudaram a alcançar este propósito.

## Resumo

A escassez de fósforo, os processos custosos para obtenção do nitrogénio e todos os problemas ambientais derivados do uso de fertilizantes pouco eficientes, alertam para a necessidade de se criar alternativas que tragam soluções para esses aspectos. O trabalho teve como objectivo estudar a recuperação de nutrientes em matriz aquosa em forma de estruvita por meio da técnica de precipitação, um fertilizante caracterizado por sua maior eficiência e ser menos prejudicial ao meio ambiente. O trabalho foi realizado com o efluente tratado na ETAR de Infulene em Maputo, onde primeiramente fez-se a caracterização do mesmo seguida do processo de preparação das amostras e precipitação do cristal de estruvita. Foram analisados três parâmetros que são alguns dos principais parâmetros que influenciam o processo de precipitação. O processo de cristalização ocorreu por acção de um agente que propicia a precipitação de fósforo e nitrogénio que neste caso foi o sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Quando se variou o pH, obteve-se melhores resultados para valores 10 e 11, onde uma das implicações pode estar relacionada com a maior disponibilidade de iões  $\text{PO}_4^{-3}$ . Outros parâmetros analisados foram a razão molar e o tempo de agitação. Para este estudo, identificou-se que o pH 11, a razão molar P:Mg igual a 1:1,3 e o tempo de agitação igual a 40 minutos são os valores que melhores resultados apresentaram com recuperações médias máximas de 86% para fósforo e 86,4% para nitrogénio.

**Palavras-chave:** estruvita, efluente, fósforo, nitrogénio, eficiência de remoção

## **Abstract**

The scarcity of phosphorus, the costly processes for obtaining nitrogen and all the environmental problems arising from the use of inefficient fertilisers alert us to the need to create alternatives that bring solutions to these aspects. The aim of this work was to study the recovery of nutrients in an aqueous matrix in the form of struvite using the precipitation technique, a fertiliser characterised by its greater efficiency and being less harmful to the environment. The work was carried out with the effluent treated at the Infulene WWTP in Maputo, where it was first characterised, followed by the process of preparing the samples and precipitating the struvite crystal. Three parameters were analysed which are some of the main parameters influencing the precipitation process. The crystallisation process occurred due to the action of an agent that promotes the precipitation of phosphorus and nitrogen, which in this case was magnesium sulphate heptahydrate ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). When the pH was varied, better results were obtained for values of 10 and 11, where one of the implications may be related to the greater availability of  $\text{PO}_4^{3-}$  ions. Other parameters analysed were molar ratio and stirring time. For this study, it was found that pH 11, a P:Mg molar ratio of 1:1.3 and a stirring time of 40 minutes were the values that gave the best results, with maximum average recoveries of 86% for phosphorus and 86.4% for nitrogen.

**Keywords:** struvite, effluent, phosphorus, nitrogen, removal efficiency

# Índice

1. Introdução .....	1
1.1. Objectivos .....	3
1.1.1. Objectivo geral .....	3
1.1.2. Objectivos específicos.....	3
2. Revisão Bibliográfica .....	4
2.1. O Fósforo e o Nitrogénio .....	4
2.2. Especiação Química do Fósforo e do Nitrogénio.....	6
2.3. Remoção de Nutrientes em Estações de Tratamento de Efluentes.....	8
2.4. Estruvita .....	9
2.5. Caracterização e Recuperação do Cristal de Estruvita.....	10
2.6. Factores Intervenientes na Cristalização da Estruvita.....	12
2.1. Vantagens do uso de estruvita .....	17
2.2. Tecnologias industriais para precipitação da estruvita.....	18
2.3. Estruvita e outros fertilizantes.....	20
3. Área de estudo .....	22
3.1. Local de estudo.....	22
3.2. Amostragem.....	22
4. Metodologia .....	23
4.1. Metodologia experimental.....	24
4.2. Caracterização e preparo das amostras .....	25
4.3. Experimento variando o pH .....	26
4.4. Experimento variando a razão molar P:Mg .....	26
4.5. Experimento variando o tempo de agitação .....	27
5. Apresentação e análise dos resultados .....	27
5.1. Caracterização do efluente .....	27
5.2. Análise do processo de cristalização da estruvita.....	27
5.2.1. Experimento variando o pH .....	27
5.2.2. Experimento variando a razão molar .....	31
5.2.3. Experimento variando o tempo de agitação .....	34
6. Conclusões .....	38
6.1. Recomendações .....	39
7. Referências Bibliográficas.....	40
Anexos .....	45

## Lista de Símbolos

$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - fosfato de amônio e magnésio hexahidratado (estruvita)

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - sulfato de magnésio heptahidratado

Mg – magnésio

P – fósforo

N – nitrogénio

$\text{Mg}^{+2}$  - ião magnésio

$\text{NH}_4^+$  - ião amónio

$\text{PO}_4^{-3}$  – ião fosfato

$\text{Ca}^{+2}$ - ião cálcio

$\text{K}^+$  - ião potássio

$\text{SO}^{-4}$  – ião sulfato

NaOH – hidróxido de sódio

NO - óxido de nitrogénio

$\text{NO}_2$  – dióxido de nitrogénio

$\text{HNO}_2$  – ácido nitroso

$\text{HNO}_3$  – ácido nítrico

ml – mililitros

mg – miligramas

L – litros

## **Lista de Siglas e Abreviaturas**

pH- potencial Hidrogeniónico

ST – Sólidos Totais

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

ONU – Organização das Nações Unidas

USGS - *United States Geological Survey*

RM – Razão molar

%R – Percentagem de recuperação

%RP – Percentagem de recuperação de Fósforo

%RN – Percentagem de recuperação de Nitrogénio

M%RP – Média da percentagem de recuperação de Fósforo

M%RN – Média da percentagem de recuperação de Nitrogénio

## Lista de figuras

Figura 1-Consumo Global de N, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e K <sub>2</sub> O.....	5
Figura 2- Frações reactivas dos reagentes para a formação de estruvita e o produto de solubilidade em função do pH .....	7
Figura 3- Processos de tratamento de efluentes industriais e domésticos.....	8
Figura 4- Sistema ideal do uso de fertilizantes. ....	18
Figura 5-Processo da tecnologia A) OSTARA Pearl; B) Phosphogreen.....	20
Figura 6-Imagem de satélite da ETAR de Infulene.....	22
Figura 7- Imagem de satélite das lagoas anaeróbias .....	23
Figura 8- Esquema do procedimento experimental. ....	25

## Lista de tabelas

Tabela 1-Estudos sobre a influência de alguns factores na precipitação de estruvita.....	16
Tabela 2- Tecnologias para recuperação de fósforo.. .....	19
Tabela 3 -Metodologia experimental. ....	24
Tabela 4- métodos para determinação dos parâmetros de interesse.....	25
Tabela 5- caracterização das amostras.....	27
Tabela 6- Percentagens de recuperação de N e P para diferentes pH's na amostra A1. ..	29
Tabela 7- Percentagens de recuperação de N e P para diferentes pH's na amostra A2. ..	30
Tabela 8- Percentagens de recuperação de N e P para diferentes pH's na amostra A3. ..	31
Tabela 9- Percentagens de recuperação de N e P para as diferentes razões molares na amostra A1. ....	33
Tabela 10-Percentagens de recuperação de N e P para as diferentes razões molares na amostra A2. ....	33
Tabela 11- Percentagens de recuperação de N e P para as diferentes razões molares na amostra A3. ....	34
Tabela 12- Percentagens de recuperação de N e P para os diferentes tempos de agitação na amostra A1. ....	35
Tabela 13- Percentagens de recuperação de N e P para os diferentes tempos de agitação na amostra A2. ....	36
Tabela 14-Percentagens de recuperação de N e P para os diferentes tempos de agitação na amostra A3. ....	37

## **Lista de gráficos**

Grafico 1- Análise gráfica para diferentes pHs na amostra A1.....	29
Grafico 2- Análise gráfica para diferentes pHs na amostra A2.....	30
Grafico 3-Análise gráfica para diferentes pHs na amostra A3.....	31
Grafico 4- Análise grafia da recuperação de N e P para as diferentes razões molares na amostra A1. ....	32
Grafico 5- Análise grafia da recuperação de N e P para as diferentes razões molares na amostra A2. ....	33
Grafico 6- Análise grafia da recuperação de N e P para as diferentes razões molares na amostra A3. ....	34
Grafico 7- Análise grafia da recuperação de N e P para os diferentes tempos de agitação na amostra A1. ....	35
Grafico 8- Análise grafia da recuperação de N e P para os diferentes tempos de agitação na amostra A2. ....	36
Grafico 9-Análise grafia da recuperação de N e P para os diferentes tempos de agitação na amostra A3. ....	37

## 1. Introdução

O crescimento populacional, tem colocado em mesa muitos problemas que antes eram considerados impossíveis de se atingir. Estima-se que a população mundial tenha ultrapassado a marca de 8 bilhões de pessoas e segundo a ONU (Organização da Nações Unidas) até 2050 o mundo terá mais de 10 bilhões de pessoas. É um número preocupante quando se pensa na quantidade de recursos disponíveis e como suprir as necessidades dessa mesma população futuramente pois, recursos que antes estavam disponíveis em abundância, tornam-se a cada dia mais escassos. E quando se fala de suprir as necessidades da população, fala-se fundamentalmente da necessidade que esta tem de se alimentar para garantir a sua sobrevivência.

A agricultura, é um pilar muito importante para toda a população mundial, pois é a partir desta que se obtém alimento e matéria-prima para vários tipos de indústrias, sendo também, um dos principais motores da economia de várias civilizações (Rech, 2017). No ramo da agricultura é comum o uso de fertilizantes com vista a potencializar o rendimento em campos agrícolas. Alguns dos principais componentes dos fertilizantes sintéticos usados na agricultura são o Fósforo e o Nitrogênio, conhecidos por suas propriedades que auxiliam o crescimento e rendimento das culturas. (Fernandes, 2022)

O fósforo usado na fabricação de fertilizantes sintéticos é proveniente de rochas fosfáticas que são finitas e não renováveis. Segundo a *United States Geological Survey* (USGS) - instituição científica americana que para além de outras áreas dedica-se ao estudo de recursos naturais, consome-se na agricultura, cerca de 100 milhões de toneladas de fósforo por ano extraído da mineração. Este fósforo é também muito acidulado o que faz com que seja altamente solúvel em água e por tanto, sofre lixiviação facilmente, fazendo com que seja pouco eficiente. (Raniero, 2021) O nitrogênio por sua vez, requer altos custos para a sua produção, sendo que 85% do nitrogênio é produzido a partir do gás natural e ar atmosférico.

Fora isso, as questões ambientais ligadas a exploração mineira e ao uso de fertilizantes sintéticos é outra preocupação. A perda de fósforo para as águas doces, tem aumentado no último século, sendo que 80% do mineral é perdido ou desperdiçado durante o uso na

agricultura. (Raniero, 2021) E segundo o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), nos últimos 100 anos, a quantidade de compostos nitrogenados produzidos pelo homem dobrou, aumento esse, em grande parte impulsionado pelo uso de fertilizantes sintéticos. O nitrogénio em excesso torna-se um vilão pois é também um agente impulsionador das mudanças climáticas por meio da emissão de óxido nitroso, um dos gases causadores do efeito estufa. (Fernandes, 2022)

É muito importante citar também o fósforo e o nitrogénio perdidos em descargas feitas pelos sistemas de tratamento de águas residuais, nutrientes estes, que são os principais actores na questão da eutrofização com impactos significantes para a vida marinha.

Neste cenário, aumenta a necessidade de se criar novas estratégias para obter fertilizantes que respondam as questões tanto sociais pela busca de alimentos assim como as ambientais na luta pela redução de impactos negativos.

Surgem assim, várias tecnologias para recuperação de nutrientes como fósforo e nitrogénio em águas residuais através da precipitação da estruvita. (Melia et al., 2017) A estruvita é um mineral cristalino formado a partir da reação entre o fosfato, amônia e magnésio. Tem baixa solubilidade em água, o que leva a uma menor perda desses nutrientes por lixiviação. Importa mencionar que alguns estudos indicam que a precipitação de estruvita em águas residuais pode recuperar até 90% do fósforo e de nitrogénio nelas contidos.

Estas tecnologias estão alinhadas com o conceito de economia circular, que pauta pelo abandono da tradicional e linear produção onde os recursos naturais são explorados, usados na produção de um bem e descartados (Alves, 2022). Visa, maximizar o tempo de vida de recursos dentro do ciclo, possibilitando que o que é actualmente considerado resíduo possa ser reintegrado em processos de produção economizando nova matéria-prima, água e energia.

Assim, este estudo mostra-se importante e necessário pois busca otimizar os processos tanto nos sistemas de tratamento de efluentes bem como na agricultura minimizando as perdas de nutrientes com recurso a uma solução ambientalmente sustentável.

## **1.1. Objectivos**

### **1.1.1. Objectivo geral**

Avaliar a potencialidade de recuperação de fósforo e nitrogênio por meio de precipitação da estruvita para uso como fertilizante na agricultura.

### **1.1.2. Objectivos específicos**

- Caracterizar o efluente da ETAR de Infulene;
- Realizar ensaios de precipitação de estruvita;
- Avaliar a eficiência da cristalização da estruvita tendo em conta os parâmetros que à influenciam.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. O Fósforo e o Nitrogénio

O fósforo é um elemento ametal encontrado em diversas formas, devido a sua reactividade tende a associar-se a outros elementos formando fosfatos. Este nutriente desempenha um papel fundamental no desenvolvimento das células uma vez que é um componente principal das moléculas que armazenam energia química necessária para realização de qualquer reacção nas células (adenosina trifosfato - ATP) e é também um dos principais constituintes do ácido desoxirribonucleico (ADN), essencial para o crescimento e desenvolvimento (Mendes, 2022).

O fósforo utilizado em fertilizantes agrícolas é extraído de rochas fosfáticas que são uma fonte não renovável. Este, o potássio e o nitrogénio constituem um trio necessário para o bom rendimento de culturas agrícolas (Pantano, G. et al., 2016).

O gás nitrogénio ( $N_2$ ) que compõem cerca de 78% das partículas do ar é inerte em condições ambientais. A sua abundância e a sua não reactividade desafiaram os cientistas do século XX a buscarem uma forma de transformá-lo em formas iónicas utilizáveis. Na natureza, os vulcões e os raios durante as tempestades são capazes de fazer reagir o nitrogénio com oxigénio ( $O_2$ ) e hidrogénio ( $H_2$ ) formando respectivamente, óxidos de nitrogénio ( $NO$  e  $NO_2$ ) e amónio ( $NH_3$ ), que são facilmente absorvidos pela água gerando os ácidos nitroso e nítrico ( $HNO_2$  e  $HNO_3$ ) e também o hidróxido de amónio ( $NH_4OH$ ). que, por sua vez, ionizam-se liberando  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  e  $NH_4^+$ . Formas que são utilizáveis tanto pela indústria assim como pelos organismos vivos (Carvalho & Zobot, 2012). Para além de ser encontrado também no solo chegando a este por meio de bactérias fixadoras.

O papel do nitrogénio na agricultura é fundamental para o metabolismo vegetal participando na biossíntese de proteínas e clorofila. Isto faz com que tanto o fósforo assim como o nitrogénio sejam nutrientes essenciais na agricultura. E por isso, só em 2020, o consumo do nitrogénio e do fósforo na indústria de produção de fertilizantes chegou a 112,4 e 49 Milhões de toneladas, respectivamente.

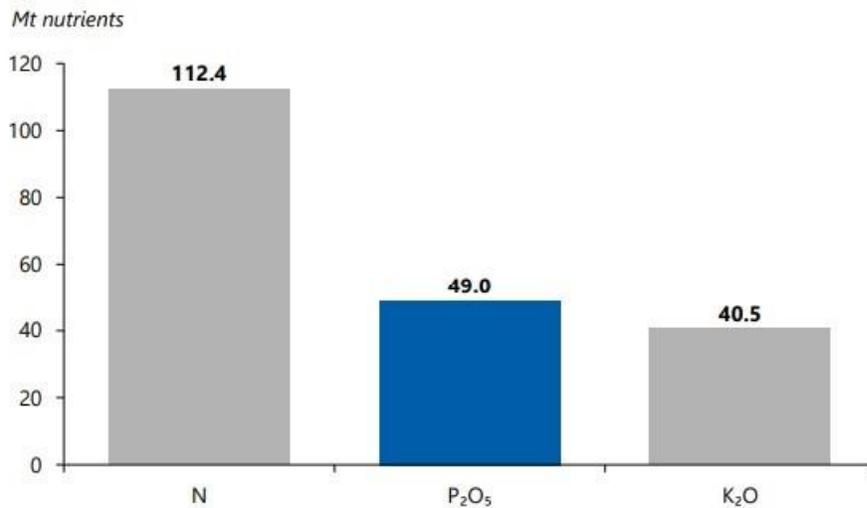


Figura 1-Consumo Global de N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e K<sub>2</sub>O. FONTE: IFA,2022

Segundo o relatório da Argus Media em coordenação com a IFA (*International Fertilizer Association*) de 2023, estima-se que as reservas mundias de rochas fosfáticas possíveis de explorar durariam pelos próximos 350 anos não pressupondo nenhum avanço das tecnologias de mineração e processamento. Este estudo afirma ainda que teoricamente se todas as reservas forem consideradas e práticas agrícolas mais sustentáveis com o uso eficiente dos fertilizantes forem adoptadas, esta estimativa poderia chegar até 1000 anos.

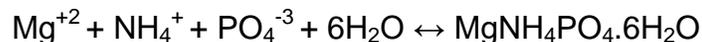
Toda via, não basta apenas considerar o possível problema de escassez das reservas mundiais de fósforo, é preciso também considerar que a exploração desse minério acarreta consigo consequências negativas para o meio ambiente desde a mina até ao seu processamento e uso. O fósforo quando explorado é utilizado para a produção de fertilizantes e também nas indústrias de fabrico de detergentes, medicamentos e suplementos alimentares. Nestes processos, o fósforo perde-se para o meio ambiente e muitas das vezes tem entrada em corpos hídricos onde em excesso dá ocasião ao fenómeno de eutrofização, caracterizado pelo excesso de nutrientes, onde o nitrogénio também é contribuinte, o fenómeno se dá pela proliferação exagerada de algas que criam uma barreira entre o meio hídrico e a atmosfera impedindo a oxigenação da água, podendo levar a morte de seres vivos deste habitat (Mendes, 2022).

## 2.2. Especiação Química do Fósforo e do Nitrogénio

A especiação química do fósforo e do nitrogénio deve ser considerada porque nem todas as espécies participam da formação da estruvita. Os elementos envolvidos na formação do mineral podem estar em forma de iões livres, moléculas ou complexos o que influencia na compreensão dos processos de precipitação (Rech, 2018).

As concentrações das espécies químicas são directamente influenciadas pelo pH do meio factor determinante para as condições óptimas para a precipitação de estruvita. Para além disso, a reacção de formação de um cristal é um equilíbrio químico. Neste caso é um equilíbrio entre a reacção de precipitação e a de solubilização do sólido. O equilíbrio dinâmico ocorre entre o precipitado e os iões dissolvidos presentes na solução, baseado numa troca recíproca entre os iões da rede cristalina e os da solução, posteriormente, tem-se que a solução resultante contém uma quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida no solvente. Esta condição é definida como sendo a de uma solução saturada (Bento, 2023).

Assim, para a questão de recuperação de nutrientes em forma de estruvita, a solubilidade da estruvita é um factor determinante para sua formação. Pois quando as concentrações dos iões magnésio, amónio e fosfato em solução excederem a solubilidade da estruvita, esta é formada ou seja, se a reacção de formação da estruvita é dada por:



E a expressão para o cálculo do produto de solubilidade é:

$$K_{ps} = [\text{Mg}] \times [\text{NH}_4^+] \times [\text{PO}_4]$$

Então para se ter uma solução supersaturada, que dê lugar a formação da estruvita é necessário que  $[\text{Mg}^{+2}] \times [\text{NH}_4^+] \times [\text{PO}_4] > K_{ps}$ .

Toda via, os valores de  $K_{ps}$  para a estruvita são de difícil determinação devido a alguns factores como a força iónica, variações no coeficiente de actividade, formação de complexos na solução e o efeito de ião comum. Esses valores podem variar de  $4,37 \times 10^{-14}$  a  $3,89 \times 10^{-10}$  (Bento, 2023; Ledesma, 2014; Rech, 2018).

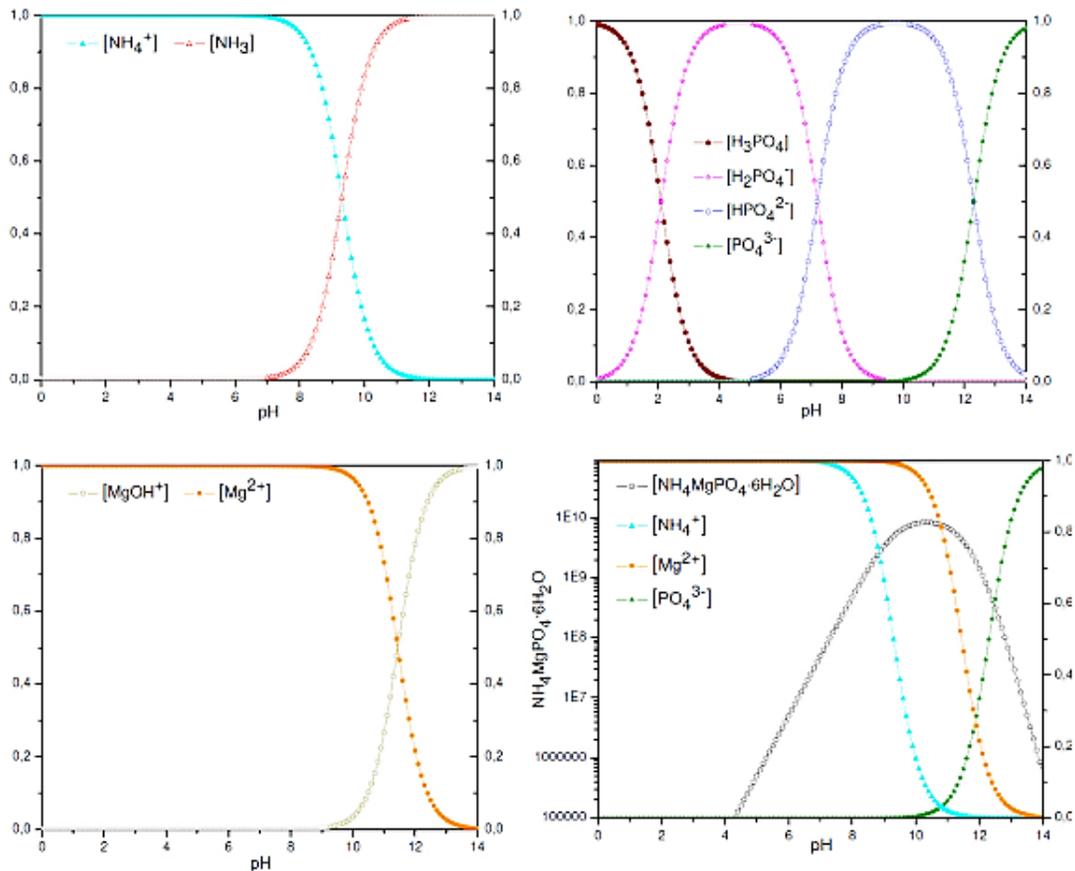


Figura 2- Frações reativas dos reagentes para a formação de estruvita e o produto de solubilidade em função do pH. Fonte: (Carmona, 2017)

Como se pode ver na figura 2, em relação ao nitrogénio, valores de pH inferiores a 9,5 predomina o ião amônio, mas para valores mais altos há formação de amônia. Enquanto que quanto ao fósforo, valores mais baixos de pH favorecem a formação de ácido fosfórico que gradativamente vai se transformando nos iões  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Por sua vez, o magnésio com valores de pH inferiores a 12 é encontrado na forma de ião e conforme o pH se eleva transforma-se no complexo  $\text{MgOH}^+$ .

Assim, tanto para o ião magnésio assim como para o ião amônio, valores baixos de pH são favoráveis, entretanto, o fosfato só aparece quando praticamente já não existe ião amônio. Por esse motivo, para avaliar a solubilidade da estruvita em função do pH é mais fácil verificar o produto de solubilidade da estruvita em função do pH (Aidar, 2012).

Observa-se ainda pela figura 2, que o aumento do pH diminui a solubilidade da estruvita até um ponto entre 8,5 e 12, considerado óptimo, a partir do qual ela aumenta. Assim, entre esses pH's óptimos, forma-se um equilíbrio em que a velocidade de dissociação iónica é igual à velocidade da precipitação do sal.

### 2.3. Remoção de Nutrientes em Estações de Tratamento de Efluentes

As águas residuárias são o principal componente deste estudo, pois é a partir destas que se pretende obter os cristais de estruvita. Estas, são normalmente tratadas em estações que usam diversos processos de depuração de poluentes e adequação dos parâmetros das águas residuárias para sua disposição final com o objectivo de preservar as condições e padrões de corpos receptores. (Carvalho et al., 2014) Estes processos podem ser biológicos, físicos e químicos. Estas estações são importantes não só por garantir que o efluente tratado chegue aos corpos receptores com as condições estabelecidas pelas legislações como também são amplamente estudadas com o objectivo de otimizar processos e também valorizar potenciais sub-produtos (Mendes, 2022).

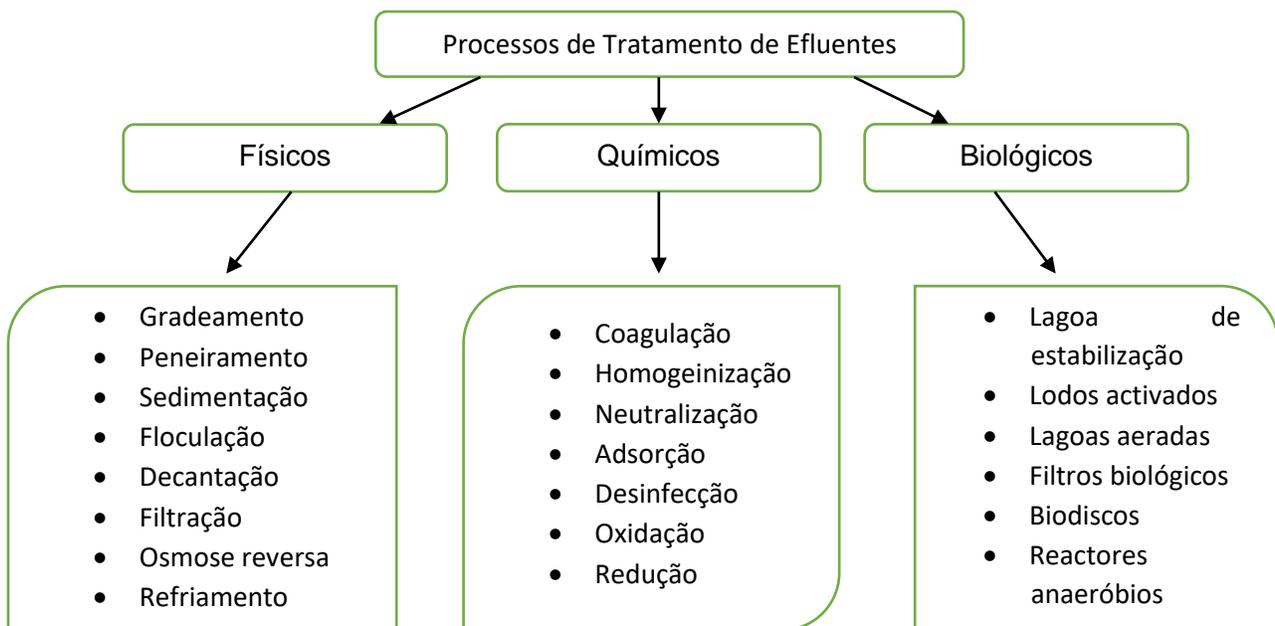


Figura 3- Processos de tratamento de efluentes industriais e domésticos.(Própria autoria)

Alguns dos processos citados estão directamente ligados a remoção de nutrientes e sabe-se que em uma estação de tratamento de efluentes, os nutrientes estão presentes tanto na fase líquida bem como na fase sólida. Em ambas fases é possível recuperar os nutrientes usando diversas técnicas. No que diz respeito aos locais de preferência para a recuperação dos nutrientes, para o fósforo existem dois principais pontos na fase líquida que podem ser considerados: o efluente após o tratamento primário e nas águas resultantes da desidratação das lamas. A escolha de um destes pontos deve ter em conta a concentração de fósforo (Mendes, 2022).

A recuperação do fósforo na fase líquida é limitada conforme o desenvolvimento do processo de tratamento do efluente pois, o fósforo é removido juntamente com o lodo então, grande percentagem do fósforo é perdida para o lodo. Por este motivo, muitos autores optam por realizar a recuperação de nutrientes no efluente após o tratamento primário (Urdalen, 2013).

#### 2.4. Estruvita

A estruvita ou então fosfato de amônio e magnésio hexahidratado é um cristal branco que apresenta em sua constituição nutrientes que são essenciais para o desenvolvimento das plantas (Lira, 2012).

A estruvita também pode ser definida como sendo um mineral que se forma quando ocorre a captura de fósforo por iões de magnésio (Marques, 2010).

(Rech, 2018), define estruvita como uma substância cristalina branca constituída por Magnésio (Mg), fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) e amônio ( $\text{NH}_4$ ) sendo formada de acordo com a equação apresentada abaixo.



Algumas pesquisas sugerem outras reacções de formação do mineral, onde outras espécies fosfatadas como  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{-2}$  participam.



A história afirma que o mineral foi encontrado pela primeira vez em baixo de uma igreja na Alemanha e é comumente visto em cavernas onde habitam pássaros e morcegos. Uma curiosidade é que este mineral forma-se também em seres vivos, podendo provocar cálculos renais. Os cristais são também encontrados em plantas de tratamento de esgoto, principalmente em sobrenadante de digestor anaeróbio (Aidar, 2012). O efluente de digestão anaeróbica possui um pH elevado e contém níveis elevados de amónio e fosfato, condições que propiciam a formação dos cristais de estruvita (Bento, 2023).

Este mineral já foi muito estudado em vários campos de actuação, sobretudo na veterinária e nefrologia, pela preocupação pela formação deste na urina tanto dos seres humano assim como dos animais. Na agricultura, foram realizadas pesquisas que demonstraram grande potencial do uso da estruvita como fertilizante (Aidar, 2012).

Devido a sua baixa solubilidade em água, a estruvita é um fertilizante de libertação lenta de nutrientes, contribuindo para uma maior eficiência e menos gastos em relação aos fertilizantes convencionais (Moyano, Luisa & Gutierrez, Kenia, 2017).

## **2.5. Caracterização e Recuperação do Cristal de Estruvita**

A estruvita caracteriza-se por ser um sal de fosfato com estrutura cristalina ortorrômbica, inodoro, branco com alta solubilidade em condições ácidas, baixa solubilidade em água e insolúvel em condições alcalinas, sendo que este último meio propicia a sua precipitação em solução (JUNIOR, 2022).

Segundo (Patwardhan, 2008), existem vários métodos de remoção/recuperação de nutrientes em sistemas de tratamento de efluentes líquidos, processos que podem ser físicos, biológicos ou então químicos. Os métodos físicos são pouco utilizados por serem de alto custo e nem sempre eficientes, são realizados a partir da utilização de materiais adsorventes como o carvão e silicatos (Santos, 2011). Os métodos biológicos empregues em estações de tratamento de águas residuais são os bacterianos, os com recurso a microalgas ou então os com macrófitas. Em relação aos métodos químicos pode se falar dos métodos de adsorção e o de precipitação, este último ocorre com a adição de sal de metais e é o centro de estudo deste trabalho (Alves, 2022).

Estudos mais antigos tinham como intenção principal, estudar e melhorar os sistemas de remoção de nutrientes e de poluentes, por forma a garantir menos riscos para o meio ambiente. Com o passar dos tempos surgiu o interesse de não apenas remover nutrientes mas também recuperar estes, devido ao seu potencial na agricultura (Raniero, 2021).

A cristalização controlada começa a ser estudada com objectivo de resolver o então problema de incrustação nos tubos, pela formação natural e descontrolada da estruvita em Estações De Tratamento de Esgoto (Lira, 2012). Na Ásia destaca-se o Japão na recuperação de nutrientes em forma de estruvita desde o início da década de 90. Segundo (Marques, 2010), o Japão estava diante de uma carência de fertilizantes a base de fósforo, mas o principal motivo que levou o país a adoptar a remoção e recuperação de fósforo em estações das cidades de Fukuoka e Shimane está associado ao impacto que este elemento causava, a eutrofização. Em todo o mundo já foram identificadas cerca de 80 plantas de produção de estruvita, com cerca de 19 diferentes tecnologias, a Europa é o continente com maior número destas, cerca de 37 distribuídas por países como Alemanha, Bélgica, Dinamarca e Países Baixos. Estas estações juntas, produzem aproximadamente 15 000 toneladas de estruvita tendo como matéria-prima principal efluentes de estações de tratamento de esgoto, existindo também uma percentagem de produção a partir de efluentes industriais.

Por sua vez, o Norte da América produz cerca de 17 500 toneladas de estruvita por ano apesar de possuir apenas 15 plantas de produção, número inferior em relação a Europa (Raniero, 2021).

A precipitação de estruvita ocorre quando quantidades equimolares de iões fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), amónio ( $\text{NH}_4^+$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ) estão inseridas ou são inseridas em condições alcalinas. Segundo (Lira, 2012) a formação da estruvita obedece duas fases, primeiro ocorre a nucleação onde é necessário criar condições na solução para que os iões constituintes da estruvita se aproximem formando os primeiros cristais, sendo também aqui onde pequenos fragmentos destes cristais dão origem a outros núcleos, o que a autora chama de nucleação secundária. Depois ocorre então, o crescimento dos cristais com a incorporação de outros iões na estrutura cristalina.

(Marques, 2010) defende que a formação dos cristais de estruvita acontece de duas maneiras, a nucleação homogénea, onde a formação ocorre de forma espontânea com a agregação de iões, formando pequenos grãos e posterior crescimento sobre esses grãos, ou então através da nucleação heterogénea onde o crescimento de cristais se dá na presença de materiais como areia ou então em superfícies como paredes de tubulações. Isto também é explicado por (Ledesma, 2014) que descreve a produção de estruvita por meio de sementeira de outros materiais, refere que os materiais que podem servir para a produção de estruvita por sementeira devem ter a mesma estrutura cristalina que o mineral que se deseja produzir.

## **2.6. Factores Intervenientes na Cristalização da Estruvita**

Existem já, vários estudos desenvolvidos em parte do mundo onde são colocados em comum alguns factores físico-químicos que são determinantes para a produção de estruvita. Os quais são abordados a seguir.

### **2.6.1. pH**

O pH é indiscutivelmente o factor mais importante no processo de formação da estruvita. É responsável pela especiação química dos elementos presentes na solução, ou seja, determina as frações reactivas dos reagentes, afectando desse modo, o grau de supersaturação da estruvita (Ledesma, 2014).

Com o aumento do pH, a solubilidade da estruvita diminui, no entanto não existe um valor óptimo para a cristalização de estruvita, uma vez que este depende das condições do meio, alguns estudos sugerem que a faixa em que se pode encontrar o pH óptimo é de 8,00 à 11,00 (Carmona, 2017).

Outro ponto importante é que durante o processo de precipitação de estruvita a alcalinidade do meio vai reduzindo, por esse motivo o pH deve ser controlado de forma a mantê-lo constante garantindo uma boa eficiência na cristalização.

### **2.6.2. Intensidade de mistura**

Ainda que alguns pesquisadores não considerem este um factor de extrema importância na formação da estruvita, o crescimento dos cristais é directamente influenciado pela hidrodinâmica, porém, esta relação tem sido pouco estudada.

Um gradiente de mistura adequado propicia uma maior taxa de encontros entre as partículas, onde as partículas menores se agregam formando partículas maiores. No entanto, se o gradiente de mistura for elevado podem surgir forças de cisalhamento que podem causar ruptura. Assim sendo, a intensidade de mistura pode causar em simultâneo os fenómenos de agregação e de ruptura (Aidar, 2012).

Alguns apontam um intervalo de velocidade de mistura de 60 à 120 rpm como um intervalo a considerar.

### **2.6.3. Tempo de mistura**

A formação dos primeiros núcleos ocorre após a solução estar sobressaturada, definindo assim o tempo de indução o tempo entre o início da sobressaturação e o aparecimento de novos núcleos. Este deve ser o mínimo possível de modo a obter vantagens em termos de optimização do processo. Cerca de 15 à 30 minutos é o tempo mínimo recomendado para que ocorra a reacção podendo aumentar de acordo com a saturação do meio (Mendes, 2022).

Sabe-se também que com um pH ótimo, o tempo de indução é influenciado pela turbulência no líquido, pois quanto maior for a velocidade de agitação, mais curto será o tempo de indução e mais rápida será a nucleação da estruvita (Bento, 2023).

### **2.6.4. Razão molar Mg:P**

Este factor tem sido também, largamente estudado, onde verifica-se que para um mesmo pH a recuperação de P é maior quanto maior for o teor de Mg. Porém, isto para além de significar uma maior recuperação, pode também ter efeitos não desejados. Segundo (Bento, 2023), na presença de iões como  $Mg^{+2}$  e  $PO_4^{-3}$  pode ocorrer a formação de estruvita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) mas também outros compostos como newberyita ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ) e bobierrite ( $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ). Alguns autores como (Martí et al., 2010; Shokouhi, 2017; Warmadewanthi & Liu, 2009) que tiveram a razão molar como objecto principal de seus estudos afirmaram que quando a razão Mg:P excedeu 2:1 o grau de

pureza do precipitado foi comprometido, onde o fósforo foi removido principalmente como bobierrite.

De acordo com (Kim et al., 2016), a estruvita pode formar-se a partir de um rácio de  $Mg^{2+}$ :  $NH_4^+$ :  $PO_4^{3-}$  1:1:1 até 1,6:1:1. No entanto, a partir de 1,3:1:1 a diferença na quantidade formada não é significativa (Mendes, 2022).

(Lira, 2012) em seu estudo que usava a solução de cloreto de magnésio como fonte de magnésio, determinou que em razões molares Mg:P maiores do que 1,3:1 havia desperdício desta solução pois não se verificava aumento considerável de eficiência do processo.

#### **2.6.5. Razão molar Mg:N**

Em águas residuais razões molares Mg:N mais elevadas melhoram a pureza do precipitado e também contribuem ainda mais para a formação da estruvita. Para além disso, o  $NH_4^+$  participa como um tampão no sistema, onde as alterações de pH são suprimidas pela presença do  $NH_4^+$  em elevados teores (Bento, 2023).

#### **2.6.6. Presença de impurezas**

São consideradas impurezas todas aquelas substâncias indesejadas que estão presentes durante e após a reacção. A presença de impurezas no meio de cristalização pode interferir muito na taxa de crescimento dos cristais, este facto pode se dar pela entrada de iões não desejados nos sítios activos da malha cristalina impedindo a adsorção e/ou incorporação dos iões desejáveis para o precipitado em estudo. (Aidar, 2012)

A composição das águas residuárias pode ser muito complexa, sendo necessário ter em conta a presença de substâncias químicas como  $Ca^{+2}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Al^{3+}$  que como uma espécie de competição podem reagir com os iões  $Mg^{+2}$ ,  $NH_4^+$  e  $PO_4^{-3}$  interferindo na nucleação produzindo outros tipos de cristais (Ledesma, 2014).

Um dos principais iões que competem na formação de cristais de estruvita é o ião  $Ca^{+2}$ . (Aidar, 2012) identificou que para uma proporção molar de Mg:Ca igual 1:2 ocorria a formação de material amorfo. Já Le Corre et al 2005 citado em (Aidar, 2012), são mais

críticos ao definir que uma proporção de Mg:Ca igual a 1:1 não ocorre a formação de estruvita.

Porém, (Huchzermeier, 2011) afirma em seu estudo que a presença de iões de  $\text{Ca}^{+2}$  não inibe a remoção de fósforo, mas pode interferir na pureza do da estruvita com a formação de fosfato de cálcio quando a razão molar Ca:P for superior a 0,5:1

Alguns autores que se dedicaram ao estudo do processo de cristalização da estruvita tendo em conta alguns dos factores intervenientes podem ser vistos a seguir na tabela 1 que mostra o resumo das condições experimentais e alguns resultados obtidos.

Tabela 1-Estudos sobre a influência de alguns factores na precipitação de estruvita.

<b>Referência</b>	<b>Amostra</b>	<b>Factores de influência</b>	<b>Resultado</b>
Lira, Liliane (2012)	Água sintética	Mg:P:N= 1,3:1:1 ; Velocidade de mistura =60rpm; pH=10,00; t mistura= 5min	Remoção de P - 58%; remoção de N - 63%
Carmona, Juan (2017)	Lodo de digestor anaeróbio	pH =8,5; TDH=2h	Remoção de P – 84-92%; remoção de N – 30-40%
Moreira, Fernando (2009)	Lixiviado de aterro sanitário	Mg:P:N= 1:1:1 ; Velocidade de mistura =100rpm; pH=8,5; t mistura= 15min	Remoção de N – 44-56%
Adair, Fernando (2012)	Efluente sistema de tratamento de esgoto	Mg:P = 1,5:1; pH=9,5	Remoção de P- 95,8-99%
Song et al (2007)	Água residuária de criadouro de porco	pH=9,5-10; Mg/P=1,4	Remoção de P- 97%

## **2.1. Vantagens do uso de estruvita**

O cristal de estruvita apresenta na sua constituição nutrientes essenciais para o crescimento saudável de plantas, o nitrogénio no cultivo de plantas desempenha um papel fundamental no metabolismo das plantas, pois é participante na biossíntese de proteínas e é parte constituinte da clorofila (Barak & Stafford, 2006). O fósforo assim como o nitrogénio, é indispensável em todo o processo de crescimento de uma planta, sendo importante primeiro na formação radicular onde importa referir, que uma planta que não possui um bom sistema radicular é mais susceptível a doenças e pragas e uma vez que muitas vezes, os nutrientes são absorvidos através do sistema radicular, a falta de um bom sistema constitui um impedimento para absorção e conseqüentemente tem-se uma planta debilitada. E depois é importante também na formação e amadurecimento do fruto. (Aidar, 2012) Para além de ser um fertilizante que liberta os nutrientes de forma lenta não sendo necessárias varias aplicações, sendo assim mais económico em relação aos fertilizantes convencionais, que por serem bastante solúveis muitas vezes são logo perdidos para os corpos de água.

Segundo (Liu et al., 2011; e Wang et al., 2005), a estruvita tem três vezes menos a quantidade de metais em comparação com outros tipos de fertilizantes convencionais.

Outro aspecto importante é que alguns estudos como o feito por (Barak & Stafford, 2006), onde compararam a estruvita com um fertilizante sintético, o fosfato diamônio, apontam a estruvita como tendo uma melhor eficiência em termos de desenvolvimento e saúde de plantas. Nesse estudo em particular, os autores compararam a produção de milho durante seis semanas com ambos fertilizantes. Este estudo demonstrou que enquanto se precisa de cerca de 50-100mg de fosfato diamônio por kilograma de solo para obter uma planta bem desenvolvida, com a estruvita é apenas necessário cerca de 36miligramas por kilogramas de solo.

Em uma estação de tratamento de efluentes, a recuperação de nutrientes em forma de cristal de estruvita, pode conferir um aumento significativo na melhoria do desempenho ambiental da própria estação sendo um processo de alta capacidade de remoção de nutrientes e simplicidade operacional (JUNIOR, 2022) e (Moreira, 2009).

Outro olhar importante, é que por se tratar de um fertilizante proveniente de processos de recuperação de nutrientes trás consigo um tema muito importante nos dias actuais, a economia circular, pois, com estes sistemas os nutrientes ora descartados ou não aproveitados em diversas actividades e que chegam as estações de tratamento de efluentes, podem ser reconvertidos em um material utilizável e com maiores vantagens.

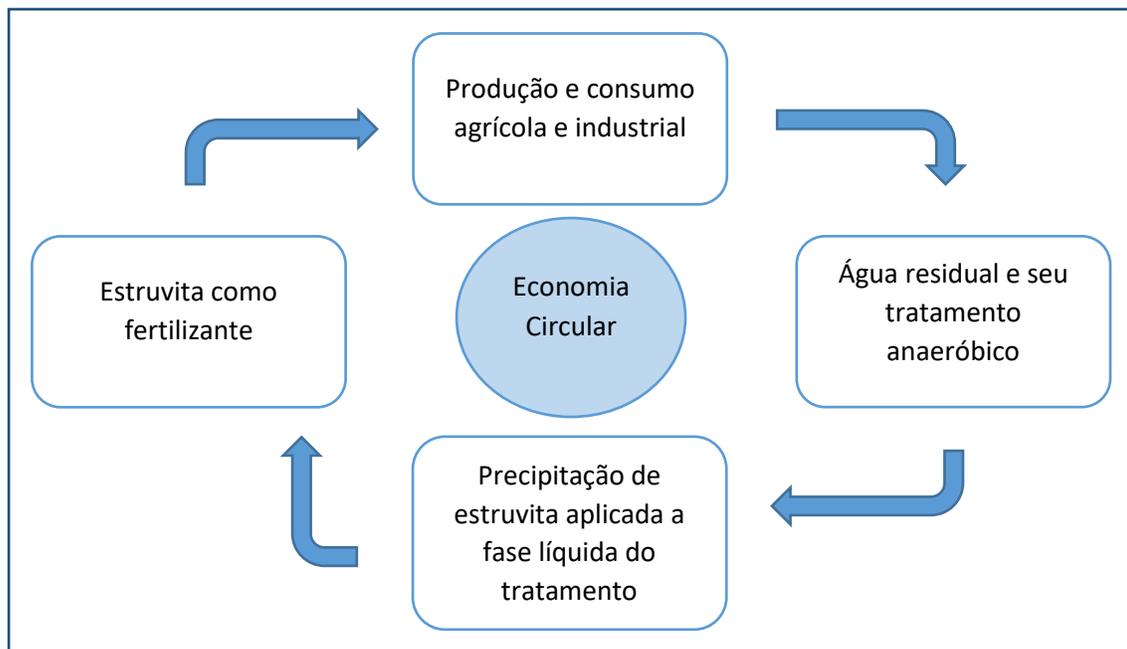


Figura 4- Sistema ideal do uso de fertilizantes. Adaptado de Lorick et al, 2020.

## 2.2. Tecnologias industriais para precipitação da estruvita

Um pouco por todo o mundo já foram concebidas e desenvolvidas tecnologias que tem como objectivo recuperar nutrientes em forma de estruvita em escala piloto e também industrial através de efluentes industriais e municipais. A tabela 2 apresenta algumas das tecnologias usadas por alguns países com o objectivo comum de recuperar fósforo. Os principais factores que diferem estas tecnologias são a concentração mínima de fósforo que o efluente deve conter e o reagente a ser utilizado para garantir a eficiência do processo.

Tabela 2- Tecnologias para recuperação de fósforo. Fonte: adaptado de (Mendes, 2022).

<b>Tecnologia</b>	<b>Reagentes</b>	<b>C<sub>o</sub> (mg P/L)</b>	<b>Recuperação de P (%)</b>
NuReSys ®	MgCl <sub>2</sub> , NaOH	100-140	80-85
Ostara Pearl ®	MgCl <sub>2</sub> , NaOH	100-900	85
Phosphogreen	MgCl <sub>2</sub> , NaOH	35-100	90
PHOSPAQ®	MgO	50-65	70-95

C<sub>o</sub> – concentração inicial do fósforo (P) no efluente.

Ostara Pearl, fundada no Canadá em 2005, tem o seu processo de cristalização da estruvita baseado num reactor de leito fluidizado, onde o efluente recebe a adição de uma fonte de magnésio (MgCl<sub>2</sub>) e o seu pH é ajustado com recurso ao NaOH pela parte inferior do reactor, o processo de cristalização se dá no centro do reactor e após o processo os cristais são recuperados também na parte inferior e o efluente é escoado no topo do reactor. Esta tecnologia permite ainda uma recirculação do efluente e pode chegar a recuperar até 80-90% do fósforo disponível no efluente (Urdalen, 2013).

A tecnologia Phosphogreen, é basicamente a semelhança do reactor anterior, um reactor de leito fluidizado com recirculação, este porém, com injeção de ar e remoção de CO<sub>2</sub> que acaba por ser uma vantagem já que o CO<sub>2</sub> dissolvido causa um aumento na produção de ácido carbónico que por sua vez, diminui o pH do sistema, porque como já mencionado, o processo de precipitação de estruvita só ocorre em meio básico (Alvarez, 2021).

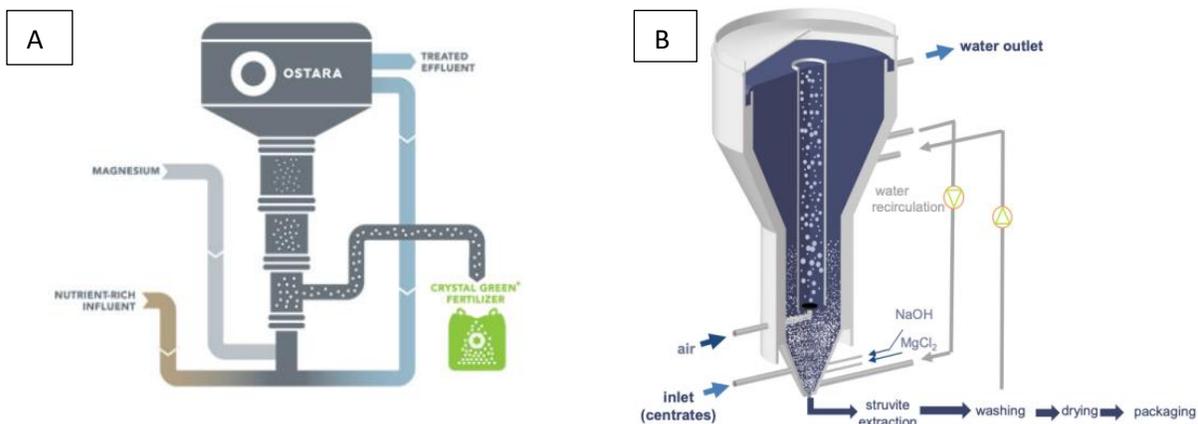


Figura 5-Processo da tecnologia A) OSTARA Pearl (adaptado de (Urdalen, 2013)); B) Phosphogreen (adaptado de (Alvarez, 2021))

### 2.3. Estruvita e outros fertilizantes

A agricultura é altamente dependente do fósforo e do nitrogénio como já foi referenciado nesta pesquisa, assim sendo, o uso de fertilizantes é indispensável para o bom desenvolvimento das plantas. O uso de nutrientes precipitados na forma de estruvita, é apontado como uma solução para os problemas ambientais decorrentes do uso de fertilizantes sintéticos convencionais, como por exemplo, a eutrofização, esgotamento de recursos, a contaminação de solos, promovendo assim, uma agricultura sustentável.

O facto da solubilidade da estruvita ser baixa e portanto, ser um fertilizante que liberta lentamente os nutrientes, propicia que haja menos escoamentos para o meio ambiente, pois evita a sobredosagem e também, seja mais eficaz em comparação com outros tipos de fertilizantes (Memelli et al., 2018; Mendes, 2022).

A aplicação desse tipo de fertilizante já foi estudada por alguns pesquisadores que constataram que a estruvita apresenta uma alta biodisponibilidade, o que significa que é facilmente absorvida pelas raízes das plantas.

Segundo (Memelli et al., 2018), ainda são poucos os estudos em relação ao uso da estruvita para atender as exigências de certo tipo de cultura e solo. Mas, um estudo realizado para comparar a eficiência da estruvita em relação aos outros fertilizantes comerciais, constatou que o crescimento da couve-china foi melhor promovido em vasos cujo fertilizante utilizado foi a estruvita. Com a utilização da estruvita verificou-se ainda que

no produto final havia menos acúmulo de cobre (Cu) e nenhuma detecção de outros metais pesados quando comparados com outros fertilizantes.

Já em relação a dosagem constatou-se que a dosagem ótima para o cultivo desta mesma cultura era de 1,6g de estruvita para 1Kg de solo. Concluindo-se assim, a eficácia deste tipo de fertilizante na produção dessa cultura.

Em outro estudo realizado com cultivo de beterraba, por se tratar de uma cultura com grande exigência de magnésio, o uso de estruvita foi determinante por reduzir as frequentes e necessárias aplicações de fertilizante e a perda de nutrientes. (Memelli et al., 2018)

(Gell et al., 2011) avaliaram a eficiência da estruvita produzida a partir de águas negras e urina na cultura de milho, onde esta apresentou uma eficácia semelhante aos fertilizantes comuns, afirmaram também que o uso deste mineral oferece segurança quando o assunto diz respeito as perdas de nutrientes para o meio ambiente.

Com estas e outras pesquisas é possível perceber que a estruvita é um fertilizante qualificado. Contudo, constata-se que realmente estudos que visam determinar a eficácia da estruvita enquanto fertilizante ainda são escassos e muitos são inconsistentes, pois o que se procura entender e comparar no uso da estruvita e outros fertilizantes é o seu efeito no crescimento vegetal e principalmente o nível de absorção dos nutrientes.

Toda via, a estruvita destaca-se de entre os demais fertilizantes como sendo um composto constituído por nutrientes reciclados e por libertar de forma lenta estes mesmo nutrientes, favorecendo a redução de aplicações frequente de fertilizante e também ao baixo desperdício de nutrientes para o meio ambiente que como já mencionado contribui para processos que impactam negativamente o ambiente. Destaca-se tanto que a União Europeia recentemente incluiu a estruvita na lista dos fertilizantes que cumprem os requisitos legais para sua comercialização em seu Regulamento 2019/1009 que agrega fertilizantes que não contêm substâncias consideradas perigosas para a saúde humana ou capazes de gerar impactos negativos ao meio ambiente.

### 3. Área de estudo

#### 3.1. Local de estudo

A Estação de Tratamento de Água de Infulene, está localizada na província de Maputo, no município da Matola na baixa do rio Infulene.



Figura 6-Imagem de satélite da ETAR de Infulene. Fonte: Google Earth 2024

A estação opera seguindo o sistema australiano, ou seja, lagoas anaeróbias seguidas por lagoas facultativas. Possui desde o tratamento primário até o tratamento terciário. É constituído por quatro (4) lagoas anaeróbias paralelas com duas de dimensão  $4923,13\text{m}^2$  e outras duas de  $5181,37\text{m}^2$ . Possui duas (2) lagoas facultativas de  $38142\text{m}^2$ , duas (2) lagoas de maturação de  $37752\text{m}^2$ , uma lagoa de armazenamento de água tratada com  $2825,70\text{m}^2$ , leitos de macrófitas primários ( $2 \times 6480,20\text{m}^2$ ) e secundários ( $2 \times 5511\text{m}^2$ ), quatro (4) leitos de secagem com  $704.60\text{m}^2$  e outras infraestruturas de auxílio no tratamento e gestão dessas.

#### 3.2. Amostragem

Neste trabalho foram analisadas amostras da lagoa anaeróbia da ETAR descrita acima, nos meses de Agosto, Setembro e Outubro. As amostras foram colectadas na lagoa anaeróbia número 3, a escolha da lagoa anaeróbia em questão foi feita por ser a que

melhores condições físicas apresentava, tendo em conta que se pretendia a menor quantidade de sólidos na amostra.



*Figura 7- Imagem de satélite das lagoas anaeróbias. Fonte: Google Earth 2024*

As amostras foram colectadas e armazenadas seguindo todos os protocolos de amostragem e armazenamento de águas residuais.

#### **4. Metodologia**

O presente estudo apresentou uma abordagem qualitativa e também quantitativa.

Olhando para a vertente qualitativa, por meio de algumas bibliografias buscou-se trazer o fundamento teórico relacionado ao tema em estudo. Esta vertente teve como finalidade apresentar conceitos, aspectos técnicos, características e possíveis interferentes no processo de cristalização de estruvita.

Já na vertente quantitativa foram realizados estudos de campo e procedimentos experimentais com o objectivo de produzir a estruvita tendo em conta alguns dos parâmetros mais importantes para a sua cristalização. Foram feitos testes de bancada em laboratório, em três campanhas de colecta.

Para este trabalho foram realizadas técnicas para caracterização do efluente bem como para realização de ensaios de precipitação da estruvita.

Primeiramente, fez-se a determinação das concentrações das substâncias de interesse nas amostras para se ter as concentrações iniciais dos parâmetros de interesse. Depois

as amostras foram preparadas, utilizadas nos ensaios de cristalização e por fim foram novamente determinadas as concentrações das substâncias de interesse, para assim ser possível verificar a eficiência do procedimento.

A eficiência do processo foi analisada com recurso a remoção de fosfato e de amónio de acordo com a seguinte equação:

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\%$$

Os materiais utilizados para os procedimentos experimentais estão descritos consoante a sua aplicação no anexo A.

#### 4.1. Metodologia experimental

O presente estudo analisou a influência do pH, da razão molar e do tempo de mistura na cristalização da estruvita por meio da cristalização homogénea em efluente de lagoa anaeróbia do sistema de tratamento de esgotos.

O estudo foi realizado como demonstra a tabela abaixo, avaliou-se a influência de 3 variáveis na cristalização da estruvita: razão molar, pH e tempo de agitação.

Tabela 3 -Metodologia experimental.

Estudo	Experimento	RM
Avaliação da influência dos parâmetros	Variando a razão molar P:Mg (RM)	1:1
		1:1,1
		1:1,3
	Variando o pH	<b>pH</b>
		8,5
		9
		10
	Variando o tempo de agitação	11
		<b>t(min)</b>
		20
		40

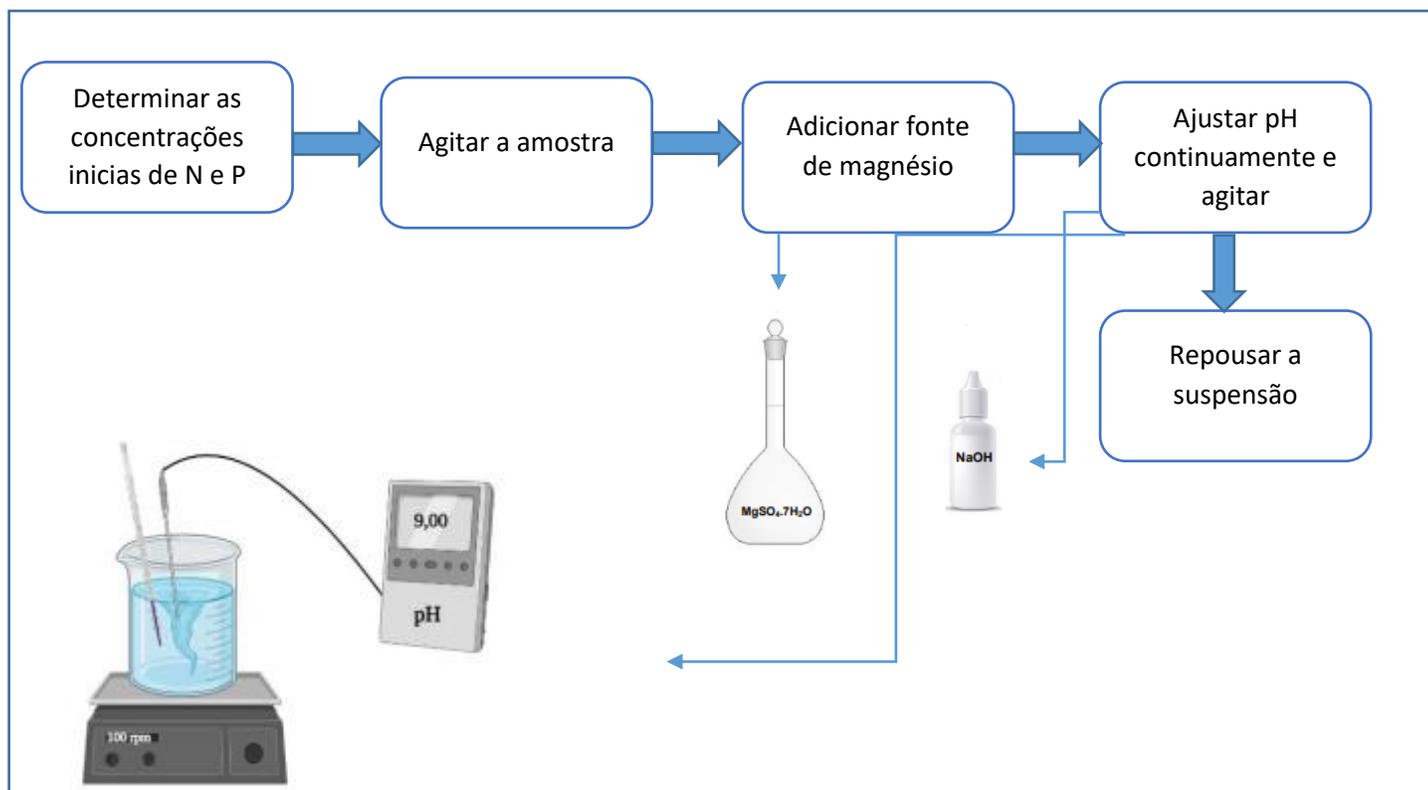


Figura 8- Esquema do procedimento experimental. Autoria própria

#### 4.2. Caracterização e preparo das amostras

Primeiramente, todas as amostras foram caracterizadas tendo em conta os parâmetros que de certa forma influenciam na cristalização da estruvita. A tabela 4 mostra todos os parâmetros e o seu respectivo método de determinação.

Tabela 4- métodos para determinação dos parâmetros de interesse.

Parâmetro	Método
pH	Potenciômetro
Sólidos (ST)	Gravimetria
Metais (Cálcio, Potássio)	Espectrofotometria
Fosfato	Espectrofotometria
Nitrogénio amoniacal	Espectrofotometria

As amostras seguiram para o seu preparo antes dos ensaios, onde foram centrifugadas e filtradas em filtros de 0,45 micrómetros para remoção dos sólidos que poderiam interferir ou confundir o processo.

#### **4.3. Experimento variando o pH**

Para avaliar cada parâmetro em estudo, enquanto um era variado os outros eram mantidos constantes.

A relação molar P:Mg 1:1,3 escolhida para iniciar os experimentos foi a que mais favoreceu o processo em trabalhos similares, por esse motivo foi utilizada essa relação para avaliar o comportamento do pH em cada uma das amostras. Como forma de determinar o pH que garante o melhor desempenho na cristalização da estruvita, foram feitos experimentos com quatro diferentes valores de pH, todos em triplicata. O pH foi variado de 8,5 a 11.

Para cada ensaio, utilizou-se 200ml de amostra do efluente com uma solução de sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). A correção do pH foi feita com recurso a uma solução de hidróxido de Sódio (NaOH 1M) e verificado durante os ensaios com recurso a um pHmetro conforme ilustração da figura 8. Numa primeira fase foram utilizados tempo de agitação de 20min e velocidade de agitação do agitador magnético de 100rpm, considerados ótimos ou mínimos para início da cristalização em outros trabalhos como forma de manter alguns factores constantes enquanto se verificava o comportamento do outro, conforme citado anteriormente.

#### **4.4. Experimento variando a razão molar P:Mg**

Foram testadas três relações molares P:Mg em triplicata para cada amostra de efluente (1:1;1:1,1;1:1,3) com base nas concentrações iniciais de Nitrogénio e Fósforo apresentadas na tabela 5 de acordo com cada amostra. Foram assim escolhidas por serem as mais estudadas e com melhores resultados em outros trabalhos analisados.

As condições de operação foram semelhantes a do primeiro ponto, onde se variava o pH. Todos os parâmetros eram mantidos constantes variando somente a razão molar, foram assim, preparadas três diferentes soluções para cada uma das três campanhas.

#### 4.5. Experimento variando o tempo de agitação

No caso do tempo de agitação, foram realizados experimentos nas mesmas condições dos experimentos anteriores, porém dessa vez foram feitas medições das concentrações de N e P em tempos pré-estabelecidos, para isso realizou-se o experimento por 60 minutos em triplicata retirando uma pequena amostra nos tempos 20, 40 e 60 minutos para análise das concentrações de fosfato e amônio, para assim verificar como variam as concentrações destes nesses tempos.

### 5. Apresentação e análise dos resultados

#### 5.1. Caracterização do efluente

Como já mencionado, foram efectuadas três colectas de amostras em três meses diferentes. Antes da realização dos ensaios de cristalização da estruvita, estas amostras foram caracterizadas por meio dos parâmetros sólidos totais, pH, fosfato, amônio, cálcio e potássio. De onde foi possível obter os resultados da tabela abaixo.

Tabela 5- caracterização das amostras.

Amostra \ Parâmetro	A1	A2	A3
pH	6,6	7,8	6.9
Ca (mg/l)	46	84,1	58,7
K (mg/l)	36,5	33,7	37,9
Fosfato(mg/l)	50,97	61,63	73,96
Amônio(mg/l)	22,5	18,24	31,33
Sólidos Totais(mg/l)	698,22	644,17	767,33

#### 5.2. Análise do processo de cristalização da estruvita

##### 5.2.1. Experimento variando o pH

Para os ajustes de pH 8,5 e pH 9 não foi possível verificar nenhuma alteração na solução e não foi possível identificar nenhuma formação de precipitado. Excepto para a amostra A1, que foi possível identificar algum corpo de fundo ainda que em pequena quantidade.

Durante os ensaios o pH foi decrescendo com tempo, mostrando o que foi visto na revisão bibliográfica, que realmente o pH precisa de ser constantemente ajustado para manter a reacção. Notou-se também que a reacção começou a ocorrer/ ser visualmente perceptível após aproximadamente 5min de agitação, mostrando que na prática não é linear a necessidade de 20 minutos descritos pela bibliografia, esta constatação é também sustentada pelo estudo de (Mendes, 2022) que realizando experimentos em água sintética e também em efluente real, verificou que após 2,5 minutos a reacção já tinha começado a ocorrer.

Foi possível perceber que a cristalização só começou a ser visível e é possível perceber por meio dos gráficos e tabelas que esta apresentou melhores percentagens de recuperação para pH a partir de 10 na maior parte dos casos nas três campanhas realizadas. Em outros termos, notou-se o surgimento de matéria nos copos de ensaio e de forma analítica determinou-se que o pH 10 apresentou melhores valores de recuperação para amostra A1 e o pH 11 mostrou-se mais favorável para as amostras A2 e A3, conferindo melhores recuperações tanto de nitrogénio assim como de fósforo. Olhando para a figura 2 do capítulo 2, pode se notar que o facto da cristalização ser mais bem avaliada para pH 10 e 11 pode ser também justificada pelo aumento da concentração do ião  $\text{PO}_4^{-3}$  a estes valores de pH. Outros autores, como (Aidar, 2012; e Lira, 2012) também tiveram bons resultados para pH a partir de 10, com recuperações de até 98% de fósforo.

Os gráficos e tabela abaixo ilustram o comportamento do pH para cada amostra.

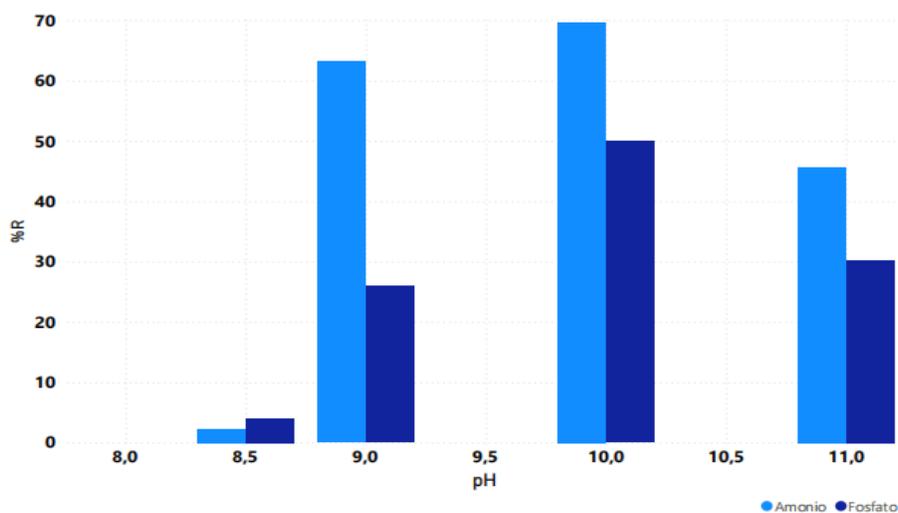


Grafico 1- Análise gráfica para diferentes pHs na amostra A1.

Tabela 6- Percentagens de recuperação de N e P para diferentes pH's na amostra A1.

pH	8,5	8,5	8,5	9	9	9	10	10	10	11	11	11
%RN	0,13	5,69	0,80	68,13	62,04	59,47	69,51	71,07	68,36	47,60	39,96	49,29
%RP	4,47	2,94	4,81	52,66	50,87	44,01	51,89	53,95	44,05	29,74	29,57	31,25
M%RN	2,21			63,21			69,65			45,62		
M%RP	4,07			49,18			49,96			30,19		

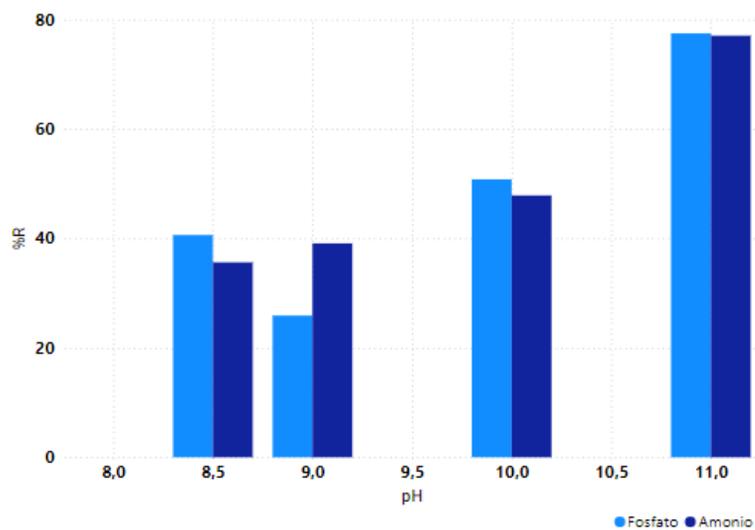


Gráfico 2- Análise gráfica para diferentes pHs na amostra A2.

Tabela 7- Percentagens de recuperação de N e P para diferentes pH's na amostra A2.

pH	8,5	8,5	8,5	9	9	9	10	10	10	11	11	11
%RN	38,21	34,59	34,05	37,06	39,91	40,30	47,4	48,54	47,61	78,62	77,14	75,38
%RP	38,96	41,51	41,39	36,13	36,33	35,60	50,09	51,12	51,18	76,49	78,00	77,92
<b>M%RN</b>	35,62			39,09			47,85			77,05		
<b>M%RP</b>	40,62			36,02			50,80			77,47		

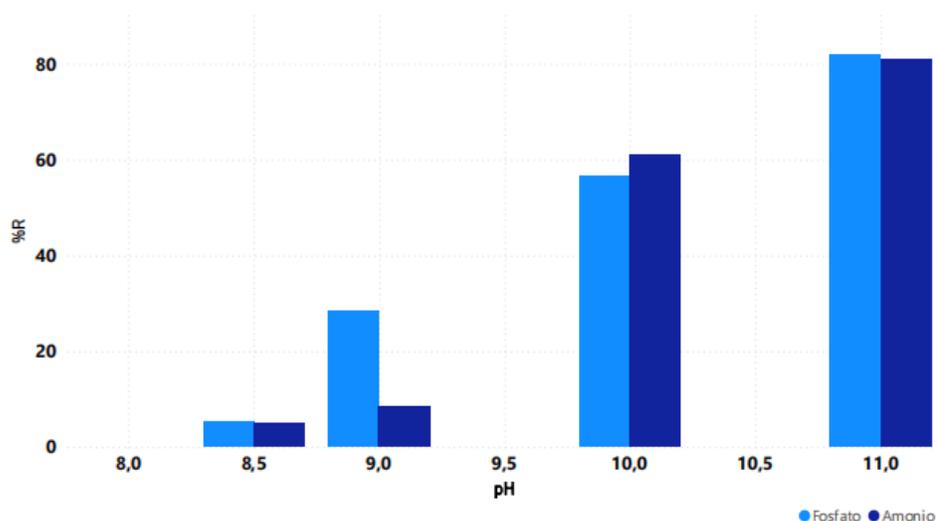


Gráfico 3-Análise gráfica para diferentes pHs na amostra A3.

Tabela 8- Percentagens de recuperação de N e P para diferentes pH's na amostra A3.

pH	8,5	8,5	8,5	9	9	9	10	10	10	11	11	11
%RN	6,58	4,47	4,15	9,1	8,43	7,79	61,19	61,32	60,94	80,31	83,31	79,29
%RP	4,52	5,96	5,65	28,31	29,37	27,73	56,31	57,04	56,03	84,6	80,72	80,15
M%RN	5,38			8,44			61,14			80,97		
M%RP	5,07			28,48			56,38			81,66		

### 5.2.2. Experimento variando a razão molar

Para as três amostras estudadas, verificou-se que quanto maior era a concentração de magnésio na solução, maiores eram as percentagens de recuperação de fósforo assim como de nitrogénio. Este facto está de acordo com outros estudos que afirmam e demonstram que quando o magnésio está em excesso, o processo de cristalização se torna mais eficiente, porque como se sabe, quanto maior a concentração de reagentes tiver em uma reacção, maior será a probabilidade de haver colisões efectivas entre partículas.

Assim, como se pode ver nos gráficos e tabelas, mantendo o pH em 10 para amostra A1 e pH 11 para A2 e A3 foi possível atingir remoções de fósforo e nitrogénio de até 71,07% e 53,95%, 78% e 78,62%, 84,6% e 83,08% respectivamente, com razão molar de 1:1,3.

Quando estudadas razões molares mais baixas, os resultados verificados tendiam a reduzir em termos de percentagem de recuperação, toda via para a razão 1:1,1 ainda era possível encontrar resultados acima de 50%. Em estudos como os de (Ledesma, 2014; e Lira, 2012) mostram resultados satisfatórios para razões molares iguais e acima de 1:1,1 e mostram uma estabilidade a partir de 1:1,4, onde depois daí os resultados não são tão diferentes, portando inviáveis quando a questão é economia de reagentes utilizados no processo.

Olhando para os gráficos é possível perceber de forma clara que quando se vai aumentando a razão molar P:Mg cresce também a recuperação dos nutrientes em forma de estruvita.

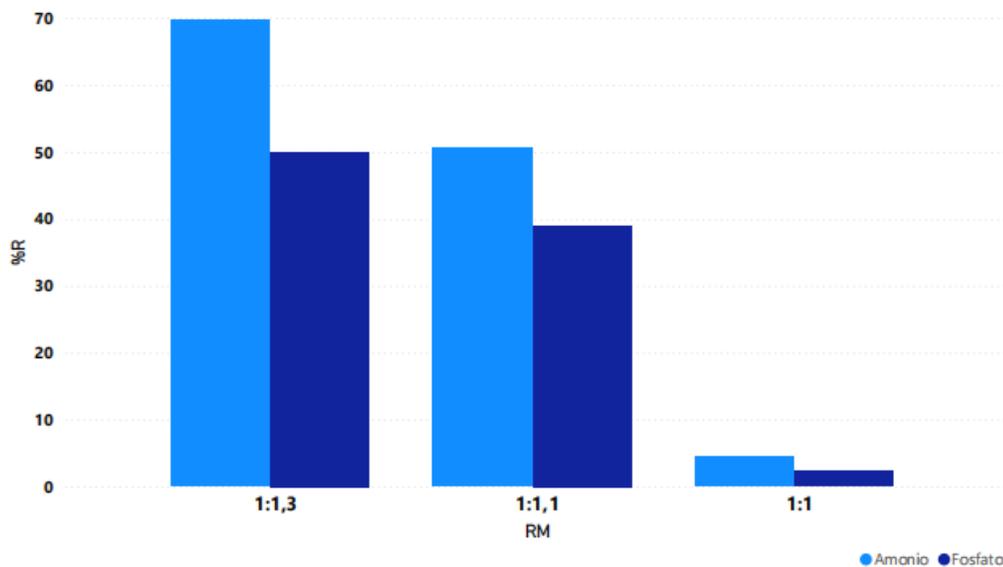


Grafico 4- Análise gráfica da recuperação de N e P para as diferentes razões molares na amostra A1.

Tabela 9- Percentagens de recuperação de N e P para as diferentes razões molares na amostra A1.

<b>RM</b>	<b>1:1</b>	<b>1:1</b>	<b>1:1</b>	<b>1:1,1</b>	<b>1:1,1</b>	<b>1:1,1</b>	<b>1:1,3</b>	<b>1:1,3</b>	<b>1:1,3</b>
<b>%RN</b>	2,84	4,40	6,13	54,84	51,73	45,29	69,51	71,07	68,36
<b>%RP</b>	1,28	2,94	2,77	38,12	37,65	41,06	51,89	53,95	44,05
<b>M%RN</b>	4,46			50,62			69,65		
<b>M%RP</b>	2,33			38,94			49,96		

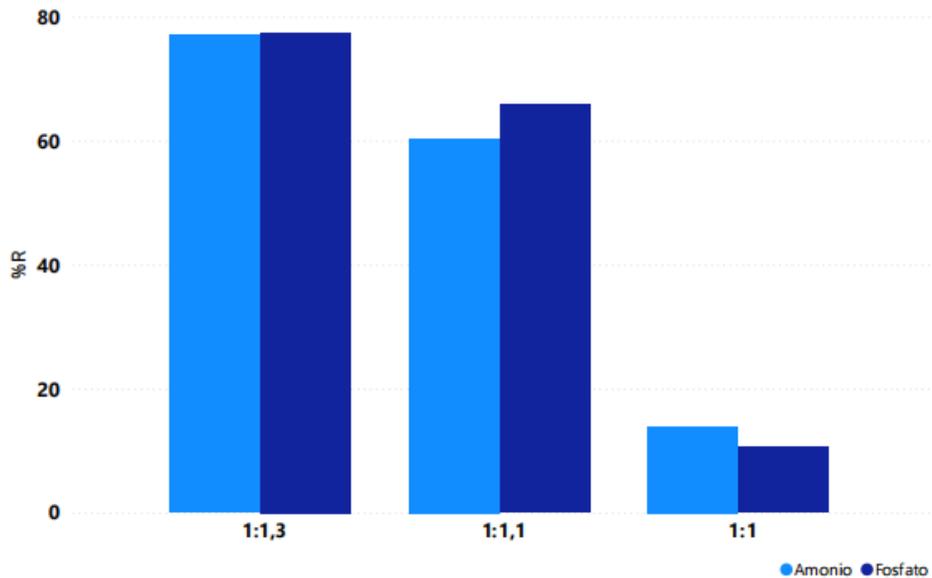


Gráfico 5- Análise gráfica da recuperação de N e P para as diferentes razões molares na amostra A2.

Tabela 10-Percentagens de recuperação de N e P para as diferentes razões molares na amostra A2.

<b>RM</b>	<b>1:1</b>	<b>1:1</b>	<b>1:1</b>	<b>1:1,1</b>	<b>1:1,1</b>	<b>1:1,1</b>	<b>1:1,3</b>	<b>1:1,3</b>	<b>1:1,3</b>
<b>%RN</b>	13,95	14,42	13,54	60,67	59,9	60,56	78,62	77,14	75,38
<b>%RP</b>	10,4	10,43	11,03	65,43	66,04	66,12	76,49	78	77,92
<b>M%RN</b>	13,97			60,38			77,05		
<b>M%RP</b>	10,62			65,86			77,47		

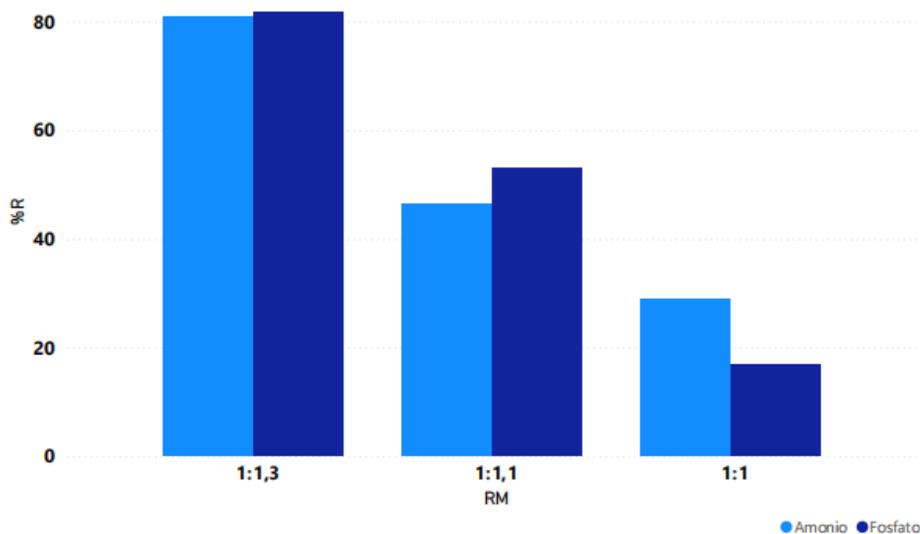


Gráfico 6- Análise gráfica da recuperação de N e P para as diferentes razões molares na amostra A3.

Tabela 11- Percentagens de recuperação de N e P para as diferentes razões molares na amostra A3.

RM	1:1	1:1	1:1	1:1,1	1:1,1	1:1,1	1:1,3	1:1,3	1:1,3
%RN	29,43	28,78	28,47	47	46,38	46,02	83,08	80,31	79,29
%RP	16,65	16,63	16,98	53,02	52,76	53,12	84,6	80,72	80,15
M%RN	28,89			46,47			80,89		
M%RP	16,75			52,97			80,89		

### 5.2.3. Experimento variando o tempo de agitação

Quando se procurou estudar o tempo de agitação verificou-se primeiro que embora o tempo de agitação mínimo para que a reacção tivesse início fosse relativamente baixo com no mínimo 5 minutos como havia também sido observado no estudo da influência do pH, os ensaios de cristalização mostraram que quando as amostras eram submetidas a tempos de agitação de 40 minutos havia uma boa percentagem de recuperação de nitrogénio e de fósforo e uma boa recuperação quantitativa dos cristais, mostrando-se um tempo ideal para que a reacção ocorresse na totalidade, fazendo assim o uso de todo o

reagente na solução. Após este tempo a cristalização cessava, ou seja, não eram verificadas alterações consideráveis na recuperação dos nutrientes.

De forma geral foi possível perceber que os gráficos de tempo de agitação da solução em função da percentagem de recuperação comportam-se como linhas crescentes com um ponto máximo onde a partir desse há uma estabilização podendo isto significar que a reacção terminou por já não haver encontros suficientes entre iões ou por que algum outro factor como o aumento de temperatura, pelo facto do liquido estar em agitação, tenha influenciado.

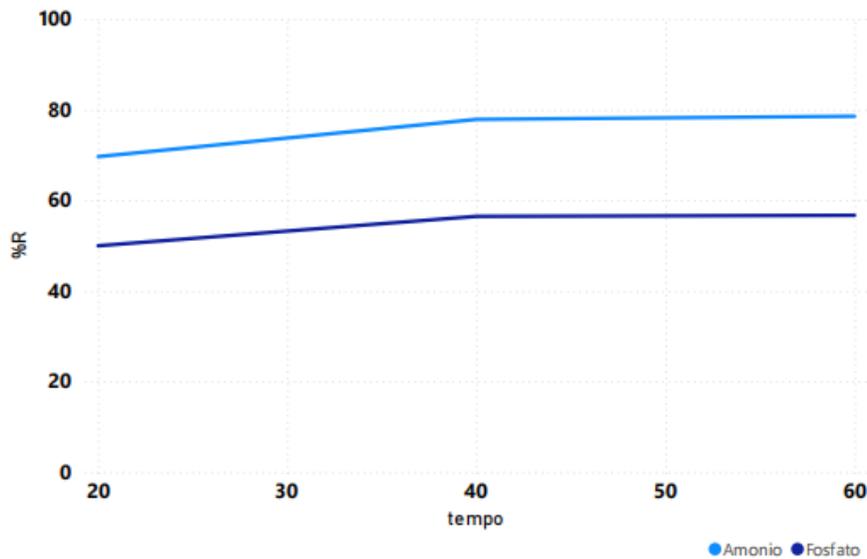


Gráfico 7- Análise gráfica da recuperação de N e P para os diferentes tempos de agitação na amostra A1.

Tabela 12- Percentagens de recuperação de N e P para os diferentes tempos de agitação na amostra A1.

<b>tempo</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>60</b>	<b>60</b>
<b>%RN</b>	69,51	71,07	68,36	78,34	79,04	76,23	78,54	78,02	79,12
<b>%RP</b>	51,89	53,95	44,05	56,67	56,79	55,92	56,45	56,76	56,86
<b>M%RN</b>	69,65			77,87			78,56		
<b>M%RP</b>	49,96			56,46			56,69		

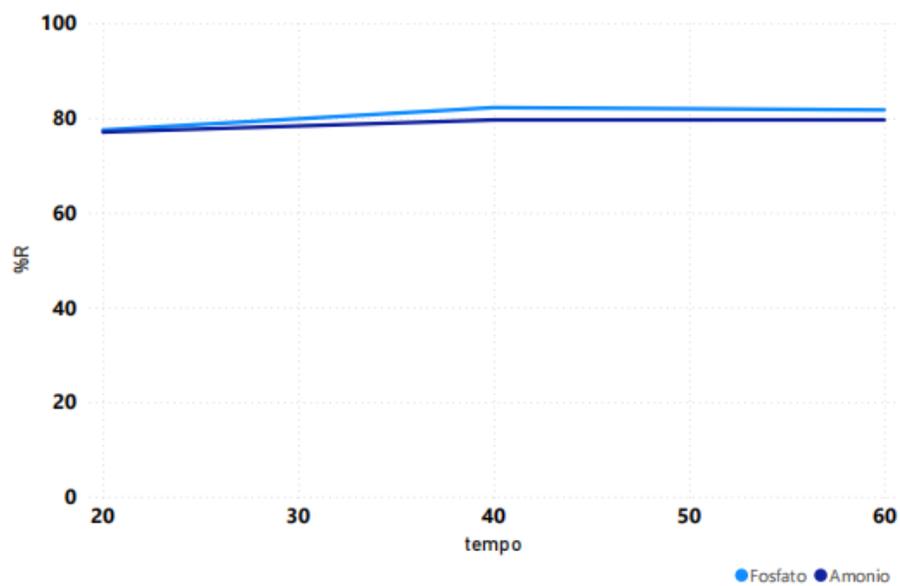


Gráfico 8- Análise gráfica da recuperação de N e P para os diferentes tempos de agitação na amostra A2.

Tabela 13- Percentagens de recuperação de N e P para os diferentes tempos de agitação na amostra A2.

<b>tempo</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>60</b>	<b>60</b>
<b>%RN</b>	78,62	77,14	75,38	80,12	79,78	78,91	79,54	79,86	79,45
<b>%RP</b>	76,49	78	77,92	82,23	82,45	81,96	81,56	81,58	82,01
<b>M%RN</b>	77,05			79,60			79,62		
<b>M%RP</b>	77,47			82,21			81,72		

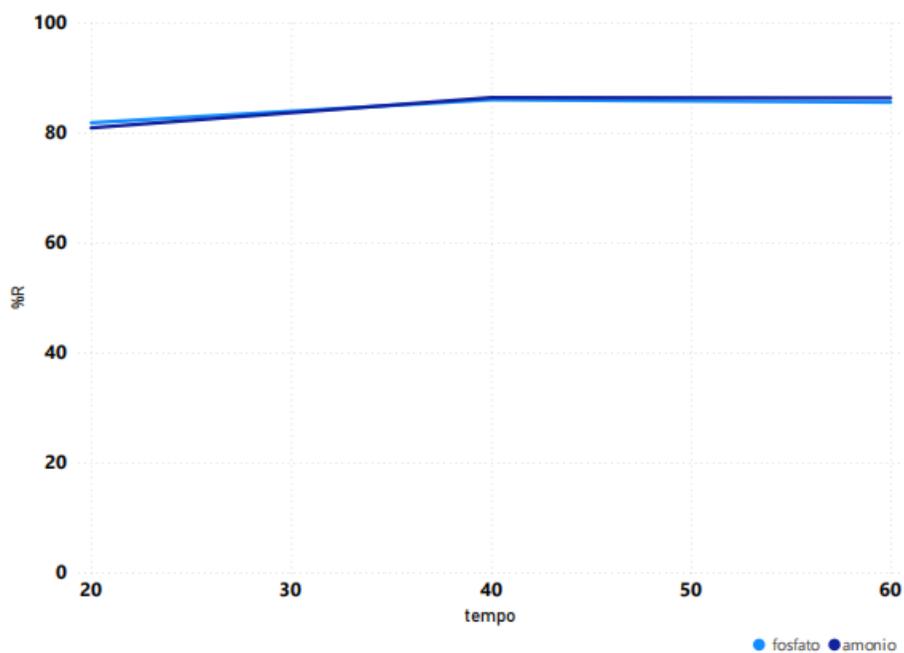


Gráfico 9-Análise gráfica da recuperação de N e P para os diferentes tempos de agitação na amostra A3.

Tabela 14-Percentagens de recuperação de N e P para os diferentes tempos de agitação na amostra A3.

<b>tempo</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>60</b>	<b>60</b>
<b>%RN</b>	83,08	80,31	79,29	86,12	86,88	86,19	85,54	86,86	86,55
<b>%RP</b>	84,6	80,72	80,15	85,26	87,11	85,66	85,56	85,48	85,61
<b>M%RN</b>	80,89			86,40			86,32		
<b>M%RP</b>	81,82			86,01			85,55		

## 6. Conclusões

O processo de cristalização de estruvita é complexo por ser um processo que para o seu sucesso depende do controle de muitas variáveis e principalmente depende do efluente pois, as características físicas e químicas do efluente ditam como todo o processo irá decorrer, não sendo possível generalizar o processo pois cada meio possui diferentes condições.

A aplicação deste método de remoção que também visa recuperar nutrientes mostra-se uma boa oportunidade de reavaliar a forma de tratamento dada aos efluentes líquidos. No efluente estudado foi possível obter resultados satisfatórios com o uso do sulfato de magnésio heptahidratado como reagente.

O pH mostrou-se um dos interferentes mais importantes para o processo de cristalização pois ainda que todas as outras condições estejam controladas sem o pH ideal a precipitação não ocorre, é verificável pelo facto de este precisar ser sempre controlado e mantido no valor ideal.

A razão molar mostrou-se importante tanto quando se pretende colocar o nutriente usado, seja fósforo ou nitrogénio como base de recuperação de estruvita como reagente limitante tanto quando se olha para a economia de reagentes, pois foi verificado que a uma determinada razão molar o excesso de reagente de magnésio torna-se um desperdício.

O tempo de agitação é totalmente dependente da concentração inicial dos reagentes e da velocidade com que a reacção ocorre.

Para este estudo, que buscava analisar a interferência de três parâmetros na produção de fosfato de amónio e magnésio hexahidratado (estruvita), identificou-se que o pH 11, a razão molar P:Mg igual a 1:1,3 e o tempo de agitação igual a 40 minutos são os valores que melhores resultados apresentaram com recuperações médias máximas de 86% para fósforo e 86,4% para nitrogénio.

## 6.1. Recomendações

- Avaliar a interferência de outros íons como os íons de cálcio e potássio na cristalização, para analisar a possível produção de outros materiais ou compostos chamados neste contexto de impurezas.
- Realizar estudos tendo como variáveis os outros parâmetros não analisados neste, como a velocidade de agitação e usar como base de recuperação a razão molar N:Mg.
- Analisar melhor a razão molar P:Mg buscando perceber se aumentando ainda mais essa razão a percentagem de recuperação poderia melhorar ou se estabilizaria.
- Fazer a caracterização completa da estruvita produzida buscando quantificar a quantidade de metais e considerar uma aplicação em culturas.
- Dimensionar a produção de estruvita em escala piloto e escala real olhando também para a questão da viabilidade de lançamento desse efluente tratado atendendo as exigências de níveis de concentração de nutrientes.
- Avaliar e comparar a viabilidade econômica da produção e comércio de estruvita no país.

## 7. Referências Bibliográficas

1. Aidar, F. N. (2012). *Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto*. [Mestrado em Engenharia Hidráulica, Universidade de São Paulo]. <https://doi.org/10.11606/D.3.2012.tde-16072013-164846>.
2. Alvarez, C. C. (2021). *EVALUATION OF PHOSPHATE RECOVERY AS STRUVITE TO AVOID UNCONTROLLED PHOSPHORUS PRECIPITATION IN THE SLUDGE LINE. THE CASE OF THE ALT MARESME NORD WWTP* [Master's degree in Chemical Engineering – Smart Chemical Factories]. Universitat Politècnica de Catalunya.
3. Alves, J. P. B. (2022). *CONTRIBUIÇÕES DA ECONOMIA CIRCULAR PARA RECUPERAÇÃO DE ESTRUVITA DE ÁGUAS RESIDUAIS*.
4. Baird, R., Eaton, A., & Rice, E. (2017). *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater* (23rd ed.). American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation.
5. Barak, P., & Stafford, A. (2006). *STRUVITE: A RECOVERED AND RECYCLED PHOSPHORUS FERTILIZER*. Wisconsin Fertilizer, Aglime & Pest Management Conference.
6. Bento, D. A. P. (2023). *Recuperação de estruvite à escala piloto na ETAR de Frielas* [MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA]. Universidade NOVA de Lisboa.
7. Carmona, J. C. L. (2017). *Recuperação de nitrogênio e fósforo na forma de estruvita a partir de lodo gerado em processo biológico de tratamento de esgoto*. [Mestrado em Engenharia Hidráulica, Universidade de São Paulo]. <https://doi.org/10.11606/D.3.2017.tde-01092017-144919>
8. Carvalho, N. L., Hentz, P., Silva, J. M., & Barcellos, A. L. (2014). Reutilização de águas residuárias. *Revista Monografias Ambientais*, 13(2), 3164–3171. <https://doi.org/10.5902/2236130812585>
9. Carvalho, N. L., & Zabet, V. (2012). NITROGÊNIO: NUTRIENTE OU POLUENTE? *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, 6(6), 960–974. <https://doi.org/10.5902/223611704671>

10. Fernandes, M. C. S. (sem data). *UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA*.
11. GARCEZ, L. N. (2004). *Manual de Tecnicas de Laboratorio\_Aguas e Esgotos Sanitarios e Industriais*.
12. Gell, K., Ruijter, F. J. de, Kuntke, P., Graaff, M. D., & Smit, A. L. (2011). Safety and Effectiveness of Struvite from Black Water and Urine as a Phosphorus Fertilizer. *Journal of Agricultural Science*, 3(3), p67. <https://doi.org/10.5539/jas.v3n3p67>
13. Gonzalez Morales, C., Camargo-Valero, M. A., Molina Pérez, F. J., & Fernández, B. (2019). Effect of the stirring speed on the struvite formation using the centrate from a WWTP. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 92, 42–50. <https://doi.org/10.17533/10.17533/udea.redin.20190518>
14. Huchzermeier, M. P. (2011). *OVERCOMING CHALLENGES TO STRUVITE RECOVERY FROM ANAEROBICALLY DIGESTED DAIRY MANURE* [Master of Science Degree]. State University of New York College of Environmental Science and Forestry.
15. JUNIOR, D. D. C. F. (2022). *RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO A PARTIR DE EFLUENTE INDUSTRIAL POR MEIO DE PRECIPITAÇÃO COMO SAL DE ESTRUVITA* [Mestrado em Engenharia Química]. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ.
16. Kim, D., Min, K. J., Lee, K., Yu, M. S., & Park, K. Y. (2016). Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater. *Environmental Engineering Research*, 22(1), 12–18. <https://doi.org/10.4491/eer.2016.037>
17. Ledesma, L. M. S. (2014). *Produção de estruvita a partir de esgoto doméstico*. [Mestrado em Engenharia Hidráulica, Universidade de São Paulo]. <https://doi.org/10.11606/D.3.2014.tde-14082015-144656>
18. Lira, L. F. G. (2012). *UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA*.

19. Liu, Y., Rahman, M. M., Kwag, J.-H., Kim, J.-H., & Ra, C. (2011). *Eco-friendly Production of Maize Using Struvite Recovered from Swine Wastewater as a Sustainable Fertilizer Source*. Kangwon National University.
20. Lorick, D., Macura, B., Ahlström, M., Grimvall, A., & Harder, R. (2020). *Effectiveness of struvite precipitation and ammonia stripping for recovery of phosphorus and nitrogen from anaerobic digestate: A systematic review*. Environmental Evidence.
21. Marques, J. L. V. (2010). *Remoção de fósforo do líquido de descarte do desaguamento do lodo de estações de tratamento de esgoto mediante precipitação de estruvita* [Mestrado em Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo]. <https://doi.org/10.11606/D.18.2010.tde-06012011-104749>
22. Martí, N., Pastor, L., Bouzas, A., Ferrer, J., & Seco, A. (2010). Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water Research*, 44(7), 2371–2379. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.043>
23. Memelli, M. S., Roque, R. P., Filho, N. B. B., & Goncalves, R. F. (2018). *RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES VIA PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA PARA USO AGRÍCOLA – UMA REVISÃO*. 7.
24. Mendes, L. (2022). *RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO ATRAVÉS DA PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITE PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES*. Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química submetida ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
25. Moreira, F. A. (2009). *REMOÇÃO DE AMÔNIA EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO COMO ESTRUVITA*. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS.
26. Morita, D. M., Avila, R. D. L., & Aidar, F. N. (2019). Nucleação na formação de estruvita: Estado da arte. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 24(4), 637–654. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522019113711>
27. Moyano, Luisa & Gutierrez, Kenia. (2017). *Del Digerido de un Biodigestor Rural a la Estruvita*. Universidad Industrial de Santander Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas Escuela de Ingeniería Química Bucaramanga.

28. Pantano, G. et al. (2016). *SUSTENTABILIDADE NO USO DO FÓSFORO: UMA QUESTÃO DE SEGURANÇA HÍDRICA E ALIMENTAR*. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160086>
29. Patwardhan, A. D. (2008). *Industrial Waste Water Treatment*. Private Limited.
30. Raniro, H. R. (2021). *Phosphate sources derived from wastewater and sewage sludge: Agronomic potential* [Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo]. <https://doi.org/10.11606/D.11.2021.tde-10092021-083907>
31. Rech, I. (2018). *Estruvita: Síntese, caracterização e avaliação para uso agrícola* [Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo]. <https://doi.org/10.11606/T.11.2018.tde-14032018-142105>
32. Ryu HongDuck, Lim ChaeSung, Kang MinKoo, Lee SangIII. (2012, junho 20). *Evaluation of struvite obtained from semiconductor wastewater as a fertilizer in cultivating Chinese cabbage*. <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/20123208803>
33. Santos, W. (2011). *Remoção de nitrogênio e fósforo presentes em efluentes agroindustriais pela precipitação de estruvita* [Mestrado em Engenharia de Processos]. Universidade Federal de Santa Maria.
34. Siciliano, A., Limonti, C., Curcio, G., & Molinari, R. (2020). Advances in Struvite Precipitation Technologies for Nutrients Removal and Recovery from Aqueous Waste and Wastewater. *Published: 12 September 2020*.
35. Shokouhi, A. (2017). *Phosphorus Removal from Wastewater through Struvite Precipitation* [Master's Thesis]. Norwegian University of Life Sciences (NMBU).
36. SPERLING, M. V. (sem data). *Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos* (2.<sup>a</sup>-Edição Revisada, Vol. 1).
37. T Inácio, C., Moraes, A., Villas Boas De Campos, D., Macedo Veneu, D., Rech, I., & De Almeida Leal, M. A. (2022). Struvite Precipitation in Composting Leachate for Use as Fertilizer. *Revista Virtual de Química*, 14(5), 870–876. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220042>
38. Urdalen, I. (2013). *Phosphorus recovery from municipal wastewater*.
39. Wang, J., Burken, J. G., Zhang, X. (Jackie), & Surampalli, R. (2005). Engineered Struvite Precipitation: Impacts of Component-Ion Molar Ratios and pH. *Journal of*

*Environmental Engineering*, 131(10), 1433–1440. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2005\)131:10\(1433\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:10(1433))

40. Warmadewanthi, & Liu, J. C. (2009). *Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater*, *Separation and Purification Technology* (Vol. 64, pp. 368–373). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.040>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586608004103>)

# Anexos

## Anexo A - Procedimentos Experimentais

Os procedimentos experimentais realizados neste trabalho são apresentados de forma detalhada nesse anexo.

### I. Determinação de Sólidos Totais

**Materiais e equipamentos:** balança analítica, dessecador, estufa, copos graduados, cadinhos, pinça.

#### Procedimento:

1. Com os cadinhos limpos e seco na estufa, pesou-se cada um destes obtendo  $P_0$ ;
2. Transferiu-se 30ml da amostra para cada cadinho;
3. Os cadinhos foram levados a estufa por 6 horas a  $105\text{ }^\circ\text{C}$ ;
4. Depois de decorrido este tempo, os cadinhos foram deixados a esfriar no dessecador por 30min e foram de seguida pesados novamente obtendo o  $P_1$ ;



Figura 1A- Processos para determinação de sólidos totais.

- Os sólidos totais (ST), são calculados por:

$$ST = \frac{(P_1 - P_0)}{\text{Vol. amostra}} * 1000 \quad (\text{mg/l})$$

### I. Determinação de Metais

**Materiais e equipamentos:** fotômetro Hydrotest HT1000 , água destilada, tablete de reagentes (HTHAC100/3) (HTK100/3).

**Procedimento:**

1. Colocou-se a amostra em uma cubeta do fotômetro e água destilada em outra;
2. Com o equipamento já ligado introduziu-se o branco (cubeta com água destilada) para zerar o aparelho;
3. Introduziu-se a cubeta com amostra e os reagentes de acordo com o metal analisado e por fim fez-se a leitura das concentrações do parâmetro.

## **II. Determinação de pH**

**Materiais e equipamentos:**

- pHmetro
- Bécker

**Procedimento:**

Colocou-se 200ml de amostra num bécker e após ligar o aparelho, introduziu-se o medidor no copo com amostra e fez-se a leitura.

## **III. Preparo da solução de sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )**

**Materiais e equipamentos:**

Água destilada, sulfato de magnésio heptahidratado, Béckers de 200 ml, agitador magnético, balança analítica, relógio de vidro, espátula, balão volumétrico, bastão, funil.

**Procedimento:**

1. Pesou-se determinada quantidade de sulfato de magnésio heptahidratado tendo em conta a concentração de fosfatos e amônio, com auxílio do vidro de relógio, a espátula e a balança analítica;

2. Colocou-se o pesado dentro do Bécker e adicionou-se água destilada por forma a dissolver todo o soluto agitando com o bastão;
3. Com auxílio do funil, colocou-se a solução do Bécker no balão volumétrico que foi preenchido com mais água destilada;
4. Finalmente, agitou-se o balão.

#### **IV. Precipitação de estruvita**

##### **Reagentes:**

- NaOH 1M
- Solução de sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )

**Materiais e equipamentos:** 6 Béckers de 500 ml, agitador magnético, provetas, pipetas, pHmetro.

##### **Procedimento:**

1. Para cada ensaio, após filtrar o efluente previamente centrifugado, colocou-se dentro do Bécker 200ml de efluente, agitou-se por 5 minutos com recurso ao agitador magnético e colocou-se de seguida a solução de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , continuando a agitação;
  2. Verificou-se e ajustou-se o pH com auxílio do pHmetro, usando uma solução de NaOH, colocando gotas com uma pipeta até os valores pré-estabelecidos para os ensaios;
  3. Deixou-se agitar a solução na primeira fase por 20 minutos, na segunda fase por 60 minutos;
  4. Seguiu-se o repouso para sedimentação por no mínimo 30 minutos e depois deu-se a decantação;
  5. Finalmente, o precipitado foi levado para secar em estufa por 24h à 36°C;
- ✧ Reservou-se a solução usada para realizar análises dos parâmetros para efeitos de comparação com as iniciais.



Figura 2A- I- filtração; II- ajuste do pH e agitação; III- solução pós cristalização.



Figure 3A - Sedimentação das soluções após cristalização.



Figure 4A- amostra de cristais após secagem em estufa.

## **V. Determinação das concentrações de Nitrogénio e Fósforo.**

**Materiais e equipamentos:** fotômetro Hydrotest HT1000 , água destilada, tablete de reagentes (HTNH3100/3) (HTPO4H100/3).

### **Procedimento:**

1. Colocou-se a amostra em uma cubeta do fotômetro e água destilada em outra;
2. Com o equipamento já ligado introduziu-se o branco (cubeta com água destilada) para zerar o aparelho;
3. Introduziu-se a cubeta com amostra e os reagentes de acordo com o metal analisado e por fim fez-se a leitura das concentrações no visor.

## Anexo B – Tabela dos resultados do processo de cristalização das amostras estudadas.

### Tabelas dos ensaios - Amostra A1

Tabela B 1- Variação do pH.

C inicial de P	C inicial de N	pH	Razao molar	tempo de agitação	C final de N	C final de P	%RN	%RP
50,97	22,5	8,5	1; 1,3	20	22,47	48,69	0,13	4,47
50,97	22,5	8,5	1; 1,3	20	21,22	49,47	5,69	2,94
50,97	22,5	8,5	1; 1,3	20	22,32	48,52	0,80	4,81
50,97	22,5	9	1; 1,3	20	7,17	24,13	68,13	52,66
50,97	22,5	9	1; 1,3	20	8,54	25,04	62,04	50,87
50,97	22,5	9	1; 1,3	20	9,12	28,54	59,47	44,01
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	6,86	24,52	69,51	51,89
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	6,51	23,47	71,07	53,95
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	7,12	28,52	68,36	44,05
50,97	22,5	11	1; 1,3	20	11,79	35,81	47,60	29,74
50,97	22,5	11	1; 1,3	20	13,51	35,9	39,96	29,57
50,97	22,5	11	1; 1,3	20	11,41	35,04	49,29	31,25

Tabela B 2- Variação da razão molar.

C inicial de P	C inicial de N	pH	Razao molar	tempo de agitação	C final de P	C final de N	%RP	%RN
50,97	22,5	10	1; 1	20	50,32	21,86	1,28	2,84
50,97	22,5	10	1; 1	20	49,47	21,51	2,94	4,40
50,97	22,5	10	1; 1	20	49,56	21,12	2,77	6,13
50,97	22,5	10	1; 1,1	20	31,54	10,16	38,12	54,84
50,97	22,5	10	1; 1,1	20	31,78	10,86	37,65	51,73
50,97	22,5	10	1; 1,1	20	30,04	12,31	41,06	45,29
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	24,52	6,86	51,89	69,51

50,97	22,5	10	1; 1,3	20	23,47	6,51	53,95	71,07
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	28,52	7,12	44,05	68,36

Tabela B 3- Variação do tempo de agitação.

C inicial de P	C inicial de N	pH	Razao molar	tempo de agitação	C final de P	C final de N	%RP	%RN
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	24,52	6,86	51,89	69,51
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	23,47	6,51	53,95	71,07
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	28,52	7,12	44,05	68,36
50,97	22,5	10	1; 1,3	40	22,08	4,88	56,67	78,34
50,97	22,5	10	1; 1,3	40	22,03	4,72	56,79	79,04
50,97	22,5	10	1; 1,3	40	22,47	5,35	55,92	76,23
50,97	22,5	10	1; 1,3	60	22,2	4,83	56,45	78,54
50,97	22,5	10	1; 1,3	60	22,04	4,94	56,76	78,02
50,97	22,5	10	1; 1,3	60	21,99	4,7	56,86	79,12

## Tabelas dos ensaios - Amostra A2

Tabela B 4- Variação do pH.

C inicial de P	C inicial de N	pH	Razao molar	tempo de agitação	C final de N	C final de P	%RN	%RP
61,63	18,24	8,5	1; 1,3	20	11,27	37,62	38,21	38,96
61,63	18,24	8,5	1; 1,3	20	11,93	36,05	34,59	41,51
61,63	18,24	8,5	1; 1,3	20	12,03	36,12	34,05	41,39
61,63	18,24	9	1; 1,3	20	11,48	39,36	37,06	36,13
61,63	18,24	9	1; 1,3	20	10,96	39,24	39,91	36,33
61,63	18,24	9	1; 1,3	20	10,89	39,69	40,30	35,60
61,63	18,24	10	1; 1,3	20	9,57	30,13	47,4	50,09
61,63	18,24	10	1; 1,3	20	9,56	30,09	48,54	51,12
61,63	18,24	10	1; 1,3	20	3,9	14,49	47,61	51,18

61,63	18,24	11	1; 1,3	20	3,9	14,49	78,62	76,49
61,63	18,24	11	1; 1,3	20	4,17	13,56	77,14	78,00
61,63	18,24	11	1; 1,3	20	4,49	13,61	75,38	77,92

Tabela B 5- Variação da razão molar.

C inicial de P	C inicial de N	pH	Razao molar	tempo de agitação	C final de P	C final de N	%RP	%RN
61,63	18,24	11	1; 1	20	55,22	15,7	10,4	13,95
61,63	18,24	11	1; 1	20	55,2	15,61	10,43	14,42
61,63	18,24	11	1; 1	20	54,83	15,59	11,03	13,54
61,63	18,24	11	1; 1,1	20	21,31	7,18	65,43	60,67
61,63	18,24	11	1; 1,1	20	20,93	7,31	66,04	59,9
61,63	18,24	11	1; 1,1	20	20,88	7,2	66,12	60,56
61,63	18,24	11	1; 1,3	20	14,49	3,9	76,49	78,62
61,63	18,24	11	1; 1,3	20	13,56	4,17	78	77,14
61,63	18,24	11	1; 1,3	20	13	4,49	77,92	75,38

Tabela B 6- Variação o tempo de agitação.

C inicial de P	C inicial de N	pH	Razao molar	tempo de agitação	C final de P	C final de N	%RP	%RN
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	14,49	3,9	76,49	78,62
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	13,56	4,17	78	77,14
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	13,61	4,49	77,92	75,38
50,97	22,5	10	1; 1,3	40	10,95	3,63	82,23	80,12
50,97	22,5	10	1; 1,3	40	10,82	3,69	82,45	79,78
50,97	22,5	10	1; 1,3	40	11,13	3,85	81,96	78,91
50,97	22,5	10	1; 1,3	60	11,37	3,73	81,56	79,54
50,97	22,5	10	1; 1,3	60	11,35	3,67	81,58	79,86
50,97	22,5	10	1; 1,3	60	11,09	3,75	82,01	79,45

## Tabelas dos ensaios - Amostra A3

Tabela B 7- Variação do pH.

C inicial de P	C inicial de N	pH	Razao molar	tempo de agitação	C final de N	C final de P	%RN	%RP
73,96	31,33	8,5	1; 1,3	20	29,27	70,62	6,58	4,52
73,96	31,33	8,5	1; 1,3	20	29,93	69,55	4,47	5,96
73,96	31,33	8,5	1; 1,3	20	30,03	69,78	4,15	5,65
73,96	31,33	9	1; 1,3	20	28,48	53,02	9,1	28,31
73,96	31,33	9	1; 1,3	20	28,69	52,23	8,43	29,37
73,96	31,33	9	1; 1,3	20	28,89	53,44	7,79	27,73
73,96	31,33	10	1; 1,3	20	12,16	32,52	61,19	56,31
73,96	31,33	10	1; 1,3	20	12,12	31,76	61,32	57,04
73,96	31,33	10	1; 1,3	20	12,24	32,5	60,94	56,03
73,96	31,33	11	1; 1,3	20	6,17	11,76	80,31	84,6
73,96	31,33	11	1; 1,3	20	5,23	14,25	83,31	80,72
73,96	31,33	11	1; 1,3	20	6,49	14,69	79,29	80,15

Tabela B 8- Variação da razão molar.

C inicial de P	C inicial de N	pH	Razao molar	tempo de agitação	C final de P	C final de N	%RP	%RN
73,96	31,33	11	1; 1	20	61,65	22,11	16,65	29,43
73,96	31,33	11	1; 1	20	61,66	22,32	16,63	28,78
73,96	31,33	11	1; 1	20	61,4	22,41	16,98	28,47
73,96	31,33	11	1; 1,1	20	34,75	16,6	53,02	47
73,96	31,33	11	1; 1,1	20	34,94	16,8	52,76	46,38
73,96	31,33	11	1; 1,1	20	34,68	16,91	53,12	46,02
73,96	31,33	11	1; 1,3	20	11,39	5,3	84,6	83,08
73,96	31,33	11	1; 1,3	20	14,26	6,17	80,72	80,31

73,96	31,33	11	1; 1,3	20	14,68	6,49	80,15	79,29
-------	-------	----	--------	----	-------	------	-------	-------

*Tabela B 9- Variação o tempo de agitação.*

<b>C inicial de P</b>	<b>C inicial de N</b>	<b>pH</b>	<b>Razao molar</b>	<b>tempo de agitação</b>	<b>C final de P</b>	<b>C final de N</b>	<b>%RP</b>	<b>%RN</b>
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	11,39	5,3	84,6	83,08
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	14,26	6,17	80,72	80,31
50,97	22,5	10	1; 1,3	20	14,68	6,49	80,15	79,29
50,97	22,5	10	1; 1,3	40	10,91	4,35	85,26	86,12
50,97	22,5	10	1; 1,3	40	9,53	4,11	87,11	86,88
50,97	22,5	10	1; 1,3	40	10,61	4,33	85,66	86,19
50,97	22,5	10	1; 1,3	60	10,68	4,53	85,56	85,54
50,97	22,5	10	1; 1,3	60	10,75	4,12	85,48	86,86
50,97	22,5	10	1; 1,3	60	10,64	4,21	85,61	86,55

## Anexo C – Caracterização das amostras

Tabela C 1- concentração de solidos totais nas amostras estudadas.

Amostra	Cadinho	Pcadinho vazio(g)	P cadinho após 105°C (g)	ST (mg/l)
A1	1	49,7951	49,8335	768
	2	25,2144	25,2293	496,7
	3	42,3154	42,3569	830
	Média			698,22
A2	1	42,3151	42,3321	425
	2	38,7466	38,7848	955
	3	27,9247	27,9468	552,5
	Média			644,17
A3	1	43,2764	43,3061	990
	2	46,1103	46,1327	745,3
	3	39,9551	39,9721	566,7
	Média			767,33

Tabela C 2- Concentração de metais de interesse nas amostras.

Amostra	Concentração de K	Concentração de Ca
A1	36,5	46
A2	33,7	84,1
A3	37,9	58,7