

# LA RECUPERACIÓ DE FÒSFOR EN AIGÜES RESIDUALS: UNA OPORTUNITAT PER AL FUTUR



Erola Abellà i Barniol, 2n de BAT A

Tutora: Júlia Ollé i Gatell

Assessor Programa Argó: Albert

Guisasola i Canudas

Institut Jaume Huguet, Valls

15 de gener de 2025



**Institut Jaume Huguet**  
Antiga Escola del Treball  
Valls



*“Potser podem substituir el carbó amb energia nuclear, la fusta amb plàstics, la carn amb llevats i l'aïllament amb l'amabilitat; però, per al fòsfor, no hi ha cap substitut ni reemplaçament.”*

*Isaac Asimov*

# AGRAÏMENTS

Aquest treball no hauria estat possible sense la contribució de diverses persones i institucions, a les quals voldria expressar el meu agraïment.

A la meva tutora, Júlia Ollé, per la seva implicació, dedicació i els seus consells al llarg de tot el procés. La seva orientació ha estat clau per avançar amb rigor i millorar cada aspecte del treball.

També vull agrair al programa Argó de la Universitat Autònoma de Barcelona l'oportunitat de participar en una experiència que m'ha permès aprofundir en un tema de recerca tan rellevant. En aquest marc, agraeixo a l'assessorament d'Albert Guisasola, que m'ha guiat en les diferents etapes del projecte, així com el suport de Menqui Cheng, que m'ha acompanyat en les sessions de laboratori i m'ha explicat molts coneixements sobre les depuradores i la recuperació del fòsfor de les aigües residuals, en anglès. Valoro molt el fet d'haver pogut accedir als recursos dels laboratoris de la UAB, que han estat essencials per a la part pràctica del treball.

Finalment, vull expressar el meu reconeixement a la meva família pel seu suport constant durant tot aquest procés. Sense la seva confiança i comprensió, aquest projecte no hauria estat possible.

# ABSTRACT

## CATALÀ

El fòsfor és un element essencial tant en el medi natural, per la seva presència en diverses funcions biològiques i en roques fosfatades, com en els recursos industrials i agrícoles per a la nostra societat. La gran demanda de fòsfor, que augmenta constantment, genera una inquietud per aconseguir nous recursos. A més a més, les altes concentracions de fòsfor als medis aquàtics, causen problemes ambientals com l'eutrofització.

Les vies convencionals de tractaments d'aigües residuals eliminen el fòsfor però no proporcionen una recuperació del fòsfor gaire eficient. A la UAB (Universitat Autònoma de Barcelona) s'està investigant una nova via de recuperació, en aigües residuals, que consisteix en la precipitació del fòsfor en cristalls d'estruvita, compost aplicat com a fertilitzant. Per a la precipitació d'aquest s'utilitza la planta depuradora pilot S2EBPR que intenta establir les condicions necessàries pel seu procés de precipitació.

Perquè es produeixi la possibilitat de precipitació d'estruvita, amb condicions apropiades, és necessària una gran concentració de fosfat, i també, d'amoni i magnesi. S'estan regulant les condicions de la planta pilot, modificant diverses variables, per aconseguir alts nivells de fòsfor, nitrogen i magnesi. En aquest treball, s'ha analitzat una mostra d'aigües residuals sota unes condicions fixades. Les concentracions dels tres ions no han estat prou elevades per afavorir la precipitació.

D'altra banda, es comprova que la mateixa mostra, enriquida amb ions de fòsfor, magnesi i nitrogen, fins a obtenir-ne condicions de sobresaturació, aconsegueix una precipitació eficient, en forma d'estruvita, a partir d'un pH bàsic de 9.

**Paraules clau:** fosfat, precipitació, estruvita, planta depuradora S2EBPR.

## ENGLISH

Phosphorus is an essential element both in the natural environment, due to its presence in various biological functions and in phosphate rock, and in industrial and agricultural resources for our society. The high and constantly increasing demand for phosphorus raises

concerns about securing new resources. Moreover, high concentrations of phosphorus in aquatic environments cause environmental issues such as eutrophication.

Conventional methods to treat water do not provide an efficient recovery of phosphorus and turn into a phosphate product with limited utility as a resource. At the UAB (Universitat Autònoma de Barcelona), research is focused on a new recovery method involving the precipitation of phosphorus into struvite crystals, a fertilizer used in agriculture. For the precipitation is used the pilot wastewater treatment plant S2EBPR, which aims to establish the necessary conditions for the precipitation process.

For struvite precipitation to happen under appropriate conditions, are required high concentrations of phosphate, ammonium, and magnesium. The pilot plant's conditions are being regulated by modifying various variables to achieve high levels of these three ions. In this study, a sample of wastewater was analyzed under specific conditions. The concentrations of the three ions were not high enough to favor precipitation.

However, it was observed that the same sample, enriched with phosphorus, magnesium, and nitrogen ions to achieve supersaturation conditions, successfully resulted in efficient precipitation in the form of struvite, starting at a basic pH of 9.

**Key words:** phosphate, precipitation, struvite, wastewater treatment plant S2EBPR

## CASTELLANO

El fósforo es un elemento esencial tanto en el medio natural, por su presencia en diversas funciones biológicas y en rocas fosfatadas, como en los recursos industriales y agrícolas para nuestra sociedad. La gran demanda de fósforo, que aumenta constantemente, genera preocupación por la necesidad de obtener nuevos recursos. Además, las altas concentraciones de fósforo en los medios acuáticos provocan problemas ambientales como la eutrofización.

Los métodos convencionales de tratamiento de aguas eliminan el fósforo pero no proporcionan una recuperación. En la UAB se está investigando un nuevo método de recuperación que consiste en la precipitación del fósforo en forma de cristales de estruvita, compuesto aplicado como fertilizante. Por la precipitación se utiliza la planta depuradora

piloto S2EBPR, que busca establecer las condiciones necesarias para el proceso de precipitación.

Para que se produzca la precipitación de estruvita bajo condiciones adecuadas, es necesaria una alta concentración de fosfato, amonio y magnesio. Se están regulando las condiciones de la planta piloto, modificando diversas variables, para conseguir altos niveles de estos tres iones. En este trabajo se ha analizado una muestra de aguas residuales bajo unas condiciones establecidas. Las concentraciones de los tres iones no han sido lo suficientemente elevadas como para favorecer la precipitación.

Sin embargo, se comprobó que la misma muestra, enriquecida con iones de fósforo, magnesio y nitrógeno hasta alcanzar condiciones de sobresaturación, logró una precipitación eficiente en forma de estruvita, a partir de un pH básico de 9.

**Palabras clave:** fosfato, precipitación, estruvita, estación depuradora S2EBPR



# ÍNDEX

|                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUCCIÓ.....</b>                                                           | <b>1</b>  |
| <b>2.OBJECTIUS I HIPÒTESI.....</b>                                                   | <b>1</b>  |
| <b>3.EL FÒSFOR.....</b>                                                              | <b>2</b>  |
| <b>3.1 L'element.....</b>                                                            | <b>2</b>  |
| <b>3.2 Característiques i importància del fòsfor.....</b>                            | <b>2</b>  |
| 3.2.1 Tipus de presència del fòsfor en el medi natural.....                          | 2         |
| 3.2.1.1 Presència del fòsfor en els sistemes biològics.....                          | 2         |
| 3.2.1.2 Presència del fòsfor en els sistemes geològics.....                          | 3         |
| 3.2.1.3 Usos de la roca fosfatada.....                                               | 4         |
| <b>3.3 Els cicles del fòsfor.....</b>                                                | <b>8</b>  |
| <b>3.4 El fòsfor com a contaminant.....</b>                                          | <b>11</b> |
| 3.4.1 L'eutrofització.....                                                           | 11        |
| <b>3.5 Legislació.....</b>                                                           | <b>13</b> |
| 3.5.1 Europa.....                                                                    | 13        |
| 3.5.2 Espanya.....                                                                   | 13        |
| 3.5.3 Catalunya.....                                                                 | 13        |
| <b>4.CARACTERÍSTIQUES I TRACTAMENT D'AIGÜES RESIDUALS.....</b>                       | <b>14</b> |
| <b>4.1 Característiques i cicle de l'aigua.....</b>                                  | <b>14</b> |
| <b>4.2 Contaminació de les aigües.....</b>                                           | <b>15</b> |
| 4.2.1 Aigües residuals industrials.....                                              | 15        |
| 4.2.2 Aigües residuals urbanes.....                                                  | 15        |
| <b>4.3 Introducció als sistemes de depuració en aigües residuals urbanes.....</b>    | <b>16</b> |
| <b>4.4 Tractament d'aigües residuals urbanes convencional.....</b>                   | <b>17</b> |
| 4.3.2 Pretractament.....                                                             | 17        |
| 4.3.3 Tractament biològic.....                                                       | 18        |
| 4.3.4 Tractament químic de fòsfor i nitrogen.....                                    | 19        |
| 4.3.5 Tractament de fangs.....                                                       | 22        |
| 4.3.6 Tractaments de les EDARS a Catalunya.....                                      | 23        |
| <b>4.5 Sistema de depuració d'aigües residuals urbanes per recuperar fòsfor.....</b> | <b>24</b> |
| 4.5.1 Bacteris PAO: vies metabòliques.....                                           | 25        |
| 4.5.2 Funcionament de la EBPR i S2EBPR.....                                          | 28        |
| 4.5.2.1 Pretractament.....                                                           | 28        |
| 4.5.2.2 Tractament biològic seguint la configuració AAO.....                         | 28        |
| 4.5.2.3 Sedimentador.....                                                            | 30        |
| 4.5.2.4 Integració del SSSF a la planta EBPR: planta S2EBPR.....                     | 30        |
| <b>5. PART PRÀCTICA.....</b>                                                         | <b>33</b> |

|                                                                                                                                                    |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Introducció.....                                                                                                                                   | 33        |
| <b>5.1 Primera part: determinació de la concentració dels reactius P-fosfat, N-amoni i Mg<sup>2+</sup> per la precipitació de l'estruvita.....</b> | <b>40</b> |
| 5.1.1 Objectius.....                                                                                                                               | 40        |
| 5.1.2 Metodologia.....                                                                                                                             | 40        |
| -Disseny experimental.....                                                                                                                         | 40        |
| -Material.....                                                                                                                                     | 42        |
| 5.1.3 Procediment.....                                                                                                                             | 42        |
| 5.1.4 Resultats.....                                                                                                                               | 44        |
| 5.1.5 Anàlisi de resultats.....                                                                                                                    | 45        |
| <b>5.2 Segona part: modificació de la concentració dels ions P-fosfat, N-amoni i Mg<sup>2+</sup> i precipitació de l'estruvita.....</b>            | <b>45</b> |
| 5.2.1 Objectius.....                                                                                                                               | 45        |
| 5.2.3 Metodologia.....                                                                                                                             | 46        |
| -Disseny experimental.....                                                                                                                         | 46        |
| -Material.....                                                                                                                                     | 46        |
| 5.2.3 Procediment.....                                                                                                                             | 47        |
| 5.2.4 Resultats.....                                                                                                                               | 49        |
| Resultats de les solucions aquoses.....                                                                                                            | 49        |
| Resultats del precipitat.....                                                                                                                      | 55        |
| 5.2.5 Anàlisi de resultats.....                                                                                                                    | 58        |
| <b>6.CONCLUSIONS.....</b>                                                                                                                          | <b>59</b> |
| <b>7.FONTS.....</b>                                                                                                                                | <b>61</b> |



# 1. INTRODUCCIÓ

El fòsfor és l'element majoritari dels fertilitzants utilitzats a l'agricultura, per tant és necessari per assegurar-ne l'alimentació de la població mundial. No obstant això, la demanda global de fòsfor augmenta constantment a causa del creixement de la població i, per tant, de l'augment de les necessitats de fertilitzants agrícoles. Com a recurs finit, han sorgit preocupacions sobre l'escassetat de fòsfor. L'actual model d'extracció i ús del fòsfor fa que en perilli la disponibilitat. La dependència dels jaciments minerals de fosfats, que són recursos finits i concentrats en pocs països, juntament amb el trencament del cicle del fòsfor en els sistemes aquàtics, genera problemes ambientals i econòmics.

Un dels impactes més greus de la mala gestió del fòsfor és l'eutrofització, fenomen causat per l'arribada en excés de nutrients, sobretot fòsfor, de les aigües residuals urbanes abocades als ecosistemes aquàtics. L'excés de nutrients afavoreix el creixement desmesurat d'algues i provoca la hipòxia (manca d'oxigen), i afecta greument a la biodiversitat i als usos humans de l'aigua. L'increment dels problemes d'eutrofització de rius, llacs i aigües costaneres durant les últimes dècades ha fomentat l'interès per l'eliminació de nitrogen i fòsfor de les aigües residuals.

Així doncs, les tecnologies de depuració d'aigües residuals són una oportunitat per solucionar, a la vegada, els problemes de contaminació i escassetat de fòsfor. Les plantes depuradores convencionals permeten millorar la qualitat de l'aigua, però no estan dissenyades per recuperar els nutrients. Actualment han aparegut sistemes avançats com l'eliminació biològica de fòsfor millorada (Enhanced Biological Phosphorus Removal, EBPR) i la seva evolució més recent, la tecnologia S2EBPR (Side-Stream Enhanced Biological Phosphorus Removal), que intenten solucionar les dificultats explicades anteriorment.

En aquest treball s'analitzen les fonts, els usos i els problemes associats al cicle actual del fòsfor, incloent-hi l'eutrofització i l'esgotament com a recurs natural. A continuació, es descriuen les característiques dels processos de tractament d'aigües residuals, des dels mètodes convencionals fins a les tecnologies avançades com l'EBPR i la S2EBPR, explicant els seus avantatges i limitacions en la recuperació de nutrients.

La part pràctica la vaig poder desenvolupar durant la primera quinzena de juliol al laboratori del departament d'Enginyeria Química, Biològica i Ambiental de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) dins el grup de recerca GENOCOV, que es centren en la recuperació de nutrients de les plantes depuradores. Vaig tenir aquesta oportunitat gràcies al programa Argó de la UAB.

El treball pràctic es centra a investigar la recuperació dels fosfats dissolts en les aigües residuals mitjançant la precipitació de l'estruvita, un compost mineral format per fosfat, amoni i magnesi que s'utilitza com a fertilitzant. La precipitació és a partir d'aigües tractades en una planta depuradora pilot basada en la tecnologia S2EBPR, desenvolupada a la UAB.

**JUSTIFICACIÓ:** Vaig escollir aquest tema, per poder donar a conèixer la problemàtica de la manca de fòsfor, descobrir com es treballa en un laboratori professional i perquè és un treball connectat amb els continguts curriculars de química, biologia i geologia.

## 2.OBJECTIUS I HIPÒTESIS

Quan la universitat em va plantejar estudiar la recuperació del fòsfor precipitant-lo, em van sorgir les següents preguntes:

- Quina és la importància del fòsfor en el nostre dia a dia?
- Per què és necessari recuperar el fòsfor de les aigües residuals?
- Es pot aconseguir fòsfor a partir de les aigües residuals d'una planta depuradora?
- Quins processos i quines reaccions s'han de produir per aconseguir aquest fòsfor?

A partir de les preguntes, vaig formular els objectius de cara a la realització del treball

1. Estudiar la importància del fòsfor tant en la natura com en els usos en la indústria.
2. Aportar una visió general sobre la problemàtica del fòsfor.
3. Estudiar estratègies per eliminar el fòsfor de les aigües residuals en plantes depuradores i l'estratègia per recuperar-lo en forma d'estruvita.
4. Identificar els processos, condicions i reaccions que són necessaris per recuperar el fòsfor precipitant-lo en forma d'estruvita.
5. Demostrar que és possible recuperar fòsfor de les aigües residuals urbanes d'una depuradora seguint una metodologia.
6. Conèixer el funcionament d'un laboratori de química, el seu instrumental, i una planta depuradora pilot.

Tenint en compte els objectius plantejats es pot formular una doble hipòtesi que es vol demostrar en aquest treball:

- **En la planta depuradora pilot de la UAB, que funciona amb el sistema S2EBPR i que recull les aigües residuals del municipi de Montcada, és possible aconseguir un corrent molt alt en fòsfor per fer-lo precipitar en forma d'estruvita, mineral d'alt valor afegit.**
- **En concentracions adequades d'amoni, fosfat i magnesi i en condicions favorables de pH, es pot recuperar el fòsfor precipitant-lo en forma d'estruvita i així reintroduir-lo com a recurs per a la societat.**

## 3.EL FÒSFOR

### 3.1 L'element

El fòsfor (del grec  $\phi\omega\varsigma$  = llum i  $\phi\acute{\epsilon}\rho\epsilon\iota\nu$  = portar, és a dir, el que porta llum pel seu antic ús en llumins), és l'element 15 de la taula periòdica representat amb la lletra P. És un element no-metàl·lic, bastant abundant a l'escorça terrestre, onzè en termes d'abundància, que es troba en un 90% en forma de fosfats, en roques i minerals i en els éssers vius. No es troba en estat pur, és a dir, sempre està enllaçat amb altres elements formant compostos fosfatats perquè és un compost altament reactiu. (Atomic Weight of Phosphorus | Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, s.d.)

En els sistemes aquàtics, el fòsfor es presenta en una gran varietat de formes inorgàniques i orgàniques. Tot i que aquestes poden existir en les formes dissoltes, col·loïdals o en partícules, l'espècie predominant és  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Els compostos de fòsfor que es troben a les aigües residuals són de tres tipus principals: fosfats, polifosfats i compostos orgànics de fòsfor (Cotoruelo, 1999).

Els fosfats es presenten en formes diferents, en equilibri les unes amb les altres:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Per valors de pH propers a la neutralitat predominen els ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Els polifosfats es poden considerar com polímers de condensació del fosfat i inclouen formes com  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  i  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ .

Els compostos de fòsfor orgànic també es descomponen per formar fosfats. El fòsfor orgànic prové de residus animals i alimentaris. (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2014)

### 3.2 Característiques i importància del fòsfor

#### 3.2.1 Tipus de presència del fòsfor en el medi natural

##### 3.2.1.1 Presència del fòsfor en els sistemes biològics

El fòsfor és essencial per a la vida, ja que és present en diverses funcions biològiques i en compostos moleculars. A continuació s'expliquen les principals funcions:

- És un component clau de l'àcid desoxiribonucleic (ADN) i de l'àcid ribonucleic (ARN). L'àcid fosfòric ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) uneix els nucleòtids per formar l'ADN i l'ARN. La importància d'aquestes molècules és perquè emmagatzemen i transmeten informació genètica a les cèl·lules.
- Intervé en la formació de l'adenosina-trifosfat (ATP), que és una molècula que emmagatzema energia i n'allibera durant el trencament dels grups fosfats a les cèl·lules. També transporta energia en el metabolisme cel·lular. (Jimeno i Ballesteros, 2016)
- Forma part de l'àcid fític ( $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ ), glúcid que actua com a antioxidant. Com que el cos humà no el pot sintetitzar, s'ha d'ingerir amb la dieta. (WebMD Editorial Contributors, 2022)
- El fòsfor, en forma de fosfat de calci ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), també és essencial per a la formació i manteniment d'ossos i dents resistents.
- Forma part de la membrana de la cèl·lula animal formant la bicapa lipídica que està composta per fosfolípids.
- Moltes proteïnes i enzims necessiten el fòsfor en el procés de fosforilació per transferir-los un grup fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) per a la seva activació o funció. La fosforilació té un paper molt important en la transmissió de senyal dins la cèl·lula, per tal que aquestes puguin comunicar i regular processos cel·lulars.
- Aquest element també està implicat en molts processos vegetals, incloent-hi reaccions de transferència d'energia, en el desenvolupament de les estructures reproductives, en la maduresa del cultiu, en el creixement de les arrels i en la síntesi de proteïnes. (University of Hawai'i, 2007)

Per altra banda trobem una gran quantitat d'aliments que contenen fòsfor com els productes làctics (la llet, el formatge i el iogurt), el peix i marisc (la tonyina, el salmó i les sardines), les carns magres (el pollastre, la vedella i la carn de porc), els llegums (les llenties, les mongetes i els pèsols) i els fruits secs.

### 3.2.1.2 Presència del fòsfor en els sistemes geològics

En termes geològics, la roca fosfatada o fosforita, que és una roca sedimentària, pot contenir fins a un 30% de pentaòxid de difòsfor ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Aquesta roca forma part del cicle natural del

fòsfor. Els jaciments de fosforita són la principal font de fòsfor per als recursos artificials. ( A. Guisasola, 2024)

Les reserves de roca fosfatada es concentren geogràficament, ja que el voltant del 85% de les reserves de roca de fosfat es troben a cinc països: el Marroc (70%), la Xina (5%), Egipte (4%) Algèria (3%) i Síria (3%) (Jasinski, 2022).

### 3.2.1.3 Usos de la roca fosfatada

Les activitats humanes aprofiten la roca fosfatada per una gran quantitat d'usos. A partir d'aquesta roca es sintetitzen nombrosos compostos que els més importants són:

- **Fosfat de sodi**

El fosfat de sodi ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) és un compost inorgànic i una sal sòdica de l'àcid fosfòric. És una pols cristal·lina blanca, inodora i molt soluble en aigua. Les seves aplicacions són:

- Detergents: S'utilitza com a potent agent de neteja i desengreixant en diversos productes industrials i domèstics, de manera que millora l'eficiència suavitzant l'aigua i millorant el rendiment dels tensioactius.
- Tractament de l'aigua: S'utilitza a les instal·lacions de tractament d'aigua per disminuir-ne la duresa i prevenir la formació d'incrustacions. També actua com un inhibidor de la corrosió i un agent neutralitzant per a l'aigua àcida.
- Indústria alimentària: S'utilitza com a additiu alimentari (E339) i regulador de pH en aliments processats, especialment en productes de forn i productes làctics. Funciona com a llevat químic i emulsionant.
- Processos industrials: S'utilitza en la neteja de metalls. S'empra en la producció d'àcid fosfòric i altres compostos de fosfat.
- Ús de laboratori: S'utilitza com a solució tampó en aplicacions bioquímiques i microbiològiques per mantenir nivells estables de pH. (Chemii,2024)

- **Àcid pirofosfòric:**

L'àcid pirofosfòric, també conegut com a àcid difosfòric ( $H_4P_2O_7$ ), és un compost inorgànic que és incolor, inodor i soluble en aigua, èter dietílic i alcohol etílic. Té diferents usos.

- Ús de laboratori: S'utilitza com a catalitzador per a la producció d'èsters de fosfat orgànics, tractaments metàl·lics i estabilitzadors de peròxids orgànics. A causa de la seva capacitat per formar complexos, aquest àcid s'utilitza per unir els anions dels fosfats inorgànics.
- Farmàcia: El pirofosfat és un radiofàrmac utilitzat per estudiar anomalies òssies i cardiovasculars. També es troba en alguns medicaments que ajuden a prevenir l'anèmia per deficiència de ferro. (Notes on Pyrophosphoric Acid, 2022)

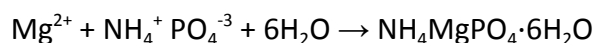
- **Superfosfat:**

Aquest compost és un dels fertilitzants més eficients i el més comú actualment.

- Fertilitzants: El dihidrogenfosfat de calci o superfosfat ( $Ca(H_2PO_4)_2$ ) és el primer fertilitzant químic que es va començar a utilitzar. Es va sintetitzar per primera vegada cap al 1840 amb farina d'ossos i àcid sulfúric. Avui en dia, es produeix superfosfat a partir de mineral de roca fosfatada mitjançant un tractament amb àcid sulfúric. (Barker, 2013)

- **Estruvita:**

L'estruvita és un cristall mineral fosfatat compost per magnesi, amoni i fosfat (per això també se l'anomena MAP) i la seva fórmula química és  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ . La reacció de precipitació és:

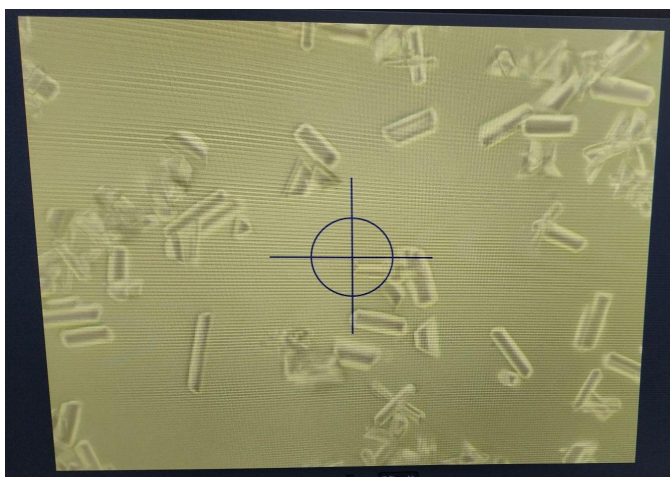


Es forma, en condicions ideals, quan hi ha una relació mol a mol (1:1:1) dels compostos amoni, fosfat i ió magnesi. Tot i que la reacció és reversible, el seu estat d'equilibri es troba molt desplaçat cap a la dreta de manera que hi ha més producte.

Tot i això, a la pràctica, s'ha experimentat que la reacció de cristal·lització de l'estruvita és un procés complex que depèn de la sobresaturació, el pH, la temperatura i la presència de ions estranys com el calci. Els ions de calci podrien interferir en el procés de cristal·lització de l'estruvita afavorint la formació de fosfats de calci (Bouropoulos i Koutsoukos, 2000).

Per aquest motiu, normalment, a la pràctica, les condicions de sobresaturació són 100 mg/L de fosfat (que actua com a reactiu limitant), 200 mg/L d'amoni i 120 mg/L de magnesi, en un ambient alcalí o bàsic, és a dir  $\text{pH} > 7$ . Si no es treballa en aquestes condicions de sobresaturació, llavors s'ha de treballar amb un pH molt concret.

Aquest cristall va ser descobert pel geòleg suec Georg Ulex (1811-1883), l'any 1845, en excrements de ratpenat i el va anomenar estruvita en honor al seu amic geòleg i naturalista rus, el baró Heinrich Christian Gottfried von Struve. (Karki & Leslie, 2023).



*Imatge 1: Captura de pantalla, d'un ordinador connectat al microscopi òptic, d'una mostra d'aigua residual on s'observen els cristalls d'estruvita. Font: pròpia.*

L'estruvita té diversos usos:

- Fertilitzant: L'estruvita es considera un fertilitzant d'alliberament lent a causa de la seva baixa solubilitat en dissolvents polars com l'aigua. A més a més, actua com a condicionador del sòl, tant per a sòls àcids com alcalins, i conté els principals nutrients essencials de les plantes en una forma accessible (Robles-Aguilar et al., 2020).

A partir dels aliments cultivats amb estruvita s'ha pogut comprovar que tenen un contingut molt baix en metalls pesants, si es comparen amb fertilitzants comercials.

De fet, s'ha observat l'absència de metalls pesants com el cadmi, l'arsènic, el plom i el níquel, i una concentració més baixa de coure en mostres de col xinesa cultivades amb estruvita. Hi ha estudis realitzats per Ryu et al., (2012) que demostren que l'ús d'estruvita no va contribuir a l'augment de l'absorció de metalls en espinacs (*Spinacia Oleracea*) si es comparava amb fertilitzants comercials.

- Reductor de contaminants a l'aigua: Aquest compost pot precipitar a partir de qualsevol aigua residual rica en els nutrients magnesi, fòsfor i amoni, que són els macronutrients més essencials que requereixen les plantes superiors i diversos cultius comercials. Moltes d'aquestes fonts d'aigües residuals s'estan explorant, en els últims anys, amb tecnologies avançades per millorar la recuperació d'estruvita.

S'estima que el 15-20% de la demanda mundial de roca fosfòrica podria ser satisfeta, exclusivament, mitjançant la recuperació de fòsfor dels fluxos de residus domèstics.(Nageshwari & Balasubramanian, 2022).

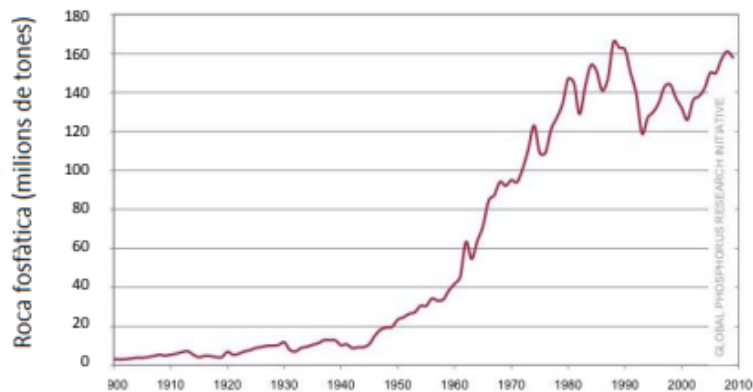
Aproximadament, s'extreu roca fosfàtica des de l'any 1840 (Gràfic 1). L'extracció de roques de fosfat va augmentar, lentament, a més de 2 Tg/any l'any 1940. Posteriorment, va experimentar un augment 10 vegades més gran a causa de la mineria de fòsfor dels anys 40 als 80 del segle passat. (Environ. Sci. Technol., 2018)

La demanda global de fòsfor augmenta constantment a causa del creixement de la població i de l'augment de les necessitats de fertilitzants agrícoles. Com a recurs finit, han sorgit preocupacions sobre l'escassetat de fòsfor. (S.J. Van Kauwenbergh, World Phosphate Rock Reserves and Resources Technical Bulletin IFDC-T-75, 2010)

El Programa Internacional de Correlació Geològica (PICG) va calcular, el 1987, que hi podria haver uns 163.000 milions de tones de roca fosfàtica a tot el món, corresponents a més de 13.000 milions de tones de fòsfor, aparentment suficients per a ser utilitzats durant un mil·lenni. Aquestes estimacions, però, inclouen tipus de roques que són poc aprofitables perquè no es consideren econòmicament recuperables amb la tecnologia actual. (Roberts, 2002)

Per tant, les estimacions dels dipòsits de fòsfor són de 15.000 milions de tones, tot i que prop de 167 milions de tones són extretes cada any (Gràfic 1). Com que l'agricultura

moderna depèn del fòsfor derivat de la roca fosfatada, que és un recurs no renovable, s'estima que les reserves globals actuals es poden esgotar d'aquí a 50-100 anys. (Cordell et al., 2009)



Gràfic 1: Extracció mundial de roca fosfàtica. Font: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2010.

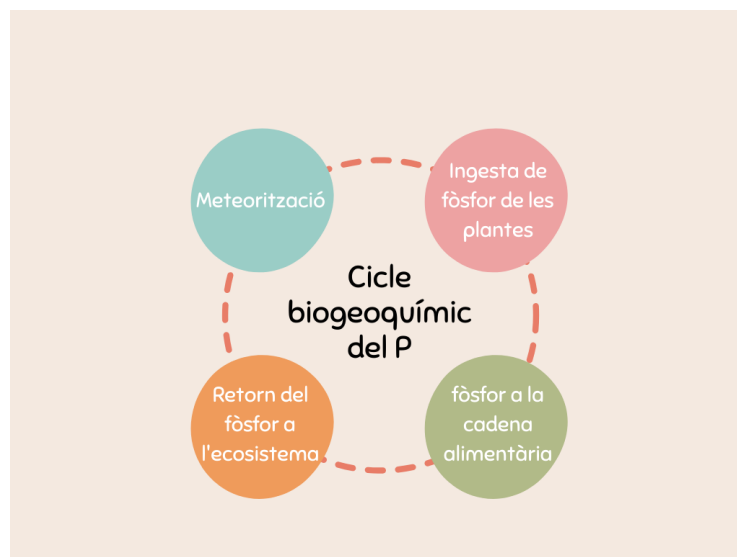
### 3.3 Els cicles del fòsfor

- **Cicle biogeoquímic** (Imatge 2):

El cicle biogeoquímic del fòsfor és el procés pel qual el fòsfor es transfereix per la litosfera, la hidrosfera i la biosfera. A diferència d'altres cicles biogeoquímics, l'atmosfera no participa en el cicle, ja que la majoria dels compostos de fòsfor implicats en el cicle es troben en forma sòlida. És un procés lent, de milions d'anys que es pot dividir en quatre passos:

- Meteorització: les roques, que són una de les fonts primàries i dipòsits de fòsfor, s'erosionen per l'acció de la pluja, el vent o per l'àcid produït per diferents microorganismes. El fòsfor arriba al sòl i també és transportat pels rius fins a llacs i oceans on sedimenta.
- Ingesta de fòsfor de les plantes: el fòsfor disponible al sòl és absorbit per diferents éssers vius com les plantes i els microorganismes. El fòsfor absorbit per les plantes s'utilitza per formar diferents compostos orgànics.

- Moviment del fòsfor a la cadena alimentària: els compostos orgànics circulen a través de la cadena alimentària a mesura que els consumidors s'alimenten dels productors.
- Retorn del fòsfor a l'ecosistema: el fòsfor present en els éssers vius es pot transferir de nou al reservori de la litosfera per l'acció dels microorganismes descomponedors sobre les plantes, animals morts i substàncies de rebuig que transformen el fòsfor orgànic en inorgànic. El fòsfor del sòl també es transporta a l'oceà durant les pluges per dissolució. El fòsfor de l'oceà es diposita formant capes de sediments que donaran lloc a la formació de roques. En milions d'anys hi haurà un aixecament tectònic. (Sapkota, 2023)



*Imatge 2: Esquema del cicle biogeoquímic del fòsfor. Font: pròpia*

- **Cicle antropogènic del fòsfor** (Imatge 3):

Aquest és el cicle no natural del fòsfor, és a dir, el que es veu afectat per la intervenció humana. La principal alteració és l'extracció de roca fosfatada. (Environ. Sci. Technol., 2018)

En el cicle antropogènic, el fòsfor s'extreu de la roca fosfàtica per ser utilitzat en la indústria (detergents, additius, etc.) i en l'agricultura. Els humans consumim aquests productes que acaben, bàsicament, en aigües residuals.

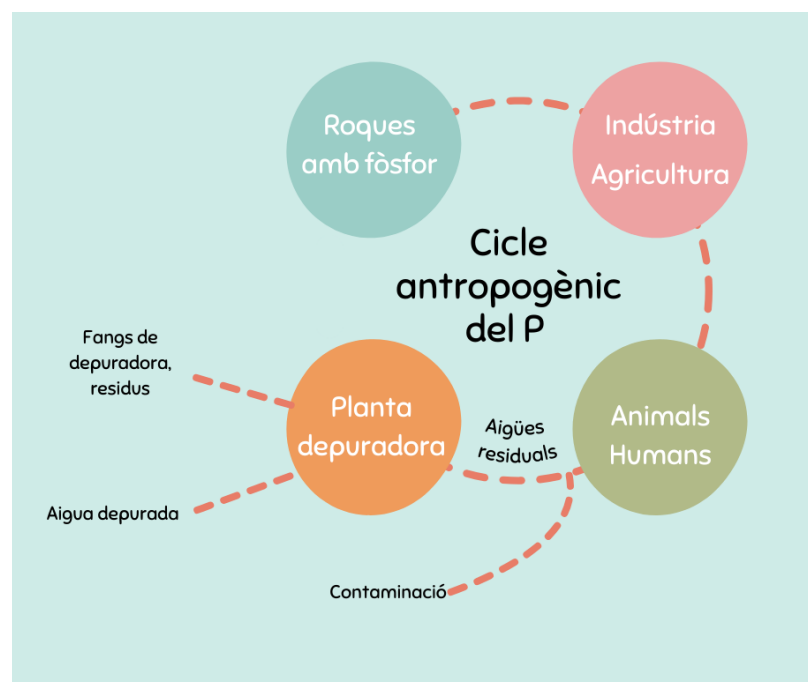
Després del procés de depuració d'aigües residuals s'obté: un efluent, que s'aboca al riu o al mar; uns subproductes semisòlids, anomenats fangs de depuradora, que s'aboquen a camps

de conreu i la resta de residus, que es duen a l'abocador. Si les aigües residuals no passen pel procés de depuració, s'aboquen directament al medi aquàtic. Aquest cicle té una durada d'entre setmanes i mesos.

El plantejament d'aquest cicle no és tancat, per tant, resulta insostenible per diverses causes:

- Es consumeix més fòsfor del que se'n produeix naturalment.
- Poca viabilitat per trobar ús als residus de la planta depuradora i, per tant, els residus van cap a un abocador.
- Segons dades de l'ONU (2017) més del 80% de les aigües resultants de l'activitat humana s'aboquen a rius o al mar sense cap procés de depuració.

Aquests fets poden causar problemes ambientals.



*Imatge 3: Esquema del cicle antropogènic del fòsfor. Font: pròpia*

### 3.4 El fòsfor com a contaminant

Els canvis antropogènics en el cicle del fòsfor provoquen canvis regionals i globals, sobretot, en les transferències aquàtiques de fòsfor. Les pèrdues de fòsfor, que fertilitzen terres de conreu, a través de l'erosió i l'escorrentia o lixiviació s'han reconegut com el principal contribuent.

A nivell mundial, al voltant del 56% de les aportacions de fòsfor al medi aquàtic són induïdes per l'escorrentia superficial de les terres de conreu, considerant que en aquest últim segle ha augmentat un 21%. S'ha estimat que les pèrdues globals de fòsfor de les terres de conreu a l'aigua dolça són entre 5,0 i 26,4 Tg·any<sup>-1</sup>, amb incerteses, especialment grans, a causa de les taxes d'erosió del sòl variables i del contingut de fòsfor del sòl. (Zengwei Yuan, 2018)

#### 3.4.1 L'eutrofització

L'eutrofització (del grec εν, ben, i τροφειν, nodrit) és un procés de contaminació de les aigües que es produeix quan en un llac, riu, o a la costa hi ha presència de fòsfor i nitrogen en excés. Com a conseqüència, es genera un excessiu creixement d'algues que acaba produint escassetat d'oxigen, a causa d'això, moren gran part del éssers vius i pot arribar a col·lapsar l'ecosistema. (*European Environment Agency*, s.d.)

L'origen de l'eutrofització pot ser natural o antropogènic:

- **Origen natural:**

Procés que es produeix molt lentament i de manera natural en tots els sistemes aquàtics, que van rebent nutrients per als animals i plantes a causa de l'erosió de les roques fosfatades.(Oyarzo, 2007)

- **Origen antropogènic:**

Són tots els processos en què hi participa l'activitat humana i que han desequilibrat el cicle del fòsfor. Els principals agents que afavoreixen l'arribada en excés de fòsfor al medi aquàtic són:

- Detergents: Tot i això, en diversos països d'Europa i de l'Amèrica del Nord és prohibit que els detergents continguin fosfats. (Qualitat Ecològica Dels Rius De La Província De Barcelona(Universitat de Barcelona), s.d.)

- Fertilitzants agrícoles: Tal com s'ha explicat anteriorment, el fòsfor és un dels nutrients més importants per assegurar la producció d'aliment, sent essencial en els cultius per a arribar a una producció òptima. (Gemma Murillo, Carlos Ortiz, Núria Canut (DARP), 2020)
- Desforestació del sòl: L'explotació excessiva dels recursos forestals provoca l'erosió massiva del sòl i els nutrients del terreny es desplacen més fàcilment amb l'aigua de la pluja. (*Eutrophication: Causes, Consequences, and Controls in Aquatic Ecosystems / Learn Science at Scitable*, s.d.)
- Aigües residuals urbanes: Contenen, en alta concentració, fosfats i nitrogen, en forma de nitrit, nitrats i amoni.

Els principals efectes o danys col·laterals de l'eutrofització són:

- Augment de la producció i biomassa de productors primaris. És a dir, creixement d'algues en excés.
- Disminució del contingut d'oxigen dissolt d'una massa d'aigua anomenada hipòxia.
- Disminució de la biodiversitat natural aquàtica, especialment peixos, causat per la falta d'oxigen i el desequilibri de l'ecosistema.
- Disminució o pèrdua de la biodiversitat de les espècies comercials.
- L'aigua pot tenir mal gust, mala olor i color, característiques que poden causar una reducció de la possibilitat d'utilització de l'aigua per fins recreatius i el turisme.
- Algunes espècies de fitoplàncton produeixen toxines que causen símptomes greus com ara diarrea, pèrdua de memòria, paràlisi i, en quadres greus, la mort. (Knockaert, s.d.)

Es poden observar diferents casos d'eutrofització en molts llacs i rius. Per exemple en el mar Caspi, la costa del mar del Nord, els grans llacs dels Estats Units d'Amèrica, com en el llac Erie que va arribar a generar-se 3000 m<sup>2</sup> de floracions d'algues, o el Mar Menor, a Múrcia, que hi ha una gran mortaldat de peixos i crustacis.

### 3.5 Legislació

La legislació té un paper important per evitar la problemàtica derivada de les altes concentracions de fòsfor en aigües residuals que provenen de l'ús domèstic i industrial. Cada vegada s'estableixen més límits per regular la contaminació a les aigües.

#### 3.5.1 Europa

La Directiva 91/271/CEE estableix dues obligacions: en primer lloc, les aglomeracions urbanes han de disposar de sistemes de col·lectors per a la recollida i conducció de les aigües residuals i, en segon lloc, es preveuen diferents tractaments a què s'han de sotmetre les aigües abans del seu abocament a les aigües continentals o marines.

#### 3.5.2 Espanya

Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, pel que s'estableixen “normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas” (BOE num 312, de 30/12/1995). Procedent de l'aplicació de la Directiva 91/271/CEE, estableix diferents mesures per aconseguir una millor qualitat de les aigües continentals i marítimes respectivament, entre les quals cal destacar la submissió a autorització prèvia de les activitats susceptibles de provocar la contaminació del domini públic hidràulic o del domini públic marítim-terrestre i, en especial, els abocaments.

#### 3.5.3 Catalunya

El Decret legislatiu 3/2003, de 4 de novembre, pel qual s'aprova el text refós de la legislació en matèria d'aigües a Catalunya (DOGC núm. 4015, de 21/11/2003). Té com a objectiu regular les competències de la Generalitat i dels ens locals en matèria d'aigües, així com la preservació, la protecció i la millora del medi per tal de complir amb la normativa europea.

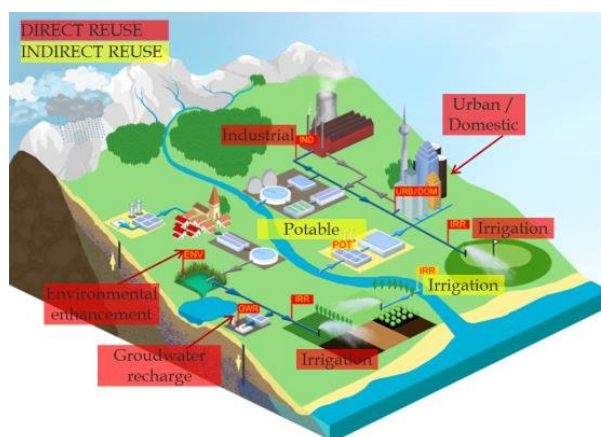
## 4. CARACTERÍSTIQUES I TRACTAMENT D'AIGÜES RESIDUALS

### 4.1 Característiques i cicle de l'aigua

L'aigua és incolora, inodora i insípida, essencial per a la vida i present en estat líquid, sòlid i gasós. La distribució d'aigua al món es divideix en un 98% d'aigua salada i un 2% d'aigua dolça, dins la qual un 87% es troba en estat sòlid, un 12% en aigües subterrànies o aqüífers i només un 1% en rius i llacs. Per tant, la quantitat d'aigua disponible per a la població mundial és molt petita. (University of Nebraska-Lincoln, 2024)

En el cicle natural de l'aigua, s'evapora de la superfície de la terra, es condensa en forma de núvols i precipita a la superfície terrestre en forma de pluja, neu o calamarsa. L'aigua que precipita s'acumula als rius, llacs, al sòl, a les capes poroses de roca i, bona part, als oceans, on tornarà a evaporar-se. (George Huffman, s.d.)

Tot i això, aquest cicle natural de l'aigua es veu pertorbat per l'acció humana, que la necessita per a múltiples usos, sobretot vitals i domèstics, industrials, agrícoles i energètics. Després de ser utilitzada es genera una aigua residual, que s'ha de tractar, per ser retornada al medi natural. D'aquesta manera, es produeix un cicle antropogènic. (Imatge 4)



Imatge 4: Cicle antropogènic de l'aigua. Font: Wintgens et al., 2006

## 4.2 Contaminació de les aigües

Depenent de la procedència de l'ús de l'aigua es generen dos grans tipus d'aigües residuals.

### 4.2.1 Aigües residuals industrials

Aquests aigües residuals procedeixen de l'ús industrial de l'aigua (per exemple la producció d'acer, centrals elèctriques, fabricació química etc.) i presenten elements molt contaminants i específics. Per això no seran tractades en aquest treball.

### 4.2.2 Aigües residuals urbanes

Les aigües residuals es defineixen com la combinació de líquids que transporten residus procedents de residències, instal·lacions públiques i centres comercials, dels quals es poden afegir aigües subterrànies, superficials i pluvials. En general, contenen aproximadament un 99% d'aigua i la resta està constituïda per matèria orgànica, matèria inorgànica, nutrients, metalls i microorganismes, però la composició és molt variable.

Una porció important dels components està present en forma de partícules disperses a l'aigua que augmenten la demanda química d'oxigen, DQO (o en anglès Chemical Oxygen Demand, COD). El COD és la quantitat d'oxigen que seria necessari per poder oxidar la matèria orgànica i és un dels indicadors més importants per mesurar la contaminació en aigua. (Nishio & Nakashimada, 2013)

- **Constituents orgànics:**

Formats, sobretot, per combinacions de carboni, hidrogen i oxigen, amb la presència en alguns casos de nitrogen. Normalment, la matèria orgànica d'una aigua residual està composta per proteïnes (40-60%), hidrats de carboni (25-50%) i greixos i olis (10%). Un altre compost orgànic amb presència important a les aigües residuals urbanes és la urea, principal constituent de l'orina. Però, a causa de la seva velocitat de descomposició, la urea gairebé mai és present en aigües que no hagin estat contaminades de forma recent. (Metcalf & Eddy, 1995)

- **Constituents inorgànics:**

Els components inorgànics, que tenen més importància pel control de la qualitat de les aigües residuals, són el pH, els clorurs, el sofre, els compostos tòxics (pesticides, insecticides i metalls pesants), l'alcalinitat i els gasos ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  i  $CH_4$ ). (Oyarzo, 2007)

- **Nutrients:**

Bàsicament, són formats per nitrogen i fòsfor. A més a més, són essencials per al creixement de microorganismes i plantes. Per això, quan el contingut de nutrients és insuficient per realitzar les funcions metabòliques bàsiques dels microorganismes autòtrofs, és necessari afegir-los.

- **Microorganismes:**

Els organismes que integren l'ecosistema de l'aigua residual urbana són, principalment, virus, bacteris, fongs, protozous i nematodes. Els microorganismes trobats en una aigua residual urbana poden provenir de deixalles humanes que estiguin infectades i siguin portadores de malalties intestinals.(Cristina Tuser, 2021)

## **4.3 Introducció als sistemes de depuració en aigües residuals urbanes**

Per desestabilitzar el mínim possible els ecosistemes, les aigües residuals, producte de l'ús humà, són tractades en plantes de depuració anomenades Estació Depuradora d'Aigües Residuals (EDAR), abans de ser retornades al seu medi. S'entén per depuració de l'aigua residual, la millora de la seva qualitat mitjançant l'eliminació de les substàncies.

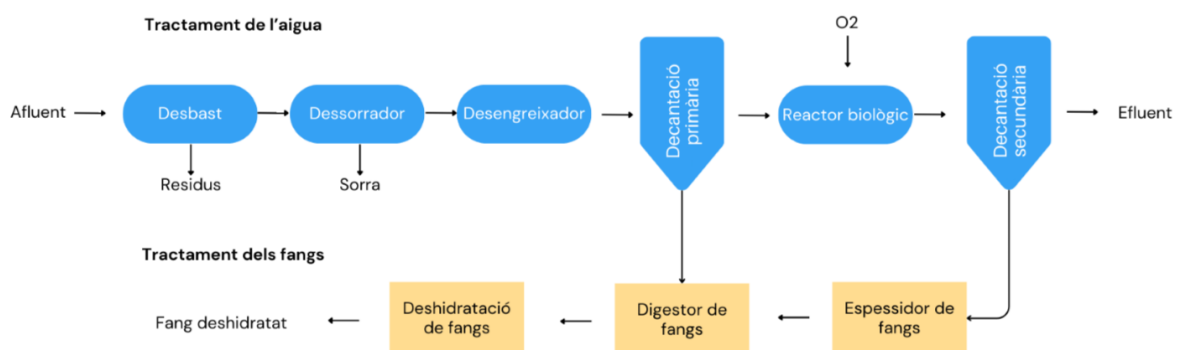
Fins a principis del segle XX les aigües residuals no es tractaven. Des que es va detectar el problema de l'eutrofització, es van implementar els primers tractaments físics i químics, sobretot a partir de la primera dècada del 1950. Posteriorment, es va desenvolupar el sistema de tractament biològic i cap als anys 70 es va implementar el tractament químic del fòsfor i el nitrogen, constituït, bàsicament, per precipitacions. Tots aquests sistemes

conformen el grup de tractaments convencional que s'utilitzen actualment. (Metcalf & Eddy, 1995)

Per altra banda, actualment, per a l'eliminació i recuperació del fòsfor en aigües residuals urbanes s'està començant a investigar amb un sistema millorat del tractament biològic anomenat Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR) que segueix la configuració de tres tancs en condicions anaeròbiques, anòxiques i òxiques o aeròbies (AAO o A2O). A més a més, el sistema que s'està estudiant, i que suposa un dels més innovadors, és amb el Side-Stream Enhanced Biological Phosphorus Removal (S2EBPR).

## 4.4 Tractament d'aigües residuals urbanes convencional

El procés de depuració de l'aigua es pot dissenyar en funció de les característiques de l'aigua afluent i de l'objectiu a assolir en l'efluent. Tot i això, en funció de la tasca que desenvolupen dintre del procés global, les operacions unitàries utilitzades en el tractament de l'aigua residual es poden classificar de la següent manera: pretractament, tractament biològic, tractament químic de fòsfor i de nitrogen i tractament de fangs.



*Imatge 5: Línies de tractament d'una EDAR clàssica. Font: pròpia, basat en esquema de l'Agència Catalana de l'Aigua.*

### 4.3.2 Pretractament

L'aigua que arriba a l'estació depuradora a través d'un sistema de col·lectors es sotmet a la primera fase, el pretractament. És el primer tractament que rep l'aigua afluent i té la finalitat

bàsica d'eliminar qualsevol material que pugi fer malbé la maquinària present en la planta i desestabilitzar el procés. L'aigua sol passar pels següents tancs:

- **Desbast:**

Les aigües residuals dels usos urbans i industrials i que arriben a l'EDAR mitjançant la xarxa de col·lectors, poden portar sòlids de mida gran com fustes, teixits, plàstics, tovalloletes humides, pedres i altres residus. Aquests són separats, en aquesta fase, a través de reixes de desbast on queden retinguts en funció de la llum de pas o tamany de les reixes.

- **Desarenador:**

Les xarxes de clavegueram que recullen les aigües urbanes, sovint també recullen les aigües pluvials. Aquestes pot ser que transportin sorres que s'eliminen en aquesta fase a través del dessorrador que es constitueix per un conjunt de sorres que actuen de filtre.

- **Desgreixador:**

Un altre dels elements que transporta l'aigua residual que arriba a la planta de tractament són greixos i olis, i que cal retirar-los del procés de depuració. Aquesta acció es realitza als equips de flotació, com que els greixos i olis són menys densos que l'aigua suren i queden a la superfície d'on són retirats amb unes rasquetes.

### 4.3.3 Tractament biològic

Inclou les operacions encaminades a eliminar una fracció important dels sòlids en suspensió de l'aigua residual i la matèria orgànica associada als sòlids. Es tracta, bàsicament, d'operacions de separació física per sedimentació en decantadors primaris. (Roberts, 2002)

- **Decantació primària:**

Es realitza una primera decantació de matèria orgànica i inorgànica. Les depuradores biològiques poden incloure aquest procés, o no, depenent del grau de contaminació de l'aigua entrant.

- **Reactor biològic:**

És l'equip on es digereix la matèria orgànica present en les aigües residuals per mitjà de l'activitat biològica de microorganismes (fangs) que hi ha a l'aigua. Aquesta activitat s'optimitza amb la incorporació d'aire o d'oxigen. En aquest procés es sol reduir la concentració de compostos orgànics de l'aigua per mitjà dels fangs i normalment s'eliminen el fòsfor i el nitrogen.

L'activitat biològica dels organismes consisteix en el desenvolupament de microorganismes a l'aigua, que poden absorbir i emmagatzemar fòsfor com a polifosfat. D'aquesta manera el fòsfor s'incorpora a la biomassa que després se separa de l'aigua tractada al final del procés.

- **Decantació secundària:**

En aquest recinte és on es realitza la separació de l'aigua depurada dels fangs biològics. Una part d'aquests fangs es redirigeix cap al reactor biològic i una altra es condueix cap a l'espessidor de fangs. Les aigües depurades són abocades al medi receptor o bé segueixen el seu tractament en equips de depuració anomenats terciaris. (Agència Catalana de l'Aigua, 2024)

#### 4.3.4 Tractament químic de fòsfor i nitrogen

Aquest tractament, també anomenat terciari, en moltes EDARs encara no es duu a terme perquè és més modern. Inclou les operacions unitàries dedicades a aconseguir un efluent de major qualitat que compleixi els criteris de vessament o també per poder reutilitzar l'aigua depurada. Aquest tractament té com a finalitat reduir el contingut en matèria orgànica i nutrients. També s'hi sol incloure una desinfecció per eliminar els microorganismes patògens de l'aigua. (Oriber, Universitat Politècnica València, depuració d'aigües residuals urbanes, s. d.)

- **Eliminació química del fòsfor:**

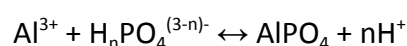
Per eliminar el fòsfor s'utilitza el sistema de la precipitació química, que és el procés d'una reacció química, en una solució aquosa, que forma un sòlid anomenat precipitat que sedimenta al fons del recipient. Per tant, es pot separar la dissolució aquosa del precipitat. En el cas de l'eliminació del fòsfor, es produeix una reacció química en la qual es forma un

precipitat que conté el fòsfor de les aigües residuals. (Institut Europeu de Química Física i Biologia, 2024)

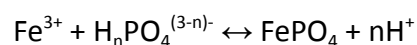
Es practiquen dos tipus de reaccions de precipitació diferents:

- Precipitació de fosfat amb ió alumini ( $\text{Al}^{3+}$ ) o ió ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ): L'esquema general de la reacció del fòsfor amb el ió alumini o amb el ió ferro es mostra en les reaccions 1 i 2, respectivament.

1. Reacció amb ió alumini: el ió alumini reacciona amb l'àcid formant hidrogen i fosfat d'alumini.



2. Reacció amb ió ferro: el ió ferro reacciona amb l'àcid formant fosfat de ferro i hidrogen.



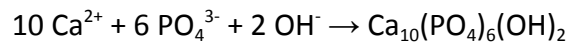
En les dues reaccions la proporció estequiomètrica teòrica és d'1 mol de  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Al}^{3+}$  per mol de fosfat, però la realitat és força més complexa perquè hi ha moltes reaccions competidores. La dosi real necessària s'ha d'establir mitjançant proves al laboratori.

Actualment, s'ha demostrat que les veritables espècies involucrades en la precipitació no són  $\text{FePO}_4$  ni  $\text{AlPO}_4$ , perquè només són majoritàries a  $\text{pH} < 5$ . El procés majoritari és l'adsorció de  $\text{PO}_4^{3-}$  en flòculs formats per la precipitació de trihidròxid de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) o trihidròxid d'alumini ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Posteriorment, se separen els flòculs d'hidròxid-fosfat de la fase líquida per sedimentació o per filtració.

Aquest sistema presenta bastants desavantatges:

- a) En el procés de coagulació poden co-precipitar altres metalls com ara coure o mercuri.
  - b) El fosfat d'alumini i el fosfat de ferro no tenen cap sortida, per tant, aquest precipitat va a l'abocador.
  - c) Les sals metàl·liques són àcides i redueixen el pH.
- Precipitació de fosfat amb calci: El calci s'afegeix, generalment, en forma de calç:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

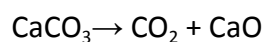
Quan s'afegeix la calç, primer precipita el calci amb el bicarbonat, present al medi, formant carbonat de calci ( $\text{CaCO}_3$ ). Com que el pH augmenta per sobre de 10, els ions de calci reaccionen amb el fosfat, precipitant en forma d'hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ).



Aquest sistema, presentat com a alternativa de la precipitació amb alumini, també té desavantatges:

- a) Es produeixen molts més fangs que en el cas d'utilitzar sals d' $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ .
- b) Hi ha problemes associats a l'emmagatzematge, maneigament i operació de la calç.
- c) Aquest procés augmenta el pH de l'aigua residual, per la qual cosa normalment s'utilitza  $\text{CO}_2$  per neutralitzar-lo.

Si es practica un sistema de regeneració de calç, es produeix una transformació de carbonat de calci a diòxid de carboni i òxid de calci:



Mitjançant aquest procés a una temperatura de  $980^\circ\text{C}$  poden baixar els costos ja que la calç es reutilitza i el  $\text{CO}_2$  s'utilitza per a la neutralització.

Encara que el cost de la calç és menor que el de les sals d' $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , només s'utilitza a grans EDARs pels problemes esmentats. (J.Baeza, 2018)

#### 4.3.5 Tractament de fangs

Aquesta és l'última part del procés on es tracten els biosòlids o fangs que s'han obtingut durant el procés.

Tècnicament, els fangs s'anomenen biosòlids o fangs/llots de depuració.

Aquests fangs de depuració provenen de les fraccions separades en els decantadors primaris i secundaris del tractament biològic de les EDARs.

S'utilitza el terme matèria fresca per fer referència al biosòlid en la seva presentació física, incloent-hi tant les fraccions sòlides (matèria seca) com les líquides. Per altra banda, s'utilitza

el terme matèria seca per a fer referència a la fracció sòlida del biosòlid (matèria orgànica i matèria mineral) sense considerar-ne el contingut d'aigua.

- **Espessidor de fang:**

És el primer element de la línia de fangs. En aquesta fase, encara amb un elevat percentatge d'aigua, els fangs o la matèria decantada es concentra, barreja i homogeneïtza per tal de reduir-ne el volum i poder tractar-los posteriorment amb més eficàcia.

- **Digestor de fangs:**

El digestor és un element que no està present en tots els casos dins la línia de fangs d'una EDAR. La seva funció és obtenir un fang apte principalment per l'agricultura, mitjançant una digestió anaeròbica. D'aquest procés s'obté el gas metà que s'utilitza per produir energia.

- **Deshidratació de fangs:**

En aquest procés, l'objectiu és assolir un percentatge de sequedat elevada dels fangs mitjançant aparells com els filtres, premsa o centrífugues. El destí d'aquests fangs és el compostatge, la producció d'energia o l'enviament a un dipòsit controlat. (Agència Catalana de l'Aigua ACA, 2007)

#### 4.3.6 Tractaments de les EDARS a Catalunya

Malgrat aquest esquema genèric, sovint no es realitzen tots els processos, a causa de les característiques de l'aigua residual que recull de cada població. En definitiva, cada depuradora té el seu propi procés, com per exemple:

- **Depuradora de Manresa:**

No té tractament químic de fòsfor i nitrogen perquè s'ha considerat que no és necessari.

- **Depuradora de Rosselló:**

Aquesta depuradora, de la conca del Segre, té tractament biològic amb tractament químic de fòsfor i nitrogen.

- **Depuradora del Besòs:**

Té tractament biològic, però sense tractament químic de fòsfor i nitrogen perquè s'ha considerat que l'impacte ambiental dels seus abocaments és mínim, i les regulacions locals ho permeten.

- **Depuradora del Baix Llobregat:**

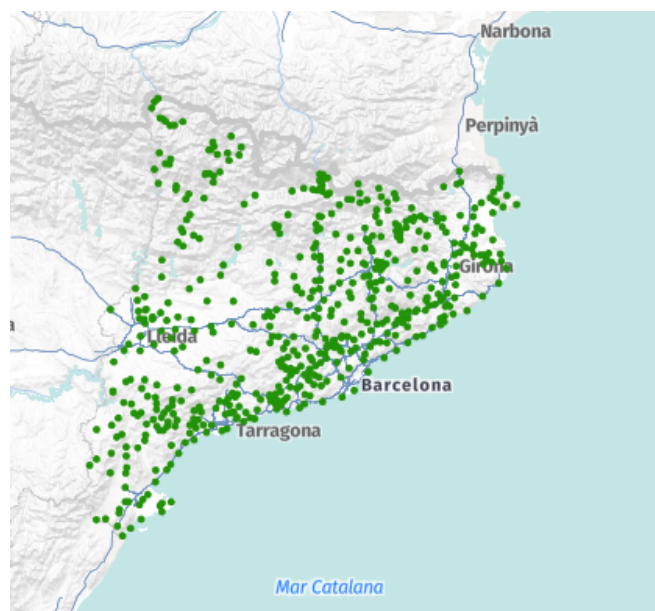
Té tractament biològic i químic d'eliminació de nitrogen i fòsfor.

- **Depuradora de Valls-poble:**

Disposa d'un tractament biològic amb un tractament químic de fòsfor i nitrogen. Aquesta depuradora recull les aigües residuals del nucli i també l'efluent de l'EDAR de Valls-polígon industrial.

- **Depuradora de Reus:**

Disposa, només, de tractament biològic, sense tractament químic d'eliminació de fòsfor i nitrogen. (El sanejament a Catalunya,ACA, 2018)



*Imatge 6: Localitzacions de totes les EDARs de Catalunya Font: Visor ACA, 2024*

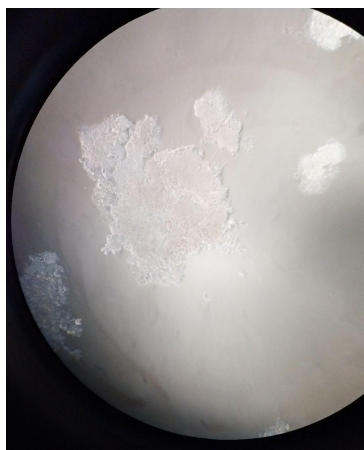
## 4.5 Sistema de depuració d'aigües residuals urbanes per recuperar fòsfor

En el tractament convencional s'elimina el fòsfor químicament o, si el procés és biològic, hi ha una certa eliminació del fòsfor associada al creixement dels fangs però de poca importància. Els fangs de depuradora contenen entre un 1,5 % i 2% de fòsfor en pes sec.

Com que un dels objectius de les EDAR és controlar la concentració de fosfats al medi, es fa servir un tipus d'organismes, utilitzant-los com a fangs, anomenats PAO, acrònim de la terminologia *polyphosphate accumulating organisms*, capaços d'acumular fòsfor en proporcions per sobre de les corresponents als requisits metabòlics normals. La planta depuradora pretén afavorir el metabolisme d'aquests organismes, per cultivar-los, alternant les condicions anaeròbiques i aeròbiques, per seguir un procés de recuperació millorada del fòsfor anomenat EBPR (Enhanced Biological Phosphorus Removal), que es basa en la configuració de tres tancs, col·locats en continu, amb condicions diferents: anaeròbiques, anòxiques i òxiques, anomenades AAO o A2O. (Oehmen et al., 2007)

### 4.5.1 Bacteris PAO: vies metabòliques

Els PAO (*polyphosphate accumulating organism*) són uns bacteris que tenen la capacitat d'acumular grans quantitats de fòsfor (fins un 38% en pes sec) en forma de polifosfats dins de les seves cèl·lules. Són bacteris facultatius, és a dir, es veuen afavorits quan alternen diferents ambients. En el seu cas, tenen dues vies metabòliques diferents, segons si es troben en un ambient anaeròbic (sense oxigen) o aeròbic (amb oxigen). En resum, estan adaptats per viure en ambients que hi sol manca l'oxigen com en sediments de llacs i rius i en zones costaneres, on les condicions varien entre capes anaeròbiques profundes i capes oxigenades més superficials.



*Imatge 7: Fotografia de l'ocular d'un microscopi òptic on es veuen els bacteris PAO. També s'observen altres bacteris com els GAO (Glycogen Accumulating Organisms), que acumulen glicogen. Font: pròpia*

Les dues vies metabòliques dels bacteris PAO es distingeixen per les següents característiques (Imatge 8):

- **Condicions anaeròbies:**

A diferència de la resta de fangs heteròtrofs convencionals, aquests organismes consumeixen àcids volàtils grassos, AVG, (en anglès VFA de *volatile fatty acids*) del medi i els emmagatzemen en forma d'un polímer orgànic, anomenat PHA (polihidroxialcanoat), consumint energia en forma d'ATP.

D'altra banda, el bacteri PAO té reserves de glicogen. Durant la glicòlisi (degradació del glicogen) es genera  $\text{NADH}_2$ , molècula que té un alt poder reductor.

L'energia, en forma d'ATP, necessària per sintetitzar el PHA, l'obtenen del trencament dels enllaços del Polifosfat, poli-P, format per fosfat, majoritàriament, però també de potassi i magnesi, que mantenen l'electroneutralitat. La fórmula del Poli-P és  $\text{Mg}_{1/3}\text{K}_{1/3}\text{PO}_3$ . Quan es degrada el Poli-P, s'allibera fosfat al medi i amb menys quantitat potassi i magnesi.

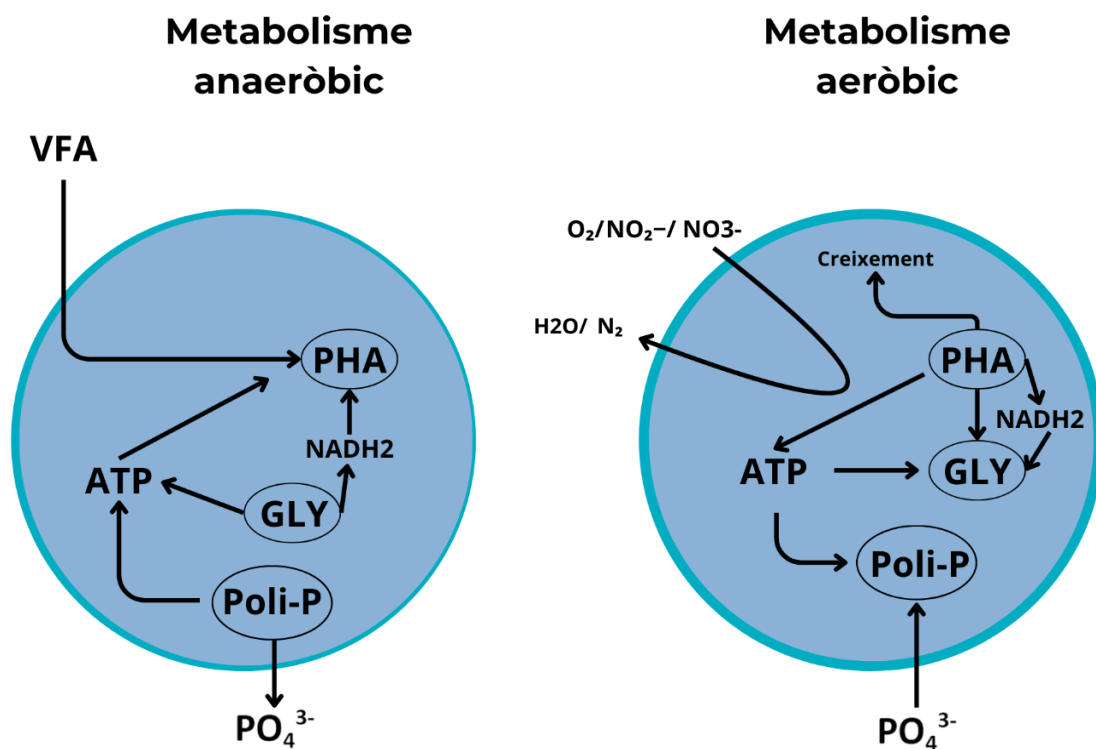
El poder reductor necessari per sintetitzar el PHA l'obtenen del  $\text{NADH}_2$ .

- **Condicions aeròbies:**

Els PAO utilitzen l'energia emmagatzemada en forma de PHA per créixer i reproduir-se per bipartició. En aquestes condicions aeròbies, el PHA s'oxida i es formen ATP que serviran per recuperar les reserves de Poli-P, captant  $\text{PO}_4^{3-}$  del medi.

També en l'oxidació del PHA s'allibera  $\text{NADH}_2$ , que serveix per augmentar les reserves de glicogen.

Els bacteris PAO, en aquestes condicions, capten més quantitat de  $\text{PO}_4^{3-}$  que el que alliberen en condicions anaeròbies i això permet una eliminació real i neta de fòsfor en una EDAR amb EBPR. (Ecuaciones y cálculos para el tratamiento de aguas, 2019)



Imatge 8: Esquema del metabolisme dels PAO. Font: pròpia basat en el llibre: Ecuaciones y cálculos para el tratamiento de aguas (2019)

La mort cel·lular o lisi dels PAO es produeix si el temps de retenció en un ambient és prolongat i hi ha competència entre ells per l'aliment. La mort produeix la degradació dels bacteris i dels polímers del seu interior, que s'alliberen al medi. El polifosfat s'allibera en forma dels seus monòmers ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ), el glicogen i el PHA s'alliberen en forma de VFA. (Universitat Politècnica de València, 2019)

#### 4.5.2 Funcionament de la EBPR i S2EBPR

En els últims treballs en plantes de tractament d'aigües per eliminar i recuperar el fòsfor, s'ha implementat el procés de recuperació millorada, anomenat EBPR (Enhanced Biological Phosphorus Removal), basat en la configuració de tres ambients diferents: anaeròbics, anòxics i aeròbics, per fomentar el creixement dels bacteris PAO. Aquest procés planteja alguns problemes, i per això s'està investigant en una nova versió afegint un tanc en el sistema esmentat, que s'anomena Side-Stream Enhanced Biological Phosphorus Removal (S2EBPR).

##### 4.5.2.1 Pretractament

Es segueix un tractament igual que en el sistema convencional. Hi ha el desbast, el desarenador i el desengreixador.

##### 4.5.2.2 Tractament biològic seguint la configuració AAO

L'aigua residual amb el bacteri PAO (*polyphosphate accumulating organism*) passa per tres tancs amb diferents ambients. L'objectiu d'aquest sistema és reduir els nivells de nutrients (fòsfor i nitrogen) i el COD. (UPV, s.d.)

Cada tanc té un temps de retenció de fangs (sludge retention time, SRT), que és un paràmetre important que determina la durada que els fangs es mantenen en el sistema, abans de ser eliminats o retirats per evitar un excés de biomassa. Els fangs, que majoritàriament estan compostos pels PAO, i que es retiren, s'anomenen residus de fangs activats (*wasted activated sludge*, WAS).

En aquest sistema també existeix un paràmetre que s'anomena temps de retenció hidràulic (*hydraulic retention time*, HRT), que defineix el temps mitjà de l'aigua residual que es manté dins de cada tanc. Aquest paràmetre depèn del volum del tanc i del cabal d'aigua.

- **Tanc ambient anaeròbic:**

En el tanc anaeròbic, el metabolisme dels PAO produeix que es consumeixi AGV del medi aquós i s'alliberi  $\text{PO}_4^{3-}$ , de manera que es permet crear ATP. Perquè els organismes obtinguin més rendiment es necessita AGV extern que prové de les aigües residuals urbanes i, sovint, també s'afegeix acetat o diòxid de carboni artificialment.

En aquest tanc, a causa del metabolisme dels PAO, el WAS està constituït per matèria fresca formada, majoritàriament, per una part aquosa carregada de fosfats, i una petita part que es troba en matèria seca.

- **Tanc ambient anòxic:**

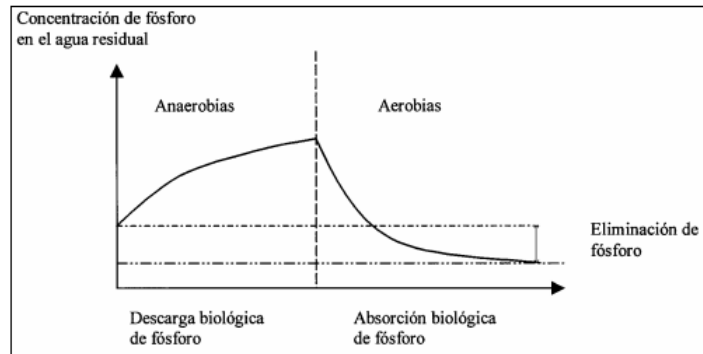
En aquest tanc es produeix la desnitrificació, que és un procés biològic on es redueix el nitrit i el nitrat, utilitzant l'oxigen com a acceptor d'electrons, i formant nitrogen molecular.

La zona anòxica és deficient en oxigen dissolt, però conté oxigen en forma de nitrit o nitrat. Aquests compostos s'introdueixen mitjançant la recirculació de fangs nitrificats des de la secció aeròbica i els propis que aporta l'afluent provinents del tanc anaeròbic.

- **Tanc ambient òxic o aeròbic:**

En el tanc aeròbic o òxic els PAOs es troben en unes altres condicions i el seu metabolisme funciona diferent. Consumeixen l'energia creada a la fase anaeròbia per créixer i reproduir-se i necessiten captar els fosfats del medi. (Universitat Politècnica de València, 2019).

Com que l'ambient és aeròbic, es produeix la nitrificació: que és el procés d'oxidació de l'amoni amb l'oxigen formant nitrit. Aquests compostos s'introdueixen al tanc anòxic mitjançant la recirculació dels fangs nitrificats. També hi ha WAS però, en aquest cas, pel creixement dels PAO, la composició és diferent, de manera que la matèria seca, composta per PAO, és majoritària i la fase aquosa és menor. (M. Cheng et al., 2024)

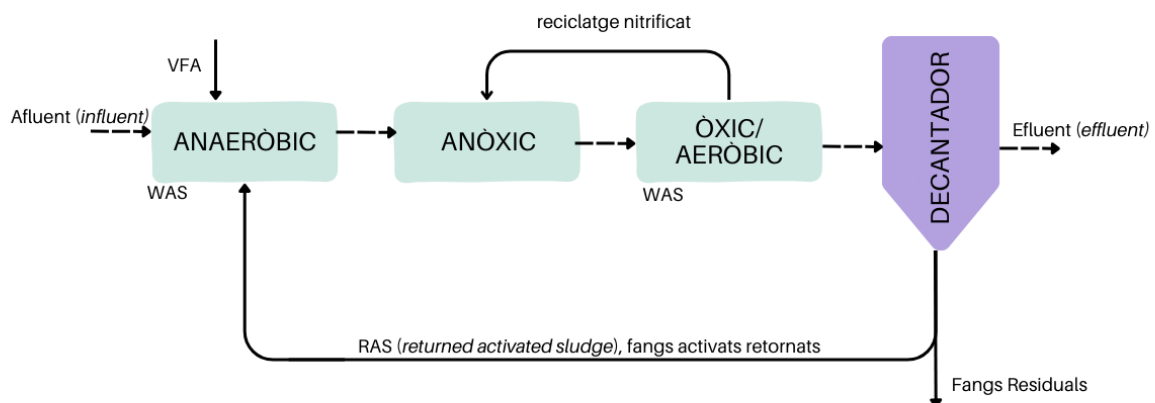


Gràfic 2: Gràfic de la concentració de fosfats al medi segons les condicions aeròbiques o anaeròbiques. Font: Ferrer et al., 2007

#### 4.5.2.3 Sedimentador

Els fangs que, a causa del metabolisme dels PAO, han crescut i s'han reproduït sedimenten al decantador. L'aigua depurada es retorna al riu i els fangs segueixen dues vies:

- Una part d'ells, anomenats fangs activats retornats (RAS, de l'anglès *returned activated sludge*), es recirculen al tanc anaeròbic perquè emmagatzemin energia alliberant  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- La part majoritària dels fangs sedimentats són tractats de forma convencional per ser utilitzats com a fertilitzants.



Imatge 9: Esquema del funcionament d'una EBPR. Font: pròpia basat en Tomei et al., 2020

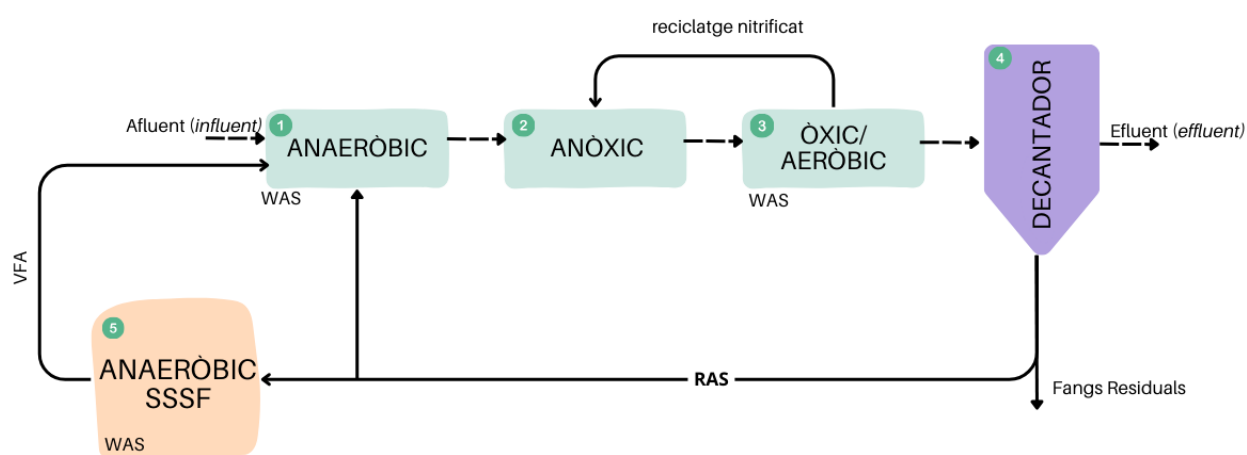
#### 4.5.2.4 Integració del SSSF a la planta EBPR: planta S2EBPR

El problema del sistema EBPR és el seu producte de sedimentació. Els fangs contenen microorganismes PAO, amb alt contingut de fòsfor al seu interior, i per això són utilitzats com a fertilitzants, però també transmeten a la cadena tròfica altres components que poden ser perillosos per la salut.

Per tant, es necessita un sistema que pugui eliminar el fòsfor i el nitrogen de l'aigua residual però, a la vegada, que també pugui recuperar-los per poder utilitzar-los com a fertilitzants, sense perillar-ne la salut. La solució que s'ha trobat és fer precipitar el fòsfor i el nitrogen en forma d'estruvita. No obstant això, per aconseguir fer precipitar l'estruvita es necessita un corrent d'aigua a la planta de tractament amb alta concentració de fòsfor.

D'altra banda, els AGV, que s'han d'afegir artificialment perquè els bacteris actuïn millor, tenen un alt cost. Per aquest motiu, es vol aconseguir un sistema que no necessiti afegir AGV artificialment, sinó que els propis PAOs n'alliberin en la seva lisi. S'ha trobat una variant del sistema EBPR per aconseguir aquestes condicions anomenat S2EBPR.

El procés S2EBPR implica desviar una part del fang retornat activat (RAS) a un reactor anaeròbic de corrent, situat al lateral (SSSF, Side-Stream Sludge Fermenter), per estimular l'absorció biològica de fòsfor. (Morello et al., 2024)



Imatge 10: Esquema planta S2EBPR seguint sistema AAO. Font: pròpia basat en la planta de la UAB.

En aquest sistema, els PAO, que ja han crescut i s'han reproduït al tanc aeròbic, sedimenten. Una part d'aquests es recircula al primer tanc, anaeròbic, i l'altra s'envia al tanc Side-Stream Sludge Fermenter, que és més petit i les condicions són també anaeròbies. Com que en aquest tanc augmenta la concentració de bacteris, es genera més competència entre ells, que moren (biomass decay) i es degraden. En la degradació, s'alliberen AGV que s'envien al primer tanc anaeròbic. A més a més, en degradar-se, també s'alliberen els fosfats que queden a la matèria fresca dels fangs.

Aquest sistema presenta dos avantatges. D'una banda, s'aconsegueix aliment pels PAO del tanc anaeròbic, i de l'altra, un WAS que conté molts fosfats en la matèria fresca i molt pocs en la matèria seca. (M. Cheng et al.,2024)

Segons un estudi fet per M. Cheng et al. (2024) el sistema S2EPBR va mostrar una eficiència d'eliminació de fòsfor més alta, fins al 98%, respecte al sistema EBPR amb només un 86%. A més a més, la integració de SSSF no només facilita la recuperació de fòsfor de l'afluent, sinó que també, l'augment del contingut de fòsfor simplifica els passos de recuperació de fòsfor (per exemple amb estruvita).

## 5. PART PRÀCTICA

### Introducció

La part pràctica té com a principal objectiu determinar si és factible precipitar estruvita de les aigües residuals urbanes del col·lector de Montcada, que passen per la planta depuradora pilot de la UAB, que funciona amb el sistema S2EBPR. S'obté una mostra d'aigua de la planta pilot en unes condicions determinades i es treballa sobre aquesta mostra en dues parts pràctiques:

- 1.- La primera on es determinen les concentracions de nitrogen en forma d'amoni ( $\text{N-NH}_4^+$ ), de fòsfor en forma de fosfat ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) i de ió magnesi ( $\text{Mg}^{2+}$ ) de la mostra aquosa de la planta depuradora, per saber si hi ha suficient concentració ( 100mg/L de fosfat, 200mg/L d'amoni i 120 mg/L de ió magnesi) perquè pugui precipitar l'estruvita.
- 2.- En la segona part s'analitza el procés de precipitació de l'estruvita, amb les concentracions dels seus reactius, durant 110 minuts, a partir de les concentracions inicials esmentades. Finalment també s'analitza el precipitat resultant.

Com que la pràctica és molt complexa, per realitzar-la, s'han utilitzat els següents aparells:

- **Planta pilot UAB:**

La planta pilot de la Universitat Autònoma de Barcelona del Departament d'Enginyeria Química, Biològica i Ambiental, segueix el sistema S2EBPR, tal com es veu en la imatge 11. A la part pràctica s'extraurà una mostra d'aquesta planta.

Està formada per tres reactors de tancs col·locats en continu: anaeròbic (amb una capacitat de 28 litres), anòxic (28 L), aeròbic (90 L) i un decantador (50 L). Es va integrar una SSSF addicional (23 L) a la planta A2O per formar col·lectivament una configuració S2EBPR. El SSSF és un tanc col·locat en continu, que rep part de RAS, i funciona en condicions anaeròbiques per afavorir la fermentació dels fangs.

En aquest tanc és on es produeix la desintegració/fermentació dels PAO i on hi ha l'alta concentració de fosfats a l'aigua. Els reactors A2O es controlen amb sondes. Es controla

l'oxigen dissolt (DO), amb l'instrument HACH CRI6050, el pH amb el pH-metre HACH CRI5335 i la temperatura amb Axiomatic Pt1000. L'adquisició de dades i el control del procés es realitza mitjançant el programari AddControl (LabWindows CVI, National Instruments) desenvolupat al grup de recerca de la UAB. El sistema funciona a temperatura ambient ( $22 \pm 2$  °C). El temps de retenció de fangs (sludge retention time, SRT) es regula segons la següent equació:

$$SRT_{S2EBPR} = \frac{V_{ANA} \cdot X_{ANA} + V_{ANOX} \cdot X_{ANOX} + V_{AER} \cdot X_{AER} + V_{SSSF} \cdot X_{SSSF}}{Q_{WA} \cdot X_{SSSF} + Q_{EF} \cdot X_{EF}}$$

On  $V_{ANA}$ ,  $V_{ANOX}$ ,  $V_{AER}$  i  $V_{SSSF}$  (L) són els volums dels tancs anaeròbics, anòxics, aeròbics i SSSF, respectivament. Les variables  $X_{ANA}$ ,  $X_{ANOX}$ ,  $X_{AER}$  i  $X_{SSSF}$  (g/L) són les concentracions totals de sòlids en suspensió (TSS), també en cada reactor i en el mateix ordre esmentat, i  $X_{EF}$  (g/L) és el TSS a l'efluent. Per altra banda,  $Q_{WA}$  és el cabal WAS del tanc aeròbic i  $Q_{EF}$  (L/d) és el cabal de l'efluent.



*Imatge 11: Fotografia de la planta depuradora de la UAB. Cada tanc està numerat seguint l'esquema de la imatge 10. Font: pròpia*

- **Espectrofotòmetre:**

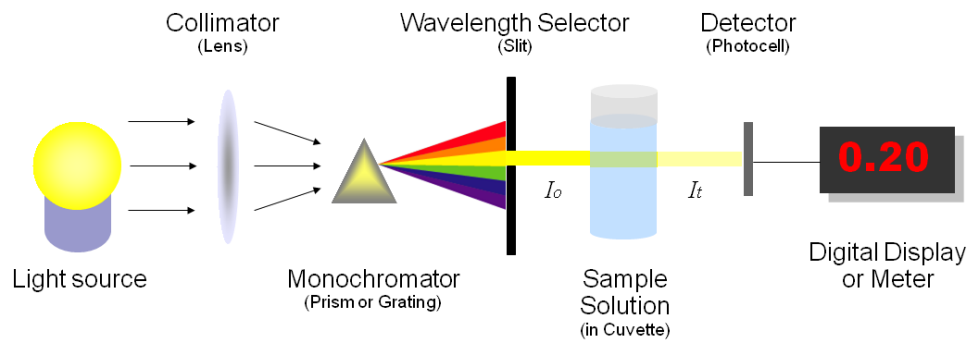
Un espectrofotòmetre és un instrument científic utilitzat per mesurar la quantitat de llum que una substància absorbeix o transmet, en una determinada longitud d'ona de l'espectre electromagnètic (visible, ultraviolat o infraroig). Aquesta informació s'utilitza per analitzar la composició i la concentració de substàncies en una mostra continguda en una cubeta.

Primer un col·limador (lent) transmet un feix de llum recte (fotons) que travessa un monocromador (prisma) per dividir-lo en diverses longituds d'ona components (espectre). A continuació, un selector de longitud d'ona (escletxa) transmet només les longituds d'ona desitjades, tal com es mostra a la imatge 13. Mitjançant el detector, es mesura la diferència entre la llum inicial i la llum transmesa. Aquesta diferència s'utilitza per calcular l'absorbància, que és proporcional a la concentració de la substància a la mostra, segons la Llei de Lambert-Beer.(Libretexts Spectrophotometry, 2023)

L'espectrofotòmetre de la UAB (imatge 12), en el qual es realitzarà la pràctica, és del model DR 3900 perquè pugui analitzar les concentracions d'amoni i magnesi.



*Imatge 12: Espectrofotòmetre DR3900 del Departament d'Enginyeria Química, Biològica i Ambiental de la UAB. Font: pròpia*

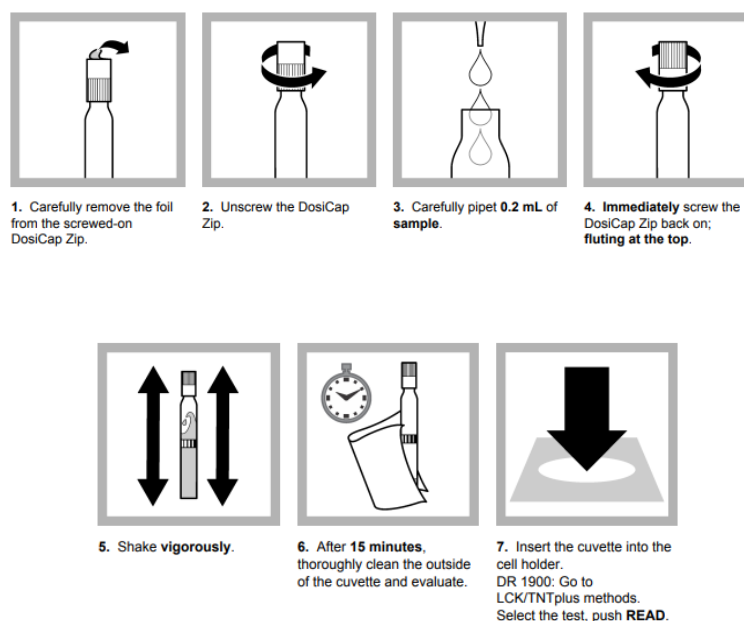


*Imatge 13: Basic structure of spectrophotometers Font: (CC BY-4.0; Heesung Shim via LibreTexts)*

Per analitzar la substància a l'espectrofotòmetre, primer, s'ha de fer reaccionar la mostra perquè adquireixi un color, per poder ser mesurat a l'aparell. Aquest color s'aconsegueix mitjançant els KITS LCK.

○ KITS LCK:

LCK és una denominació comercial utilitzada per HACH, una empresa especialitzada en equips i reactius per a l'anàlisi d'aigua i altres mostres químiques. Les sigles "LCK" fan referència als "Lange Cuvette Kits" traduït: "Kits de cubetes (recipients amb els reactius) Lange (fabricant)". El procediment d'ús dels KITS és el que mostra la imatge 14:



*Imatge 14: Procés d'ús dels KITS LCK. Font: HACH Lange, DOC312.53.94007*

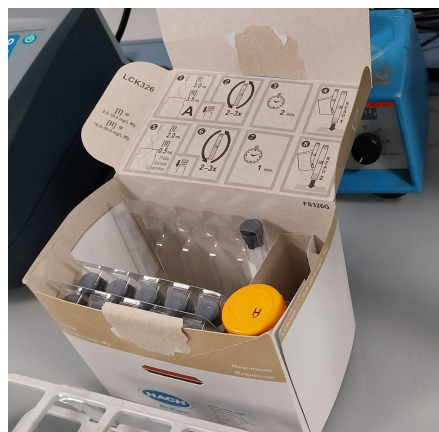
- **LCK 302:** el Kit LCK 302 analitza el paràmetre de l'amoni a través del mètode Blau d'Indofenol ( $\text{OC}_6\text{H}_4\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ). Aquest reactiu és un colorant, que en reaccionar amb el ió amoni, es torna de color blau, com més amoni, el color blau és més intens. L'absorbància final (reacció total) s'assoleix després d'un temps de reacció de 15 minuts. Si la solució és dins els rangs 10–130 mg/L el resultat que dona l'espectrofotòmetre serà de  $\text{N-NH}_4^+$  (quantitat de nitrogen en l'amoni). En canvi si els nivells són entre 60–167 mg/L el resultat serà  $\text{NH}_4^+$ .

Per analitzar el color de la reacció produïda es necessiten un dels següents espectrofotòmetres, DR3900, DR6000 o DR1900. No cal fer un blanc de reactiu, és a dir, posar a l'espectrofotòmetre una mostra de control amb aigua destil·lada per calibrar-lo.

- **LCK 326:** el reactiu utilitzat en el test de cuvetes LCK 326, per a la determinació del ió magnesi ( $\text{Mg}^{2+}$ ), és la Metalfaleïna ( $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{12}$ ), un compost químic que es combina amb el magnesi per generar una reacció de color porpra rosat que es pot mesurar, fotomètricament, amb els mateixos espectrofotòmetres que LCK302. Aquest test permet determinar concentracions de magnesi entre 0.5 i 50 mg/L.

Segons el rang de concentracions que s'ha d'estudiar s'ha de seguir un procediment o un altre: (Test Kits & Strips | Hach, s.d.)

- Procediment A: es segueix quan el rang del nivell de magnesi és entre 0,5 mg/L i 10 mg/L. Es mesclen 3 mL de la mostra amb LCK 326, es tanca i sacseja el recipient i s'esperen 2 minuts, es mesura el color a l'espectrofotòmetre, s'afegeixen 2 mL més de mostra al tub d'assaig, s'espera un minut i es torna a posar a analitzar a l'espectrofotòmetre.
- Procediment B: es segueix quan el rang del nivell de magnesi és entre 10 mg/L i 50 mg/L. S'afegeixen al KIT 3,5 mL de mostra, es sacseja, s'esperen 2 minuts i es mesura a l'espectrofotòmetre. S'afegeixen 0,5 mL més de mostra, es tanca el recipient, s'espera 1 minut i es torna a col·locar a dins l'espectrofotòmetre.



*Imatge 15: Fotografia del KIT LCK 326. Font: pròpia*

- **Cromatògraf:**



El cromatògraf de cations separa i quantifica els cations d'una mostra, a través d'una columna de resines carregada negativament, que reté els cations segons la seva afinitat. La cromatografia per cations analitza, a la vegada, en una mateixa mostra diferents cations, tals com: sodi, nitrogen en l'amoni ( $\text{N-NH}_4^+$ ), potassi, ió magnesi ( $\text{Mg}^{2+}$ ) i calci, entre d'altres. El cromatògraf de la UAB tarda 30 minuts per analitzar la concentració continguda en un vial.

*Imatge 16: Cromatògraf del Departament d'Enginyeria*

*Química, Biològica i Ambiental. Font: pròpia*

- **Phosphax Suspension Concentrate:**

Phosphax s.c. determina la concentració de  $\text{P-PO}_4^{3-}$ , és a dir, la quantitat de fòsfor elemental continguda en la molècula de  $\text{PO}_4^{3-}$ . Està preparat per detectar nivells molt baixos, fins a 0,5 mg/L i té un temps de resposta d'uns 5 minuts, aproximadament. Per això, les mostres que s'analitzaran en la part pràctica s'hauran de diluir per tal que Phosphax s.c. pugui calcular les concentracions. Les anàlisis, per obtenir un resultat més precís, es fan dues vegades per mostra i després es fa la mitjana dels dos resultats.



*Imatge 17: Phosphax s.c. del laboratori del Departament d'Enginyeria Química, Biològica i Ambiental. Font: pròpia*

- **Jar- Test**

És un mètode en el qual les proves es realitzen en diferents vasos de precipitats on la mostra es mescla mecànicament per simular els processos d'una planta de tractament d'aigües residuals.

A través d'aquesta prova es poden realitzar diferents simulacions, com canvis en el pH de l'efluent, temps d'agitació del producte, dosificacions, així com predir els possibles resultats d'aquests experiments. (Escape, s.d.)

Per poder estudiar la precipitació de l'estruvita es realitza el Jar-Test, és una prova en aigües residuals en què es poden analitzar les condicions òptimes de precipitació de l'estruvita, en el nostre cas.



*Imatge 18: Instrument on es fa el Jar-Test. Font: pròpia*

- **Anàlisi XRD**

L'anàlisi de difracció de raigs X o X-ray Diffraction, XRD, és una tècnica no destructiva que proporciona informació detallada sobre l'estructura cristal·logràfica, la composició química i les propietats físiques d'un material, com per exemple l'estruvita. Es basa en la difracció que es produeix quan els raigs X incideixen en el cristall, creant un patró característic. (García-Granda i Montejo-Bernardo, 2005)

## **5.1 Primera part: determinació de la concentració dels reactius P-fosfat, N-amoni i $Mg^{2+}$ per la precipitació de l'estruvita**

### **5.1.1 Objectius**

1. Conèixer el funcionament d'una planta depuradora S2EBPR per obtenir una dissolució en un alt contingut de fòsfor residual per fer-lo precipitar en forma d'estruvita.
2. Determinar les concentracions  $P-PO_4^{3-}$  (fòsfor al fosfat),  $N-NH_4^+$  (nitrogen en l'amoni) i  $Mg^{2+}$  (magnesi) de la dissolució obtinguda per predir si són suficients per la precipitació d'estruvita.
3. Conèixer i saber manipular el material del laboratori per poder determinar les concentracions.
4. Aprendre a sintetitzar els resultats obtinguts mitjançant taules per treure'n conclusions.

## 5.1.2 Metodologia

### -Disseny experimental

Aquest experiment es troba inclòs dins un disseny experimental de gran complexitat, que també comporta una despesa econòmica important, que suposa una de les línies en les que està treballant l'equip GENOCOV (UAB). Aquest disseny experimental consisteix en modificar diverses variables (entre elles la temperatura, el pH, l'oxigen dissolt, SRT...) per aconseguir un alta concentració de fòsfor al tanc SSSF per poder-lo fer precipitar en forma d'estruvita. Així mateix, es deixa una de les variables esmentades com a independent i es fixen la resta com a controlades. Com que per a la precipitació d'estruvita, a part de la concentració de fòsfor, també són necessàries concentracions de ió magnesi i d'amoni, les variables dependents seran la concentració de  $\text{PO}_4^{3-}$  (fosfat),  $\text{NH}_4^+$  (amoni) i  $\text{Mg}^{2+}$  (magnesi) en mg/L a la dissolució. L'experiment d'aquest treball consisteix, doncs, en mesurar la concentració de  $\text{P-PO}_4^{3-}$ ,  $\text{N-NH}_4^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$  en mg/L en una dissolució determinada amb les variables fixades, que algunes són les següents:

- Temperatura: entre 18°C i 22°C
- pH: Neutre, entre 7 i 8
- Oxigen dissolt: 2-8 mg/L
- SRT (sludge retention time): La depuradora manté una capacitat constant de 23L, per tant, el WAS és de 3L /dia.
- HRT (hydraulic retention time): 2,5-5 dies

D'aquests 3 L només s'extreu, per l'experiment objecte d'estudi, una mostra de 0,6L per facilitar el treball. Un cop obtinguda la mostra, s'adequa per poder-ne fer les anàlisis eliminant la matèria orgànica que pugui contenir i finalment s'analitza la quantitat de fòsfor. Paral·lelament, s'aprofita per determinar-ne el contingut d'amoni i de magnesi, que també intervenen en la precipitació d'estruvita.

### -Material

- Aigua residual de la planta depuradora S2EBPR
- Centrífuga i els seus respectius recipients

- Vas de precipitats
- Proveta
- Reixeta i tubs d'assaigs
- PHOSPHAX sc
- Cromatògraf
- Pipeta automàtica
- Reactiu LCK 302
- Reactiu LCK 326



*Imatge 19: Fotografia d'una pipeta automàtica. Font: pròpia*

- Espectrofotòmetre
- 2 Vials
- Aigua destil·lada per netejar la pipeta, tubs d'assaig etc.

### 5.1.3 Procediment

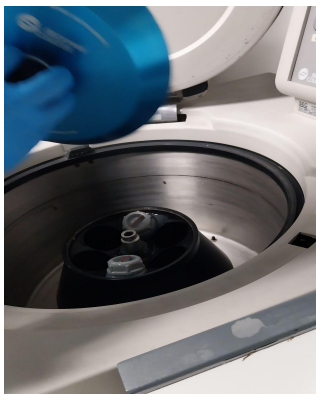
#### 1a PART: Obtenció de la mostra

La mostra objecte d'anàlisi s'extreu d'un sortidor localitzat al tanc corresponent al flux lateral (*side-stream*) de la planta pilot S2EBPR (UAB). S'obre la vàlvula, s'extreuen del tanc 0,6 L de mostra amb un vas de precipitats i es tanca la vàlvula.

#### 2a PART: Preparació de la mostra per poder-la analitzar

1. Es posa la mostra en una centrífuga per separar, per densitat, dues fases: la fase sòlida, que és la capa del llot o biomassa i la fase líquida, que és la dissolució aquosa que conté fòsfor diluït en forma de  $\text{PO}_4^{3-}$  i altres ions. S'han de posar dos recipients col·locats de forma radial per tal que la centrífuga estigui anivellada.
2. A la centrífuga s'estableix una temperatura de 20°C i una velocitat de 5000 rpm durant un temps de 10 minuts.
3. Un cop acabada la centrifugació, el líquid sobrenedant o fase líquida, que és el que s'utilitzarà per analitzar els nivells de fòsfor, magnesi i amoni i fer-los precipitar com

estruvita, es decanta en un vas de precipitats. Es guarda una mostra d'aquesta dissolució per fer el control.



*Imatge 20: Centrífuga. Font: pròpia*

### 3a PART: Anàlisi dels nivells de $\text{P-PO}_4^{3-}$ , $\text{Mg}^{2+}$ i $\text{N-NH}_4^+$

S'analitzen els nivells de magnesi, fosfat i amoni de la mostra per comprovar si hi ha suficient concentració per a la formació de l'estruvita. El magnesi i l'amoni s'analitzen de dues maneres diferents, amb Kits LCK i amb cromatògraf. Els fosfats amb Phosphax sc.

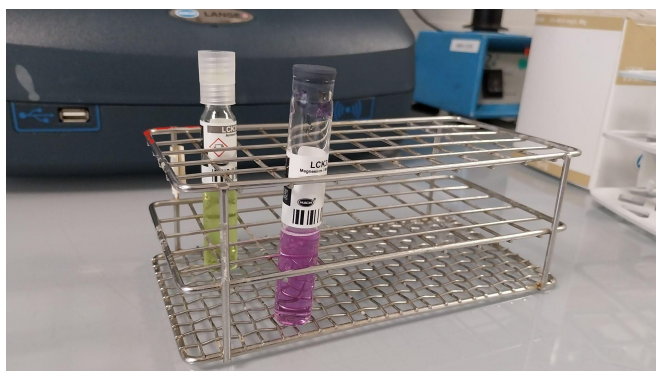
#### 1. Anàlisi dels nivells de magnesi i amoni amb els Kits LCK.

-Amoni: per determinar la quantitat d'amoni es posa una petita quantitat de la mostra en un tub d'assaig amb el reactiu del kit LCK 302. S'esperen 15 minuts, que es produeixi la reacció i es posa a l'espectrofotòmetre per obtenir-ne la concentració.

-Magnesi: per determinar la quantitat de  $\text{Mg}^{2+}$  es segueix el procediment B perquè es creu que hi haurà una concentració més alta de 10 mg/L. S'introdueix una petita quantitat de la mostra en un tub d'assaig amb el reactiu del kit LCK 326. S'esperen 2 minuts que es produeixi la reacció i es col·loca a l'espectrofotòmetre per obtenir-ne la concentració.

#### 2. Anàlisi dels nivells de magnesi i amoni amb el cromatògraf.

Es posa la mostra al vial del cromatògraf per analitzar els nivells de magnesi i amoni. El vial es col·loca al cromatògraf que proporciona els resultats de les concentracions.



*Imatge 21: Resultat de mesclar els KITS LCK 302 i 326 amb la mostra d'aigua. Font: pròpia*

### 3. Anàlisi del nivells de fòsfor amb el Phosphax sc.

Es dilueix la mostra inicial 8 vegades. Després es col·loca la nova dissolució dins d'un recipient de vidre, que es tanca amb un tap de rosca connectat a través d'un conducte al Phosphax sc. Aquest proporciona dos valors de fòsfor dels quals se'n fa una mitjana.

#### 5.1.4 Resultats

##### **Quantitats de fòsfor, nitrogen i magnesi**

En la taula següent (taula 1) es mostren els resultats de les concentracions de fòsfor en forma de fòsfor, nitrogen en forma d'amoni i magnesi de la mostra estructurades segons l'instrumental utilitzat.

| Concentracions de la mostra del SSSF (mg/L) |                                     |                                    |                      |
|---------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
|                                             | [ P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] | [ N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] | [ Mg <sup>2+</sup> ] |
| KITs                                        | -                                   | 11,9                               | 30,9                 |
| Cromatògraf                                 | -                                   | 16,3537                            | 59,2220              |
| PHOSPHAX s.c                                | 59,04                               | -                                  | -                    |

*Taula 1: Concentracions (mg/L) de la mostra del tanc SSSF del dia 9/7/2024. Font: pròpia*

Perquè l'estruvita pugui precipitar la reacció ha de seguir una estequiometria 1:1:1. Es passen les quantitats obtingudes a mols. Es fan els càlculs amb les concentracions analitzades amb els KITS perquè els resultats del cromatògraf encara no havien arribat. Els càlculs són els següents:

$$59,04 \text{ mg/L P} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{30,97 \text{ g P}} \cdot 0,6 \text{ L} = 0,00114 \text{ mol P}$$

$$11,9 \text{ mg/L N} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{14 \text{ g N}} \cdot 0,6 \text{ L} = 0,005 \text{ mol N}$$

$$30,9 \text{ mg/L Mg} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{24,3 \text{ g Mg}} \cdot 0,6 \text{ L} = 0,00076 \text{ mol Mg}$$

### 5.1.5 Anàlisi de resultats

Una vegada obtingudes les quantitats de magnesi, fòsfor i nitrogen, es pot observar, a partir de la taula 1, que els nivells trobats d'aquests compostos en la mostra de 0,6 L no segueixen l'estequiometria i els valors són baixos en condicions de sobresaturació. Per tant, en la mostra obtinguda, a partir de les condicions fixades a la planta depuradora S2EBPR, d'unes aigües residuals urbanes procedents del col·lector del municipi de Montcada, captades a principis de juliol de 2024, no es formarà la precipitació ni la cristallització d'estruvita.

## 5.2 Segona part: modificació de la concentració dels ions P-fosfat, N-amoni i $\text{Mg}^{2+}$ i precipitació de l'estruvita

### 5.2.1 Objectius

1. Aprendre a treballar en un laboratori professional.
2. Sintetitzar l'estruvita a partir de la precipitació dels compostos que la formen per aconseguir una purificació de la mostra d'aigua residual.
3. Observar l'evolució de la reacció de precipitació i separar el precipitat de la part aquosa per observar la puresa dels cristalls d'estruvita.
4. Determinar les concentracions de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  (fòsfor en forma de fosfat),  $\text{N-NH}_4^+$  (nitrogen en forma d'amoni) i  $\text{Mg}^{2+}$  (ió magnesi) de la part aquosa de la precipitació de

l'estruvita per tal d'observar l'evolució de la velocitat de la reacció, en un període de temps.

5. Evidenciar l'error instrumental en la mesura de concentracions d'amoni i magnesi.
6. Aprendre a sintetitzar els resultats obtinguts mitjançant taules i gràfics per treure'n conclusions.
7. Conèixer i saber manipular el material del laboratori per poder determinar les concentracions i fer precipitar l'estruvita.

### 5.2.3 Metodologia

#### -Disseny experimental

A la pràctica prèvia s'ha comprovat que la mostra d'aigua residual extreta no conté suficient concentració de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  per tal que pugui precipitar l'estruvita. Aquesta segona part experimental consisteix a aconseguir una precipitació de l'estruvita eficient, de la mostra inicial procedent del S2EBPR, afegint-hi un excés d'aquests ions amb les següents concentracions: 100 mg/L de fosfat, 200 mg/L d'amoni i 120 mg/L de ió magnesi, a partir dels compostos  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En nova dissolució s'analitzarà la velocitat amb què es produeix la reacció de precipitació, trobant la variació de les concentracions de fosfat, amoni i magnesi en un període de temps determinat per trobar-ne el moment òptim. I també s'observaran els primers cristalls d'estruvita que es formaran a partir d'una mostra aquosa. Finalment, es calcularà l'eficiència de la precipitació dels ions fosfat, amoni i magnesi d'aquesta nova dissolució, tot i que també s'establiran comparacions amb la mostra inicial obtinguda del S2EBPR. Com que l'eliminació d'aquests ions es troba en el precipitat, i aquesta mescla, a part d'estruvita, també pot contenir impureses, s'analitzaran quins percentatges corresponen a cada component, a partir d'una mostra d'estruvita sòlida.

Per a l'estudi de la velocitat de la reacció i posterior anàlisi de les concentracions dels reactius i productes s'establirà com a:

- **Variable independent**
  - Temps: El temps d'observació de la reacció química mesurat en minuts.

- **Variables dependents**

- Concentració de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{N-NH}_4^+$  i  $\text{P-PO}_4^{3-}$  a la part aquosa de la dissolució mesurada en mg/L.

- **Variables controlades**

- Velocitat de l'agitador del Jar-Test: 70 rpm
- pH: bàsic 9,3

-Material

- Balances
- Vas de precipitats
- Proveta
- Reixeta i tubs d'assaig
- Phosphax sc.
- Cromatògraf
- Pipeta
- Reactiu Ammonium LCK 302
- Reactiu Magnesium LCK 326
- Espectrofotòmetre
- Clorur de magnesi:  $\text{MgCl}_2$
- Clorur d'amoni:  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- Hidrogenfosfat de disodi dihidrat.:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Hidròxid de sodi:  $\text{NaOH}$
- Vials
- pH-metre
- Microscopi òptic
- Forn

## 5.2.3 Procediment

### 1a PART: Addició d'elements

1. Es calcula quina quantitat de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i de  $\text{MgCl}_2$  cal afegir a la dissolució per aconseguir les concentracions de 100 mg/L de fosfat, 200 mg/L d'amoni i 120 mg/L de magnesi. Les quantitats extretes a la primera part pràctica per analitzar-ne les concentracions es poden negligir.

$$200 \text{ mg/L N} \cdot 0,6\text{L} \cdot \frac{1\text{g N}}{1000\text{mg N}} \cdot \frac{1\text{mol N}}{14\text{g N}} \cdot \frac{1\text{mol NH}_4\text{Cl}}{1\text{mol N}} \cdot \frac{53,59\text{g}}{1\text{mol NH}_4\text{Cl}} = 0,4593\text{g NH}_4\text{Cl}$$

$$100 \text{ mg/L P} \cdot 0,6\text{L} \cdot \frac{1\text{g P}}{1000\text{mg P}} \cdot \frac{1\text{mol P}}{31\text{g P}} \cdot \frac{1\text{mol Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1\text{mol P}} \cdot \frac{177,99\text{g}}{1\text{mol Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} =$$
$$= 0,3445\text{g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

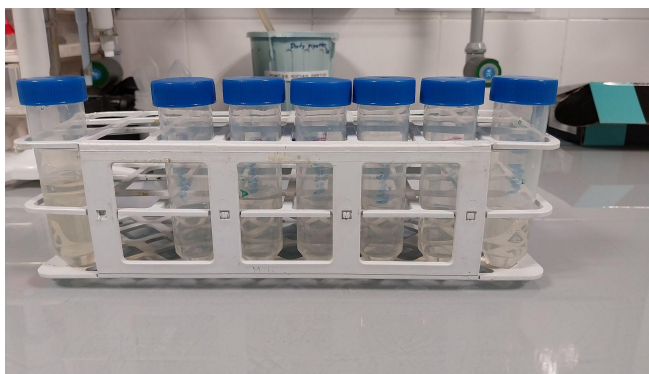
$$100 \text{ mg/L Mg} \cdot 0,6\text{L} \cdot \frac{1\text{g Mg}}{1000\text{mg Mg}} \cdot \frac{1\text{mol ió Mg}}{24,3\text{g Mg}} \cdot \frac{1\text{mol MgCl}_2}{1\text{mol Mg}} \cdot \frac{203,3\text{g}}{1\text{mol MgCl}_2} = 0,6024\text{g MgCl}_2$$

2. Una vegada obtinguda la quantitat necessària per la precipitació d'estruvita, es mesura la massa que s'ha calculat de les sals anteriors amb unes balances.
3. Les quantitats mesurades s'afegeixen a la mostra inicial procedent de la S2EBPR.
4. Es mesura el pH, amb un pH-metre, i dona un pH de 7. Per la cristal·lització es necessita un pH òptim entre 9 i 10.
5. Com que el pH és una mica baix, s'afegeix NaOH sòlid en petites quantitats per aconseguir un medi més bàsic. En aquest cas s'ha arribat al pH de 9.3, i aquest és el punt de partida de l'anàlisi (minut 0). S'agafa la primera mostra.

### 2a PART: Precipitació del fòsfor en forma d'estruvita

Per l'estudi de la velocitat de precipitació d'estruvita en un rang s'utilitza el Jar-Test que comença al minut 1.

1. Mentre es va mesclant la mostra, a l'equip Jar-Test, es van extraient 30 mL de la mostra amb una xeringa en els minuts 1, 10, 50, 70, 90 i 110. Cada extracció es posa en un tub d'assaig.



*Imatge 22: Tubs d'assaig amb mostres cada 20 minuts. Font: pròpia*

2. Finalitzat el Jar-Test es torna a mesurar el pH del contingut restant per comprovar que es manté constant a 9,3.
3. Després, es centrifuga el contingut restant del vas de precipitats. El líquid sobrenedant es decanta i la part sòlida del fons es col·loca al forn a 40°C durant 12 hores perquè s'assequi. Aquesta part sòlida conté l'estruvita cristal·litzada. Aquest precipitat serà analitzat en l'anàlisi XRD.
4. De les mostres agafades al Jar-Test i col·locades en diferents tubs d'assaig es calculen les concentracions de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$ , i  $\text{N-NH}_4^+$  amb el cromatògraf i amb els KITS i espectrofotòmetre. Cal esmentar que amb el cromatògraf es determinen les concentracions de tots els tubs d'assaig i amb els KITS només el primer i últim tub d'assaig pel seu alt cost.



*Imatge 23: Cromatògraf. Font: pròpia*

5. Paral·lelament, s'observen pel microscopi òptic els cristalls d'estruvita d'una petita mostra agafada al minut 1.

## 5.2.4 Resultats

### -Resultats de les solucions aquoses

En la taula 2, taula 3 i taula 4 es mostren els resultats de les concentracions de nitrogen-amoni, magnesi i fòsfor-fosfat, respectivament, en diferents intervals de temps en un període de 110 minuts. Cal comentar, però, que l'interval entre el minut 10 i el minut 50 és més prolongat perquè, mentrestant, s'estava fent una observació d'estruvita al microscopi.

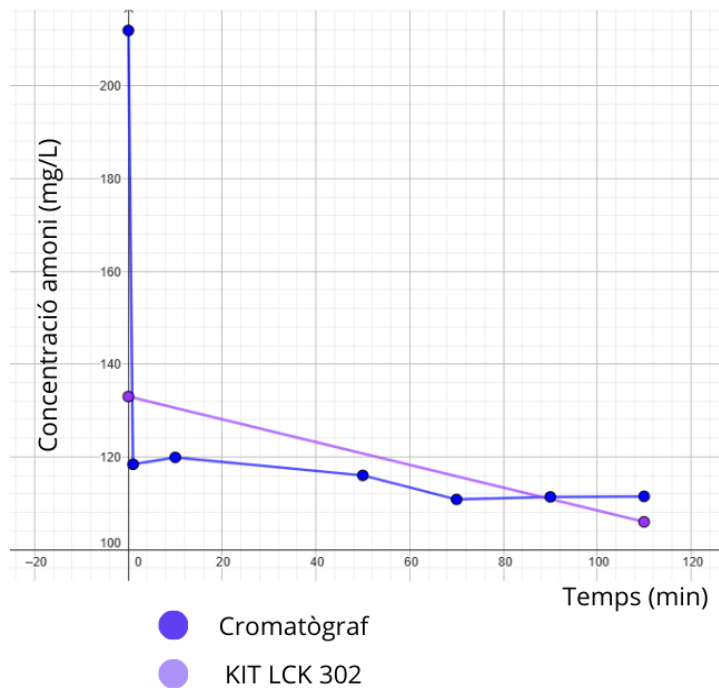
#### **Nitrogen en forma d'amoni:**

- Taula de resultats:

| Anàlisi de la concentració (mg/L) de nitrogen en forma d'amoni [N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] |             |               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------|
| Temps (minuts)                                                                                   | Cromatògraf | KIT (LCK 302) |
| 0                                                                                                | 211,9       | 133           |
| 1                                                                                                | 118,4091    | -             |
| 10                                                                                               | 119,9032    | -             |
| 50                                                                                               | 116,0212    | -             |
| 70                                                                                               | 110,8448    | -             |
| 90                                                                                               | 111,3808    | -             |
| 110                                                                                              | 111,5349    | 106           |

*Taula 2: Taula resultats Jar-Test de l'amoni del dia 10/7/24. Font: pròpia*

- Per tal de facilitar l'observació de les dades de la taula 2, sobre la variació de la concentració de N-amoni durant el període de temps, s'ha elaborat el gràfic 3.



Gràfic 3: resultats de la taula 3 del dia 10/07/24. Font: pròpia

- Per saber si la precipitació ha estat eficient, es calcula el tant per cent de nitrogen recuperat.

$$\text{NRE (Nitrogen Recovery Efficiency)} = \frac{N_{\text{inicial}} - N_{\text{final}}}{\text{nitrogen total inicialment}} \cdot 100 = \frac{211,9 - 111,5}{111,5} \cdot 100 = 47,36\%$$

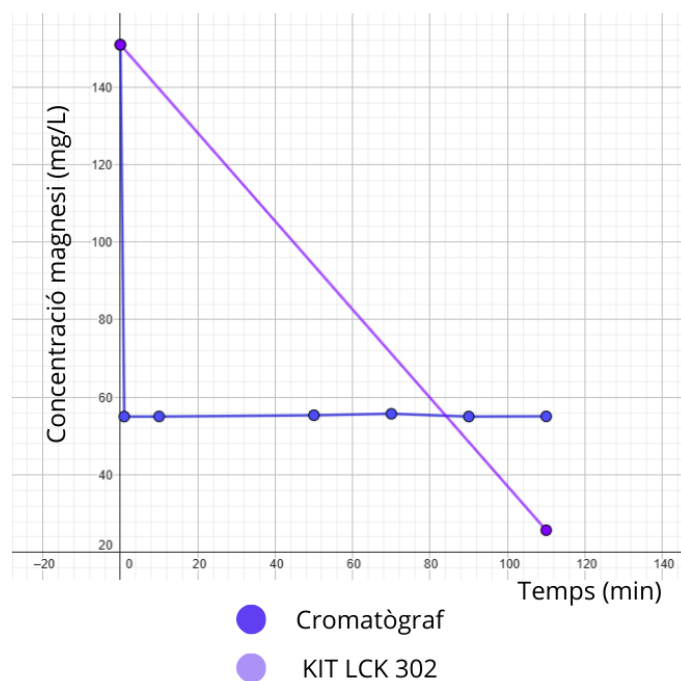
## Magnesi:

- Taula de resultats:

| Anàlisi de la concentració (mg/L) de magnesi [ $\text{Mg}^{2+}$ ] |             |       |
|-------------------------------------------------------------------|-------------|-------|
| Temps (min)                                                       | Cromatògraf | Kits  |
| 0                                                                 | 150,9       | 150   |
| 1                                                                 | 55,01       | -     |
| 10                                                                | 55,94       | -     |
| 50                                                                | 55,35       | -     |
| 70                                                                | 55,73       | -     |
| 90                                                                | 55,02       | -     |
| 110                                                               | 55,06       | 24,72 |

Taula 3: Taula resultats Jar-Test del magnesi del dia 10/07/24. Font: pròpia

- Per tal de facilitar l'observació de les dades de la taula 3, sobre la variació de la concentració de magnesi durant el període de temps, s'ha elaborat el gràfic 4.



Gràfic 4: de la Taula resultats Jar-Test del magnesi del dia 12/07/24. Font: pròpia

- Per saber si la precipitació ha estat eficient, es calcula el tant per cent de magnesi recuperat.

$$\text{MRE(Magnesium Recovery Efficiency)} = \frac{Mg \text{ inicial} - Mg \text{ final}}{magnesi \text{ total inicialment}} \cdot 100 = \frac{150,9 - 24,7}{150,9} \cdot 100 = 83,62\%$$

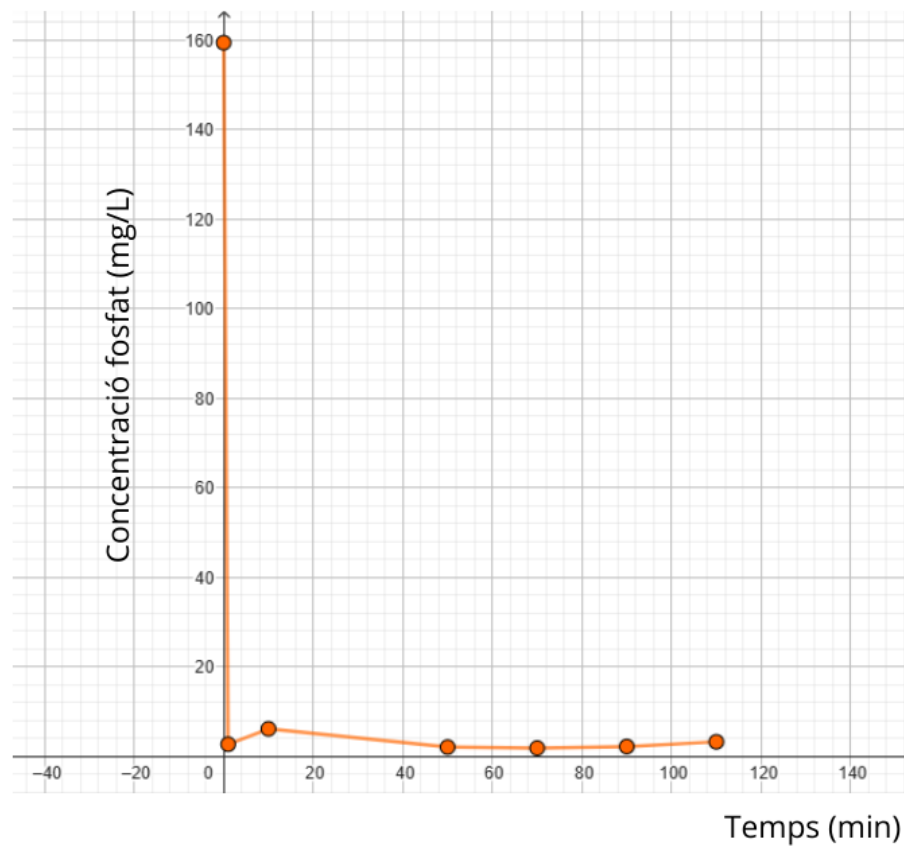
#### Fòsfor en forma de fosfat:

- Taula de resultats: les columnes 2-6 referencien els càlculs necessaris per obtenir mostres diluïdes perquè Phosphax s.c. sigui capaç de mesurar la concentració de  $\text{P-PO}_4^{3-}$ .

| Anàlisi de la concentració (mg/L) de fòsfor en forma de fosfat [ $\text{P-PO}_4^{3-}$ ] |              |                                 |           |                   |                             |                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------------|-----------|-------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------|
| Temps (min)                                                                             | mL de mostra | mL afegits $\text{H}_2\text{O}$ | mL finals | Factor de dilució | Concentració diluïda (mg/L) | Resultat: concentració sense la dissolució (mg/L) |
| 0'                                                                                      |              |                                 |           |                   |                             | 159,4                                             |
| 1'                                                                                      | 2            | 22                              | 24        | ×12               | 0,25-0,21                   | 2,76                                              |
| 10'                                                                                     | 2            | 18                              | 20        | ×10               | 0,64-0,60                   | 6,2                                               |
| 50'                                                                                     | 3            | 21                              | 24        | ×8                | 0,28-0,25                   | 2,12                                              |
| 70'                                                                                     | 4            | 20                              | 24        | ×6                | 0,33-0,32                   | 1,91                                              |
| 90'                                                                                     | 4            | 20                              | 24        | ×6                | 0,38-0,37                   | 2,25                                              |
| 110'                                                                                    | 5            | 15                              | 20        | ×4                | 0,81-0,87                   | 3,3                                               |

Taula 4: Taula de càlculs i resultats Jar-Test del fosfat del dia 10/07/24. Font: pròpia

- Per tal de facilitar l'observació de les dades de la taula 4, sobre la variació de la concentració de P-fosfat, durant el període de temps s'ha elaborat el gràfic 5.



Gràfic 5: de la taula resultats Jar-Test del fosfat del dia 10/07/24. Font: pròpia

- Per saber si la precipitació ha estat eficient, es calcula el tant per cent de fòsfor recuperat.

$$\text{PRE(Phosphorus Recovery Efficiency)} = \frac{P_{\text{inicial}} - P_{\text{final}}}{\text{fosfat inicial}} \cdot 100 = \frac{159,4 - 3,3}{159,4} \cdot 100 = 97,93\%$$

## -Resultats del precipitat

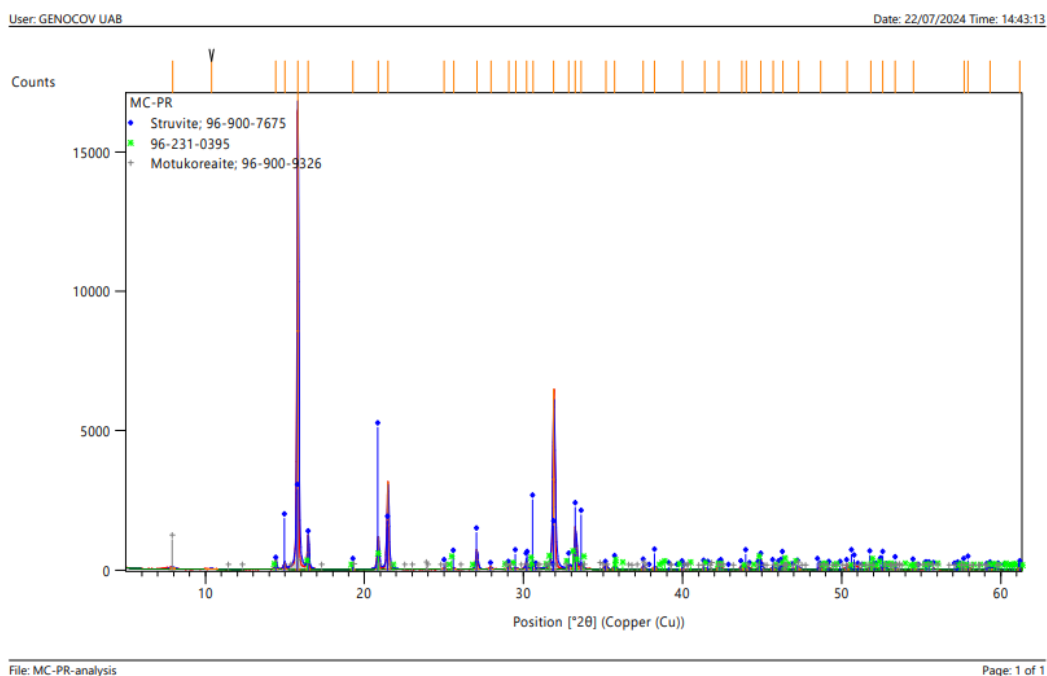
### Anàlisi XRD del precipitat

Encara que, en gran part, precipitin els fosfats en forma d'estruvita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ ), la precipitació no és totalment pura.

A l'informe d'anàlisi de pics, imatge 24, es pot trobar que la majoria dels pics identificats coincideixen amb els pics d'estruvita segons la base de dades. A continuació, es detecta que, mitjançant l'anàlisi XRD, s'ha quantificat el 88% d'estruvita.

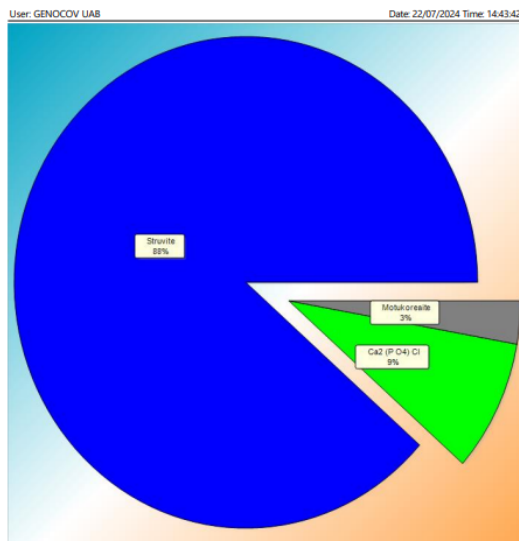
És una anàlisi aproximada, perquè hi ha molts petits pics que no s'han pogut identificar, de manera que no es comptabilitzen en el càlcul del percentatge. Però com que són en quantitats molt baixes, es pot dir que aquest 88% és aproximat però fiable.

A partir de l'anàlisi XRD també es poden detectar d'altres compostos, encara que siguin en menor quantitat, com la goryainovita ( $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$ ) i la motukoreaïta (compost format per alumini, magnesi, sodi i sulfat). Encara que l'anàlisi no ho detecta es podria haver format HAP, l'acrònim de *hidroxiapatita*, mineral compost, principalment, de fosfat de calci.



*Imatge 24: Anàlisi de pics amb XRD del dia 22/07/24. Font: pròpia*

A partir de les dades de l'anàlisi XRD es representa el gràfic 6, per tal de visualitzar les proporcions dels productes precipitats. Es pot visualitzar que el 88% és estruvita, el 9% és goryainovita i 3% motukoreaïta.



*Gràfic 6: Percentatge de productes precipitats a partir de l'anàlisi XRD del dia 22/07/24. Font: pròpia*

### **Observació del precipitat en la mostra aquosa**

En la imatge 25 es poden observar els cristalls d'estruvita del precipitat de la mostra aquosa del minut 1. Aquests cristalls són ortoròmbics i translúcids.

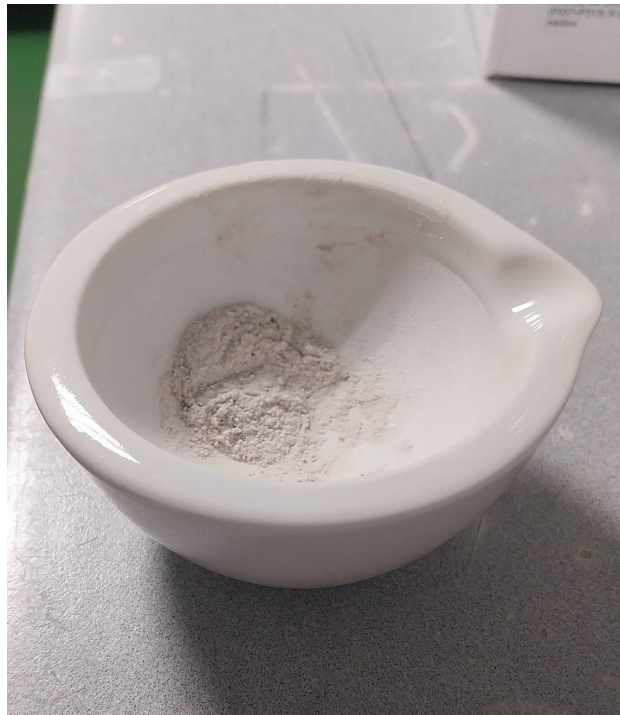
Per a l'observació s'escull la mostra del minut 1 perquè conté poca concentració de cristalls en suspensió i són fàcilment detectables.



*Imatge 25: Fotografia des de l'objectiu del microscopi òptic on s'observen els cristalls d'estruvita del dia 10/07/2024. Font: pròpia*

#### **Observació del precipitat final**

Després de la centrifugació i assecatge del precipitat, es disposa d'una mostra tangible i visible que es pot manipular, tal com es veu a la imatge 26. Es pot observar que l'estruvita és blanquinosa, molt tova, i té una lluïssor mat.



*Imatge 26: Fotografia del precipitat final del dia 11/07/2024. Font: pròpia*

### 5.2.5 Anàlisi de resultats

En aquesta segona part de la part pràctica es pot veure que la precipitació de l'estruvita és possible si hi ha les concentracions necessàries.

A partir de la corba de concentracions de  $\text{P-PO}_4^{3-}$ ,  $\text{N-NH}_4^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$  dels gràfics 3, 4 i 5, mesurada pel cromatògraf, es pot observar que la concentració dels tres components baixa dràsticament des del minut 0 a l'1, que es correspon amb el canvi de pH. Passats uns minuts, la concentració es manté força constant, de forma que, en l'escala de temps de l'experiment, els 110 minuts analitzats de reacció de la dissolució no han aportat pràcticament més precipitat. En el cas de l'amoni, a partir del minut 1 la concentració baixa lentament. En canvi, en el cas del fòsfor i el magnesi, després del minut 1, les concentracions o gairebé no baixen o queden constants. Si s'observa que alguna concentració puja és un error instrumental. Per tant, un pH bàsic, a partir de 9, fa precipitar els ions analitzats en forma d'estruvita i en un període breu.

Comparant els dos mètodes de mesura de concentracions de magnesi i amoni les diferències no són gaire notables. Si hi ha alguna diferència és per error instrumental. Tot i això, a causa de la manca de dades de KITS, l'observació de l'evolució de la precipitació és més fiable amb els resultats del cromatògraf.

A partir de les dades de les concentracions i dels càlculs de recuperació per precipitació, s'observa que l'element que més precipita és el fòsfor amb un 97,93%, el magnesi precipita menys amb un 83,62% i el nitrogen només amb un 47,36%.

Per tal de validar els resultats obtinguts, seria necessari dur a terme un nombre considerablement més gran d'anàlisis.

Es comprova que el precipitat final conté un 88% d'estruvita, la qual cosa significa un alt grau de puresa d'aquest cristall. A més a més, la resta de compostos precipitats no són perillosos per l'agricultura.

S'observa que en la cristallització de l'estruvita, un cop assecada, forma un compost fàcil de manipular.

Per tant, es demostra que aquesta precipitació té un alt potencial com a fertilitzant.

## 6.CONCLUSIONS

A partir d'aquest estudi s'han aconseguit els objectius plantejats, i per això es pot concloure:

-El fòsfor és un element essencial tant en el medi natural, per la seva presència en diverses funcions biològiques i en roques fosfatades, com en els recursos industrials i agrícoles per a la nostra societat.

-La gran demanda de fòsfor, que augmenta constantment, a causa del creixement de la població, genera una sobreexplotació de fòsfor, una inquietud per aconseguir nous recursos i una acumulació desmesurada de fòsfor a les aigües. Les altes concentracions de fòsfor, als medis aquàtics, causen problemes ambientals com l'eutrofització.

-En els últims anys, la preocupació per la desestabilització dels ecosistemes i la voluntat d'aprofitar recursos de les aigües residuals ha produït que s'estudien diverses estratègies de tractament d'aigües enfocades, sobretot, en la recuperació de nutrients, sobretot del fòsfor, a causa de la seva importància.

-Les vies convencionals no proporcionen una recuperació del fòsfor gaire eficient i proporcionen un producte fosfatat amb poca utilitat com a recurs. A la UAB s'està investigant una nova via de recuperació que consisteix en la precipitació del fòsfor en cristalls d'estruvita, utilitzant la planta depuradora pilot S2EBPR que intenta establir les condicions necessàries pel seu procés de precipitació.

-Perquè es produeixi la possibilitat de precipitació d'estruvita, amb condicions apropiades, és necessària una gran concentració de fòsfor, i també, de nitrogen i magnesi. S'estan regulant les condicions de la planta pilot, modificant diverses variables, per aconseguir alts nivells de fòsfor, nitrogen i magnesi. En aquest treball, s'ha analitzat una mostra d'aigües residuals del municipi de Montcada, captades a principis de juliol, sota unes condicions fixades (per exemple un pH neutre de 7-8). Les concentracions dels tres ions no han estat prou elevades per afavorir la precipitació.

-D'altra banda, es comprova que la mateixa mostra, enriquida amb ions de fòsfor, magnesi i nitrogen fins a obtenir-ne condicions de sobresaturació (100 mg/L de fosfat, 200 mg/L d'amoni i 120 mg/L de magnesi), aconsegueix una precipitació eficient, en forma d'estruvita, a partir d'un pH bàsic de 9.

-També es pot comprovar que l'evolució de la reacció de precipitació de l'estruvita presenta una velocitat de reacció, durant el primer minut, prou elevada tenint en compte els cabals d'aigües residuals que gestionen les plantes de tractament. Posteriorment, disminueix dràsticament la velocitat per estabilitzar-se. Aquesta continuïtat de la reacció queda reforçada si se'n realitza un estudi durant un llarg període de temps, per exemple 110 minuts.

- Les anàlisis de concentració dels ions (magnesi, fòsfor i amoni) en dissolució demostren que el fòsfor és l'element que precipita en major proporció, arribant a nivells d'un 97,93%. En canvi, el magnesi i l'amoni no assoleixen una recuperació tan eficient. Encara que a la segona part de l'estudi, l'objectiu és només precipitar els ions que s'han afegit, també s'ha aconseguit eliminar part del fòsfor de la mostra inicial obtenint un balanç net de recuperació.

-Les dades obtingudes en tots els aparells tenen el seu error instrumental, i és necessari fer moltes més anàlisis per validar els resultats. Tot i això, les anàlisis dels estudis de laboratori venen condicionades per factors econòmics, que en aquest cas, repercuteixen en un ús més reiterat del cromatògraf que de KIT, encara que el primer no resulti tan immediat.

-El producte precipitat conté un alt percentatge d'estruvita (88%). La resta són impureses que també precipiten quan hi ha un pH bàsic, tot i que són inertes. A més a més, el precipitat té una textura molt manejable. Aquestes característiques permeten un precipitat adequat per ser utilitzat com a fertilitzant en l'agricultura.

-Per tant, la precipitació és un molt bon sistema de tractament en plantes depuradores per eliminar el fòsfor de les aigües residuals i per recuperar-lo per a les necessitats de la nostra societat.

A partir d'aquestes conclusions, podem validar o refutar les hipòtesis plantejades.

- **En la planta depuradora pilot de la UAB, que funciona amb el sistema S2EBPR i que recull les aigües residuals del municipi de Montcada, és possible aconseguir un corrent molt alt en fòsfor per fer-lo precipitar en forma d'estruvita, mineral d'alt valor afegit.**

Aquesta primera hipòtesi queda refutada. No ha estat possible aconseguir les concentracions necessàries, en les variables que es tenien fixades en aquestes anàlisis. Com a possibilitat de futur es podrien canviar les variables de cada tanc, com per exemple l'HRT, l'oxigen dissolt, etc., o captar altres tipus d'aigües residuals per millorar la concentració de fòsfor al tanc SSSF.

- **En concentracions adequades d'amoni, fosfat i magnesi i en condicions favorables de pH, es pot recuperar el fòsfor precipitant-lo en forma d'estruvita i així reintroduir-lo com a recurs per a la societat.**

Aquesta hipòtesi queda validada perquè s'ha aconseguit fer precipitar l'estruvita amb una alta eficiència. A més a més, com que s'ha utilitzat la mateixa mostra en tota la pràctica, es pot afirmar que l'aigua residual del col·lector de Montcada permet la precipitació, si s'afegeixen els ions necessaris que fan possible la reacció. Com que es tracta d'una aigua residual urbana, es podria haver donat el cas que contingués altes concentracions d'algun altre element que interferissin la precipitació d'estruvita.

En analitzar la quantitat d'estruvita en el precipitat s'observa que el resultat és del 88% , aquest percentatge afavoreix la possibilitat que sigui assequible la recuperació del fòsfor, considerant que es tinguin les concentracions adequades dels ions de procedència del mineral.

Estudiant la problemàtica del fòsfor, la precipitació d'estruvita és una forma d'eliminar els nutrients de l'aigua i, a la vegada, aconseguir un recurs com a fertilitzant. Amb la manca de fonts de fòsfor a la natura, és una molt bona solució.

## 7.FONTS

- Anders, V. (s. f.). *F SFORO*. Etimologías de Chile - Diccionario Que Explica el Origen de las Palabras. Recuperado 12 de julio de 2024, de <https://etimologias.dechile.net/?fo.sforo>
- Jimeno, A., & Ballesteros, M.. (2016). *Biología 2n Batxilerat*.
- Boston, M. & E. (1995). *Wastewater engineering: Treatment, Disposal, Reuse*.
- Cheng, M., Guisasola, A., & Baeza, J. A. (2024). Leveraging side-stream sludge fermentation for phosphorus recovery in wastewater treatment systems. *Chemical Engineering Journal*, 500, 156637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156637>
- De Barcelona, U. A. (s. f.). *La lluita biològica contra l'eutrofització*. Divulga UAB - Revista de Difusió de la Recerca de la Universitat. Recuperado 19 de julio de 2024.
- Dorgham, M. M. (2013). Effects of Eutrophication. En *Springer eBooks* (pp. 29-44). [https://doi.org/10.1007/978-94-007-7814-6\\_3](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7814-6_3)
- *Eutrophication*. (s. f.). European Environment Agency. Recuperado 19 de julio de 2024, de <https://www.eea.europa.eu/archived/archived-content-water-topic/wise-help-centre/glossary-definitions/eutrophication>
- *Eutrophication: Causes, Consequences, and Controls in Aquatic Ecosystems | Learn Science at Scitable*. (s. f.). Recuperado 18 de julio de 2024, de <https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/eutrophication-causes-consequences-and-controls-in-aquatic-102364466>
- Guisasola, A. (2024). Class notes. UAB.

- Gu, A. Z., Saunders, A., Neethling, J. B., Stensel, H. D., & Blackall, L. L. (2008). Functionally Relevant Microorganisms to Enhanced Biological Phosphorus Removal Performance at Full-Scale Wastewater Treatment Plants in the United States. *Water Environment Research*, 80(8), 688-698. <https://doi.org/10.2175/106143008x276741>
- Home - Ohio Water Environment Association. (s. f.). <https://www.ohiowea.org/>
- Mario, D. F. J. (2019). *Ecuaciones y cálculos para el tratamiento de aguas*. Ediciones Paraninfo, S.A.
- Oehmen, A., Lemos, P., Carvalho, G., Yuan, Z., Keller, J., Blackall, L., & Reis, M. (2007). Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. *Water Research*, 41(11), 2271-2300. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.030>
- *Soil management*. (s. f.). Recuperado 20 de julio de 2024, de [https://www.ctahr.hawaii.edu/mauisoil/c\\_nutrients02.aspx](https://www.ctahr.hawaii.edu/mauisoil/c_nutrients02.aspx)
- Universitat Politècnica de Catalunya. (2013). *Tractaments per a l'eliminació de microcontaminants presents a l'aigua residual* (N.º 711-TES-CA-5628).
- Gunther, T. (2024, June 20). *Floraciones Extremas de Algas que Invaden los EE.UU.* LG Sonic. <https://www.lgsonic.com/es/floraciones-extremas-de-algas-que-invaden-los-eeuu/>
- Roberto, C. P. C. (2019). *Integrating enhanced biological phosphorus removal (EBPR) in a resource recovery scenario*. Dipòsit Digital De Documents De La UAB. <https://ddd.uab.cat/record/211320>
- Zengwei Yuan, Songyan Jiang, Hu Sheng, Xin Liu, Hui Hua, Xuwei Liu, and You Zhang (3/9/24) *Environmental Science & Technology* 2018 52 (5), 2438-2450 DOI: 10.1021/acs.est.7b03910

- Mohamed, M. N., Wellen, C., Parsons, C. T., Taylor, W. D., Arhonditsis, G., Chomicki, K. M., Boyd, D., Weidman, P., Mundle, S. O. C., Van Cappellen, P., Sharpley, A. N., & Haffner, D. G. (2019). Understanding and managing the re-eutrophication of Lake Erie: Knowledge gaps and research priorities. *Freshwater Science*, 38(4), 675–691.  
<https://doi.org/10.1086/705915>
- TopOzono. (2020, November 2). *Aplicación del Ozono en Aguas Residuales en las EDAR | TOP OZONO*.  
<https://topozono.com/aplicaciones-del-ozono/aguas-residuales-en-las-edar/> 20-7-24
- Frankel, T. (2024, August 12). *How do wastewater treatment plants work? | SSI Aeration*. SSI Aeration.  
<https://www.ssiaeration.com/how-do-wastewater-treatment-plants-work/#gref>
- Sapkota, A. (2023, August 3). *Phosphorus Cycle- definition, steps, examples, significance, human impacts*. Microbe Notes.  
<https://microbenotes.com/phosphorus-cycle/>
- Cordell, D., Drangert, J., & White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19(2), 292–305.  
<https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>
- *World Water Distributrion | Realtime Groundwater Level | Groundwater | Water | Data | School of Natural Resources | University of Nebraska–Lincoln*. (n.d.).  
<https://snr.unl.edu/data/water/groundwater/realtime/waterdistribution.aspx>

