



## Remoção de fosfatos em águas com recurso a conchas de bivalves

**EDUARDO MANUEL PEREIRA FERREIRA**

outubro de 2025



# **Remoção de fosfatos em águas com recurso a conchas de bivalves**

CIETI- Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

**Eduardo Manuel Pereira Ferreira**

**Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia de Biorrecursos**

**Orientador: Luís Manuel Silva**

**Co-orientador: Juan José Galán Díaz**

**Júri:**

Presidente:

[Simone Barreira Morais, Professor Coordenador Principal, ISEP]

Vogais:

[Sónia Adriana Ribeiro da Cunha Figueiredo, Professor Adjunto, ISEP]

[Luís Manuel Sousa da Silva, Professor Adjunto, ISEP]

[Juan José Galán Díaz, Titular de Universidade, Universidade da Coruña]

Porto, Setembro 2025



# Dedicatória

Dedicada aos meus pais, irmã, família e amigos, que sempre acreditaram em mim, que me apoiaram em toda a minha vida e que fizeram possível este percurso.



## Resumo

A eutrofização resultante da presença excessiva de fosfatos em meios aquáticos constitui um dos principais desafios ambientais atuais, tornando essencial o desenvolvimento de soluções de tratamento sustentáveis e de baixo custo. Neste contexto, o presente trabalho avaliou o potencial de utilização de resíduos de conchas de bivalves, nomeadamente de ostra (*Crassostrea* spp.) e de mexilhão (*Mytilus* spp.), como adsorventes alternativos para a remoção de fosfatos em solução aquosa, que trazem a possibilidade de uma reutilização como fertilizantes para a agricultura.

A metodologia integrou ensaios cinéticos de deposição química, caracterização morfológica e composicional por microscopia eletrónica de varrimento com análise de dispersão de energia (SEM-EDS) e modelação matemática do processo. Os ensaios cinéticos evidenciaram a influência significativa da granulometria e do tipo de concha, revelando que a ostra fragmentada em partículas de 1–2 mm apresentou maior capacidade de remoção e taxas de deposição química mais rápidas. A caracterização SEM-EDS corroborou estes resultados, demonstrando que a ostra possui superfícies mais rugosas, heterogéneas e ricas em carbonato de cálcio, em contraste com as superfícies mais homogéneas e compactas observadas no mexilhão. O modelo matemático aplicado mostrou boa concordância com os dados experimentais ( $R^2 > 0,98$ ), permitindo a extração de parâmetros cinéticos relevantes, área descoberta inicial,  $A_0$ , coeficiente global de transferência de massa,  $k_{\text{massa}}$ , e capacidade de deposição,  $\gamma$ , ainda que se reconheça o seu carácter simplista.

De forma integrada, os resultados estabeleceram um padrão de desempenho claro, possível comprovar com as taxas de remoção, em que a concentração inicial para as conchas de mexilhão era de 47,64 mg/L, para a granulometria mais fina, e 47,77 mg/L para a granulometria maior, e para as conchas era de 46,34 mg/L, para a granulometria mais fina, e 50,07 mg/L para a granulometria maior: ostras 1–2 mm, com 90% de remoção, seguidas das ostras 4–8 mm, 75% de remoção, as quais apresentam resultados próximos às conchas de mexilhão 1–2 mm, 66% de remoção, enquanto os mexilhões de 4–8 mm, 57% de remoção, acabam por apresentar os resultados mais baixos, confirmando a ostra fragmentada em granulometria fina como o material mais promissor. Estes resultados validam a utilização de resíduos de conchas como materiais adsorventes de baixo custo, contribuindo para a valorização de subprodutos da indústria aquícola e para o desenvolvimento de soluções sustentáveis no tratamento de águas contaminadas por fosfatos.

**Palavras-chave:** Deposição química; Conchas de bivalves; Fosfatos; Mexilhão; Ostra; Tratamento de águas.



# Abstract

Eutrophication resulting from the excessive presence of phosphates in aquatic environments is one of today's major environmental challenges, making the development of sustainable and low-cost treatment solutions essential. In this context, the present study evaluated the potential use of bivalve shell waste—specifically oyster (*Crassostrea* spp.) and mussel (*Mytilus* spp.) shells—as alternative adsorbent materials for the removal of phosphates from aqueous solutions, offering the added possibility of reuse as agricultural fertilizers.

The methodology comprised kinetic tests of chemical deposition, morphological and compositional characterization by scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS), and mathematical modeling of the process. The kinetic assays revealed a significant influence of both particle size and shell type, showing that oyster shells fragmented into 1–2 mm particles exhibited higher removal capacity and faster chemical deposition rates. SEM-EDS characterization corroborated these findings, showing that oyster shells have rougher, more heterogeneous surfaces rich in calcium carbonate, in contrast to the smoother and more compact surfaces observed in mussel shells. The applied mathematical model showed good agreement with the experimental data ( $R^2 > 0.98$ ), allowing the extraction of relevant kinetic parameters—initial uncovered area ( $A_0$ ), global mass transfer coefficient ( $k_{\text{massa}}$ ), and deposition capacity ( $\gamma$ )—while acknowledging its simplified nature.

Overall, the results established a clear performance pattern, as confirmed by the removal rates: the initial phosphate concentration for mussel shells was 47.64 mg/L for the finer granulometry and 47.77 mg/L for the coarser one, while for oyster shells it was 46.34 mg/L (fine) and 50.07 mg/L (coarse). The 1–2 mm oyster shells achieved 90% removal, followed by the 4–8 mm oyster shells with 75%, results close to those of the 1–2 mm mussel shells (66%), whereas the 4–8 mm mussel shells showed the lowest performance (57%). These findings confirm finely ground oyster shells as the most promising material. The results validate the use of shell waste as a low-cost adsorbent, contributing to the valorization of aquaculture by-products and the development of sustainable solutions for the treatment of phosphate-contaminated waters.

**Keywords:** Chemical deposition; Bivalve shells; Phosphates; Mussel; Oyster; Water treatment.



# Agradecimentos

Com o final desta etapa tão importante, é necessário fazer os devidos agradecimentos e mostrar a minha gratidão a todos os que me ajudaram e estiveram presentes neste percurso, para que o fizessem possível.

Agradeço ao meu orientador, Professor Luís Silva, que propôs este tema e me ajudou em todo o momento que precisei. Pela orientação que me deu, para perceber o que era necessário fazer e pelas discussões que me fizeram entender melhor os aspetos técnicos dos variados pontos e temas que falamos.

Ao Professor José Fernandes e à Engenheira Isilda, pela ajuda prestada no início do trabalho experimental, com a britagem e moagem do material a ser usado. Pela vossa disponibilidade em me ajudar com os equipamentos e pelas ideias dadas.

Às técnicas do Laboratório de Tecnologia do ISEP, pela ajuda que me deram durante os meses de trabalho no laboratório. Pela presença e interesse ao longo de todo o tempo de trabalho experimental, para saber como estava a correr, para verem como me podiam ajudar dentro do possível. De ressaltar um agradecimento mais especial à Engenheira Susana, que me prestou uma enorme ajuda durante todo o tempo, mas principalmente no início, onde as coisas não estavam a correr tão bem e foi preciso averiguar direito o que poderia estar a interferir e a correr mal com o processo.

À Doutora Maria Freitas, ao Professor Hendrikus Nouws e à Professora Cristina Delerue-Matos, pela ajuda, disponibilidade e permissão para as análises realizadas no CEMUP, que permitiu dar um maior grau de profundidade a este trabalho.

Ao Mestre Rui Rocha, analista do CEMUP, pela ajuda a analisar as amostras, pelo tempo dedicado para que saíssemos do laboratório a perceber melhor o que era possível observar nas amostras e por nos responder a todas as nossas perguntas.

Aos meus amigos Mariana, Sónia, João, Beatriz e Nelson, por toda a ajuda e companhia ao longo dos meses de trabalho experimental. Por fazerem o tempo passar mais levemente e por estarem sempre presentes para ajudar a qualquer momento.

A todos os meus outros amigos e conhecidos, que me ajudaram, apoiaram ou simplesmente estiveram lá para me ouvir quando precisava de falar, foram sempre pessoas com as quais podia contar.

E por último e não menos importante, aos meus pais, à minha irmã, ao meu primo e ao resto de toda a minha família próxima, obrigado por toda a vossa ajuda e companhia. Obrigado por estarem presentes neste momento importante da minha vida, por sempre estarem prontos a ajudar-me. Por me ouvirem, mesmo não percebendo direito do que falo e por me animarem sempre.



O maior dos obrigados a todos por fazerem este percurso possível. Tenho uma enorme gratidão para todos que me ajudaram a fazer possível esta etapa.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Estado de arte .....</b>	<b>3</b>
2.1	Importância da água e sua preservação.....	3
2.2	Fósforo e eutrofização: causas, impactos e desafios .....	4
2.3	Processos de remoção de fosfatos em meio aquático.....	5
2.4	Materiais adsorventes: potencial das conchas de mexilhões e ostras .....	7
2.5	Valorização agrícola do material saturado .....	9
2.6	Adsorção como processo de remoção de fosfatos da água .....	10
2.7	Estudos de sorção: metodologias e modelos de equilíbrio .....	11
<b>3</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>15</b>
3.1	Preparação da amostra .....	15
3.2	Preparação da solução de fosfatos .....	16
3.3	Método de análise.....	17
3.4	Análise SEM-EDS .....	18
3.5	Modelo matemático.....	19
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão .....</b>	<b>23</b>
4.1	Curva de calibração.....	23
4.2	Resultados cinéticos .....	24
4.3	Resultados SEM-EDS.....	31
4.4	Resultados modelo matemático.....	37
<b>5</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>Referências.....</b>	<b>49</b>
<b>7</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>55</b>
7.1	Código para a formulação do modelo matemático .....	55
7.2	Valores da concentração em função do tempo .....	57
7.2.1	Amostras de mexilhão 1-2mm .....	57
7.2.2	Amostras de mexilhão 4-8mm .....	58
7.2.3	Amostras de ostra 1-2mm .....	58
7.2.4	Amostras de ostra 4-8mm .....	59
7.3	Imagens e gráficos de SEM-EDS.....	59



## Lista de Figuras

Figura 1- Curva de calibração inicial.....	23
Figura 2- Cinética de remoção dos mexilhões com granulometria de 1 a 2 milímetros .....	25
Figura 4- Cinética de remoção das ostras com granulometria de 1 a 2 milímetros .....	26
Figura 5- Cinética de remoção das ostras com granulometria de 4 a 8 milímetros .....	26
Figura 7- Percentagem de remoção de fosfatos .....	28
Figura 8- Capacidade de sorção no equilíbrio ( $q_e$ ) para conchas de ostra com 1-2 mm .....	29
Figura 9- Capacidade de sorção no equilíbrio ( $q_e$ ) para conchas de ostra com 4-8 mm .....	29
Figura 10- Capacidade de sorção no equilíbrio ( $q_e$ ) para conchas de mexilhão com 1-2 mm ...	30
Figura 11- Capacidade de sorção no equilíbrio ( $q_e$ ) para conchas de mexilhão com 4-8 mm ...	30
Figura 12- Imagens de SEM-EDS das amostras de concha de ostra e mexilhão. Para cada amostra a imagem esquerda (amostra x.1) é uma vista geral da superfície e a imagem direita (x.2) é uma vista aproximada com as zonas selecionadas para a análise de EDS.....	34
Figura 13- Gráficos de EDS da amostra 1 e 2 (EDS1.1 é da zona z1 da amostra 1; EDS1.2 é da zona z2 da amostra 1; EDS2.1 é da zona z1 da amostra 2; EDS2.2 é da zona da amostra 2) ....	36
Figura 14- Ajuste do modelo matemático para os dados experimentais para 0,6 g de conchas de mexilhão e granulometria de 1-2 mm .....	38
Figura 15- Ajuste do modelo matemático para os dados experimentais para 0,6 g de conchas de ostra e granulometria de 1-2 mm .....	38
Figura 16- Área descoberta inicial em gráfico de radar segundo o modelo matemático para os diferentes tipos de concha e granulometria. Os vértices assinalam as massas das amostras em mg. ....	39
Figura 17- Área descoberta inicial em gráfico de barras segundo o modelo matemático para as diferentes conchas e granulometrias. Os rótulos do eixo horizontal indicam os valores das massas em mg. ....	40
Figura 18- Coeficiente global de transferência de massa em gráfico de radar segundo o modelo matemático para os diferentes tipos de concha e granulometria. Os vértices assinalam as massas das amostras em mg. ....	40
Figura 19- Coeficiente global de transferência de massa em gráfico de barras segundo o modelo matemático para as diferentes conchas e granulometrias. Os rótulos do eixo horizontal indicam os valores das massas em mg. ....	41
Figura 20- Capacidade de deposição em gráfico de radar segundo o modelo matemático para os diferentes tipos de concha e granulometria. Os vértices assinalam as massas das amostras em mg. ....	42
Figura 21- Capacidade de deposição em gráfico de barras segundo o modelo matemático para as diferentes conchas e granulometrias. Os rótulos do eixo horizontal indicam os valores das massas em mg. ....	42





## Lista de Tabelas

Tabela 1- Identificação das amostras de SEM-EDS .....	31
Tabela 2- Percentagem em massa dos elementos presentes na análise EDS .....	37



## Glossário

**COT/UV254** – O Carbono Orgânico Total (COT) quantifica a matéria orgânica presente numa amostra de água. A absorbância a 254 nm (UV254) indica a presença de compostos aromáticos, como substâncias húmicas. A relação entre ambos permite avaliar a natureza e aromaticidade da matéria orgânica, sendo útil como indicador de qualidade da água.

**SEM-EDS** – A Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) permite observar a morfologia e topografia de superfícies com grande detalhe. Quando acoplada à Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS), possibilita também a análise elementar, identificando a composição química do material.

**BET** – A análise Brunauer–Emmett–Teller (BET) determina a área superficial específica de sólidos através da adsorção de gases (normalmente azoto). É amplamente utilizada para caracterizar a porosidade e relacionar a área disponível com o desempenho em processos de adsorção.



# 1 Introdução

A crescente pressão sobre os recursos hídricos e a intensificação das atividades humanas têm contribuído significativamente para a poluição dos recursos hídricos, sendo a presença excessiva de nutrientes como os fosfatos uma das principais causas da eutrofização. Este processo, caracterizado pelo enriquecimento das águas com nutrientes, leva ao crescimento descontrolado de algas e cianobactérias, com consequências graves para os ecossistemas aquáticos, incluindo a diminuição do oxigénio dissolvido, perda de biodiversidade e impactos negativos no uso da água para abastecimento, recreação e agricultura (Carpenter, 2008; Smith et al., 1999).

Os fosfatos presentes na água podem ter diversas origens, entre as quais se destacam as descargas de águas residuais urbanas e industriais, a aplicação excessiva de fertilizantes nas atividades agrícolas e consequente lixiviação, bem como os efluentes gerados por unidades de produção animal (Sharpley et al., 2003). Devido à sua elevada solubilidade e mobilidade, os fosfatos tornam-se difíceis de remover utilizando apenas processos convencionais de tratamento de águas, o que tem motivado a procura por alternativas processuais mais eficazes e sustentáveis.

Nos últimos anos, a adsorção tem-se destacado como uma técnica promissora na remoção de fosfatos, devido à sua simplicidade, baixo custo, elevada eficiência e flexibilidade operacional (Zheng et al., 2022). Neste contexto, tem havido um interesse crescente na utilização de materiais naturais ou de resíduos de origem biológica como adsorventes, com o objetivo não só de tratar a água, mas também de promover a economia circular e reduzir os impactos ambientais associados à deposição desses materiais (Crini et al., 2019). Além disso, algumas destas matrizes, como as conchas de bivalves, após a adsorção de fosfatos podem ser valorizadas como fertilizantes, contribuindo para a recuperação de nutrientes e para práticas agrícolas mais sustentáveis (Pap et al., 2022).

As conchas de bivalves, nomeadamente de mexilhão (*Mytilus* spp.) e de ostra (*Crassostrea* spp.), surgem como uma alternativa interessante neste campo. Estes resíduos, gerados em grande escala pelas indústrias de aquacultura e processamento de mariscos, são compostos

maioritariamente constituídos por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), podendo conter também quantidades variáveis de óxidos e sais de magnésio, fósforo, entre outros minerais (Yen et al., 2015). A composição química e a morfologia das conchas conferem-lhes propriedades adsorventes interessantes, nomeadamente a capacidade de precipitar fosfatos ou de os fixar por troca iónica e complexação superficial (Zeng et al., 2004).

Além das vantagens técnicas, a utilização de conchas como adsorventes contribui para a valorização de resíduos que, de outro modo, seriam descartados em aterros ou acumulados em zonas costeiras, onde podem causar impactos ambientais negativos. A conversão destes subprodutos em materiais funcionais para tratamento de águas representa, assim, uma abordagem sustentável, alinhada com os princípios da bioeconomia e da gestão eficiente de recursos (Fernández-Pereira et al., 2007).

Neste trabalho, propõe-se estudar o potencial das conchas de mexilhão e de ostra como materiais adsorventes para a remoção de fosfatos em meio aquoso. O objetivo é avaliar, em condições laboratoriais, a eficiência de remoção, as condições ideais de operação (tempo de contacto e massa do adsorvente) e compreender os mecanismos envolvidos no processo. Pretende-se, assim, contribuir para o desenvolvimento de soluções simples e ecológicas no tratamento de águas, aproveitando recursos abundantes e de baixo custo.

Nos capítulos seguintes, será apresentado o enquadramento teórico do problema, incluindo os fundamentos da eutrofização, os mecanismos de remoção de fosfatos, os principais métodos utilizados atualmente e o estado atual da investigação sobre o uso de resíduos de conchas como adsorventes. Depois irá ser abordada a metodologia seguida, em termos de preparação das amostras, solução de fosfatos, método de análise espectrofotométrico e procedimento experimental seguido, análise de SEM-EDS e modelo matemático. Por último serão abordados os resultados obtidos e a sua discussão, onde se apresenta um foco na validação do método, nos resultados gerais da cinética com as comparações entre os vários grupos de dados, seguido da análise das imagens de SEM-EDS e dos resultados do modelo matemático. Por último, tem-se o capítulo das conclusões principais do trabalho e sugestões de trabalho futuro.

## 2 Estado de arte

Este capítulo apresenta o enquadramento teórico e científico do presente trabalho, abordando a relevância e os desafios associados à gestão dos recursos hídricos, com especial foco no problema da presença de fosfatos em meios aquáticos. São descritos os principais impactos deste poluente, bem como as técnicas de remoção existentes, dando especial destaque à sorção com materiais naturais, nomeadamente conchas de bivalves. Pretende-se, assim, fornecer a base conceptual necessária para compreender as opções metodológicas adotadas e o contributo desta investigação no contexto do tratamento sustentável de águas.

### 2.1 Importância da água e sua preservação

A água é um recurso vital para a manutenção da vida e para o funcionamento equilibrado dos ecossistemas terrestres e aquáticos. Essencial nos processos biológicos, químicos e físicos, a água intervém na regulação do clima, no transporte de nutrientes, na produção de alimentos e no fornecimento de energia, além de sustentar diretamente as necessidades básicas humanas (UNESCO, 2021). No plano socioeconómico, o acesso à água potável e segura é um direito humano fundamental, reconhecido pela Organização das Nações Unidas (ONU) desde 2010 (United Nations, 2010).

Embora cubra aproximadamente 71% da superfície do planeta, apenas cerca de 2,5% da água existente é doce, e menos de 1% desta encontra-se disponível para uso humano, estando a maioria retida em glaciares, calotes polares ou aquíferos profundos (Shiklomanov & Rodda, 2003). Esta escassez física é agravada pela pressão crescente do aumento populacional, pela intensificação agrícola e industrial, e pelos impactos das alterações climáticas, que alteram padrões de precipitação, aumentam a frequência de secas e agravam fenómenos extremos (IPCC, 2022).

A qualidade da água é um fator crítico, frequentemente comprometido pela poluição difusa e pontual. Descargas de efluentes industriais e urbanos, escoamento de nutrientes provenientes da agricultura, e deposição atmosférica de poluentes contribuem para a degradação da qualidade da água, colocando em risco a saúde pública e os ecossistemas (UNESCO, 2021;

Hoekstra & Mekonnen, 2012). Os impactos dessa degradação vão desde a perda de biodiversidade até restrições no uso da água para abastecimento, recreação e irrigação.

Perante este cenário, a preservação da água exige uma gestão integrada e sustentável dos recursos hídricos, que combine medidas de prevenção da poluição, utilização eficiente, e aplicação de tecnologias de tratamento e recuperação adequadas a diferentes contextos. O tratamento de poluentes específicos, como os fosfatos, é um exemplo de ação direcionada que pode reduzir significativamente os riscos de degradação ambiental e preservar a função ecológica e socioeconómica dos recursos hídricos.

## 2.2 Fósforo e eutrofização: causas, impactos e desafios

Os nutrientes, como o azoto (N) e o fósforo (P), são elementos essenciais para a manutenção da vida e funcionamento equilibrado dos ecossistemas aquáticos. Atuam como fatores limitantes da produção primária, regulando o crescimento do fitoplâncton e de outras plantas aquáticas que formam a base das cadeias tróficas (Wetzel, 2001; Xiao et al., 2022). Em concentrações naturais, estes compostos garantem um equilíbrio ecológico, assegurando a biodiversidade e a estabilidade do sistema. Contudo, o aumento da disponibilidade de nutrientes acima da capacidade de assimilação do ecossistema conduz a alterações profundas na sua estrutura e funcionamento.

O fósforo, em particular, assume um papel de destaque nos ecossistemas de água doce, onde frequentemente funciona como o principal nutriente limitante (Correll, 1998). O seu acréscimo, mesmo em pequenas quantidades, pode desencadear um aumento acelerado da biomassa de fitoplâncton, levando a fenómenos de eutrofização. Este elemento encontra-se presente nas águas naturais sob diferentes formas químicas, podendo ser classificado em fósforo particulado e dissolvido, e em fósforo orgânico ou inorgânico. Entre estas formas, a fração inorgânica dissolvida — composta sobretudo por ortofosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) — é a mais biodisponível e, por isso, a mais relevante no que respeita à proliferação de organismos fotossintéticos (APHA, 2017; Søndergaard et al., 2003).

As fontes de fósforo que chegam aos ecossistemas aquáticos podem ser naturais ou antropogénicas. As fontes naturais incluem o intemperismo de rochas fosfatadas, a erosão do solo e a decomposição de matéria orgânica. No entanto, as principais cargas de fósforo que afetam atualmente os cursos de água resultam de atividades humanas, nomeadamente descargas de águas residuais domésticas e industriais, escoamento superficial agrícola com lixiviação de fertilizantes fosfatados, descargas de efluentes de explorações pecuárias e deposição atmosférica proveniente da queima de combustíveis fósseis (Sharpley et al., 2003; Carpenter et al., 1998; Withers et al., 2014).

O aumento da concentração de fósforo nos sistemas aquáticos está diretamente associado ao fenómeno da eutrofização, que se caracteriza pelo enriquecimento excessivo em nutrientes e consequente proliferação de algas e macrófitas. Este crescimento excessivo de biomassa vegetal leva a um aumento da turbidez da água e a uma redução da penetração luminosa, afetando negativamente a fotossíntese das espécies submersas. Quando estas plantas e algas morrem, o seu processo de decomposição microbiana consome oxigénio dissolvido, podendo originar condições de hipoxia ou anoxia que comprometem a sobrevivência de peixes e outros organismos aquáticos (Smith et al., 1999; Dodds et al., 2009). Além destes impactos ecológicos,

a eutrofização pode ter consequências económicas e sociais significativas, incluindo a perda de valor recreativo dos corpos de água, o aumento dos custos de tratamento para consumo humano e a ocorrência de florações de cianobactérias potencialmente tóxicas (Paerl & Otten, 2013).

Face a estes riscos, vários países e organizações internacionais têm implementado regulamentações para controlar a carga de fósforo descarregada nos recursos hídricos. Na União Europeia, a Diretiva-Quadro da Água (2000/60/CE) estabelece metas para alcançar o “bom estado” ecológico e químico das massas de água, enquanto a Diretiva das Águas Residuais Urbanas (91/271/CEE) — recentemente substituída pela Diretiva (UE) 2024/3018 — define limites para a concentração de fósforo total nos efluentes provenientes de aglomerações urbanas com maior carga populacional. Contudo, esta nova diretiva ainda não foi transposta para a legislação nacional, continuando em vigor o Decreto-Lei n.º 152/1997, no que respeita à gestão das águas residuais urbanas. Paralelamente, o Decreto-Lei n.º 236/98 mantém-se como o principal diploma que estabelece os valores máximos admissíveis para o fósforo total em função da classificação e do uso da água: 10 mg P/L para descargas gerais em águas superficiais, 3 mg P/L para águas destinadas à alimentação de lagoas e albufeiras e 0,5 mg P/L para a água presente nestas últimas. Estes enquadramentos legais têm impulsionado a adoção de soluções de tratamento mais eficientes e sustentáveis para a remoção de fosfatos.

No entanto, a remoção de fósforo, especialmente sob a forma de fosfatos dissolvidos, continua a ser um desafio tecnológico, uma vez que estes compostos são altamente solúveis e permanecem estáveis no meio aquático. Processos convencionais de tratamento de águas residuais nem sempre conseguem atingir as reduções necessárias, sendo muitas vezes necessária a aplicação de métodos adicionais, como a precipitação química, a remoção biológica melhorada e, mais recentemente, a adsorção com materiais de baixo custo e elevada disponibilidade (Zheng et al., 2022). É precisamente no desenvolvimento e otimização destes processos que reside uma parte significativa do interesse científico e tecnológico atual.

A forma química do fósforo inorgânico dissolvido depende fortemente do pH, condicionando a biodisponibilidade e os mecanismos de remoção. Em água doce, o equilíbrio ácido-base do ácido fosfórico define a distribuição entre  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{pK}_{a1} \approx 2,15$ ;  $\text{pK}_{a2} \approx 7,20$ ;  $\text{pK}_{a3} \approx 12,35$  a 25 °C), pelo que nas faixas típicas de pH ambiental predominam  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $\text{pH} \approx 5-7$ ) e  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{pH} \approx 7-9$ ) (Stumm & Morgan, 1996). Esta especiação iónica afeta diretamente a sorção e a precipitação: em meios ricos em cálcio, pH mais elevado favorece a formação de fosfatos de cálcio pouco solúveis (ex. brushita e apatites), enquanto pH moderado potencia a adsorção específica em superfícies ativas (Loganathan et al., 2014). Neste contexto é particularmente relevante para conchas ( $\text{CaCO}_3$ ) ou conchas calcinadas ( $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), dada a alcalinidade e o efeito tampão carbonato, que elevam o pH local e promovem a micro-precipitação de fases Ca-P na interface sólido-líquido (Paradelo et al., 2016; House, 1999; Loganathan et al., 2014).

## 2.3 Processos de remoção de fosfatos em águas residuais

A crescente preocupação com a poluição difusa e pontual por fósforo tem conduzido ao desenvolvimento e aplicação de diferentes estratégias de remoção deste nutriente em águas residuais. Embora os tratamentos convencionais de águas residuais urbanas e industriais consigam reduzir significativamente a carga de matéria orgânica e azoto, a remoção de fósforo continua a representar um desafio, sobretudo quando se pretende atingir concentrações muito

baixas, compatíveis com os padrões de qualidade exigidos pela legislação (Bunce et al., 2018; Jarvie et al., 2013).

Entre os processos mais utilizados destacam-se a precipitação química, a remoção biológica e a adsorção.

A precipitação química é um dos métodos mais tradicionais e amplamente aplicados, consistindo na adição de sais de alumínio, ferro ou cálcio que reagem com os fosfatos, formando compostos insolúveis que podem ser posteriormente removidos por sedimentação ou filtração (De-Bashan & Bashan, 2004). Apesar da sua eficácia, capaz de atingir eficiências de remoção superiores a 90%, este processo apresenta desvantagens, como o elevado consumo de reagentes, a produção significativa de lamas químicas e os custos associados ao seu manuseamento e descarte (Wang et al., 2006).

A remoção biológica de fósforo baseia-se na capacidade de certos microrganismos, conhecidos como organismos acumuladores de fósforo (PAOs – phosphate accumulating organisms), em captar e armazenar fósforo intracelularmente sob a forma de polifosfatos. Este processo, denominado EBPR (Enhanced Biological Phosphorus Removal), tem vindo a ser aplicado em diversas estações de tratamento de águas residuais (STARS), oferecendo uma alternativa menos dependente de reagentes químicos (Mino et al., 1998). Contudo, a sua eficácia é altamente sensível a condições operacionais específicas, como o tempo de retenção hidráulica, a temperatura e a relação carbono-fósforo disponível, o que pode limitar a sua aplicabilidade em alguns contextos (Oehmen et al., 2007).

Nos últimos anos, a adsorção tem emergido como uma técnica promissora para a remoção de fosfatos, devido à sua simplicidade, eficiência e adaptabilidade a diferentes tipos de águas. Este processo baseia-se na interação entre os fosfatos presentes na água e a superfície de materiais sólidos que possuem afinidade para a sua retenção. A grande vantagem da adsorção reside na possibilidade de utilização de materiais abundantes, de baixo custo e até provenientes de resíduos, promovendo uma abordagem mais sustentável em comparação com técnicas tradicionais (Loganathan et al., 2014). Além disso, a adsorção mostra-se particularmente eficaz na remoção de concentrações residuais de fósforo, que muitas vezes persistem mesmo após tratamentos primários e secundários.

Diversos materiais têm sido estudados como adsorventes de fosfatos, incluindo argilas modificadas, óxidos e hidróxidos metálicos, carvão ativado, biocarvão e resíduos industriais ou biológicos (Zheng et al., 2022). A escolha do adsorvente depende não apenas da eficiência de remoção, mas também de fatores como custo, disponibilidade, possibilidade de regeneração e impacto ambiental. Neste contexto, a utilização de resíduos naturais, como conchas de bivalves, surge como uma alternativa inovadora, unindo eficiência técnica à valorização de subprodutos que, de outro modo, seriam descartados como resíduos (Chen et al., 2012).

A eficiência de remoção observada em soluções sintéticas raramente se replica integralmente em matrizes reais, devido à presença de iões competidores e à força iónica. Aniões como bicarbonato/carbonato ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ), silicato ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) podem competir por sítios de sorção ou complexar catiões (ex.  $\text{Ca}^{2+}$ ), reduzindo a disponibilidade para formar fases Ca-P; já a matéria orgânica dissolvida pode bloquear sítios e alterar a carga superficial (Loganathan et al., 2014). A alcalinidade e a condutividade modulam adicionalmente a adsorção/precipitação através de efeitos de competição eletrostática e escudo iónico. Por isso, recomenda-se que os estudos incluam ensaios em efluente real (após caracterização de pH,

alcalinidade, COT/UV254, condutividade e iões principais) e discutam as diferenças face a condições controladas, salientando a necessidade de otimização de pH e dosagem em função da matriz (Metcalf & Eddy, 2014; Loganathan et al., 2014).

Assim, a comparação entre métodos convencionais e a adsorção evidencia que, embora os primeiros sejam eficazes, apresentam custos e impactos ambientais que comprometem a sua sustentabilidade a longo prazo. Por outro lado, a adsorção, especialmente quando realizada com materiais de origem natural e abundante, apresenta-se como uma estratégia emergente, capaz de responder simultaneamente aos desafios ambientais e económicos da gestão do fósforo.

## 2.4 Materiais adsorventes: potencial das conchas de mexilhões e ostras

O desenvolvimento de adsorventes sustentáveis, acessíveis e eficazes para a remoção de fósforo em meio aquático é atualmente um dos grandes desafios da investigação em tecnologias ambientais. Tradicionalmente, o tratamento de águas residuais para remoção de nutrientes recorre a processos químicos e biológicos de elevado custo ou de difícil operação, o que tem incentivado a procura de alternativas baseadas em resíduos naturais ou subprodutos da indústria (Loganathan et al., 2014; Zheng et al., 2022). Neste contexto, materiais de origem biológica, como conchas de bivalves marinhos, têm despertado interesse científico, pois reúnem características que combinam eficiência técnica, baixo custo e impacto ambiental positivo.

As conchas de mexilhões (*Mytilus spp.*) e ostras (*Crassostrea spp.*) apresentam-se como materiais promissores devido à sua composição mineralógica, dominada por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), representando entre 90–95% da sua estrutura, com o restante constituído por matéria orgânica e vestígios de outros minerais (Marin et al., 2007). Esta elevada proporção de cálcio é particularmente relevante no processo de remoção de fósforo, já que possibilita reações de precipitação e adsorção. O fósforo presente na água pode interagir com o cálcio da matriz da concha, formando sais pouco solúveis como fosfato de cálcio, que se fixam à superfície do material ou se depositam sob a forma de precipitado estável (Paradelo et al., 2016).

As conchas de bivalves são estruturas biomineralizadas complexas, constituídas essencialmente por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) em diferentes formas cristalinas (calcite e aragonite). Nas ostras (*Crassostrea spp.*), a concha apresenta-se predominantemente calcítica, embora existam zonas específicas com presença de aragonite, em particular nas regiões de inserção muscular. Esta composição confere às ostras uma matriz estrutural mais compacta e estável, característica que influencia a sua resistência mecânica e a interação com espécies químicas dissolvidas (Lee et al., 2011).

Em contraste, os mexilhões (*Mytilus spp.*) possuem uma concha aragonítica, geralmente associada a maior heterogeneidade estrutural e maior suscetibilidade à dissolução em meio aquoso. Estudos recentes demonstram que a concha de mexilhão pode exibir variações na proporção de aragonite e calcite, mas mantém-se maioritariamente aragonítica, o que a torna mais reativa e quimicamente menos estável do que a das ostras (Piwoni-Piórewicz et al., 2017; Bullard & Torres, 2021). Estas diferenças cristalográficas entre espécies ajudam a compreender

o comportamento distinto observado em processos de interação com fosfatos e outros iões em solução.

Além da composição química favorável, as conchas podem ser submetidas a tratamentos físicos ou térmicos que aumentam substancialmente a sua capacidade de adsorção. A moagem promove o aumento da área superficial disponível e a exposição de mais sítios ativos, enquanto a calcinação pode converter o carbonato de cálcio em óxido de cálcio (CaO), aumentando ainda mais a reatividade com os fosfatos (Chojnacka, 2005; Chen et al., 2012). Estes processos permitem adaptar o material a diferentes aplicações, desde sistemas de tratamento descentralizado até soluções em maior escala em estações de tratamento de águas residuais.

A investigação realizada nas últimas duas décadas confirma a eficácia deste tipo de material. Por exemplo, Paradelo et al. (2016) demonstraram que conchas de ostras calcinadas apresentaram elevadas taxas de remoção de fósforo, atingindo valores superiores a 80% em soluções sintéticas. Resultados semelhantes foram reportados por Chen et al. (2012), que destacaram não apenas a eficiência do material, mas também a sua competitividade face a adsorventes convencionais como óxidos de alumínio ou ferro. Estes estudos indicam que as conchas de bivalves podem desempenhar um papel relevante em processos de tratamento final de efluentes, particularmente em situações onde se pretende reduzir concentrações residuais de fósforo.

Do ponto de vista económico, a utilização de conchas é particularmente vantajosa. Trata-se de um material de baixo ou nulo valor comercial, frequentemente encarado como resíduo problemático pela indústria e restauração. A sua transformação em adsorvente exige apenas tratamentos simples e de baixo custo, acessíveis mesmo em contextos de recursos limitados. Ao contrário de outros materiais adsorventes sintéticos — que exigem processos industriais complexos, matérias-primas caras ou elevado consumo energético —, as conchas apresentam-se como uma alternativa economicamente viável, capaz de reduzir significativamente os custos associados ao tratamento de águas (Loganathan et al., 2014).

Do ponto de vista ambiental, a utilização de conchas como adsorvente tem ainda uma dupla vantagem: por um lado, contribui para a mitigação da poluição aquática causada por fósforo; por outro, promove a valorização de um resíduo abundante que de outra forma seria descartado. A indústria aquícola e da restauração produz anualmente milhares de toneladas de conchas descartadas em todo o mundo, as quais frequentemente acabam em aterros ou mesmo em deposição direta no ambiente, criando problemas de gestão e potenciais riscos de saúde pública (FAO, 2020). A transformação destas conchas em materiais adsorventes representa, assim, um exemplo de economia circular, onde um resíduo problemático é convertido num recurso útil.

Este aspeto ganha especial relevância em regiões como o norte de Portugal e a Galiza (Espanha), onde a produção e consumo de mexilhões e ostras é significativa. Só na Galiza, estima-se que a produção anual de mexilhão ultrapasse 200 mil toneladas, colocando esta região como uma das principais produtoras da Europa, representando cerca de 50% da produção europeia (Eurofish, 2021; Pap et al., 2022). Associada a esta elevada produção, surge também uma grande quantidade de resíduos de conchas, provenientes quer da indústria aquícola, quer do setor da restauração. Estes resíduos, por não possuírem destino adequado, acabam frequentemente em aterros ou em ambientes costeiros, criando problemas de acumulação e impactando negativamente os ecossistemas (FAO, 2020).

A escolha das conchas insere-se também nas estratégias de economia circular e bioeconomia, defendidas pela União Europeia como pilares para a sustentabilidade futura (European Commission, 2020). Ao valorizar um resíduo local em prol da qualidade ambiental, promove-se uma abordagem que fecha o ciclo de produção-consumo, reduzindo desperdícios e criando novas oportunidades de aplicação para materiais outrora descartados. Além disso, esta prática reforça a resiliência das economias costeiras, ao integrar resíduos de um setor (a aquicultura e restauração) em soluções ambientais para outro setor (gestão de águas), em que assim cria-se um ciclo de simbiose industrial e ambiental.

Finalmente, importa destacar que o interesse no uso de conchas não se limita apenas à sua eficiência, mas também à sua versatilidade de aplicação. Além da remoção de fosfatos, as conchas têm sido estudadas para a adsorção de outros poluentes, como metais pesados e compostos orgânicos (Chojnacka, 2005), evidenciando a sua utilidade em diferentes cenários de tratamento de águas. Esta multifuncionalidade reforça a ideia de que materiais residuais de origem natural, quando devidamente estudados e aplicados, podem competir com soluções comerciais e contribuir para estratégias globais de gestão de recursos e proteção ambiental.

Assim, a opção pelas conchas de mexilhões e ostras como material adsorvente é justificada pela convergência de fatores técnicos, económicos, ambientais e sociais, representando uma solução inovadora que alia ciência e sustentabilidade à resolução de problemas locais e globais.

## 2.5 Valorização agrícola do material saturado

Para além da sua aplicação na remoção de fósforo em meio aquático, as conchas de mexilhões e ostras apresentam elevado potencial de valorização agrícola após saturação, funcionando como fertilizantes ou corretivos de solos. Durante o processo de adsorção, o fósforo é retido sob a forma de sais de cálcio, como o fosfato tricálcico e a hidroxiapatite, que apresentam baixa solubilidade em água, mas que podem libertar gradualmente nutrientes disponíveis às plantas (Paradelo et al., 2016). Este comportamento confere às conchas saturadas características semelhantes às de fertilizantes minerais de libertação lenta, capazes de fornecer fósforo de forma sustentada e reduzir perdas por lixiviação.

Estudos laboratoriais e de campo têm demonstrado a viabilidade desta abordagem. Pap et al. (2022) verificaram que conchas de mexilhão e ostra calcinadas, após a remoção de fosfatos em águas residuais, libertaram até 97% do fósforo adsorvido em formas assimiláveis por culturas vegetais. De forma complementar, Lee et al. (2021) confirmaram que o material saturado pode substituir parcialmente fertilizantes comerciais sem comprometer o rendimento agrícola, salientando a vantagem económica da sua utilização. Ensaio com culturas como milho, arroz e trigo indicam que a aplicação de adsorventes residuais ricos em Ca-P promove aumentos de produtividade semelhantes aos obtidos com fertilizantes fosfatados comerciais, com a vantagem adicional de melhorar a estrutura e o pH do solo (Zhou et al., 2014; Wang & Li, 2010).

Para além da disponibilização de fósforo, a matriz calcária das conchas atua como corretivo do solo, contribuindo para a neutralização da acidez e aumento da capacidade de troca catiónica (Marin et al., 2007). Este duplo efeito — fornecimento de nutrientes e melhoria da fertilidade química do solo — pode ser particularmente vantajoso em regiões com solos ácidos, onde a correção da acidez é necessária para otimizar a absorção de nutrientes.

Do ponto de vista estratégico, a valorização agrícola das conchas saturadas é relevante face à dependência mundial de jazidas de fosfato natural, recurso finito e concentrado em poucas regiões (Cordell et al., 2009). A reciclagem de fósforo através da valorização de resíduos representa uma alternativa sustentável para mitigar riscos de escassez e instabilidade do mercado global de fertilizantes. Este ponto é especialmente pertinente em países da União Europeia, que são fortemente dependentes de importações de fosfato mineral (European Commission, 2020).

No plano ambiental, esta prática reduz a deposição em aterros de resíduos da indústria aquícola e da restauração, que anualmente geram milhares de toneladas de conchas em países como Espanha e Portugal (FAO, 2020). Em regiões como a Galiza e o norte de Portugal, onde a produção de bivalves é muito significativa, a utilização agrícola de conchas saturadas cria uma sinergia regional entre setores aquícola e agrícola, potenciando benefícios ambientais, económicos e sociais (López et al., 2025).

Assim, a utilização de conchas saturadas como fertilizante insere-se claramente no paradigma da economia circular e da bioeconomia, promovido pelo Circular Economy Action Plan da União Europeia (European Commission, 2020). Para além de mitigar a poluição aquática, esta solução devolve nutrientes essenciais ao solo, reduz a dependência de recursos minerais não renováveis e contribui para uma agricultura mais sustentável e resiliente.

## 2.6 Adsorção como processo de remoção de fosfatos da água

A presença de fósforo em corpos hídricos, sobretudo sob a forma de ortofosfatos, é um dos principais fatores responsáveis pela eutrofização, trazendo sérias consequências ambientais e socioeconómicas. O controlo das concentrações deste nutriente em águas residuais e superficiais constitui, portanto, uma prioridade nas políticas de gestão de recursos hídricos a nível global (Correll, 1998; Withers & Jarvie, 2008).

Tradicionalmente, as estratégias mais utilizadas para a remoção de fósforo em estações de tratamento de águas residuais (ETAR) baseiam-se na precipitação química e na remoção biológica. Ambas apresentam larga aplicação, mas não estão isentas de limitações. A precipitação química, realizada com sais de alumínio, ferro ou cálcio, gera lamas em grande quantidade e envolve custos significativos, quer na aquisição de reagentes, quer na gestão dos resíduos formados (Bunce et al., 2018; De-Bashan & Bashan, 2004). Por sua vez, a remoção biológica, embora ambientalmente mais atrativa, depende fortemente da estabilidade operacional, da disponibilidade de carbono e da manutenção de condições específicas que favoreçam os microrganismos acumuladores de polifosfato, o que pode comprometer a sua eficácia em determinados contextos (Tchobanoglous et al., 2014).

Face a estas limitações, a adsorção tem sido cada vez mais investigada como alternativa ou complemento aos métodos convencionais. Este processo destaca-se pela simplicidade, pela eficiência em baixas concentrações e pela adaptabilidade a diferentes escalas, desde sistemas laboratoriais até unidades piloto e industriais (Loganathan et al., 2014; Huang et al., 2017). Entre as suas vantagens encontram-se: a operação relativamente simples, a possibilidade de integração em sistemas de tratamento já existentes, a capacidade de atingir baixos teores residuais de fósforo compatíveis com limites legais cada vez mais restritivos, a potencial regeneração dos adsorventes e, ainda, a oportunidade de recuperar o fósforo removido,

devolvendo-o à agricultura e contribuindo para o fecho do ciclo deste nutriente essencial (Jarvie et al., 2013; Cordell et al., 2009; Nguyen et al., 2014).

No que respeita aos materiais adsorventes, a investigação tem explorado uma ampla variedade de opções, que podem ser agrupadas em diferentes categorias. Entre os materiais naturais, destacam-se argilas, zeólitas e minerais aluminossilicatos, de baixo custo e elevada área superficial, bem como óxidos e hidróxidos metálicos (Fe, Al, Mg), reconhecidos pela forte afinidade química com os fosfatos (Huang et al., 2017). Os materiais sintéticos, como resinas de permuta iónica e nanomateriais funcionais, oferecem elevadas capacidades de adsorção, embora o seu custo e impacto ambiental possam limitar o uso em larga escala (Zhang et al., 2011). Por outro lado, diversos resíduos industriais, como cinzas volantes, escórias siderúrgicas e resíduos de construção civil, têm sido testados como alternativas de baixo custo, promovendo também a valorização de subprodutos (Alhujaily et al. 2020). Finalmente, os resíduos biológicos, como cascas de ovos, ossos de animais e conchas de moluscos, têm ganho especial relevância devido ao seu elevado teor em carbonato de cálcio, apresentando resultados promissores na remoção de fósforo e enquadrando-se nos princípios da economia circular (Chojnacka, 2005; Mezenner & Bensmaili, 2009; Chen et al., 2012).

Os mecanismos de remoção envolvidos dependem fortemente da natureza do adsorvente. De forma geral, podem incluir: (i) adsorção física, baseada em interações intermoleculares de baixa energia; (ii) adsorção química, onde se estabelecem ligações específicas entre grupos funcionais da superfície e os iões fosfato; e (iii) precipitação superficial, particularmente em materiais ricos em cálcio e magnésio, que favorecem a formação de sais pouco solúveis, como o fosfato tricálcico ou a estruvite (Mezenner & Bensmaili, 2009; Loganathan et al., 2014).

Apesar do seu potencial, a implementação da adsorção em larga escala enfrenta ainda desafios técnicos e económicos. Entre estes destacam-se: a capacidade limitada de adsorção de alguns materiais naturais, que exige modificações físico-químicas (ativação térmica, impregnação com sais metálicos, carbonização); a variabilidade de desempenho consoante o pH e a presença de iões competidores na matriz aquosa, que reduzem a seletividade para os fosfatos; e a necessidade de desenvolver processos de regeneração viáveis, que permitam a reutilização dos adsorventes sem perdas significativas de eficácia (Gur-Reznik al., 2008).

Ainda assim, a adsorção continua a afirmar-se como um campo em crescimento, com particular interesse no desenvolvimento de materiais de baixo custo e origem residual. Neste enquadramento, destaca-se o estudo do potencial das conchas de mexilhão e de ostra, cuja composição calcária não só possibilita a remoção de fósforo como também confere propriedades corretivas ao solo. Assim, além de contribuir para a proteção dos ecossistemas aquáticos, esta abordagem promove a aplicação prática dos princípios da economia circular, convertendo um resíduo abundante numa solução sustentável e local para um problema global.

## 2.7 Estudos de sorção: metodologias e modelos de equilíbrio

A caracterização da capacidade de adsorção de um material é geralmente realizada através de ensaios por partidas, em que uma massa conhecida de adsorvente é colocada em contacto com uma solução de concentração inicial definida ( $C_0$ ), durante tempos controlados de agitação. Esta metodologia permite avaliar a interação sólido-líquido em condições laboratoriais reprodutíveis,

determinando a remoção do soluto por comparação entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) (Foo & Hameed, 2010).

A partir destes valores, calcula-se a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $q_e$ ), segundo a expressão:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

em que  $V$  corresponde ao volume da solução (L) e  $m$  à massa de adsorvente (g). Este parâmetro é essencial para quantificar a eficiência do processo e comparar o desempenho de diferentes materiais (Zheng et al., 2022).

Os dados obtidos nos ensaios por partidas são geralmente ajustados a modelos de isotérmicas de adsorção, que descrevem a relação entre a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) e a quantidade adsorvida ( $q_e$ ). Estes modelos permitem interpretar os mecanismos de interação sólido-líquido e prever o comportamento do adsorvente em diferentes condições.

#### Isotérmica de Langmuir

Este modelo assume que a adsorção ocorre em superfícies homogéneas, com sítios ativos equivalentes e sem interação entre moléculas adsorvidas. A adsorção forma uma monocamada até atingir a saturação do material (Langmuir, 1918). A equação é:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

onde  $q_{max}$  corresponde à capacidade máxima de adsorção (mg/g) e  $K_L$  é a constante de afinidade (L/mg).

Um parâmetro derivado, o fator de separação ( $R_L$ ), que se calcula pela seguinte equação:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

permite avaliar a favorabilidade do processo: valores  $0 < R_L < 1$  indicam adsorção favorável,  $R_L > 1$  correspondem a adsorção desfavorável e  $R_L = 0$  a adsorção irreversível (Hall et al., 1966).

#### Isotérmica de Freundlich

O modelo de Freundlich é empírico e aplica-se a superfícies heterogéneas, admitindo diferentes energias de ligação e formação de multicamadas (Freundlich, 1907). A equação é:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

em que  $K_f$  indica a capacidade relativa de adsorção e  $1/n$  a intensidade do processo. Valores de  $1/n$  entre 0,1 e 0,5 sugerem adsorção favorável, enquanto valores próximos de 1 indicam um processo quase linear (Foo & Hameed, 2010). Embora não preveja uma capacidade máxima, é amplamente utilizado pela sua simplicidade e boa adaptação a dados experimentais em materiais naturais.

#### Modelo de Elovich

Aplicado a superfícies altamente heterogéneas, o modelo de Elovich descreve sistemas em que a taxa de adsorção diminui exponencialmente com a ocupação dos sítios ativos. É frequentemente utilizado em materiais naturais e modificados, como conchas de bivalves, onde coexistem múltiplos mecanismos de remoção (Wu et al., 2009).

$$q = q_E b_E c e^{\left(-\frac{q}{q_E}\right)} \quad (5)$$

$q$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $q_E$  é a capacidade máxima de adsorção (mg/g),  $b_E$  é a constante de Elovich relacionada com a energia de adsorção (L/mg),  $c$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L) (Debord et al., 2022).

Estes modelos de isotérmicas fornecem informações sobre a capacidade e afinidade do adsorvente, mas não descrevem a dinâmica temporal do processo. Para esse efeito, recorrem-se a modelos cinéticos, que permitem avaliar a velocidade de sorção e os mecanismos limitantes.

#### Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Ho, 2004)

Este modelo assume que a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ainda disponíveis:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (6)$$

onde  $q_t$  é a quantidade adsorvida ao fim do tempo  $t$  e  $k_1$  a constante cinética com dimensão de  $[T^{-1}]$ .

#### Modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Ho & McKay, 1999)

Considera que a taxa de sorção é controlada por interações químicas envolvendo partilha ou troca de eletrões:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

onde  $k_2$  é a constante cinética. Este modelo é muitas vezes o que melhor descreve a sorção de fosfatos em materiais naturais.

Modelo de difusão intraparticular (Singh et al., 2008)

Avalia a quantidade adsorvida em função do tempo se a difusão do soluto no interior dos poros do adsorvente for o fator limitante:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (8)$$

em que  $k_{id}$  é a constante de difusão intraparticular e  $C$  está associada à espessura da camada limite.

A análise combinada destes modelos permite não só determinar a capacidade e intensidade da adsorção, mas também compreender a velocidade e o mecanismo predominante — físico, químico ou difusivo. Por essa razão, os ensaios em sistema fechado, aliados às isotérmicas de equilíbrio e aos modelos cinéticos, constituem a base metodológica para a caracterização de materiais adsorventes e fornecem dados essenciais para prever a sua aplicabilidade em sistemas reais de tratamento de águas (Foo & Hameed, 2010; Loganathan et al., 2014).

## 3 Metodologia

Este capítulo apresenta os métodos e materiais utilizados nesta dissertação, começando pela descrição dos modelos existentes e seguindo-se a apresentação dos materiais disponíveis.

### 3.1 Preparação da amostra

As conchas de bivalves utilizadas neste trabalho foram adquiridas a um fornecedor local na Galiza e utilizadas no seu estado natural, não tendo sido efetuado qualquer tratamento químico, térmico ou de esterilização antes do ensaio para além de uma simples lavagem. O objetivo foi manter a composição mineralógica original, assegurando que os resultados obtidos refletissem unicamente o efeito das operações mecânicas de preparação e não eventuais alterações induzidas por outros tratamentos.

Numa primeira fase, as conchas inteiras foram partidas em pedaços de menor dimensão com um martelo, de modo a facilitar a alimentação ao equipamento de trituração. Estes fragmentos foram depois introduzidos num britador de mandíbulas, responsável pela primeira redução de tamanho, produzindo partículas de granulometria heterogénea. Posteriormente, o material passou por um segundo moinho, um moinho de discos, cuja configuração foi ajustada para diferentes posições dos discos de modo a permitir a obtenção de partículas ainda mais finas. Esta dupla etapa de moagem teve como finalidade aumentar a eficiência da redução granulométrica e garantir a produção de frações em tamanho adequadas para os ensaios experimentais.

Concluída a moagem, procedeu-se à peneiração do material em castelo, utilizando um conjunto de peneiros normalizados dispostos de forma sequencial, do maior para o menor diâmetro de malha. Este procedimento permitiu separar o material em cinco classes granulométricas distintas:

- partículas superiores a 8 milímetros(mm),
- partículas entre 4–8 mm,

- partículas entre 2–4 mm,
- partículas entre 1–2 mm,
- partículas inferiores a 1 mm.

A escolha destas classes foi orientada pelo interesse em avaliar a influência da dimensão das partículas na capacidade de remoção de fósforo, sendo por isso essencial dispor de frações bem definidas e reproduzíveis. Esta seleção permitiu isolar e quantificar o efeito do tamanho da partícula e, por consequência, da área superficial, na cinética e capacidade de sorção de fosfatos.

Em suma, a preparação das amostras envolveu apenas operações mecânicas de fragmentação, moagem e peneiração, não tendo sido aplicada qualquer forma adicional de modificação física ou química. Desta forma, assegurou-se que as conchas testadas mantiveram as suas características intrínsecas, permitindo estudar diretamente o contributo da sua composição calcária e da granulometria para os mecanismos de remoção de fósforo.

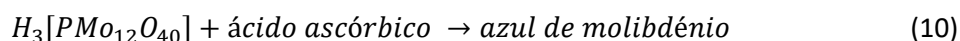
### 3.2 Preparação da solução de fosfatos

A preparação da solução padrão de fosfatos foi realizada conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (método 4500-P, determinação colorimétrica com ácido ascórbico). Para tal, foi preparada uma solução stock com concentração de 50 mg de P por litro (mg P/L), obtida pela dissolução de fosfato monopotássico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) em água destilada até 1 litro, volume final desejado. A partir desta solução inicial procederam-se as diluições necessárias para a construção da curva de calibração, assegurando que os padrões sofressem o mesmo tratamento que as amostras relativamente à adição de reagentes e leitura espectrofotométrica (APHA, 2017).

Numa primeira fase, foram preparados dez padrões até uma concentração de 5,0 mg/L, com o objetivo de avaliar a extensão da linearidade da resposta do método. Contudo, verificou-se que a reta de calibração apresentava linearidade apenas até 0,5 mg/L, sendo que valores superiores deixavam de se ajustar ao modelo linear exigido pelo procedimento. Assim, a curva de calibração definitiva foi estabelecida com seis padrões, correspondentes às concentrações de 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mg/L. Este intervalo foi selecionado por garantir uma relação linear robusta entre a concentração de fósforo e a resposta espectrofotométrica, permitindo assim uma quantificação rigorosa e fiável do fósforo total nas amostras analisadas.

### 3.3 Método de análise

A determinação do fósforo foi realizada pelo método espectrofotométrico do ácido ascórbico, descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (4500-P E). Este procedimento baseia-se na reação entre o ortofosfato presente na amostra e o molibdato de amónio, em meio fortemente ácido, originando o complexo amarelo fosfomolibdato. Na presença de tartarato de potássio antimónio, forma-se um complexo fosfomolibdato-antimónio mais estável, que é subseqüentemente reduzido pelo ácido ascórbico, originando um complexo de cor azul intensa, designado azul de molibdénio. A reação pode ser representada de forma simplificada pela seguinte equação global (APHA, 2017):



A intensidade da cor azul desenvolvida é diretamente proporcional à concentração de fósforo inorgânico na amostra, dentro do intervalo de linearidade do método.

As leituras foram realizadas em espectrofotómetro a 880 nm, onde o complexo apresenta absorvância máxima. O desenvolvimento da cor ocorre tipicamente entre 10 e 30 minutos após a adição do reagente combinado, intervalo que deve ser rigorosamente respeitado tanto para amostras como para padrões, garantindo assim a comparabilidade dos resultados. Para cada amostra, foram preparadas soluções contendo os mesmos volumes de reagente que os padrões de calibração, de forma a eliminar potenciais interferências ou desvios experimentais.

No presente trabalho não foi necessário proceder à digestão das amostras com persulfato, uma vez que se pretendia apenas quantificar os ortofosfatos. Assim, a análise limitou-se à preparação direta das soluções e à aplicação do método colorimétrico, assegurando-se que todos os ensaios decorreram em condições controladas de tempo de reação e proporção de reagentes.

De salientar que este método, apesar de amplamente utilizado pela sua sensibilidade e simplicidade, pode estar sujeito a algumas interferências químicas. Substâncias como sílica, arsénio, ferro, manganês ou excesso de sulfatos podem originar a formação de complexos semelhantes ou afetar a estabilidade da cor azul, conduzindo a leituras enviesadas. Para minimizar estes efeitos, é recomendado que padrões e amostras sejam preparados e analisados em paralelo, assegurando que qualquer interferência afete ambos de igual modo, e que se utilizem calibrações frequentes para validar a resposta do sistema (APHA, 2017).

Após a validação do procedimento analítico, foram conduzidas duas baterias de análises experimentais. Na primeira, utilizaram-se amostras de conchas de mexilhão fragmentadas em duas granulometrias diferentes (1–2 mm e 4–8 mm). Para cada fração granulométrica foram testadas sete diferentes massas de amostra (0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6 g), com o objetivo de avaliar o efeito da massa de adsorvente na remoção de fosfatos. Na segunda bateria, o mesmo esquema experimental foi repetido utilizando conchas de ostra.

As amostras de ostra permaneceram em banho controlado durante 839 horas a 24,1°C, sob agitação predominantemente horizontal e de baixa intensidade, enquanto as amostras de mexilhão estiveram 1031 horas nas mesmas condições. As análises foram realizadas quase diariamente, sendo retirados 200 µL de cada amostra por dia, permitindo a realização de leituras em duplicado. A partir do sexto dia de monitorização das amostras de mexilhão, passaram a ser construídas curvas de calibração diárias, com padrões preparados a partir da solução stock, assegurando a fiabilidade da resposta analítica e minimizando potenciais desvios decorrentes da preparação ou armazenamento das soluções padrão, que se estendeu até ao final das análises das amostras de ostra.

### 3.4 Análise SEM-EDS

A caracterização morfológica e composicional das amostras foi realizada por microscopia eletrónica de varrimento acoplada à espectroscopia de dispersão de energia de raios X (SEM-EDS, do inglês *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy*). Esta técnica combina a elevada resolução espacial da microscopia eletrónica com a capacidade analítica de identificação e quantificação elementar da espectroscopia de dispersão de energia, permitindo assim obter simultaneamente informação sobre a morfologia superficial e a composição química das amostras (Goldstein et al., 2018).

No modo SEM, o feixe de eletrões é acelerado e focalizado sobre a superfície da amostra, interagindo com a sua estrutura atómica. Desta interação resultam diferentes sinais, entre os quais se destacam os eletrões secundários (SE), usados principalmente para fornecer informação topográfica, e os eletrões refletidos (BSE), que evidenciam contrastes de composição em função do número atómico médio das regiões analisadas. Paralelamente, a análise por EDS baseia-se na deteção dos raios X característicos emitidos pelos átomos excitados, cuja energia é específica de cada elemento, permitindo a sua identificação qualitativa e, em muitos casos, uma quantificação semiquantitativa (Dartmouth, 2014).

A aplicação do SEM-EDS é especialmente relevante para o estudo de materiais de origem biológica, como conchas de bivalves, uma vez que possibilita confirmar a presença predominante de cálcio e oxigénio associados ao carbonato de cálcio, mas também a deteção de outros elementos em menores proporções, como magnésio, fósforo ou sódio. Estes elementos podem influenciar não apenas a estrutura cristalina e a resistência mecânica do material, mas também o seu desempenho como adsorvente em processos de remoção de fosfatos (Brakemi et al., 2023).

No presente estudo, as análises foram realizadas tentando manter constantes as condições operatórias, de forma a assegurar a comparabilidade dos resultados entre amostras de diferentes granulometrias e tempos de ensaio. Os parâmetros definidos foram: tensão de aceleração de 15 kV, adequada para excitar os principais elementos presentes nas amostras (Ca, O, Mg, P, Na); tilt de 0°, garantindo a perpendicularidade da superfície relativamente ao feixe; ângulo de deteção (take-off) de 35,9°, otimizado para maximizar a eficiência de deteção; e tempo de aquisição de 50 segundos, que permitiu recolher contagens suficientes para espectros com boa resolução estatística. O tempo de amplificação do sinal (Amp Time) foi definido em 51,2 µs, assegurando um equilíbrio entre resolução energética e intensidade do sinal. O equipamento utilizou um detetor SUTW-Sapphire, com resolução de cerca de 133 eV, valor adequado para distinguir picos de elementos leves e médios.

### 3.5 Modelo matemático

A remoção de fosfatos em solução pela superfície sólida das conchas foi descrita através de um modelo matemático simplificado, adequado às condições de ensaio em reator fechado. Nestes ensaios, assume-se que a fase líquida se encontra bem misturada, pelo que a concentração de soluto é homogénea em todo o volume  $V$ . Assim, a variação temporal da concentração resulta apenas da interação com a superfície sólida exposta.

O sólido possui uma área geométrica total  $A_0$ , que, à medida que o processo decorre, vai sendo progressivamente coberta por um depósito sólido formado na reação entre o ortofosfato e o carbonato de cálcio de acordo com o observado por SEM. Este fenómeno foi traduzido no modelo através de duas variáveis adicionais: a fração de cobertura da superfície  $\theta(t)$  e a espessura média do filme sólido formado sobre a parte já coberta  $h(t)$ .

A variável  $\theta(t)$  indica a proporção da área total que já não se encontra disponível para a reação direta, representando a perda de área ativa.

A variável  $h(t)$  traduz o crescimento do filme sobre a área já coberta, o que acrescenta uma resistência difusiva ao transporte de soluto até ao sólido.

Deste modo, o modelo considera três variáveis principais:

- $C(t)$ : concentração de soluto no líquido [ $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ];
- $\theta(t)$ : fração de superfície coberta (adimensional, 0–1);
- $h(t)$ : espessura do filme sólido [cm].

A dinâmica destas variáveis foi representada através de um conjunto de equações diferenciais ordinárias que descrevem o balanço de massa no líquido, a evolução da cobertura superficial e o crescimento da camada depositada.

#### 1. Balanço de massa no líquido

$$V \frac{dC}{dt} = -A_0[(1 - \theta)J_{descoberta} + \theta J_{coberta}(h)] \quad (11)$$

A taxa de decréscimo da concentração no volume líquido é proporcional ao fluxo de soluto que chega à superfície. Esse fluxo é repartido entre a área descoberta  $(1-\theta)$ , onde o transporte é mais rápido, e a área já coberta  $\theta$ , onde o transporte é dificultado pelo filme depositado.

#### 2. Evolução da cobertura da superfície

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{J_{descoberta}}{\gamma} (1 - \theta) \quad (12)$$

A cobertura da superfície cresce devido à deposição sobre a parte ainda disponível ( $1-\theta$ ). O parâmetro  $\gamma$  corresponde à capacidade de deposição, isto é, à quantidade de soluto necessária para cobrir  $1 \text{ cm}^2$  de superfície.

### 3. Crescimento do filme

$$\frac{dh}{dt} = \frac{M}{\rho_s} v J_{coberta}(h) \quad (13)$$

A espessura média do filme aumenta em função do fluxo de soluto que atravessa a camada já formada. O termo  $\frac{M}{\rho_s}$  converte moles de soluto em volume de sólido depositado, considerando ainda o fator estequiométrico  $v$ .

Os fluxos de soluto que entram na superfície foram descritos com base numa formulação de resistências em série, distinguindo o comportamento em zonas descobertas e cobertas pelo depósito.

- Para a superfície descoberta:

$$J_{descoberta} = k_{descoberta} \cdot C, \quad k_{descoberta} = \left( \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_s} \right)^{-1} \quad (14)$$

- Para a superfície coberta:

$$J_{coberta}(h) = k_{coberta}(h) \cdot C, \quad k_{coberta}(h) = \left( \frac{1}{k_m} + \frac{1}{D_e} + \frac{1}{k_s} \right)^{-1} \quad (15)$$

Aqui,  $k_m$  é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido,  $k_s$  a constante cinética de reação superficial e  $D_e$  a difusividade efetiva do soluto no interior do filme depositado. À medida que  $h$  aumenta, a resistência difusiva cresce ( $h/D_e$ ), tornando o processo cada vez mais lento.

Esta formulação permite compreender de forma clara os diferentes regimes que se estabelecem ao longo do ensaio, os quais podem ser associados a três fases características do processo.

- Fase inicial rápida: a superfície está praticamente nua ( $\theta \approx 0$ ), e o transporte ocorre sobretudo em condições dominadas por  $k_{descoberta}$ .
- Fase intermédia: a cobertura aumenta, a área ativa diminui e o processo abranda gradualmente.
- Fase final lenta: o filme é espesso ( $h$  elevado), a difusão através do depósito controla o processo e a taxa global torna-se muito baixa, podendo aproximar-se do bloqueio da superfície.

Com base nesta representação, o modelo fornece uma estrutura adequada para ajustar parâmetros experimentais, permitindo identificar os coeficientes que governam cada fase do processo.

Na prática experimental, com dados apenas de concentração em função do tempo,  $k_m$  e  $k_s$  não são estimáveis separadamente, pois entram no modelo combinados. Assim, os parâmetros ajustados foram:

- $A_0$ : área descoberta inicial,  $\text{cm}^2$ ;
- $k_{descoberta}$ : coeficiente efetivo para a superfície descoberta,  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;
- $\gamma$ : capacidade de deposição,  $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Os restantes parâmetros ( $M$ ,  $\rho_s$ ,  $v$ ,  $V$ ,  $C_0$ ) foram obtidos a partir da bibliografia ou determinados experimentalmente.

Este modelo, ainda que simplificado, permite capturar a forma típica das curvas  $C(t)$  observadas: uma redução inicial rápida, seguida de uma desaceleração progressiva à medida que o depósito cresce e limita o transporte de soluto até à superfície.

O código para a construção deste modelo matemático está descrito no anexo 7.1.



## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Curva de calibração

A quantificação das concentrações residuais de fósforo nos ensaios de sorção foi feita com base no método colorimétrico do ácido ascórbico (APHA, 2017). Este procedimento fundamenta-se na formação do complexo azul de molibdénio, cuja intensidade de cor é proporcional à concentração de ortofosfato presente na amostra, permitindo a determinação espectrofotométrica a 880 nm.

Para validar o método e assegurar a fiabilidade das análises, foi construída uma curva de calibração no intervalo de 0 a 0,5 mg/L de P, recorrendo a soluções padrão preparadas a partir da solução mãe de fosfato. A regressão linear dos pontos experimentais, possível de observar na Figura 1, apresentou a equação  $y = 0,6577x$ , com um coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9996$ , o que demonstra uma excelente correlação linear na gama de trabalho. O limite de deteção (LD) é de 0,023 mg/L e o limite de quantificação (LQ) obtido foi de 0,069 mg/L, valor adequado para a gama de concentrações em estudo.

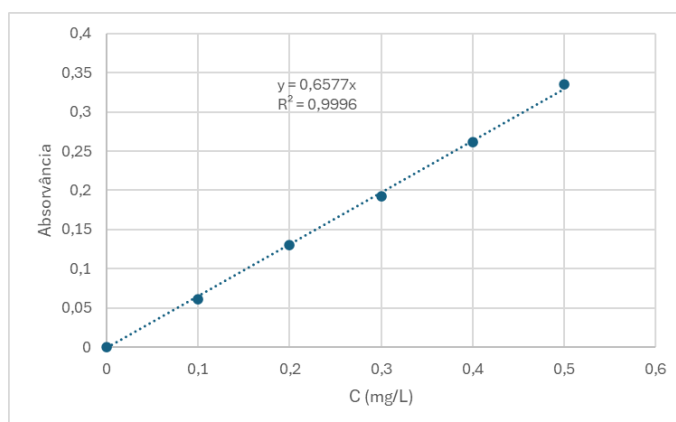


Figura 1- Curva de calibração inicial, em mg P/L

A elevada linearidade da curva confirma a solidez do procedimento analítico e assegura que as variações observadas ao longo dos ensaios refletem diferenças reais nas concentrações de fósforo na solução. Para reduzir potenciais fontes de erro associadas ao envelhecimento das soluções padrão, foram preparadas curvas de calibração em momentos diferentes do estudo, garantindo consistência e reprodutibilidade da resposta analítica.

Além da linearidade, outros parâmetros estatísticos reforçam a adequação do modelo, nomeadamente o reduzido erro padrão para a estimativa de  $y$  (0,0046) e o elevado valor da estatística  $F$  (11457), com um valor- $p < 0,0001$ , que evidenciam a significância da relação estabelecida entre concentração e absorvância.

No contexto da análise de regressão, a estatística  $F$  avalia a significância global do modelo, ou seja, testa se a relação observada entre a variável dependente (absorvância) e a variável independente (concentração de fósforo) é estatisticamente relevante. Valores de  $F$  elevados indicam que a maior parte da variação na variável dependente é explicada pela regressão e não por erro aleatório. O erro padrão reduzido da regressão representa a média dos desvios dos valores observados em relação aos valores estimados pela reta de calibração, funcionando como um indicador da precisão do ajuste.

Estes resultados validam a utilização do método do ácido ascórbico como técnica sensível e fiável para monitorizar a remoção de fosfatos das soluções aquosas pelas conchas de mexilhão e ostra, constituindo a base analítica para a interpretação dos ensaios subsequentes.

## 4.2 Resultados cinéticos

A análise da cinética de sorção revelou um comportamento característico em todos os ensaios, com uma diminuição progressiva da concentração de fósforo em solução ao longo do tempo, seguida de uma tendência para estabilização. Este perfil, possível de observar nas Figuras 2 a 5, é típico de processos de sorção, nos quais uma fase inicial rápida, correspondente à ocupação dos sítios de sorção mais acessíveis, é gradualmente substituída por uma fase mais lenta de aproximação ao equilíbrio com menos sítios ativos disponíveis. Algo a reter é que os ensaios com ostras estabilizaram bem mais cedo, por volta das 400 horas, do que os ensaios com mexilhões, perto das 600 horas, o que mostra que as ostras removem os fosfatos mais rapidamente.

Os valores de concentração em função do tempo para todas as amostras analisadas estão apresentados no anexo 7.2, com divisões pelo tipo de concha e tamanho de grão.

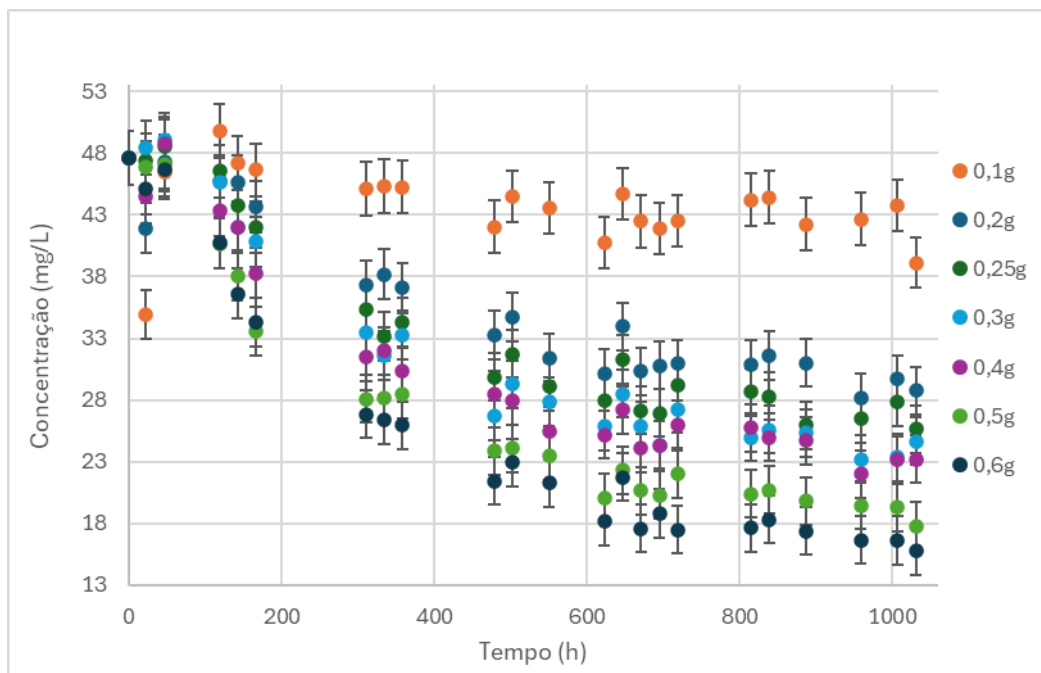


Figura 2- Cinética de remoção dos mexilhões com granulometria de 1 a 2 milímetros

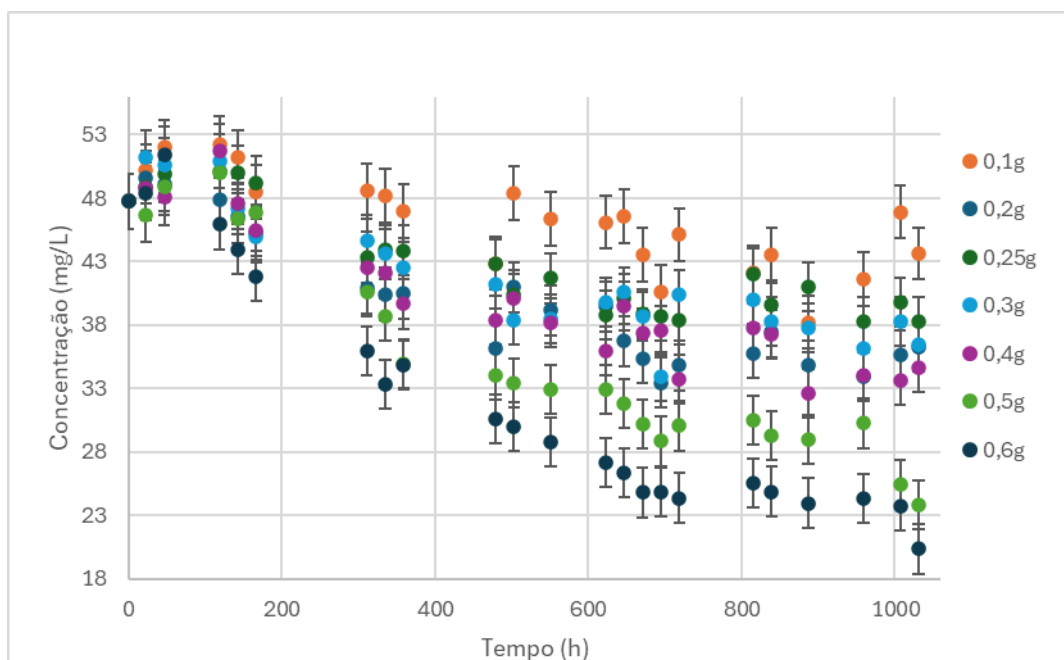


Figura 3- Cinética de remoção dos mexilhões com granulometria de 4 a 8 milímetros

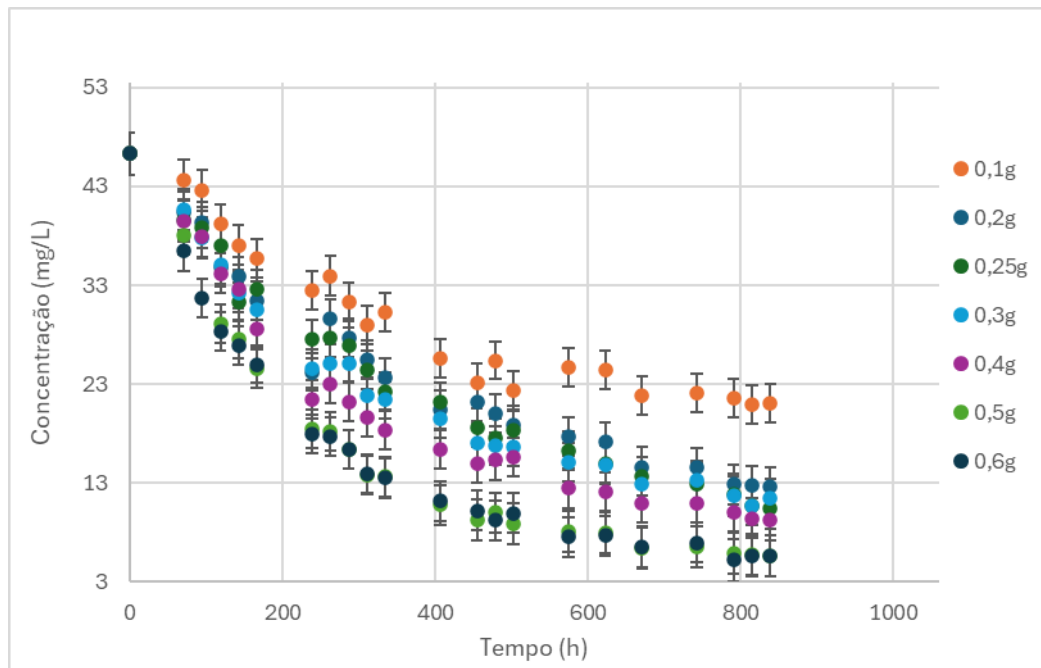


Figura 4- Cinética de remoção das ostras com granulometria de 1 a 2 milímetros

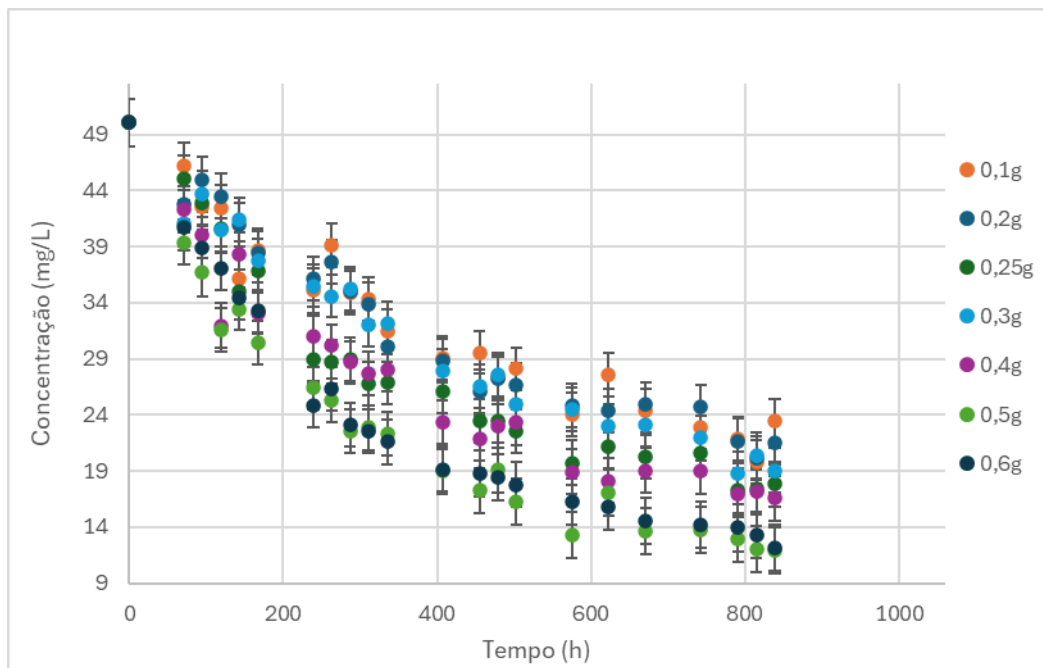


Figura 5- Cinética de remoção das ostras com granulometria de 4 a 8 milímetros

O efeito da massa de adsorvente é evidente em todas as condições testadas. À medida que a massa de concha utilizada aumenta de 0,1 para 0,6 g, observa-se uma diminuição significativa da concentração de fósforo em solução, confirmando que quantidades superiores de material disponibilizam uma maior área para ligação. As curvas correspondentes a 0,5 g e 0,6 g apresentam concentrações finais mais baixas, destacando a maior eficiência de remoção nestas condições.

Em contrapartida, a massa de 0,1 g foi claramente insuficiente, resultando em valores de fósforo dissolvido persistentemente elevados ao longo de todo o ensaio, principalmente no caso do mexilhão, pontos laranjas nas Figuras 2 e 3, onde a descida da concentração foi ténue. Em termos comparativos de perfil de concentrações remanescentes, notou-se um salto gradual nas concentrações residuais de fosfatos entre as massas de 0,4 e 0,5 gramas, mas não se observou o mesmo entre 0,5 e 0,6 gramas, o que sugere rendimentos decrescentes e saturação de sítios.

A granulometria do material revelou-se outro fator determinante no desempenho. As partículas mais finas (1–2 mm), nas Figuras 2 e 4, conduziram a remoções mais eficazes do que nas partículas mais grossas (4–8 mm), nas Figuras 3 e 5, resultado que, seguramente, é atribuído ao aumento da área superficial e à maior facilidade no acesso à superfície. Este efeito foi mais pronunciado nos mexilhões do que nas ostras, sugerindo que a heterogeneidade estrutural do mexilhão é mais sensível à redução do tamanho de partícula.

Com mostrado na Figura 6, quando as duas espécies são comparadas, as ostras apresentaram, em geral, concentrações residuais mais baixas do que os mexilhões, demonstrando uma maior eficiência global na remoção de fósforo. Além disso, os resultados das ostras foram mais consistentes, com barras de erro mais reduzidas, indicando menor variabilidade entre replicas e maior repetibilidade. Nos mexilhões, por sua vez, registaram-se flutuações mais evidentes ao longo do tempo, que poderão estar associadas a fenómenos de dessorção parcial ou à libertação de componentes solúveis da matriz carbonatada, dada à heterogeneidade do material. Tal facto pode indicar que as conchas de mexilhão necessitem de pré-tratamento para apresentarem maior consistência, que pode vir de instabilidade de matriz. É sabido que os mexilhões apresentam na sua constituição aragonite que é uma forma cristalina de carbonato de cálcio metaestável.

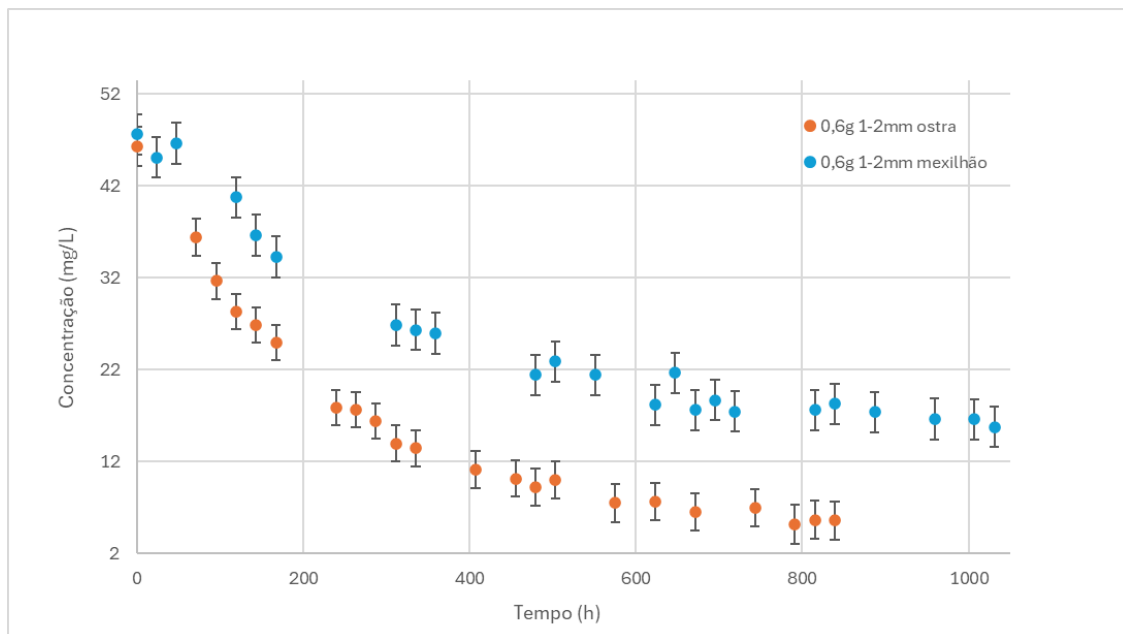


Figura 6- Comparação das concentrações residuais de fósforo entre conchas com massa de 0,6 gramas

Importa ainda salientar que a diferença entre as massas testadas é mais evidente nas primeiras 200 a 300 horas de ensaio, momento em que a deposição química ocorre de forma mais acentuada. Após esta fase inicial, as curvas tendem a convergir, refletindo a aproximação a um

equilíbrio dinâmico. Nos gráficos é possível observar que, após um período inicial de remoção acentuada de fosfato, a remoção faz-se mais lentamente sem que haja a garantia que o processo tenha terminado ao fim do tempo em que se realizaram as experiências. A consistência destes resultados reforça a importância de otimizar simultaneamente a massa de adsorvente e a granulometria para maximizar a eficiência do processo, que é possível verificar melhor na Figura 7.

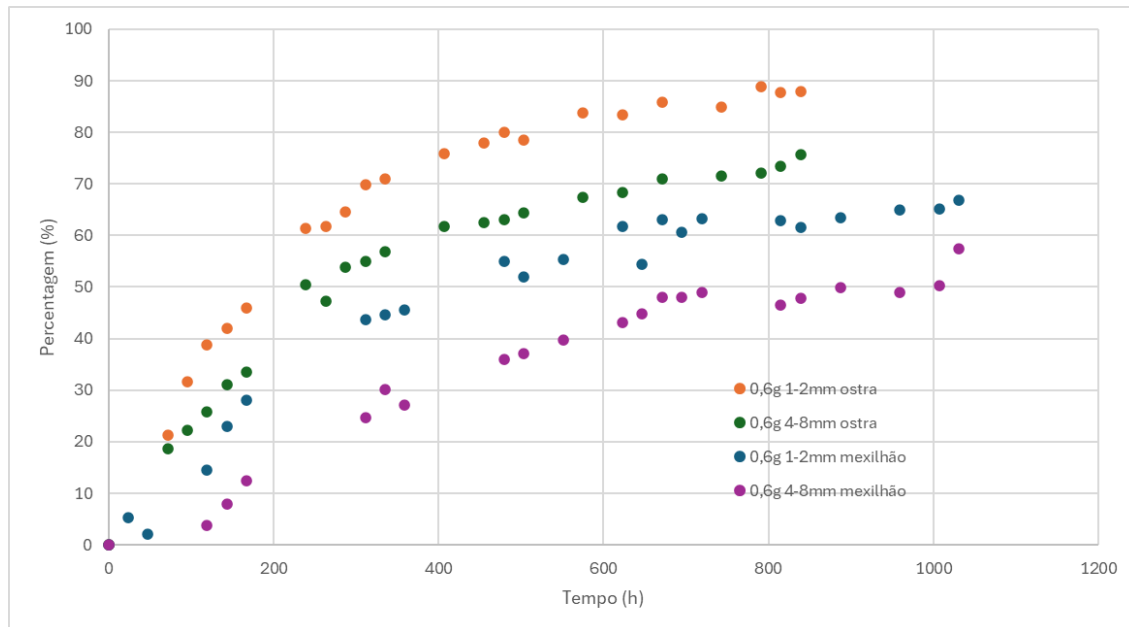


Figura 7- Percentagem de remoção de fosfatos

A análise da percentagem de remoção de fosfatos, Figura 7, permitiu comparar de forma mais clara a eficiência dos diferentes materiais. Observa-se que a condição mais favorável corresponde às conchas de ostra na granulometria mais fina, que atingiram valores próximos de 90 % de remoção. Também as ostras de granulometria mais grossa revelaram desempenho superior ao dos mexilhões, com remoções em torno de 70 a 75%. No caso dos mexilhões, a fração de 1–2 mm alcançou aproximadamente 65% de remoção, enquanto a de 4–8 mm não ultrapassou 50%. As partículas finas das ostras apresentaram uma diferença de 25% e as partículas grossas uma diferença entre 20 a 25% de remoção de fósforo para as conchas de mexilhão.

Estes resultados confirmam não só a maior eficácia global das ostras em relação aos mexilhões, mas também a influência positiva da redução do tamanho de partícula, associada ao aumento da área superficial disponível para a sorção. Estas conclusões podem ser evidenciadas ainda mais com a análise das Figuras 8 a 11 que descreve a capacidade de sorção no equilíbrio ( $q_e$ ) para os agrupamentos de conchas e granulometrias respetivas.

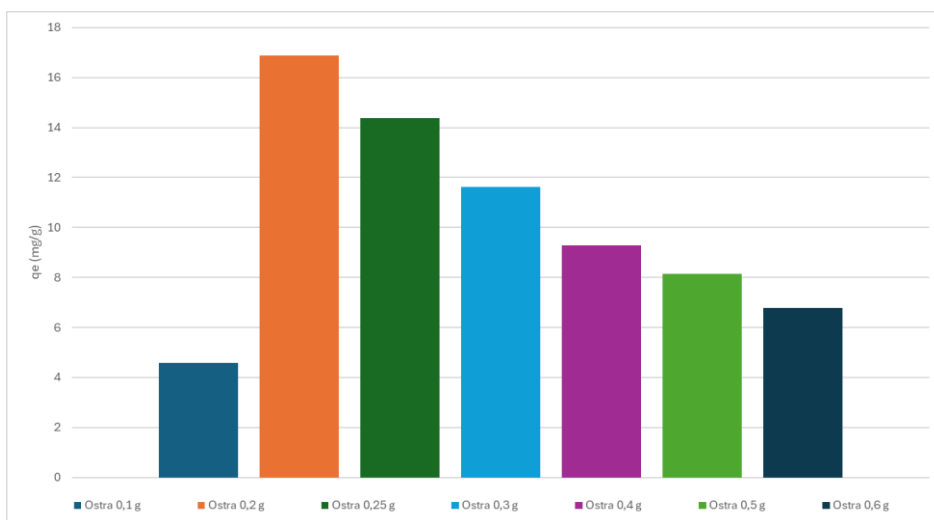


Figura 8- Capacidade de sorção no equilíbrio ( $q_e$ ) para conchas de ostra com 1-2 mm

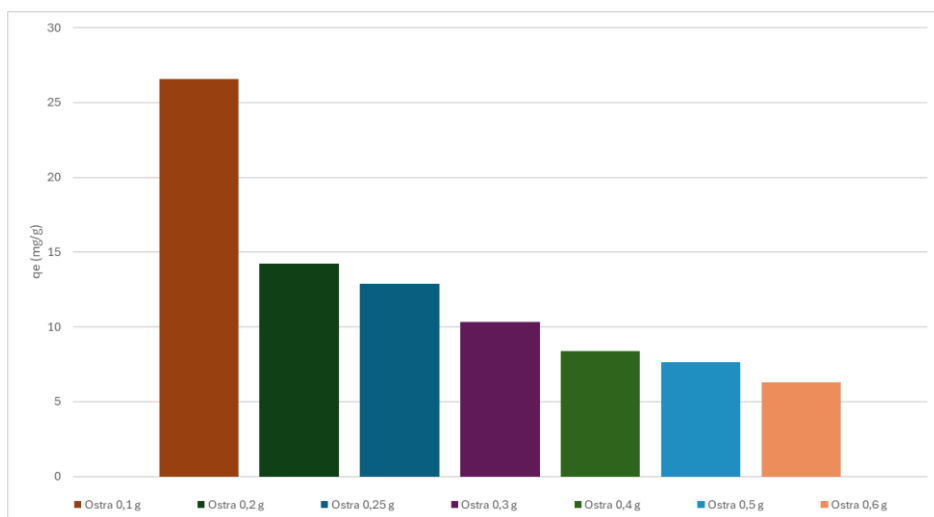


Figura 9- Capacidade de sorção no equilíbrio ( $q_e$ ) para conchas de ostra com 4-8 mm

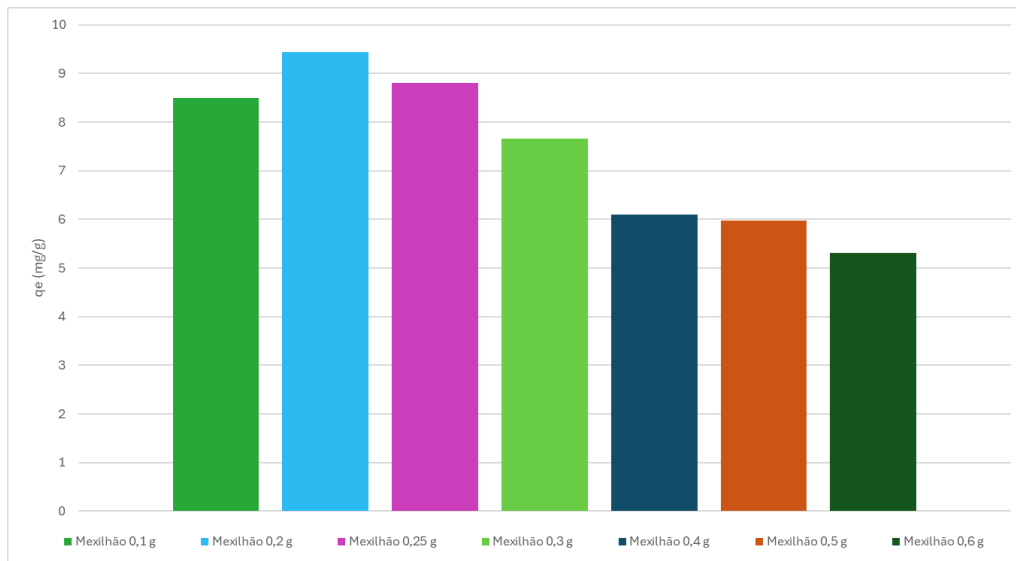


Figura 10- Capacidade de sorção no equilíbrio (q<sub>e</sub>) para conchas de mexilhão com 1-2 mm

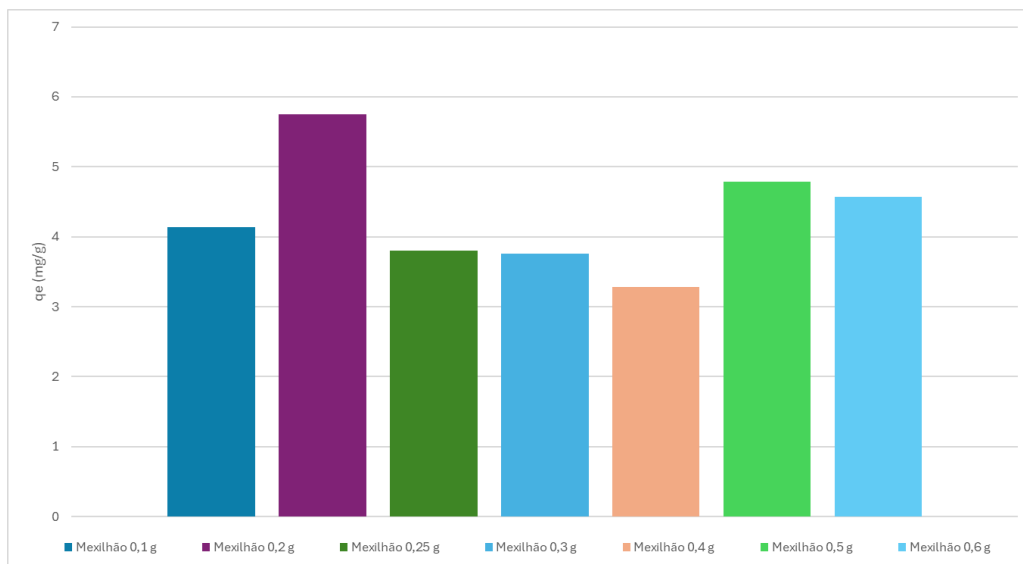


Figura 11- Capacidade de sorção no equilíbrio (q<sub>e</sub>) para conchas de mexilhão com 4-8 mm

Esta determinação permitiu avaliar a eficiência relativa dos diferentes materiais normalizada à massa de concha. Os resultados mostram que as conchas de ostra apresentam os valores mais elevados, atingindo capacidades próximas de 12-15 mg/g, em média, dentro das diferentes massas nos dois tamanhos de grão analisados. Este desempenho confirma a maior eficácia das ostras em relação aos mexilhões, em linha com o observado nas curvas cinéticas e na percentagem de remoção. Verifica-se ainda que a redução da granulometria promove um aumento consistente de q<sub>e</sub>, evidenciando a influência positiva da maior área superficial disponível para deposição química. Importa salientar que o aumento da massa de concha conduz, em geral, a valores mais baixos de q<sub>e</sub>, refletindo o fenómeno de rendimentos decrescentes, uma vez a massa depositada é proporcional à área livre disponível e a quantidade sorvida vem normalizada pela massa de concha que, por sua vez, é proporcional ao volume. Assim, este parâmetro reforça a ideia de que a eficiência do processo depende não apenas da

espécie utilizada, mas também da otimização simultânea da massa e da granulometria do adsorvente.

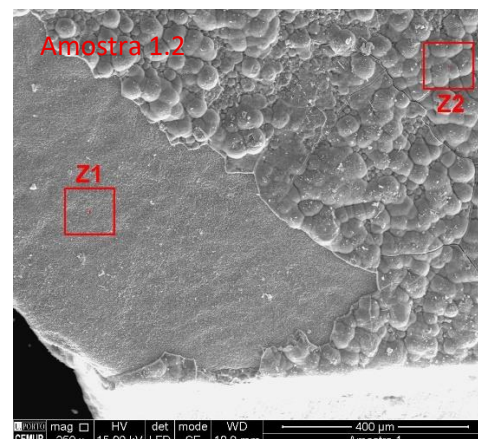
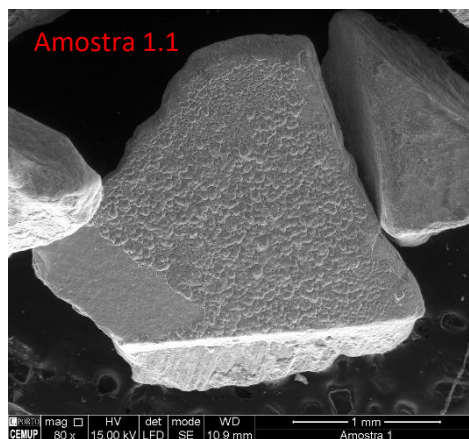
Em termos práticos, os dados obtidos sugerem que as conchas de ostra, especialmente quando moídas a granulometrias mais finas, apresentam maior potencial como biosorventes de fosfatos em soluções aquosas. As diferenças observadas entre espécies e granulometrias poderão estar relacionadas com a composição mineralógica distinta das conchas, nomeadamente a predominância de calcite nas ostras e de aragonite nos mexilhões, bem como com o teor variável de elementos como o magnésio, aspetos que serão aprofundados na caracterização por SEM-EDS.

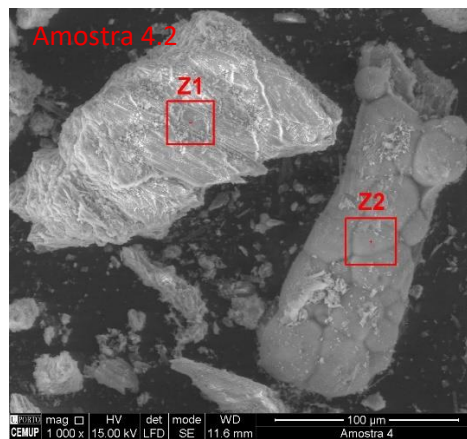
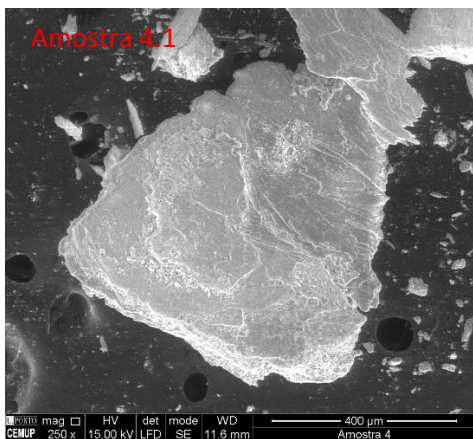
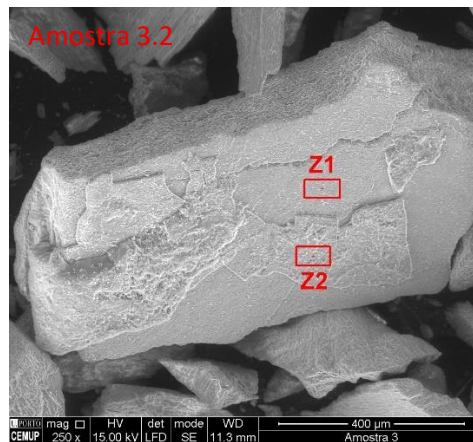
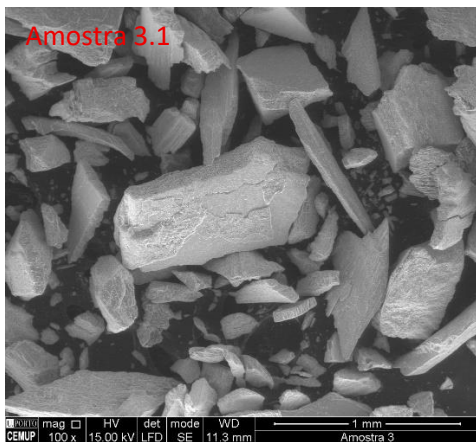
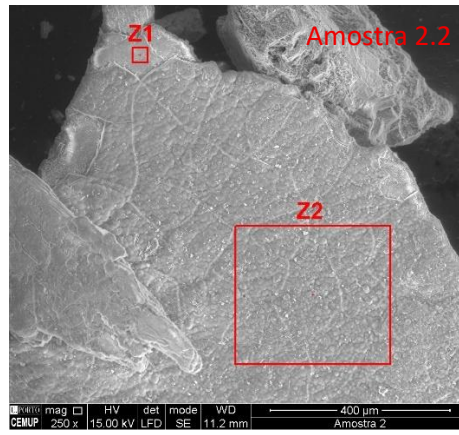
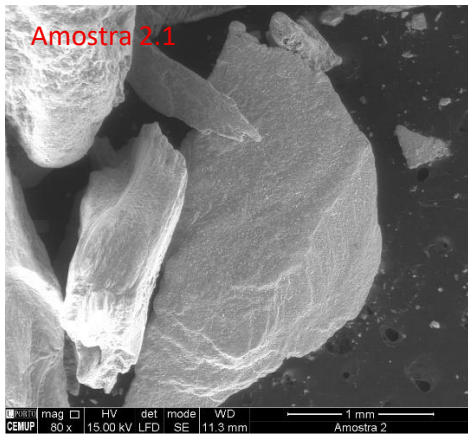
### 4.3 Resultados SEM-EDS

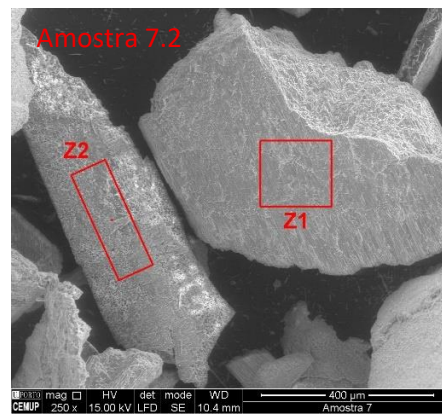
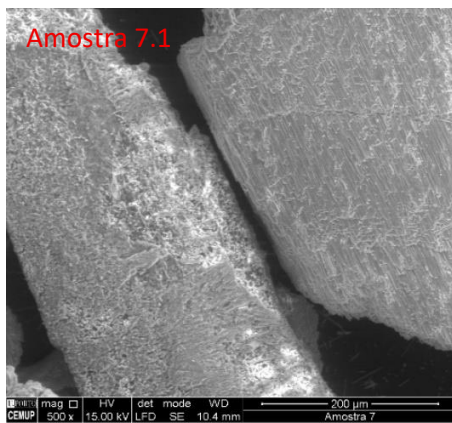
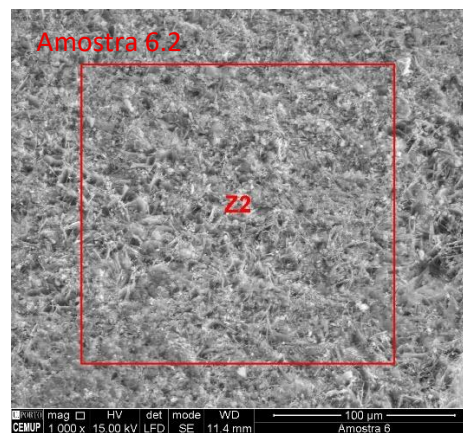
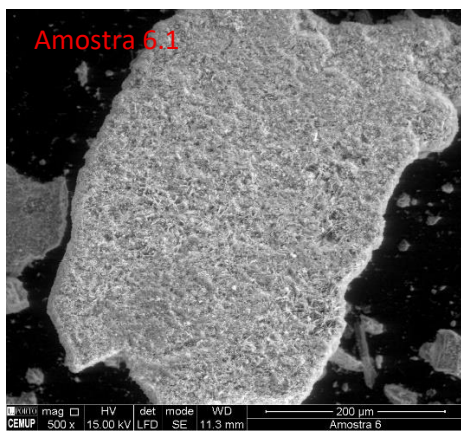
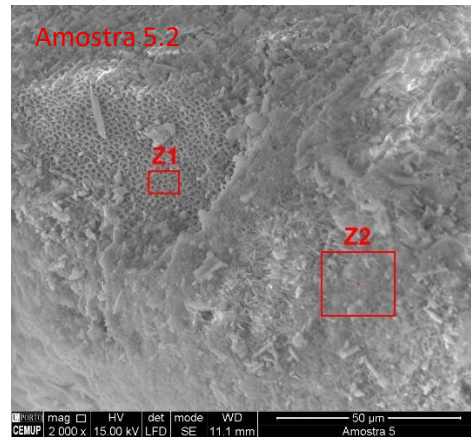
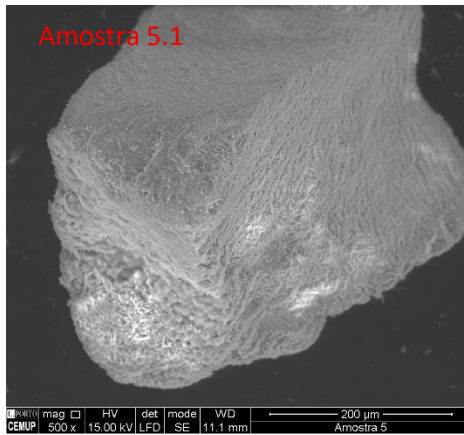
A caracterização morfológica das conchas foi realizada por SEM, de forma a observar a superfície dos materiais antes e após a exposição às soluções de fosfato. Esta análise permitiu identificar diferenças estruturais relevantes entre amostras, granulometrias e condições de ensaio, nomeadamente no que respeita à rugosidade, presença de fissuras e heterogeneidade superficial. A Tabela 1 identifica as amostras que foram levadas à análise de SEM-EDS sendo seguida pela Figura 12 onde são apresentadas algumas imagens obtidas para cada amostra, incluindo uma visão geral da superfície e uma imagem com a marcação das zonas selecionadas (Z1 e Z2) para posterior análise elementar por EDS. Outras imagens obtidas por SEM-EDS tal como outros gráficos obtidos, podem ser observadas no anexo 7.3.

Tabela 1- Identificação das amostras de SEM-EDS

	Amostra	Mexilhão	Ostra
0,6 g	1-2 mm	#1	#2
	4-8 mm	#3	#4
0,1 g	1-2 mm	#5	#6
	4-8 mm	#7	#8
	Branco	#9	#10







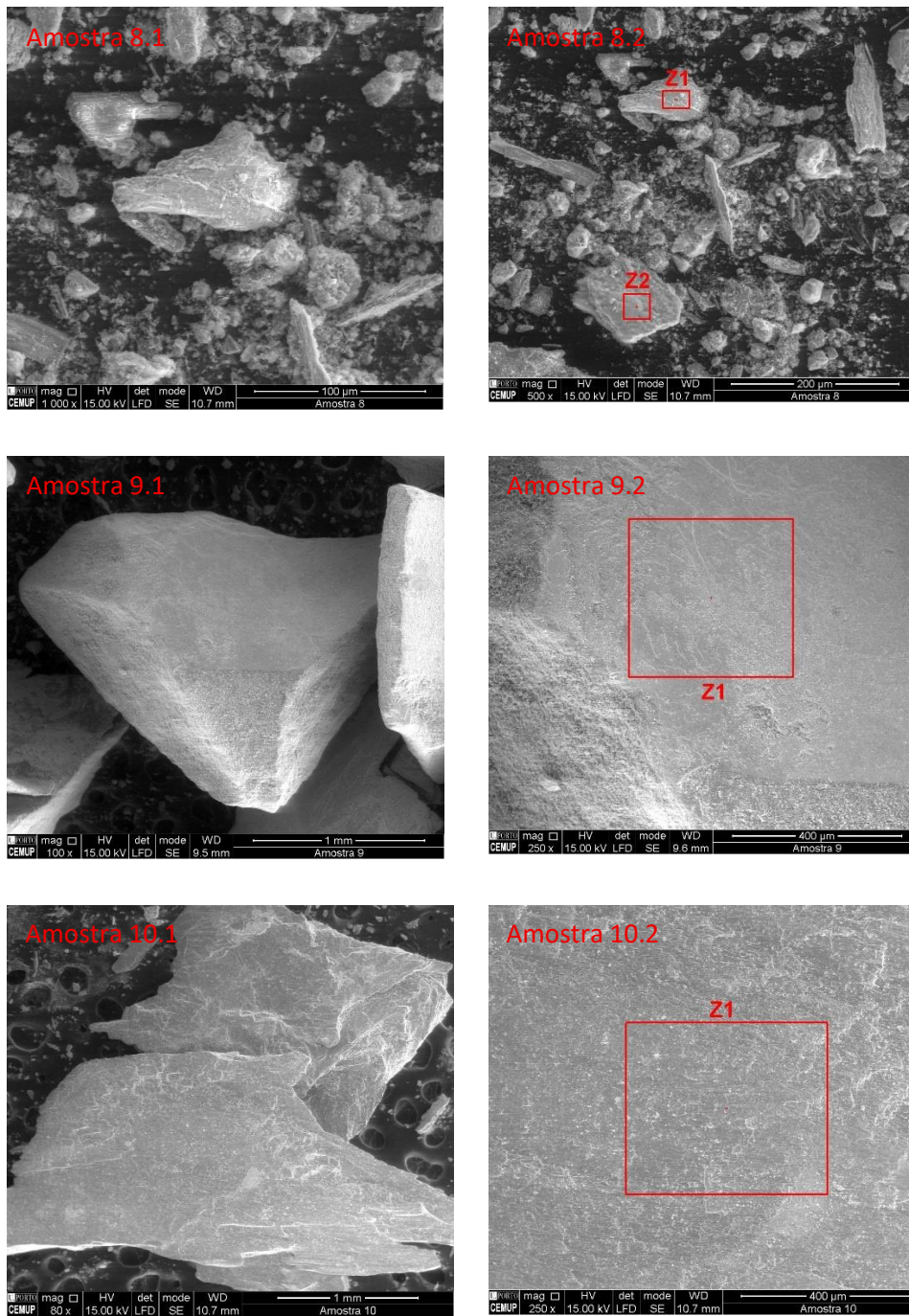


Figura 12- Imagens de SEM-EDS das amostras de concha de ostra e mexilhão. Para cada amostra a imagem esquerda (amostra x.1) é uma vista geral da superfície e a imagem direita (x.2) é uma vista aproximada com as zonas seleccionadas para a análise de EDS.

A observação das imagens SEM revelou diferenças morfológicas significativas entre as conchas de mexilhão e de ostra, bem como entre as distintas granulometrias estudadas. De forma geral, verificou-se que as superfícies dos fragmentos de 1–2 mm apresentavam uma morfologia mais rugosa e irregular, com maior exposição de fissuras e microestruturas, características que potenciam a disponibilidade de sítios de interação com o fosfato. Pelo contrário, as partículas

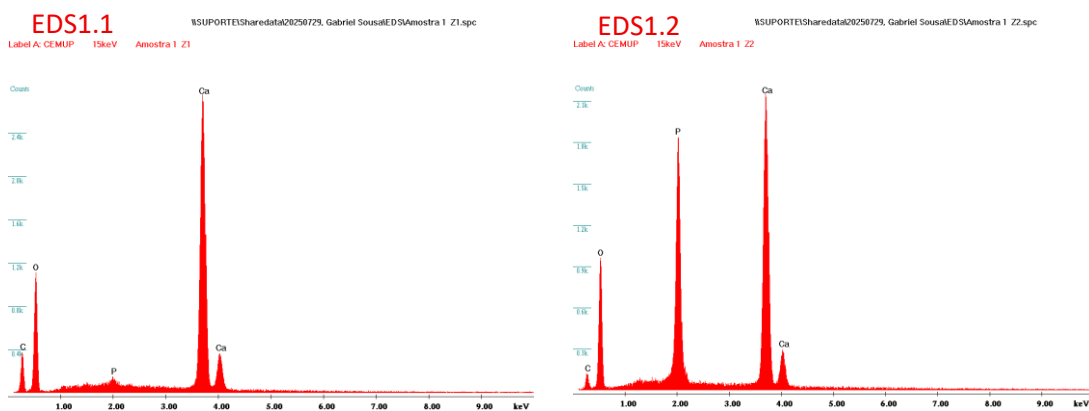
de granulometria 4–8 mm evidenciaram superfícies relativamente mais compactas e homogéneas, com menor detalhe estrutural acessível.

Comparando as duas espécies, as conchas de ostra mostraram-se mais consistentes em termos de textura superficial, com uma matriz globalmente mais homogénea e de menor variabilidade entre diferentes regiões da mesma amostra. Já as conchas de mexilhão revelaram uma maior heterogeneidade, com zonas de elevada rugosidade alternando com superfícies mais lisas, o que pode justificar a maior variabilidade observada nos ensaios de sorção. Com isto nota-se uma diferença estrutural, onde as ostras aparentam ter uma maior estabilidade estrutural e os mexilhões uma menor resistência mecânica da matriz, já que existe mais fragmentação da superfície.

Nas imagens gerais também se distinguiu a presença de fraturas, cavidades e porosidade localizados, aspetos que contribuem para o aumento da área específica e para a formação de zonas preferenciais de deposição. Estas observações suportam a hipótese de que a morfologia superficial desempenha um papel determinante na eficiência de remoção de fosfatos, favorecendo a retenção em conchas mais rugosas, fragmentadas e heterogéneas.

Além das diferenças já destacadas, algumas imagens SEM sugerem a presença de camadas lamelares e padrões de dissolução superficial, particularmente evidentes nas amostras de mexilhão. Este tipo de morfologia é indicativo da estrutura aragonítica destas conchas, mais suscetível a alterações químicas, enquanto as ostras, predominantemente calcíticas, revelaram superfícies mais compactas e homogéneas. Adicionalmente, a comparação com as amostras naturais (controlos) evidenciou que, após os ensaios de sorção, a superfície se tornou mais rugosa e irregular, sugerindo que ocorreram não apenas processos de sorção, mas também fenómenos de dissolução e reprecipitação associados ao contacto com o fosfato.

Em conjunto com o SEM foram feitas as análises de EDS, Figura 13, para as zonas z1 e z2 de cada amostra, como mostrado na Figura 12, onde são mostradas unicamente 4 espectros de forma representativa, em que é possível ver a análise feita às amostras 1 e 2.



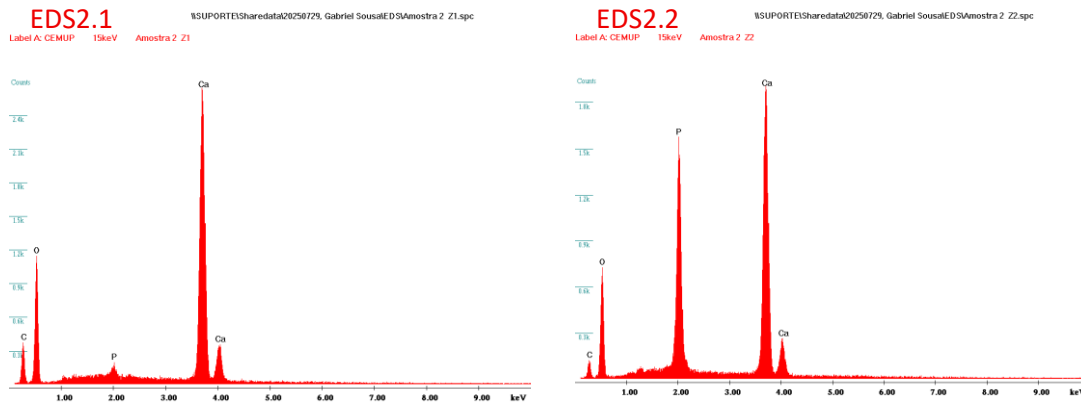


Figura 13- Gráficos de EDS da amostra 1 e 2 (EDS1.1 é da zona z1 da amostra 1; EDS1.2 é da zona z2 da amostra 1; EDS2.1 é da zona z1 da amostra 2; EDS2.2 é da zona da amostra 2)

Nos espectros EDS apresentados das zonas z1 observa-se o perfil típico da matriz carbonatada, caracterizado por picos dominantes de cálcio (Ca) e oxigénio (O), acompanhados por um pico menos intenso de carbono (C), associado tanto ao carbonato de cálcio como a vestígios orgânicos presentes na estrutura. Estes elementos confirmam a natureza calcária das conchas e constituem a base para avaliar alterações induzidas pela interação com o fosfato.

A diferença mais evidente entre as duas zonas analisadas em cada amostra é a presença do fósforo na zona z2. Nas regiões z1, correspondentes a áreas aparentemente intactas, o pico de P é residual ou inexistente, refletindo a composição original da matriz carbonatada. Já nas regiões z2, os espectros evidenciam um enriquecimento acentuado em fósforo, acompanhado por uma redução relativa da intensidade do pico de cálcio. Esta alteração indica uma reação química, ocorrência de processos de dissolução parcial da matriz carbonatada e subsequente precipitação de fosfatos de cálcio, em vez de simples adsorção superficial.

Adicionalmente, a comparação entre espécies revela diferenças relevantes. Os mexilhões apresentaram espectros mais variáveis, com maior heterogeneidade na intensidade dos picos, comportamento coerente com a sua matriz predominantemente aragonítica, mais suscetível a dissolução e estruturalmente menos homogénea. Por outro lado, as ostras mostraram espectros mais consistentes e uniformes, em linha com a sua matriz calcítica mais estável e compacta.

Foram ainda detetados picos secundários de elementos em menor intensidade, como magnésio (Mg) e sódio (Na), atribuídos a impurezas naturais presentes na concha. Embora não tenham impacto significativo no balanço global, estes elementos podem contribuir de forma marginal para a reatividade superficial.

Em conjunto, estes resultados reforçam o facto que a interação com o fosfato não ocorre de forma uniforme em toda a superfície da concha, mas sim em zonas específicas de nucleação, conduzindo a uma retenção heterogénea do fósforo. As diferenças observadas entre mexilhões e ostras confirmam ainda que a composição mineralógica exerce influência direta no comportamento de sorção e/ou precipitação, aspetos que serão aprofundados através da

análise comparativa das percentagens em peso (%m/m) de Ca, O, C e P obtidas para as diferentes zonas (Z1 vs. Z2).

Tabela 2- Percentagem em massa dos elementos presentes na análise EDS

Elemento	Amostra 1 Z1 (%m/m)	Amostra 1 Z2 (%m/m)	Amostra 2 Z1 (%m/m)	Amostra 2 Z2 (%m/m)
C	4.13	7.35	7.01	5.78
O	29.88	34.67	26.38	40.12
P	1.68	16.81	1.30	17.48
Ca	64.31	41.17	65.31	36.61

A Tabela 2, que apresenta as percentagens em massa obtidas por EDS, mostra numericamente o que é observado nos gráficos de EDS, que o cálcio e o oxigénio são os elementos dominantes nas superfícies analisadas, refletindo a composição carbonatada da matriz. Nas zonas z1, correspondentes às regiões sem deposição visível de fosfato, os teores de P foram residuais (1–2%). Já nas zonas z2 registou-se um aumento expressivo de fósforo (até cerca de 17%), acompanhado por uma redução significativa do cálcio (de 64% para 36–41%). Esta variação confirma a ocorrência de reação química de processos de dissolução parcial e reprecipitação sob a forma de fosfatos de cálcio.

Observou-se ainda um aumento relativo do oxigénio nas zonas ricas em fósforo, coerente com a formação de compostos fosfatados, enquanto o carbono apresentou variações marginais, refletindo a diminuição relativa do carbonato. Em termos comparativos, mexilhões e ostras mostraram perfis distintos nas zonas z1, mas tenderam a convergir em composições semelhantes nas zonas z2, sugerindo que o mecanismo de retenção do fósforo é comum a ambas as espécies, independentemente da diferença mineralógica de base.

#### 4.4 Resultados modelo matemático

De forma a validar o modelo matemático desenvolvido, procedeu-se ao ajuste das curvas experimentais de deposição de fosfatos em diferentes condições representativas. Os exemplos apresentados na Figura 14 e na Figura 15, para mexilhão e ostra, respetivamente, para as massas de 0,6 g e 1-2 mm ilustram a qualidade do ajuste obtido, com coeficientes de determinação,  $R^2$ , superiores a 0,98 (0,983 e 0,991, respetivamente). Observa-se uma boa concordância entre os dados experimentais e as curvas ajustadas, evidenciando que o modelo é capaz de descrever de forma satisfatória a cinética do processo de deposição química.

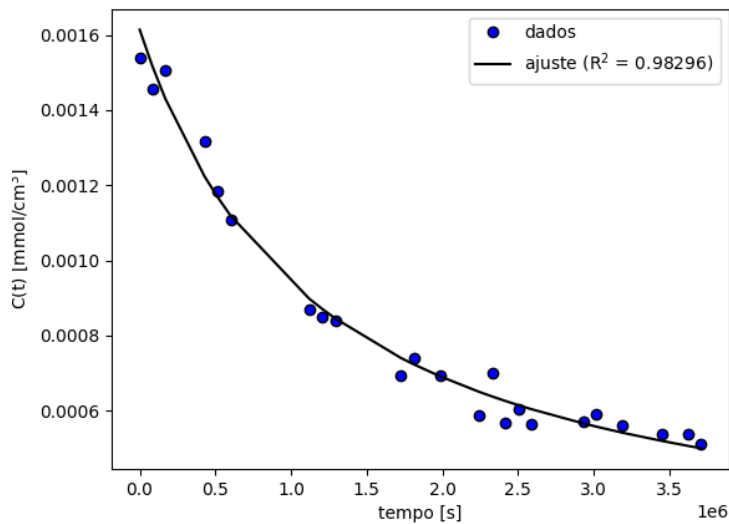


Figura 14- Ajuste do modelo matemático para os dados experimentais para 0,6 g de conchas de mexilhão e granulometria de 1-2 mm

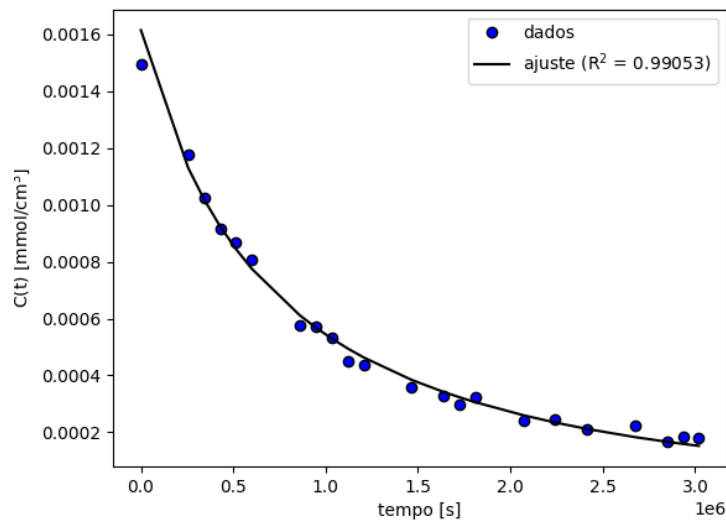


Figura 15- Ajuste do modelo matemático para os dados experimentais para 0,6 g de conchas de ostra e granulometria de 1-2 mm

Esta validação preliminar suporta a utilização dos parâmetros extraídos, a área descoberta inicial ( $A_0$ ), o coeficiente global de transferência de massa ( $k_{\text{massa}}$ ) e a capacidade de deposição ( $\gamma$ ), para a comparação sistemática entre os diferentes tipos de concha, granulometrias e massas de adsorvente. A área descoberta inicial pode ser observada na Figura 16.

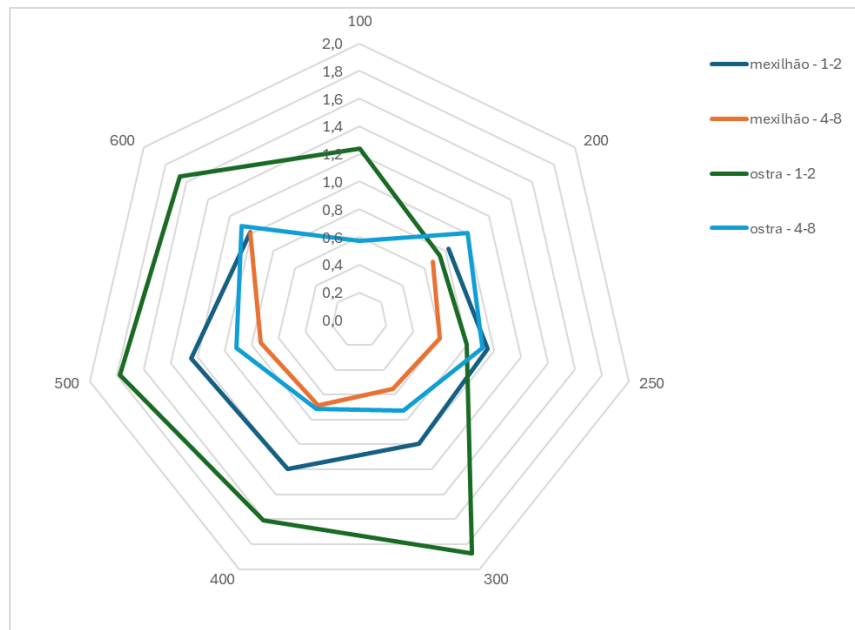


Figura 16- Área descoberta inicial, em cm<sup>2</sup>, em gráfico de radar segundo o modelo matemático para os diferentes tipos de concha e granulometria. Os vértices assinalam as massas das amostras em mg.

Os resultados mostrados na figura 16 evidenciam que a ostra com granulometria mais fina apresenta valores médios de área descoberta inicial claramente superiores aos restantes sistemas, sobretudo para massas acima de 300 mg. Esta tendência sugere que a fragmentação mais acentuada da ostra promove a exposição de uma maior superfície ativa, potenciando a disponibilidade de locais de deposição. Por outro lado, as conchas de mexilhão, independentemente da granulometria, apresentaram valores mais baixos e consistentes, o que poderá estar relacionado com diferenças estruturais e composicionais, nomeadamente a menor porosidade e heterogeneidade do material. Importa ainda destacar a maior variabilidade observada para a ostra, que é possível verificar nas barras de erro na Figura 17, o que sugere uma resposta menos uniforme do material às condições de modelação, mesmo sendo o ajuste que possuiu um melhor R<sup>2</sup>. Esta variabilidade deve-se sobretudo à existência de vários mínimos locais na função de mínimos quadrados e que se obtêm consoante as estimativas iniciais usadas.

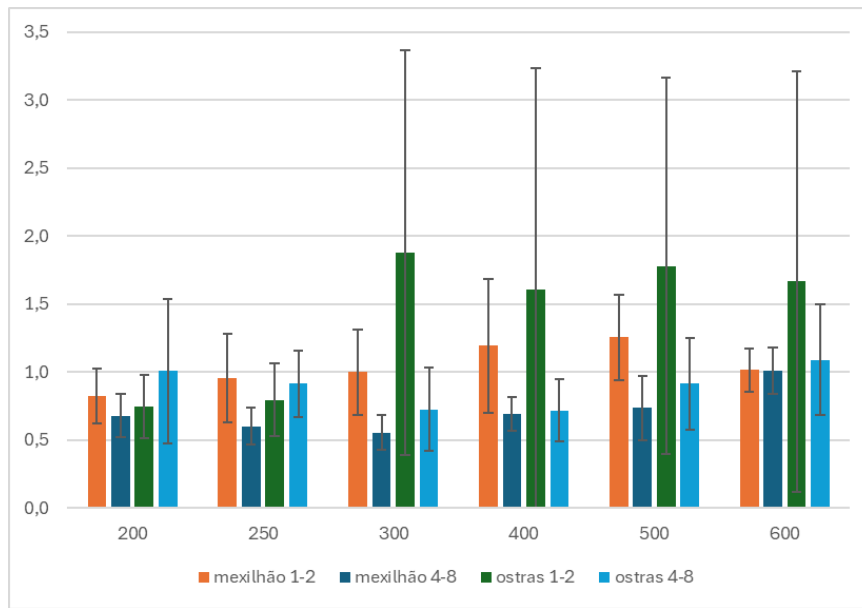


Figura 17- Área descoberta inicial, em  $\text{cm}^2$ , em gráfico de barras segundo o modelo matemático para as diferentes conchas e granulometrias. Os rótulos do eixo horizontal indicam os valores das massas em mg.

A comparação dos valores de  $k_{\text{massa}}$ , Figuras 18 e 19, confirma igualmente a relevância da granulometria.

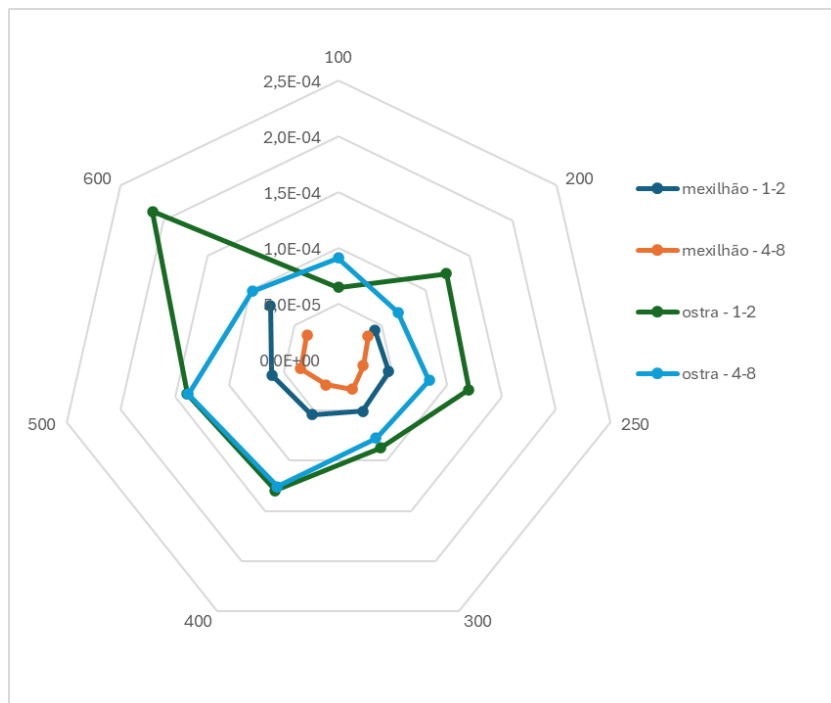


Figura 18- Coeficiente global de transferência de massa, em  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , em gráfico de radar segundo o modelo matemático para os diferentes tipos de concha e granulometria. Os vértices assinalam as massas das amostras em mg.

As conchas de ostras com dimensão 1–2 mm apresentaram os coeficientes mais elevados, atingindo valores superiores a  $2,0 \times 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  para 600 mg. Em contraste, conchas de mexilhão com 4–8 mm revelaram os valores mais baixos e estáveis em todas as massas testadas, sugerindo limitação difusional do processo de deposição química neste sistema. Já as conchas de mexilhão 1–2 mm e das ostras 4–8 mm situaram-se em posições intermédias, reforçando a ideia de que o tamanho de partícula e a estrutura mineralógica são fatores determinantes para a transferência de massa. No geral também se nota uma diferença significativa entre o coeficiente global de transferência de massa entre as 2 granulometrias nas conchas de mexilhão em quase todas as massas, algo que não é tão evidente nas conchas de ostra, nomeadamente nas amostras de 400 e 500 mg. Estes resultados estão em consonância com estudos prévios sobre adsorção em resíduos carbonatados, nos quais partículas mais finas favorecem a difusão intraparticular e reduzem resistências ao transporte.

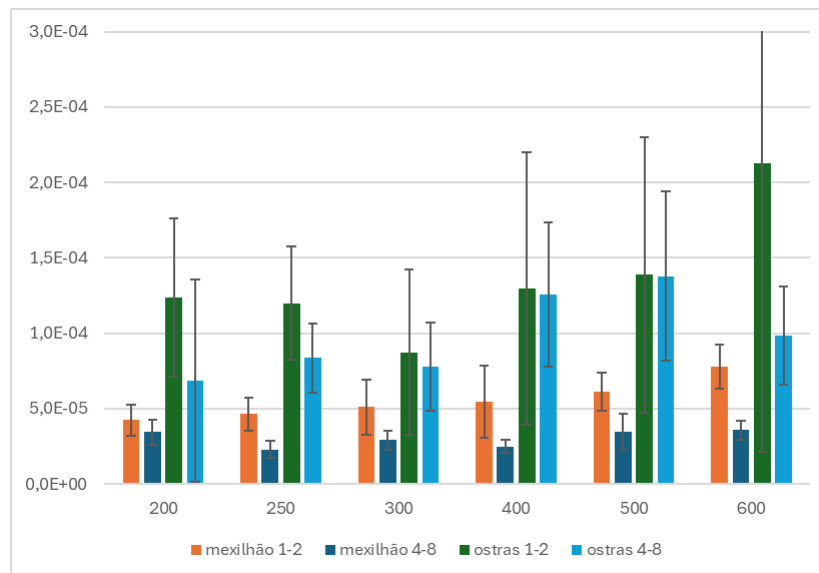


Figura 19- Coeficiente global de transferência de massa, em  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , em gráfico de barras segundo o modelo matemático para as diferentes conchas e granulometrias. Os rótulos do eixo horizontal indicam os valores das massas em mg.

No que respeita à capacidade de deposição superficial,  $\gamma$ , presente nas Figuras 20 e 21, as ostras de 1–2 mm destacaram-se novamente, com valores médios próximos de  $0,3 \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ . O mexilhão apresentou capacidades inferiores e relativamente homogéneas, sem variações significativas com a massa adicionada, com a exceção de um ponto contrastante para 500 mg nos mexilhões de 4–8 mm, enquanto as conchas de ostra 4–8 mm revelaram valores intermédios.

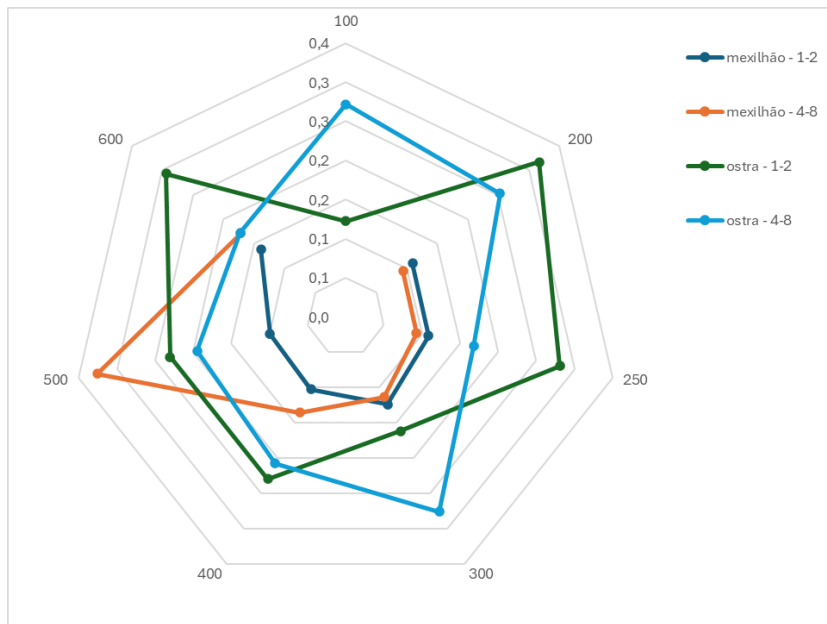


Figura 20- Capacidade de deposição, em  $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ , em gráfico de radar segundo o modelo matemático para os diferentes tipos de concha e granulometria. Os vértices assinalam as massas das amostras em mg.

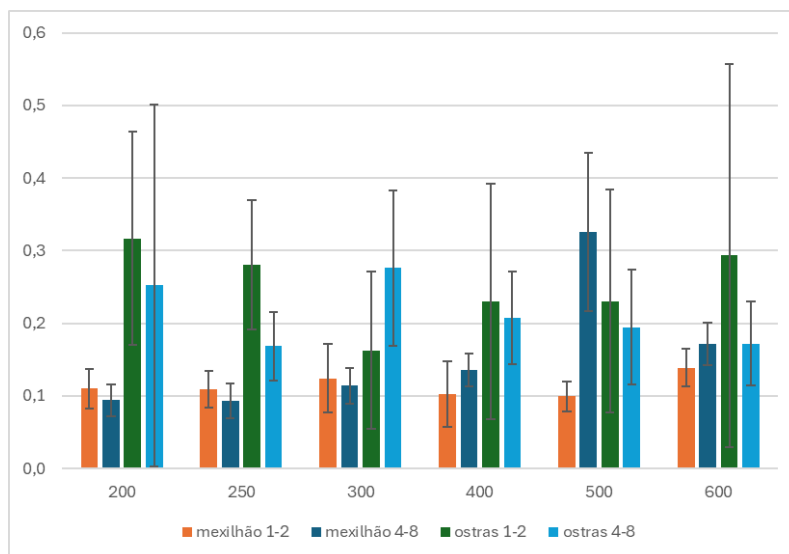


Figura 21- Capacidade de deposição, em  $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ , em gráfico de barras segundo o modelo matemático para as diferentes conchas e granulometrias. Os rótulos do eixo horizontal indicam os valores das massas em mg.

De forma global, a análise conjunta dos resultados evidencia um padrão claro: as conchas de ostra apresentam uma maior capacidade que as conchas de mexilhão. Assim, a granulometria fina revelou-se determinante para maximizar a área inicial, o coeficiente de transferência de massa e a capacidade de deposição, confirmando o papel crítico da redução do tamanho de partícula na eficiência do processo de deposição. A superioridade da ostra relativamente ao mexilhão poderá estar associada à sua composição mineralógica e maior heterogeneidade

estrutural, aspetos que favorecem a disponibilidade de locais ativos para interação com fosfatos.

Como é possível observar pelos resultados obtidos, o modelo matemático aplicado apresentou um bom ajustamento aos valores experimentais, tanto para as conchas de ostra como para as de mexilhão, evidenciando a sua capacidade em descrever, de forma geral, a cinética do processo. No entanto, trata-se de um modelo relativamente simplista, que não contempla todas as variáveis físico-químicas envolvidas, podendo por isso não ser o mais adequado para representar de forma rigorosa a complexidade do sistema em estudo. De facto, constatou-se existir efeito compensatório entre os parâmetros de ajuste. Observou-se, por exemplo, que em amostras de conchas de mexilhão com grãos de 1-2 mm, a área descoberta inicial estimada era inversamente proporcional ao coeficiente global de transferência de massa estimado.



## 5 Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de utilização de resíduos de conchas de bivalves, nomeadamente de ostra (*Crassostrea spp.*) e de mexilhão (*Mytilus spp.*), como materiais adsorventes alternativos para a remoção de ortofosfatos de soluções aquosas. A problemática da eutrofização e a necessidade de soluções de tratamento de baixo custo justificam a pertinência do estudo, que integrou ensaios cinéticos, caracterização morfológica e composicional por SEM-EDS e modelação matemática, permitindo uma análise abrangente da influência do tipo de concha, da granulometria e da massa utilizada.

Os resultados cinéticos evidenciaram diferenças marcantes entre os materiais estudados. Verificou-se que a ostra apresentou, de forma consistente, melhor desempenho do que o mexilhão, sobretudo quando reduzida a partículas de 1–2 mm. Nestas condições, a taxa de remoção de fosfatos foi mais elevada e a velocidade de remoção mais acentuada, confirmando que a redução granulométrica potencia a acessibilidade a locais ativos e diminui resistências difusionais. Este comportamento está em concordância com trabalhos prévios que referem a importância do tamanho de partícula na adsorção em materiais carbonatados, uma vez que partículas mais finas proporcionam maior área específica e favorecem o transporte intraparticular. Para além disso, os ensaios mostraram que a influência da massa de sorvente é também relevante, ainda que a diferença entre condições seja mais expressiva quando se varia a granulometria. Esta observação sugere que, numa perspetiva prática, a otimização do tamanho de partícula pode ter um impacto mais determinante do que o simples aumento da dose de adsorvente.

A caracterização morfológica e química por SEM-EDS reforçou as conclusões obtidas a partir dos ensaios cinéticos. As superfícies da ostra apresentaram maior heterogeneidade, rugosidade e porosidade, associadas a uma composição mais rica em carbonato de cálcio. Em contraste, o mexilhão revelou superfícies mais homogéneas e compactas, com menor exposição de poros e menor diversidade estrutural. Estas diferenças microestruturais estão diretamente relacionadas com o desempenho observado experimentalmente, evidenciando que não apenas a granulometria, mas também a natureza intrínseca do material, têm impacto no processo de deposição. A associação entre resultados de caracterização e desempenho cinético constitui

uma mais-valia deste estudo, ao permitir correlacionar propriedades microscópicas com a eficácia global do processo.

No que diz respeito à modelação matemática, os resultados demonstraram que o modelo aplicado foi capaz de ajustar com qualidade as curvas experimentais, apresentando coeficientes de determinação superiores a 0,98. A extração dos parâmetros  $A_0$ ,  $k_{\text{massa}}$  e  $\gamma$  permitiu quantificar e comparar de forma sistemática o comportamento das diferentes condições, confirmando que as conchas de ostra 1–2 mm apresentam maior área descoberta inicial, coeficientes globais de transferência de massa mais elevados e maior capacidade de deposição. Apesar da sua utilidade, importa salientar que se trata de um modelo simplista, que não contempla a totalidade das variáveis físico-químicas que influenciam o processo, como o efeito do pH, da força iónica ou da heterogeneidade estrutural do material. Ainda assim, revelou-se uma ferramenta valiosa para validar as tendências observadas experimentalmente e para estruturar a interpretação dos resultados.

De forma integrada, os três blocos de resultados – cinética, caracterização e modelação – convergiram numa mesma conclusão: a ostra, em particular na granulometria mais fina, é o material mais promissor para a remoção de fosfatos em solução aquosa. Estabeleceu-se, assim, um padrão de desempenho claro, possível comprovar com as taxas de remoção, em que a ordem de eficiência observada foi: ostras 1–2 mm, com 90% de remoção, seguidas das ostras 4–8 mm, 75% de remoção, as quais apresentam resultados próximos às conchas de mexilhão 1–2 mm, 66% de remoção, enquanto os mexilhões de 4–8 mm, 57% de remoção, acabam por apresentar os piores resultados. Esta consistência entre diferentes abordagens reforça a robustez das conclusões e valida a utilização da ostra como alternativa viável e de baixo custo para a sorção de fosfatos.

Apesar dos resultados encorajadores, este estudo não está isento de limitações e abre perspectivas interessantes para trabalhos futuros. Em primeiro lugar, seria pertinente explorar outros modelos cinéticos, como pseudo-segunda ordem, difusão intraparticular, de modo a obter uma descrição mais rigorosa do processo e a avaliar o equilíbrio de sorção em diferentes condições. Em segundo lugar, importa estudar a influência de parâmetros externos como o pH, a força iónica ou a presença de iões competidores, que poderão afetar de forma significativa a eficiência do processo em sistemas reais. Em terceiro lugar, a caracterização avançada dos materiais por técnicas como BET, para determinação da área específica, e difração de raios X, para identificação mineralógica, permitiria estabelecer correlações mais robustas entre a composição, a estrutura e o desempenho. Para além disso, a avaliação da regeneração e da reutilização das conchas é fundamental para determinar a sua viabilidade económica e ambiental, tal como a realização de ensaios em efluentes reais, de maior complexidade, que validem a aplicabilidade do material em cenários práticos. Finalmente, a análise custo-benefício associada à fragmentação das conchas deve ser considerada, uma vez que a moagem até partículas muito finas poderá aumentar a eficiência de sorção, mas implica custos energéticos que necessitam de ser ponderados face ao ganho obtido.

Em síntese, o trabalho desenvolvido demonstrou que resíduos de conchas, em particular de ostra fragmentada em granulometria fina, apresentam um elevado potencial como adsorventes de fosfatos, constituindo uma alternativa sustentável para a valorização de subprodutos da indústria aquícola e para o desenvolvimento de soluções de tratamento de águas mais acessíveis e ambientalmente responsáveis. Os resultados obtidos não só contribuem para o conhecimento científico na área da sorção em materiais biogénicos, como também apontam



para a possibilidade de aplicação prática destas matérias-primas em estratégias de economia circular e de proteção ambiental.



## 6 Referências

- (Alhujaily et al. 2020) Alhujaily, A., Mao, Y., Zhang, J., Ifthikar, J., Zhang, X. & Ma, F., 2020. Facile fabrication of Mg–Fe–biochar adsorbent derived from spent mushroom waste for phosphate removal. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 117, pp.75–85.
- (APHA 2017) American Public Health Association 2017, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater\**, 23rd edn, APHA, Washington, DC.
- (Brakemi et al. 2023) Brakemi, E., Alsharif, A., Korovessi, M., Apostolopoulou, M., O'Donovan, A. & Bartlett, J., 2023. Phosphate removal from wastewater using scallop and whelk shells. *Journal of Water Process Engineering*, 56, p.104159.
- (Bullard & Torres 2021) Bullard, E.M. & Torres, I. (2021) 'Shell mineralogy of a foundational marine species, *Mytilus californianus*, over 60 y of ocean warming and acidification', *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(6), e2018856118.
- (Bunce et al. 2018) Bunce, J.T., Ndam, E., Ofiteru, I.D., Moore, A. & Graham, D.W. (2018). A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale wastewater treatment systems. *Frontiers in Environmental Science*, 6, 8.
- (Carpenter 2008) Carpenter, SR 2008, 'Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication', *Proceedings of the National Academy of Sciences\**, vol. 105, no. 32, pp. 11039–11040.
- (Carpenter et al. 1998) Carpenter, SR, Caraco, NF, Correll, DL, Howarth, RW, Sharpley, AN & Smith, VH 1998, 'Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen', *Ecological Applications\**, vol. 8, no. 3, pp. 559–568.
- (Chen et al. 2012) Chen, J, Kong, H, Wu, D, Chen, X, Zhang, D & Sun, Z 2012, 'Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition', *Journal of Hazardous Materials\**, vol. 139, no. 2, pp. 293–300.
- (Chojnacka 2005) Chojnacka, K 2005, 'Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications', *Environment International\**, vol. 36, no. 3, pp. 299–307.
- (Cordell et al. 2009) Cordell, D, Drangert, JO & White, S 2009, 'The story of phosphorus: Global food security and food for thought', *Global Environmental Change\**, vol. 19, no. 2, pp. 292–305.
- (Correll 1998) Correll, DL 1998, 'The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review', *Journal of Environmental Quality\**, vol. 27, no. 2, pp. 261–266.

- (Crini et al. 2019) Crini, G, Lichtfouse, E, Wilson, LD & Morin-Crini, N 2019, 'Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment', \*Environmental Chemistry Letters\*, vol. 17, pp. 195–213.
- (Dartmouth 2014) Dartmouth Electron Microscope Facility, 2014. *Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)*. Dartmouth College, Hanover, NH. Disponível em:  
[https://www.dartmouth.edu/emlab/docs/introduction\\_to\\_eds\\_analysis.pdf](https://www.dartmouth.edu/emlab/docs/introduction_to_eds_analysis.pdf)
- (De-Bashan & Bashan 2004) De-Bashan, LE & Bashan, Y 2004, 'Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer', \*Water Research\*, vol. 38, no. 19, pp. 4222–4246.
- (Debord et al. 2022) Debord, J., Harel, M., Bollinger, J-C. & Chu, K.H. (2022). The Elovich isotherm equation: Back to the roots and new developments. *Chemical Engineering Science*, 262, 118012.
- (Dodds et al. 2009) Dodds, WK, Bouska, WW, Eitzmann, JL, Pilger, TJ, Pitts, KL, Riley, AJ & Thornbrugh, DJ 2009, 'Eutrophication of U.S. freshwaters: Analysis of potential economic damages', \*Environmental Science & Technology\*, vol. 43, no. 1, pp. 12–19.
- (Eurofish 2021) Eurofish (2021). Mussels from Galicia: protecting quality and tradition in shellfish production. Eurofish International Organisation. Disponível em:  
<https://eurofish.dk/mussels-from-galicia-protecting-quality-and-tradition-in-shellfish-production> (Acedido em: 18 setembro 2025).
- (European Commission 2020) European Commission 2020, \*Circular Economy Action Plan: For a cleaner and more competitive Europe\*, European Commission, Brussels.
- (FAO 2020) Food and Agriculture Organization of the United Nations 2020, \*The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in action\*, FAO, Rome.
- (Fernández-Pereira et al. 2007) Fernández-Pereira, C, Vale, J, Querol, X, Janssen-Jurkovicová, M & Nugteren, HW 2007, 'Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash', \*Chemosphere\*, vol. 67, no. 9, pp. 1718–1726.
- (Foo & Hameed 2010) Foo, KY & Hameed, BH 2010, 'Insights into the modeling of adsorption isotherm systems', \*Chemical Engineering Journal\*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10.
- (Freundlich 1907) Freundlich, HMF 1907, 'Über die Adsorption in Lösungen', \*Zeitschrift für Physikalische Chemie\*, vol. 57A, pp. 385–470.
- (Goldstein et al. 2018) Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L. & Michael, J.R., 2018. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 4th ed. New York: Springer.
- (Gur-Reznik et al. 2008) Gur-Reznik, S., Katz, I. & Dosoretz, C.G., 2008. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents. *Water Research*, 42(6–7), pp.1595–1605.
- (Hall et al. 1966) Hall, KR, Eagleton, LC, Acrivos, A & Vermeulen, T 1966, 'Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions', \*Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals\*, vol. 5, no. 2, pp. 212–223.
- (Ho & McKay 1999) Ho, YS & McKay, G 1999, 'Pseudo-second order model for sorption processes', \*Process Biochemistry\*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465.
- (Hoekstra & Mekonnen 2012) Hoekstra, AY & Mekonnen, MM 2012, 'The water footprint of humanity', \*Proceedings of the National Academy of Sciences\*, vol. 109, no. 9, pp. 3232–3237.
- (Ho 2004) Ho, Yuh-Shan., 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), pp.171–177.
- (House 1999) House, W.A. (1999) The physico-chemical conditions for the precipitation of phosphate with calcium. *Environmental Technology*, 20(7), 727–733.

- (Huang et al. 2017) Huang, W, Wang, S, Zhu, Z, Li, L & Yao, X 2017, 'Phosphate removal from wastewater using red mud', *\*Journal of Hazardous Materials\**, vol. 158, no. 1, pp. 35–42.
- (IPCC 2022) Intergovernmental Panel on Climate Change 2022, *\*Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the IPCC\**, Cambridge University Press, Cambridge.
- (Jarvie et al. 2013) Jarvie, H.P., Sharpley, A.N., Withers, P.J.A., Scott, J.T., Haggard, B.E. & Neal, C., 2013. Phosphorus mitigation to control river eutrophication: Murky waters, inconvenient truths, and “postnormal” science. *Journal of Environmental Quality*, 42(2), pp.295-304.
- (Langmuir 1918) Langmuir, I 1918, 'The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum', *\*Journal of the American Chemical Society\**, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403.
- (Lee et al. 2011) Lee, S.-W., Park, J.-K., Kim, H.-M., Park, Y.-H., Kim, Y.-W. & Cho, Y.-P. (2011) 'Characteristics of the aragonitic layer in adult oyster shells', *Microscopy Research and Technique*, 74(8), pp. 756–762.
- (Lee et al. 2021) Lee, SI, Lee, BH, Lee, CH & Kim, SH 2021, 'Recovery and utilization of phosphorus from oyster shell waste as fertilizer', *\*Journal of Environmental Management\**, vol. 295, 113105.
- (Loganathan et al. 2014) Loganathan, P, Vigneswaran, S, Kandasamy, J & Bolan, NS 2014, 'Removal and recovery of phosphate from water using sorption', *\*Critical Reviews in Environmental Science and Technology\**, vol. 44, no. 8, pp. 847–907.
- (López et al., 2025) López, P., Outeiro, A., & Fernández-Boán, M. (2025). The vulnerability of mussel aquaculture: Understanding environmental threats and future directions. *Aquaculture*, 580, 740123.
- (Marin et al. 2007) Marin, F, Luquet, G, Marie, B & Medakovic, D 2007, 'Molluscan shell proteins: Primary structure, origin, and evolution', *\*Current Topics in Developmental Biology\**, vol. 80, pp. 209–276.
- (Metcalf & Eddy 2014) Metcalf & Eddy, Inc. (2014) *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5th ed. New York: McGraw-Hill Education.
- (Mezenner & Bensmaili 2009) Mezenner, NY & Bensmaili, A 2009, 'Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide–eggshell waste', *\*Chemical Engineering Journal\**, vol. 147, no. 2–3, pp. 87–96.
- (Mino et al. 1998) Mino, T, Van Loosdrecht, MCM & Heijnen, JJ 1998, 'Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process', *\*Water Research\**, vol. 32, no. 11, pp. 3193–3207.
- (Nguyen et al. 2014) Nguyen, TAH, Ngo, HH, Guo, WS, Zhang, J, Liang, S, Yue, QY & Li, Q 2014, 'Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater', *\*Bioresource Technology\**, vol. 148, pp. 574–585.
- (Oehmen et al. 2007) Oehmen, A, Lemos, PC, Carvalho, G, Yuan, Z, Keller, J, Blackall, LL & Reis, MAM 2007, 'Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale', *\*Water Research\**, vol. 41, no. 11, pp. 2271–2300.
- (Paerl & Otten 2013) Paerl, HW & Otten, TG 2013, 'Harmful cyanobacterial blooms: Causes, consequences, and controls', *\*Microbial Ecology\**, vol. 65, no. 4, pp. 995–1010.
- (Pap et al. 2022) Pap, S., Gaffney, P.P.J., Bremner, B., Sekulić, M.T. & Jones, A. (2022). Enhanced phosphate removal and potential recovery from wastewater by thermo-chemically calcined shell adsorbents. *Science of the Total Environment*, 807, 150835.
- (Paradelo et al. 2016) Paradelo, R., Conde-Cid, M., Cutillas-Barreiro, L., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J. & Núñez-Delgado, A. (2016). Phosphorus removal from wastewater using mussel

- shell: Investigation on retention mechanisms. *Ecological Engineering*, 97, 558–566.
- (Piwoni-Piórewicz et al. 2017) Piwoni-Piórewicz, A., Szaniawska, A., Kukliński, P., Krzeminska, M., Strekopytov, S. & Najorka, J. (2017) 'Size effect on the mineralogy and chemistry of *Mytilus trossulus* shells', *Marine Biology Research*, 13(3), pp. 280–289.
- (Schindler 1977) Schindler, DW 1977, 'Evolution of phosphorus limitation in lakes', *Science\**, vol. 195, no. 4275, pp. 260–262.
- (Seo et al. 2019) Seo, DC, Yu, K, DeLaune, RD & Park, WY 2019, 'Phosphorus adsorption and desorption characteristics of oyster shells and shell ash', *Journal of Environmental Quality\**, vol. 38, no. 1, pp. 39–46.
- (Sharpley et al. 2003) Sharpley, AN, Jarvie, HP, Buda, A, May, L, Spears, B & Kleinman, P 2003, 'Phosphorus legacy: Overcoming the effects of past management practices to mitigate future water quality impairment', *Journal of Environmental Quality\**, vol. 42, no. 5, pp. 1308–1326.
- (Shiklomanov & Rodda 2003) Shiklomanov, IA & Rodda, JC 2003, *World Water Resources at the Beginning of the Twenty-First Century\**, Cambridge University Press, Cambridge.
- (Singh et al. 2008) Singh, K.P., Malik, A., Sinha, S. & Ojha, P., 2008. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), pp.626–641.
- (Smith et al. 1999) Smith, VH, Tilman, GD & Nekola, JC 1999, 'Eutrophication: Impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems', *Environmental Pollution\**, vol. 100, no. 1–3, pp. 179–196.
- (Søndergaard et al. 2003) Søndergaard, M, Jensen, JP & Jeppesen, E 2003, 'Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes', *Hydrobiologia\**, vols. 506–509, no. 1–3, pp. 135–145.
- (Stumm & Morgan 1996) Stumm, W & Morgan, JJ 1996, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters\**, 3rd edn, Wiley-Interscience, New York.
- (Tchobanoglous et al. 2014) Tchobanoglous, G, Burton, FL, Stensel, HD & Metcalf & Eddy 2014, *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery\**, 5th edn, McGraw-Hill, New York.
- (United Nations 2010) United Nations 2010, *The human right to water and sanitation. Resolution adopted by the General Assembly on 28 July 2010, A/RES/64/292\**, United Nations, New York.
- (UNESCO 2021) United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization 2021, *The United Nations World Water Development Report 2021: Valuing Water\**, UNESCO, Paris.
- (Wang et al. 2006) Wang, S, Ang, HM & Tade, MO 2006, 'Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for wastewater treatment', *Water Research\**, vol. 42, no. 6–7, pp. 373–388.
- (Wang & Li 2010) Wang, Q. & Li, Y., 2010. Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. *Journal of Soils and Sediments*, 10(7), pp.1159-1173.
- (Wetzel 2001) Wetzel, RG 2001, *Limnology: Lake and River Ecosystems\**, 3rd edn, Academic Press, San Diego.
- (Withers & Jarvie 2008) Withers, PJA & Jarvie, HP 2008, 'Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review', *Science of the Total Environment\**, vol. 400, no. 1–3, pp. 379–395.
- (Withers et al. 2014) Withers, PJA, Neal, C, Jarvie, HP & Doody, DG 2014, 'Agriculture and eutrophication: Where do we go from here?', *Sustainability\**, vol. 6, no. 9, pp. 5853–5875.
- (Wu et al. 2009) Wu, F-C., Tseng, R-L. & Juang, R-S., 2009. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye–chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2–3), pp.366–373.

- (Xiao et al., 2022) Xiao, M., Burford, M. A., Wood, S. A., Aubriot, L., Ibelings, B. W., Prentice, M. J., Galvanese, E. F., Harris, T. D., & Hamilton, D. P. (2022). Schindler's legacy: From eutrophic lakes to the phosphorus utilization strategies of cyanobacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, 46(6).
- (Xu et al. 2010) Xu, GR, Yao, ZW, Li, J & Chen, H 2010, 'Adsorption of phosphate from aqueous solutions using spent mushroom substrate: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics', *\*Desalination\**, vol. 272, no. 1–3, pp. 23–29.
- (Xu et al. 2018) Xu, Y, Chen, H, Zheng, C & Pan, B 2018, 'Phosphorus adsorption and desorption on natural sediments: Insight into different mechanisms', *\*Journal of Environmental Sciences\**, vol. 65, pp. 144–152.
- (Yen et al. 2015) Yen, H.Y., Li, J.Y., et al. (2015) 'Process optimization for Ni(II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method', *Journal of Environmental Management*, 161, pp. 344–349.
- (Yoon et al. 2014) Yoon, Y, Westerhoff, P, Snyder, SA & Esparza, M 2014, 'Heterogeneous adsorption of effluent organic matter on granular activated carbon', *\*Water Research\**, vol. 38, no. 8, pp. 1935–1946.
- (Zeng et al. 2004) Zeng, L, Li, X & Liu, J 2004, 'Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings', *\*Water Research\**, vol. 38, no. 5, pp. 1318–1326.
- (Zhang et al. 2011) Zhang, J, Zhou, Q, Liu, J, Shen, B, Cao, J, Zhao, X & Xu, X 2011, 'Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber', *\*Chemical Engineering Journal\**, vol. 175, pp. 117–123.
- (Zhang et al. 2012) Zhang, M, Gao, B, Yao, Y, Inyang, M, Zimmerman, AR, Chen, H & Cao, X 2012, 'Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings', *\*Journal of Hazardous Materials\**, vol. 190, no. 1–3, pp. 516–523.
- (Zhang et al. 2018) Zhang, W, Ding, Y, Boyd, SA & Teppen, BJ 2018, 'Sorption of phosphate on variable charge minerals and soils', *\*Environmental Science & Technology\**, vol. 52, no. 2, pp. 567–575.
- (Zheng et al. 2022) Zheng, Y., Wang, H., Wan, Y., Zhang, Y., Huang, J., Yang, Y.C.W., Chen, H., Gao, B. (2022) Recovery of phosphorus from wastewater: A review based on current phosphorus removal technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53(11), pp. 1148-1172.
- (Zhou et al. 2014) Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A.R., Chen, H., Zhang, M. & Cao, X., 2014. Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 152, pp.538–542.



## 7 Anexos

### 7.1 Código para a formulação do modelo matemático

Foi necessário implementar um modelo matemático para descrever a deposição de fosfatos em conchas de bivalves, resolvendo equações diferenciais ordinárias (EDOs) com base em parâmetros físico-químicos do sistema. Utiliza o método dos mínimos quadrados para ajustar os parâmetros do modelo aos dados experimentais, permitindo obter estimativas de  $A_0$ ,  $k_{bare}$ ,  $D_e$  e  $\gamma$ . Como resultados, apresenta os valores ajustados, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e representações gráficas da evolução da concentração em solução, da fração de superfície ocupada e da espessura da camada precipitada ao longo do tempo.

```
import numpy as np
import pandas as pd
from scipy.integrate import solve_ivp
from scipy.optimize import least_squares

# -----
# modelo EDOs
# -----
def odes(t, y, params):
    c, theta, h = y
    V, A0, kbare, De, Gamma, M, rho_s, nu = params

    # fluxos (mmol/cm^2/s)
    J_bare = kbare * c
    kcov = 0.0 if h <= 0 else 1.0 / (1.0/kbare + h/De) # coeficiente
    global coberto
    J_cov = kcov * c

    # EDOs
    dc_dt = -(A0/V) * ((1-theta)*J_bare+theta*J_cov)
    dtheta_dt = (J_bare/Gamma) * (1-theta)
    dh_dt = (M/rho_s) * nu * J_cov
    return [dc_dt, dtheta_dt, dh_dt]

# -----
```

```
# "Wrapper" para ajuste
# -----
def simulate(params_fit, t_exp, c0, V, M, rho_s, nu):
    A0, kbare, De, Gamma = params_fit
    params = [V, A0, kbare, De, Gamma, M, rho_s, nu]
    y0 = [c0, 0.0, 0.0]
    sol = solve_ivp(odes, [t_exp[0], t_exp[-1]], y0, t_eval=t_exp,
args=(params,), method='RK45')
    return sol.y # devolve [c(t), theta(t), h(t)]

# Resíduos do ajuste por mínimos quadrados
def residuals(params_fit, t_exp, c_exp, c0, V, M, rho_s, nu):
    c_model, theta_model, h_model= simulate(params_fit, t_exp, c0, V, M,
rho_s, nu)
    return c_model - c_exp

# -----
# Leitura dados
# -----
if __name__ == "__main__":
    # leituras c(t)

data=pd.read_excel(r"C:\Users\LMS\Documents\Orientações\Eduardo_Ferreira_Ad
sorcao_fosfatos\resultados_mexilhoes_ostras_python.xlsx", sheet_name="Mexilh
ão_400mg_1_2")
    t_exp = data["t(s)"].to_numpy()
    c_exp = data["C(mmol/cm3)"].to_numpy()

    MW_P = 30.974 # mg/mmol
    c0 = 0.050 / MW_P # mmol/cm^3
    V = 100.0 # cm^3
    # A0 = 1.0 # m^2
    M = 310.0 # mg/mmol (Ca3(P04)2)
    rho_s = 3140.0 # mg/cm^3 Ca3(P04)2
    nu = 0.5 # mmol (Ca3(P04)2)/mmol (KH2P04)

    # Estimativa inicial
    guess = [1, 1e-5, 1e-2, 1e-1] # A0 [cm^2], kbare [cm/s], De [cm^2/s],
Gamma [mmol/cm^2]

    # Ajuste
    res = least_squares(residuals, guess, bounds=(0, np.inf), args=(t_exp,
c_exp, c0, V, M, rho_s, nu),max_nfev=100000)
    print("Parâmetros ajustados [A0, kbare, Gamma]:", res.x)

    # Comparar valores ajustados vs experimentais
    c_fit, theta_fit, h_fit = simulate(res.x, t_exp, c0, V, M, rho_s, nu)

    #Calculo R^2
    ss_res=np.sum((c_exp-c_fit)**2)
    ss_tot=np.sum((c_exp-np.mean(c_exp))**2)
    r2=1-ss_res/ss_tot

    import matplotlib.pyplot as plt
    fig, ax1 = plt.subplots()

    # Representar concentrações com R^2 na legenda
    ax1.plot(t_exp, c_exp, 'ob', label='dados', markeredgcolor='k')
    ax1.plot(t_exp, c_fit, '-k', label=f'ajuste (R^2$ = {r2:.5f})')
    ax1.set_xlabel('tempo [s]')
```

```
ax1.set_ylabel('C(t) [mmol/cm$^3$]')
ax1.legend(loc='best')

# Adicionar theta e h no eixo-y secundário
fig, ax2 = plt.subplots()
ax2.plot(t_exp, theta_fit, '-', label='fração ocupada  $\theta$ ')
ax2.set_xlabel('tempo [s]')
ax2.set_ylabel('θ (fração ocupada)')
ax2.legend(loc='best')

fig, ax3 = plt.subplots()
ax3.plot(t_exp, h_fit, '-', label='espessura h')
ax3.set_xlabel('tempo [s]')
ax3.set_ylabel('h [m]')
ax3.legend(loc='best')

plt.show()
```

## 7.2 Valores da concentração em função do tempo

Nos anexos apresentam-se as tabelas com os valores de concentração de fósforo obtidos experimentalmente em função do tempo, para todas as amostras e condições estudadas. Estes dados resultam da conversão das leituras instrumentais em concentrações e permitem visualizar diretamente a evolução temporal do processo de sorção em cada amostra.

### 7.2.1 Amostras de mexilhão 1-2mm

Tempo(h)	0,1g	0,2g	0,25g	0,3g	0,4g	0,5g	0,6g
0	47,64	47,64	47,64	47,64	47,64	47,64	47,64
23	34,92	41,95	47,45	48,46	44,46	46,84	45,14
47	46,43	47,32	48,55	49,12	48,74	47,07	46,66
119	49,78	45,73	46,53	45,67	43,38	40,69	40,76
143	47,22	45,69	43,77	41,99	42,00	38,09	36,64
167	46,65	43,62	41,98	40,82	38,31	33,59	34,30
311	45,13	37,30	35,31	33,51	31,50	28,08	26,86
335	45,34	38,19	33,14	31,57	31,97	28,15	26,40
359	45,25	37,10	34,31	33,24	30,33	28,48	25,94
479	42,05	33,29	29,88	26,69	28,47	23,85	21,41
503	44,48	34,74	31,74	29,29	27,92	24,09	22,91
551	43,57	31,42	29,10	27,86	25,48	23,47	21,30
623	40,77	30,15	27,93	25,86	25,19	20,07	18,19
647	44,71	33,94	31,29	28,52	27,21	22,34	21,73
671	42,47	30,32	27,16	25,93	24,07	20,64	17,60
695	41,89	30,81	26,94	24,34	24,36	20,31	18,79
719	42,56	30,93	29,24	27,28	26,01	22,00	17,48
815	44,21	30,87	28,67	24,94	25,75	20,40	17,64
839	44,43	31,58	28,30	25,60	24,99	20,72	18,33
887	42,25	31,00	25,96	25,32	24,72	19,83	17,39

959	42,65	28,20	26,48	23,18	22,01	19,44	16,66
1007	43,79	29,68	27,85	23,33	23,13	19,30	16,61
1031	39,14	28,77	25,62	24,66	23,22	17,79	15,80

### 7.2.2 Amostras de mexilhão 4-8mm

Tempo(h)	0,1g	0,2g	0,25g	0,3g	0,4g	0,5g	0,6g
0	47,77	47,77	47,77	47,77	47,77	47,77	47,77
23	50,25	49,66	48,88	51,19	48,78	46,72	48,40
47	52,07	49,10	49,92	50,61	48,10	48,87	51,47
119	52,23	47,89	50,10	50,88	51,73	50,01	46,00
143	51,25	46,60	50,01	47,19	47,60	46,43	44,00
167	48,52	45,24	49,23	44,97	45,48	46,84	41,84
311	48,56	40,95	43,34	44,69	42,58	40,61	35,96
335	48,22	40,46	43,95	43,61	42,09	38,66	33,34
359	46,98	40,53	43,86	42,58	39,67	34,94	34,82
479	42,88	36,18	42,85	41,27	38,41	34,02	30,63
503	48,44	40,98	40,41	38,36	40,10	33,48	30,01
551	46,38	39,16	41,68	38,47	38,20	32,92	28,81
623	46,08	39,45	38,81	39,79	35,97	32,90	27,14
647	46,54	36,74	40,08	40,59	39,48	31,84	26,34
671	43,53	35,39	38,90	38,65	37,33	30,20	24,80
695	40,60	33,47	38,69	33,94	37,59	28,84	24,81
719	45,13	34,83	38,42	40,43	33,74	30,05	24,38
815	42,14	35,80	42,08	40,00	37,80	30,50	25,56
839	43,50	37,44	39,59	38,28	37,26	29,26	24,89
887	38,22	34,82	41,06	37,83	32,60	29,02	23,97
959	41,60	33,92	38,29	36,15	34,05	30,26	24,36
1007	46,93	35,69	39,77	38,28	33,66	25,45	23,73
1031	43,64	36,27	38,27	36,50	34,62	23,83	20,35

### 7.2.3 Amostras de ostra 1-2mm

Tempo(h)	0,1g	0,2g	0,25g	0,3g	0,4g	0,5g	0,6g
0	46,34	46,34	46,34	46,34	46,34	46,34	46,34
71	43,64	40,39	39,63	40,67	39,49	38,08	36,44
95	42,62	39,41	38,84	37,77	37,88		31,70
119	39,20	34,84	37,08	35,11	34,21	29,06	28,38
143	37,08	33,91	31,33	32,28	32,63	27,55	26,87
167	35,74	31,41	32,57	30,52	28,62	24,54	25,01
239	32,51	24,23	27,51	24,59	21,45	18,51	17,90
263	33,97	29,63	27,68	25,12	22,96	18,21	17,69
287	31,28	27,67	26,84	25,14	21,18	16,38	16,44
311	29,02	25,48	24,48	21,78	19,64	13,82	13,97
335	30,34	23,66	22,30	21,41	18,37	13,63	13,48
407	25,62	20,37	21,20	19,51	16,45	10,78	11,15

455	23,15	21,18	18,56	17,08	14,93	9,25	10,19
479	25,40	20,02	17,55	16,79	15,31	10,03	9,24
503	22,36	18,84	18,36	16,69	15,60	8,86	9,98
575	24,68	17,65	16,23	15,08	12,47	8,06	7,51
623	24,48	17,19	15,00	14,81	12,10	7,96	7,66
671	21,88	14,63	13,66	12,88	10,96	6,36	6,54
743	22,13	14,56	12,95	13,25	10,98	6,50	6,98
791	21,54	12,86	11,92	11,66	10,07	5,91	5,19
815	20,91	12,72	10,73	10,74	9,41	5,70	5,68
839	21,05	12,58	10,42	11,45	9,26	5,65	5,63

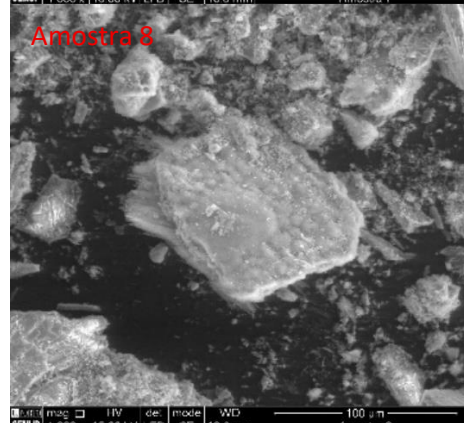
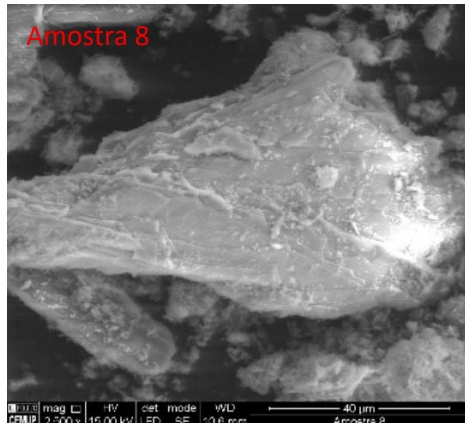
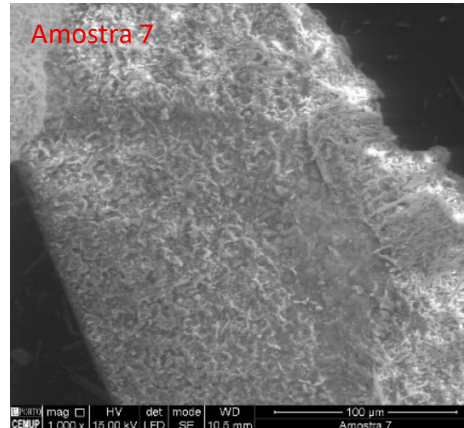
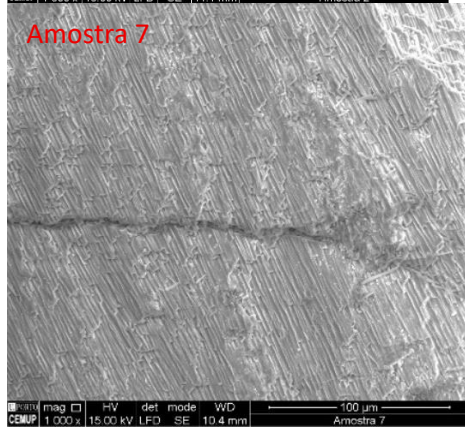
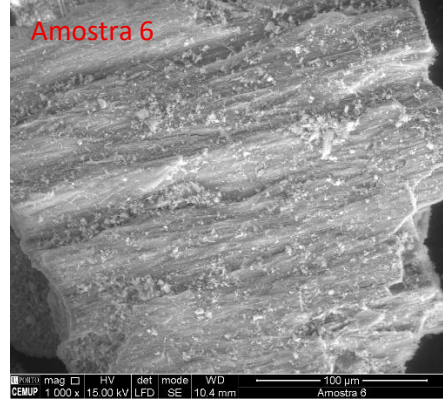
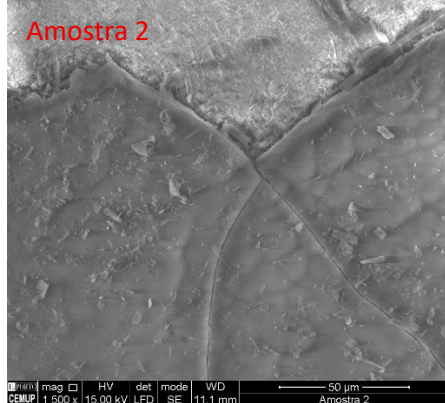
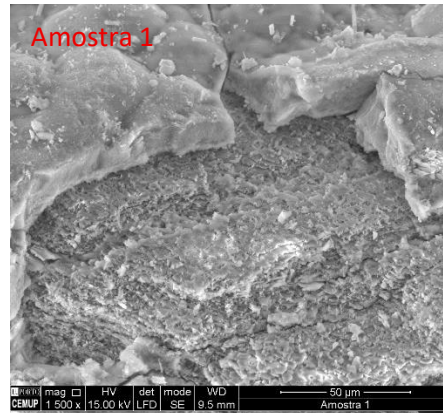
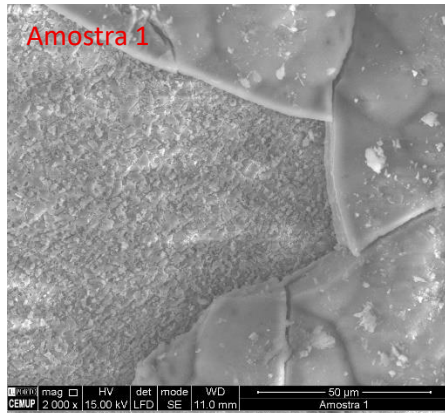
#### 7.2.4 Amostras de ostra 4-8mm

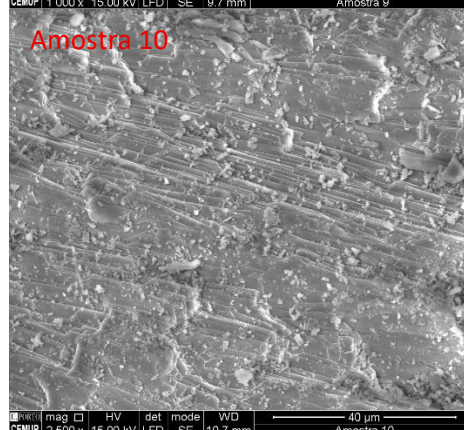
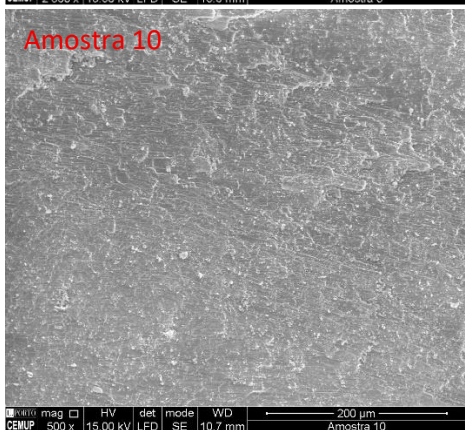
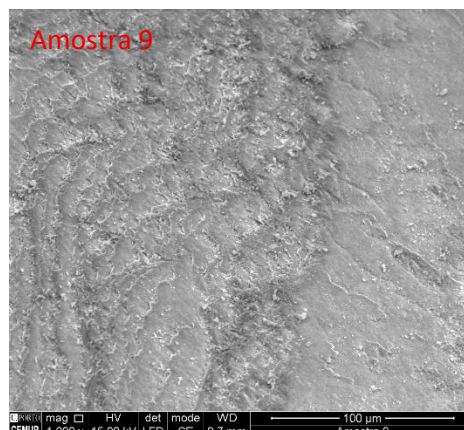
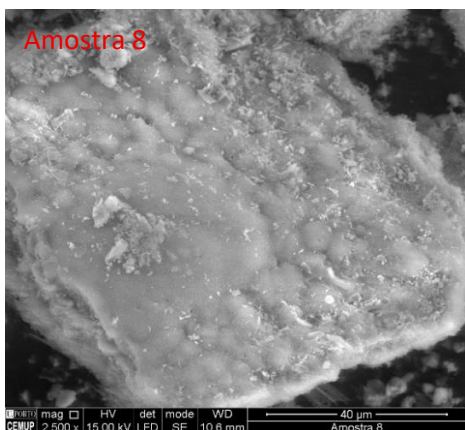
Tempo(h)	0,1g	0,2g	0,25g	0,3g	0,4g	0,5g	0,6g
0	50,07	50,07	50,07	50,07	50,07	50,07	50,07
71	46,17	42,81	45,11	41,10	42,31	39,40	40,72
95	42,62	45,02	42,96	43,70	40,05	36,77	38,94
119	42,50	43,52	40,62	40,46	31,98	31,56	37,10
143	36,11	40,99	35,01	41,39	38,28	33,47	34,47
167	38,63	38,41	36,84	37,78	33,13	30,47	33,26
239	35,09	36,16	28,94	35,53	30,98	26,39	24,82
263	39,11	37,62	28,76	34,62	30,17	25,29	26,38
287	34,95	35,03	28,99	35,24	28,69	22,54	23,11
311	34,30	33,90	26,82	32,02	27,71	22,88	22,56
335	31,42	30,12	26,86	32,22	28,07	22,35	21,61
407	29,08	28,88	26,07	27,91	23,36	19,01	19,16
455	29,58	26,09	23,47	26,56	21,91	17,26	18,81
479	27,39	27,24	23,44	27,59	23,00	19,10	18,45
503	28,12	26,71	22,52	25,00	23,31	16,25	17,80
575	24,01	24,85	19,76	24,53	18,94	13,32	16,28
623	27,61	24,42	21,16	23,00	18,14	17,03	15,81
671	24,36	24,94	20,29	23,12	19,06	13,68	14,55
743	22,86	24,72	20,61	21,97	18,99	13,80	14,23
791	21,86	21,69	17,29	18,74	16,91	12,95	13,96
815	19,80	20,17	17,39	20,39	17,16	12,06	13,32
839	23,51	21,58	17,83	19,06	16,58	11,96	12,17

### 7.3 Imagens e gráficos de SEM-EDS

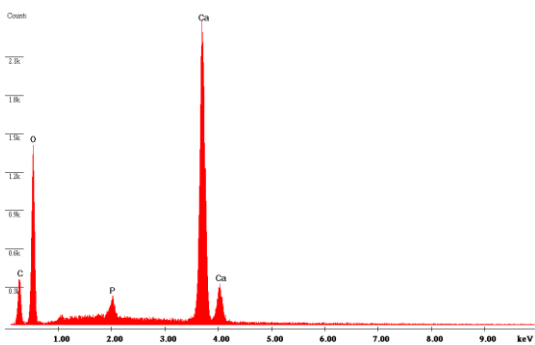
Nos anexos incluem-se imagens adicionais de SEM-EDS, não apresentadas nos resultados principais, que complementam a caracterização morfológica e elementar das conchas. A sequência das figuras segue a seguinte ordem: Amostra 1 (1.ª linha); Amostra 2 e Amostra 6 (2.ª linha, esquerda e direita, respetivamente); Amostra 7 (3.ª linha); Amostra 8 (4.ª linha); Amostras 8 e 9 (5.ª linha, esquerda e direita) e Amostra 10 (6.ª linha). Em seguida segue-se os gráficos de EDS, das zonas z1 (coluna esquerda) e z2 (coluna direita) das restantes amostras,

amostras 3 a 8, sendo que os últimos dois gráficos são da amostra 9 e 10, visto que só tem uma zona analisada já que são as amostras de referência.

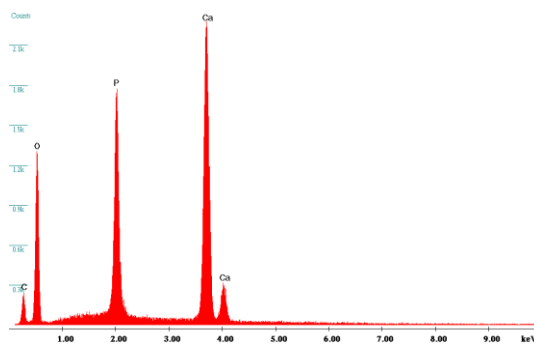




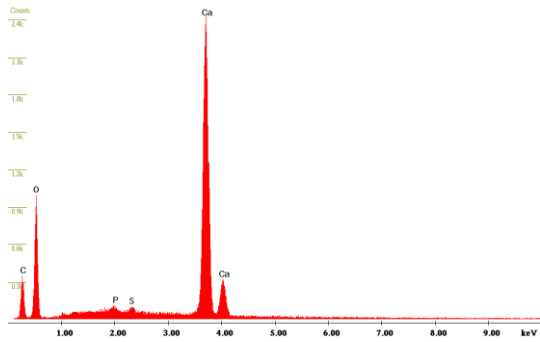
**EDS 3.1** %SUPPORTESharedata\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 3 Z1.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 3 Z1



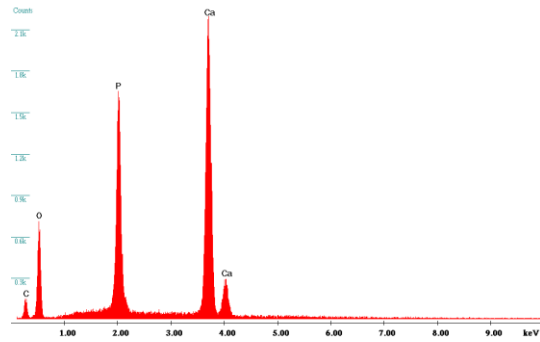
**EDS 3.2** %SUPPORTESharedata\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 3 Z2.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 3 Z2



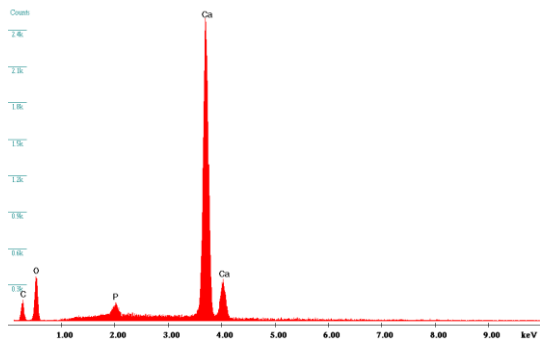
**EDS 4.1** W:\SUPORETE\Sharedata\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 4 Z1.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 4 Z1



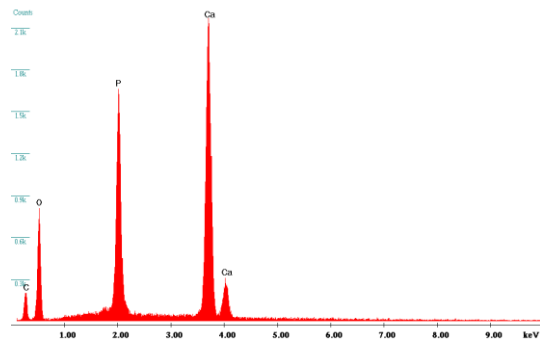
**EDS 4.2** W:\SUPORETE\Sharedata\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 4 Z2.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 4 Z2



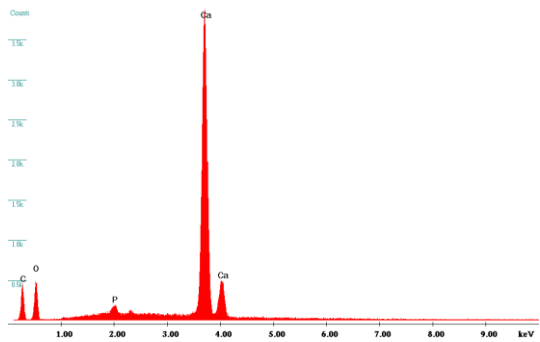
**EDS 5.1** W:\SUPORETE\Sharedata\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 5 Z1.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 5 Z1



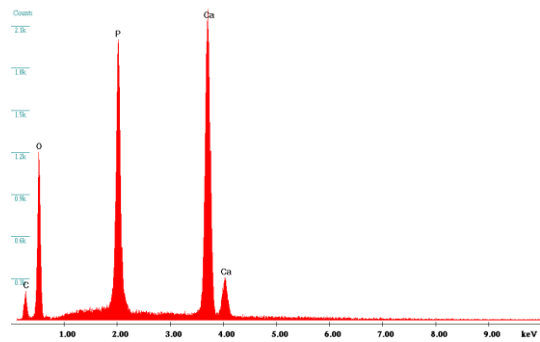
**EDS 5.2** W:\SUPORETE\Sharedata\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 5 Z2.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 5 Z2



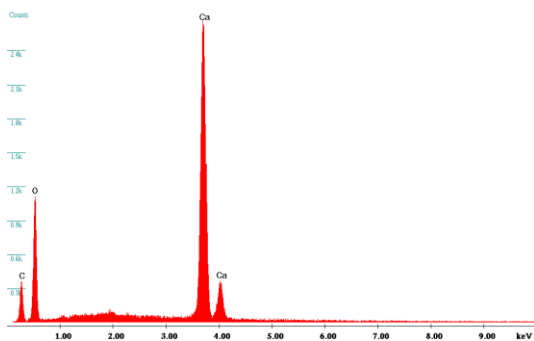
**EDS 6.1** W:\SUPORETE\Sharedata\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 6 Z1.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 6 Z1



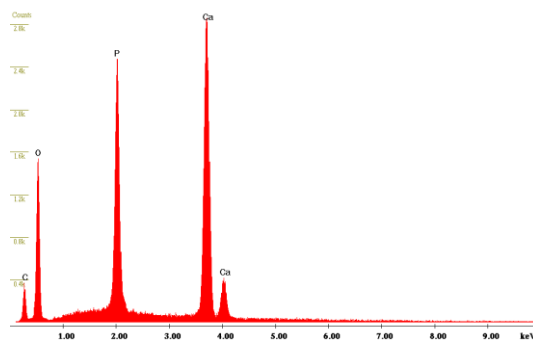
**EDS 6.2** W:\SUPORETE\Sharedata\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 6 Z2.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 6 Z2



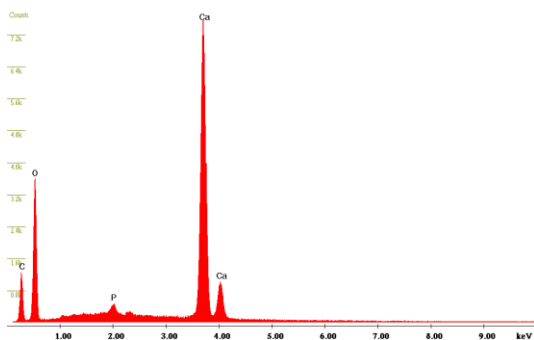
**EDS 7.1** %SUPORTE\Shared\data\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 7 Z1.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 7 Z1



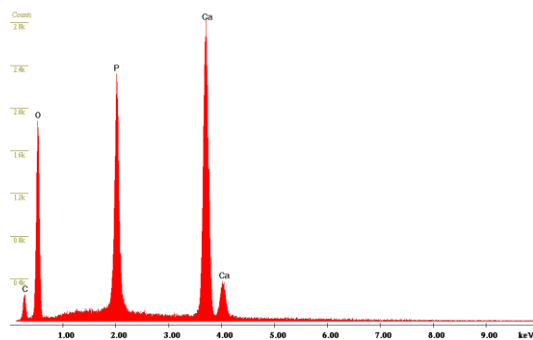
**EDS 7.2** %SUPORTE\Shared\data\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 7 Z2.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 7 Z2



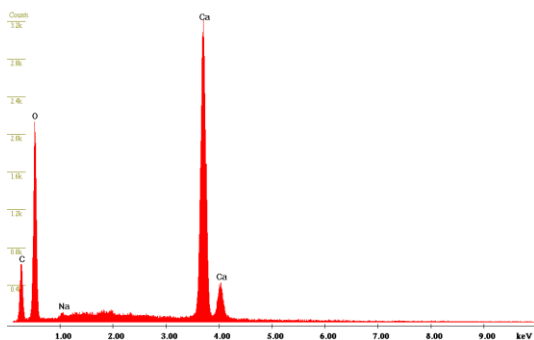
**EDS 8.1** %SUPORTE\Shared\data\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 8 Z1.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 8 Z1



**EDS 8.2** %SUPORTE\Shared\data\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 8 Z2.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 8 Z2



**EDS 9** %SUPORTE\Shared\data\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 9 Z1.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 9 Z1



**EDS 10** %SUPORTE\Shared\data\20250729, Gabriel Sousa\EDS\Amostra 10 Z1.spc  
Label A: CEMUP 15keV Amostra 10 Z1

