

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
ENGENHARIA QUÍMICA**

**TIAGO BAUMBACH BOSCHMANN**

**ANÁLISE DA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO ATRAVÉS DA CARBONIZAÇÃO  
HIDROTÉRMICA DE RESÍDUOS ALIMENTARES**

**Bagé  
2021**

**TIAGO BAUMBACH BOSCHMANN**

**ANÁLISE DA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO ATRAVÉS DA CARBONIZAÇÃO  
HIDROTÉRMICA DE RESÍDUOS ALIMENTARES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Ana Rosa Costa Muniz

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a)  
autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

B742a Boschmann, Tiago Baumbach

ANÁLISE DA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO ATRAVÉS DA CARBONIZAÇÃO  
HIDROTÉRMICA DE RESÍDUOS ALIMENTARES / Tiago Baumbach  
Boschmann.

68 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -- Universidade  
Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2021.

"Orientação: Ana Rosa Costa Muniz".

1. Carbonização Hidrotérmica . 2. Fósforo. 3. Análise  
Imediata. 4. Calorimetria. 5. Análise termogravimétrica. I.  
Título.

**TIAGO BAUMBACH BOSCHMANN**

**ANÁLISE DA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO ATRAVÉS DA CARBONIZAÇÃO  
HIDROTÉRMICA DE RESÍDUOS ALIMENTARES**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Engenharia  
Química da Universidade Federal do  
Pampa, como requisito parcial para  
obtenção do Título de Bacharel em  
Engenharia Química.

Dissertação defendida e aprovada em: 07 de outubro de 2021.  
Banca examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Rosa Costa Muniz Orientador  
UNIPAMPA

---

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida  
UNIPAMPA

---

Prof. Dr. Fernando Junges  
UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **FERNANDO JUNGES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/10/2021, às 10:10, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/10/2021, às 10:11, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANA ROSA COSTA MUNIZ, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/10/2021, às 10:18, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0626350** e o código CRC **D891FB4D**.

Dedico este trabalho aos meus familiares, amigos e a todos que, de alguma forma, contribuíram para a minha formação acadêmica.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço aos meus pais Udo Boschmann e Márcia Boschmann, que além de serem a minha fonte de inspiração, nunca mediram esforços para que eu estudasse.

Agradeço à minha namorada Bruna Menegotto, que me ajudou em momentos que eu precisei e fez críticas construtivas em ocasiões que eu fui relapso.

Agradeço à minha orientadora, professora Dr<sup>a</sup>. Ana Rosa da Costa Muniz, que me guiou nesse projeto ainda pouco explorado.

Agradeço ao professor Dr. André Ricardo Felkl de Almeida, por disponibilizar parte do seu tempo para realizar análises para este trabalho.

Agradeço aos professores do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa que contribuíram de forma significativa na construção da minha formação acadêmica até este momento.

Agradeço à equipe do Laboratório de Energia e Carboquímica, principalmente meus colegas Bruno Melo, Roberto Gonçalves e Gabriella Lucena por me auxiliarem nesse projeto.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

## RESUMO

O fósforo é um nutriente insubstituível e essencial para o crescimento das plantas, sendo um dos principais compostos constituintes de corretivos agrícolas. A principal fonte de fósforo são as rochas fosfáticas, que já são consideradas matéria-prima crítica pois não é renovável. Esse fato gerou muitas pesquisas para a recuperação desse composto a partir de matérias-primas alternativas. O presente trabalho teve como principal objetivo, avaliar as diferentes condições na carbonização hidrotérmica (HTC) de resíduos alimentares (RA), para a recuperação de fósforo no produto sólido (*hidrochar* - HC), além de verificar as propriedades energéticas do HC formado. Os RA foram coletados de restaurantes populares da cidade de Bagé no Rio Grande do Sul após o horário de almoço. Embalagens e ossos foram retirados do processo. Os RA foram triturados para a homogeneização e congelados até a utilização. Parte dos resíduos foram caracterizados em relação às análises imediata, termogravimétrica (TGA) e teor de fósforo e a outra parte foi para a HTC. Os RA apresentaram os teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas de aproximadamente 55, 44, 2 e 2% respectivamente, e não formou quantidade suficiente de precipitado para a quantificação de fósforo. Os HCs formados foram caracterizados em relação as análises imediata, TGA, calorimétrica e teor de fósforo. Os HCs formados em 200°C (HC-200°C), em 250°C (HC-250°C) e o em 300 °C (HC-300°C) obtiveram aproximadamente 36,0, 26,5 e 16,0% de umidade respectivamente. Os teores de material volátil, cinzas e carbono fixo foram determinados em base seca, sendo de aproximadamente 63, 3 e 35% para o HC-200 °C, respectivamente, 56, 3 e 41% para o HC-250 °C e 44, 2 e 54 para o HC-300 °C. A partir da análise TGA, verificou-se que os HCs apresentam dois picos de decaimento de massa em que o primeiro corresponde aos voláteis e o segundo à lignina e proteínas. O poder calorífico para os *hidrochars* HC-200 °C, HC-250 °C e HC-300°C foram de 48, 53 e 49 MJ.kg<sup>-1</sup> respectivamente. O HC-250 °C apresentou um pequeno teor de fósforo de 0,35%, mas alto teor de carbono fixo. Esse procedimento foi eficiente pois concentrou nutrientes no HC. Mesmo em baixa quantidade, foi possível determinar fósforo no HC. O HC possui propriedades combustíveis melhores que o carvão mineral.

Palavras-chave: *Hidrochar*. Análise imediata. Poder calorífico. Termogravimétrica.

## ABSTRACT

Phosphorus is an irreplaceable and essential nutrient for plant growth, being one of the main constituents of agricultural fertilizers. The main source of phosphorus is phosphate rock, which is already considered a critical raw material as it's not renewable. This fact generated a lot of recovery phosphorus researchs from alternative raw materials. The main objective of this work was to evaluate the different conditions in the hydrothermal carbonization (HTC) of food waste (RA), for the recovery of phosphorus in the solid product (hydrochar - HC), in addition to verifying the energetic properties of the formed HC. The RAs were collected from popular restaurants in Bagé city in Rio Grande do Sul after lunchtime. Packaging and bones were removed from the process. The RAs were ground for homogenization and frozen until use. Part of the residues were characterized in relation to immediate, thermogravimetric (TGA) and phosphorus content analyses, and the other part was for HTC. The RA had moisture, volatile, fixed carbon and ash contents of approximately 55, 44, 2 and 2% respectively, and did not form a sufficient amount of phosphorus precipitate for quantification. The formed HCs were characterized in relation to immediate, TGA, calorimetric and phosphorus content analyses. The HCs formed at 200°C (HC-200°C), at 250°C (HC-250°C) and at 300°C (HC-300°C) obtained approximately 36,0, 26,5 and 16,0% of moisture respectively. The volatile material, ash and fixed carbon contents on HCs were determined on a dry basis, being approximately 63, 3 and 35% for HC-200 °C respectively, 56, 3 and 41% for HC-250 °C and 44, 2 and 54 for HC-300°C. From the TGA analysis, it was verified which the HCs present two peaks of mass decay, the first corresponding to volatiles and the second to lignin and proteins. The calorific value for the hydrochars HC-200 °C, HC-250 °C and HC-300 °C were 48, 53 and 49 MJ.kg<sup>-1</sup> respectively. HC-250 °C had a small phosphorus content of 0.35%, but a high fixed carbon content. This procedure was efficient because it concentrated nutrients in the HC. Even low amounts, it was possible to detect phosphorus in the HC. The HC has better fuels proprieties than coal.

Keywords: Hydrochar. Immediate analysis. Calorific power. Thermogravimetric.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Resumo esquematizado do método de precipitação de estruvita.....	28
Figura 2 – Extração e purificação do fósforo de cinzas do lodo de esgoto.....	29
Figura 3 - Processo esquemático da carbonização hidrotérmica.....	33
Figura 4 - Planta piloto de carbonização hidrotérmica .....	35
Figura 5 – Curva TGA (a) e DTGA (b) dos resíduos alimentares, dos hidrochars e do carvão .....	38
Figura 6 - Esquema geral da metodologia do presente trabalho.....	41
Figura 7 - Termobalança (Shimadzu, TGA-50) .....	43
Figura 8 – Metodologia de determinação de fósforo por titulação.....	44
Figura 9 – Reator multifuncional.....	45
Figura 10 – Calorímetro .....	46
Figura 11 – Resíduos alimentares coletados .....	47
Figura 12 – Resíduos alimentares triturados (vista lateral e superior) .....	48
Figura 13 – Vista lateral e superior do <i>hidrochar</i> .....	49
Figura 14 – <i>Hidrochars</i> (HC-200 °C, HC-250 °C, HC-300 °C).....	50
Figura 15 – Resíduos do ensaio de calorimetria (a) HC-200 °C, (b) HC-250 °C, (c) HC-300 °C.....	52
Figura 16 – Curvas TGA (a) e DTGA (b) da matéria-prima e dos produtos .....	53
Figura 17 – Precipitado do HC-300 °C .....	55
Figura 18 – Fosfomolibdato de amônia precipitado no HC-250 °C .....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Concentração de fósforo em diferentes tipos de resíduos .....	19
Tabela 2- Composição simplificada em 100 gramas de alimentos.....	21
Tabela 3- Umidade referente a biomassas utilizadas na carbonização .....	32
Tabela 4- Resíduos coletado e embalagens .....	34
Tabela 5 – Comparação entre as análises imediatas da matéria-prima e do produto .....	36
Tabela 6 – Análise imediata da matéria-prima .....	48
Tabela 7 – Análise imediata dos hidrochars nas temperaturas 200,250 e 300°C. ....	50
Tabela 8 – Análise de calorimetria dos hidrochars.....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABC – *Animal Bone Char*

Al – Alumínio

C – Carbono

Ca – Cálcio

Cd – Cadmio

Fe – Ferro

HC - *Hidrochar*

HTC – Carbonização Hidrotérmica

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP-OES – Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

K – Potássio

LEC – Laboratório de Energia e Carboquímica

MAP – Fosfato de Amônia e Magnésio

N – Nitrogênio

ONU – Organização das Nações Unidas

P – Fósforo

PAH – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

pH – Potencial Hidrogeniônico

PMA – Programa Mundial de Alimentos

RA – Resíduos Alimentares

Si – Silício

TCC – Trabalho de Conclusão de Curso

TGA – Análise Termogravimétrica

Unipampa – Universidade Federal do Pampa

UV-Vis – Ultravioleta visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Variável</b>	<b>Dimensão</b>
<i>A</i>	Volume da alíquota tomada no extrato	[L <sup>3</sup> ]
<i>C</i>	Concentração de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> na solução de leitura	[M.L <sup>-3</sup> ]
<i>CF</i>	Carbono Fixo	[%]
<i>CZ</i>	Teor de cinzas	[%]
<i>G</i>	Massa inicial da amostra	[M]
<i>M</i>	Massa perdida pela amostra	[M]
<i>MV</i>	Teor de matérias voláteis	[%]
<i>m<sub>0</sub></i>	Massa do cadinho	[M]
<i>m<sub>1</sub></i>	Massa do cadinho + resíduo	[M]
<i>m<sub>2</sub></i>	Massa inicial do cadinho + amostra	[M]
<i>m<sub>3</sub></i>	Massa final do cadinho + amostra	[M]
<i>TF</i>	Teor de fósforo P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[%]
<i>V</i>	Diferença entre volume da base e o volume do ácido gasto na titulação	[L <sup>3</sup> ]

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>18</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1 Matérias-primas com potencial para recuperação de fósforo</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1.1 Esgoto</b> .....	<b>21</b>
<b>3.1.2 Resíduos alimentares</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1.3 Carcaças de animais</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2 Métodos de recuperação de fósforo</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2.1. Precipitação de estruvita em águas residuais</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2.2 Extração ácida das cinzas de lodo de esgoto</b> .....	<b>28</b>
<b>3.2.3 Pirólise de ossos animais</b> .....	<b>30</b>
<b>3.2.4 Carbonização hidrotérmica (HTC) de resíduos alimentares</b> .....	<b>31</b>
<b>3.2.4.1 Carbonização hidrotérmica (HTC)</b> .....	<b>31</b>
<b>3.2.4.2 Condições dos resíduos alimentares</b> .....	<b>33</b>
<b>3.2.4.3 Reação de carbonização hidrotérmica de resíduos alimentares</b> .....	<b>34</b>
<b>3.3 Caracterização da matéria-prima e do produto</b> .....	<b>36</b>
<b>3.3.1 Teor de fósforo</b> .....	<b>39</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>41</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>47</b>
<b>5.1 Coleta da matéria-prima e análise imediata</b> .....	<b>47</b>
<b>5.2 Análises de calorimetria e termogravimétrica (TGA)</b> .....	<b>51</b>
<b>5.3 Determinação de fósforo pela precipitação de fosfomolibdato de amônio</b> .....	<b>54</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>57</b>
<b>7 SUFESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>59</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>68</b>
<b>Anexo A – Preparo dos reagentes</b> .....	<b>68</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento populacional, a produção de alimentos precisa ser mais rápida e eficiente. Para isso, o produtor conta com o auxílio de fertilizantes agrícolas à base de nutrientes como nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), que tem a função de corrigir algumas deficiências do solo. (RITTMANN *et al.*, 2011; SUN; MOHAMMED; LIU, 2020; WANG *et al.*, 2018).

O fósforo é um nutriente essencial e insubstituível para todas as formas de vida na terra. A principal maneira de obter os fertilizantes fosfatados é através de rochas fosfáticas (recursos naturais não renováveis) que são encontradas predominantemente no Marrocos, Estados Unidos, China e África do Sul, totalizando 85% das reservas mundiais (GÜNTHER; GRUNERT; MÜLLER, 2018; RITTMANN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2018).

Desde 2017, a comissão Europeia considera a rocha fosfática uma matéria-prima crítica, além de apresentar sérios problemas relacionados a sua qualidade. Embora ainda não exista limite legal, já foram detectadas altas concentrações de cádmio e urânio por quilograma de pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), extraídos de rochas fosfáticas, em fertilizantes na Alemanha (GÜNTHER; GRUNERT; MÜLLER, 2018; OLIVER-TOMAS *et al.*, 2019). Muitos pesquisadores acreditam que em algumas décadas as reservas de fósforo se esgotarão, porém ainda não existe previsão exata para esse acontecimento (GÜNTHER; GRUNERT; MÜLLER, 2018; RITTMANN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2018).

Prevendo a futura carência do fósforo, muitos métodos buscam a recuperação desse nutriente em diversas fontes alternativas, não só para reutilizá-lo, mas também para retirá-lo do ambiente aquático, uma vez que este, em excesso, pode causar muitos problemas ambientais como a eutrofização dos rios, o esgotamento do oxigênio na água, a morte dos peixes e a degradação do solo por meio do gesso resultante da produção de ácido fosfórico (AMANN *et al.*, 2018; AWUAL *et al.*, 2011).

Na tentativa de reduzir a poluição causada pelo descarte indevido de resíduos, utilizou-se a carbonização hidrotérmica (HTC) para a queima dos resíduos sólidos urbanos, entretanto a análise do produto sólido formado no processo detectou concentrações consideráveis de fósforo, nitrogênio, potássio e carbono (IDOWU *et al.*, 2017). A partir dessa constatação, surgiu o método de carbonização

hidrotérmica de resíduos alimentares para gerar produtos que podem ser utilizados como uma fonte potencial de combustível e recuperação de nutrientes.

Nesse trabalho de conclusão de curso II, é apresentada uma revisão bibliográfica contendo, as fontes alternativas de recuperação de nutrientes, métodos de concentração e extração de fósforo e métodos de análise quantitativa de nutrientes recuperados, além de suas referências. Essa revisão serviu como base para os procedimentos de análises físico-químicas e de carbonização hidrotérmica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve por objetivo principal, avaliar a recuperação de fósforo através da carbonização hidrotérmica de resíduos alimentares.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Realizar as análises imediata, termogravimétrica e do teor de fósforo nos resíduos alimentares.
- Realizar a carbonização hidrotérmica em um reator de bancada multifuncional de alta pressão, testando diferentes condições de temperatura.
- Verificar as melhores condições de temperatura para recuperar nutrientes através da carbonização hidrotérmica de resíduos alimentares.
- Caracterizar o *hidrochar* através da análise imediata, análise termogravimétrica, teor de fósforo e poder calorífico.
- Utilizar o método de titulação do fosfomolibdato de amônia para determinação de fósforo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O fósforo pode ser recuperado através de matérias-primas que normalmente são descartadas, porém mostram um grande potencial de reutilização como fonte de nutrientes. A precipitação e a cristalização da água residual urbana, a incineração do lodo de esgoto, a pirólise de ossos de animais e a carbonização de alimentos são exemplos de métodos que podem ser utilizados para a regeneração de compostos importantes (CORDELL *et al.*, 2011).

#### 3.1 Matérias-primas com potencial para recuperação de fósforo

Diversos estudos sobre as potenciais fontes de recuperação de fósforo já foram realizados, como por exemplo a água residual, incluindo urina e fezes humanas, carcaças e estrume de animais (incluindo ossos e sangue) e resíduos alimentares urbanos (CORDELL *et al.*, 2011). As concentrações de fósforo presentes nestas fontes estão representadas na Tabela 1. Essa informação é de grande utilidade para estimar a viabilidade e a quantidade de fósforo total recuperável, visto que, quanto menor a concentração de fósforo na matéria-prima, maior a quantidade de energia para concentrá-lo (CORDELL *et al.*, 2011).

Tabela 1– Concentração de fósforo em diferentes tipos de resíduos

(continua)

<b>Material orgânico</b>	<b>P (% P em peso)</b>
Urina humana	0,02-0,07
Fezes humanas	0,52
Excrementos humanos	0,35
Lodo de esgoto ativado	1,4
Lodo (do digestor de biogás)	0,48-0,77
Estruvita	13-14
Esterco de vaca	0,04
Esterco de aves	1,27
Estrume de quintal agrícola (FYM)	0,07-0,88
Matéria orgânica rural	0,09
Vermicompostagem	0,65

(conclusão)

<b>Material orgânico</b>	<b>P (% P em peso)</b>
Resíduos de colheita	0,04-0,33
Material de compostagem urbana	0,44
Bolo de óleo (subproduto do processamento de sementes oleaginosas)	0,39-1,27
Refeição com carne	1,09
Farinha de amêndoa	8,73-10,91

Fonte: Cordell *et al.* (2011)

Como observado na Tabela 1, alguns materiais orgânicos, sem nenhuma utilidade, contêm concentrações significativas de fósforo como na urina, fezes e excrementos humanos, que estão presentes no esgoto.

O tratamento biológico de águas residuais gera o biosólido (lodo de esgoto) como produto sólido, que por sua vez, apresenta 1,4 % de fósforo em seu peso, valor maior que o próprio esgoto (0,07% a 0,52% de P).

A estruvita é um fosfato natural hidratado de amônia e magnésio, na forma de cristais brancos ou amarelados, formados em áreas de turbulência, como condições específicas de pH, processos anaeróbicos e de pós-digestão (JAFFER *et al.*, 2002). Conforme a Tabela 1, é um dos materiais orgânicos com maior concentração de fósforo.

Em comparação com o esterco bovino, que tem a concentração de aproximadamente 0,04% de P, os excrementos de aves apresentam concentrações de fósforo superiores, chegando a cerca de 1,27%. Já os dejetos de porco têm teores de fósforo intermediários entre bovinos e aves (TURNER; LEYTEM, 2004).

A biodegradação não termofílica de materiais orgânicos através da interação com minhocas, forma um composto de alta qualidade com teores consideráveis de fósforo. Esse processo é chamado de vermicompostagem, que é considerado um excelente fertilizante. As minhocas têm um papel fundamental na vermicompostagem porque elas realizam a mineração do fósforo (BUSATO *et al.*, 2012).

A concentração de fósforo em alimentos varia de acordo com o tipo de alimento. Sementes e carnes apresentam grandes concentrações de P conforme a Tabela 1. A Tabela 2 representa a composição de alguns alimentos que são

consumidos diariamente pelos humanos. Observa-se que a carne de peixe possui maior teor de fósforo se comparada com a carne de frango e bovina. Carboidratos como macarrão, arroz e batata apresentam concentrações consideráveis de fósforo, sendo que parte desses alimentos, não atinge seu objetivo final.

Tabela 2- Composição simplificada em 100 gramas de alimentos

<b>Alimento</b>	<b>Fósforo (mg)</b>	<b>Potássio (mg)</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Cinzas (g)</b>
Arroz tipo 1 cozido	18	15	69,1	0,1
Batata inglesa cozida	24	161	86,4	0,5
Coxão bovino cozido	183	239	58	1,2
Coxa frango cozido	187	191	66	0,9
Macarrão instantâneo	112	148	6	5,6
Peixe pintado assado	332	527	57	2

Fonte: Taco adaptada (2011)

### 3.1.1 Esgoto

Inicialmente, o processo de tratamento de águas residuais foi motivado pela tentativa de diminuir a contaminação de recursos hídricos. A utilização do produto formado nesse tratamento como corretivo de solo na agricultura era um fator secundário (CORDELL *et al.*, 2011).

De acordo como Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2020), são gerados 21,3 milhões de metros cúbicos de esgoto por dia no Brasil, sendo que a maior parte é destinado a cursos de água sem tratamento.

A água residual doméstica pode contribuir entre 15 a 20% da demanda mundial de fósforo (SUN; MOHAMMED; LIU, 2020). A água negra, contendo fezes e urina, corresponde entre 70 a 90% do fósforo presente no esgoto, onde sua concentração é superior a 50 mg/L de água residual, sendo o fluxo ideal para recuperação dos principais nutrientes presentes em fertilizantes NPK, além de ser a maior fonte de fósforo em áreas urbanas (AMANN *et al.*, 2018; CORDELL *et al.*, 2011).

Além de reduzir a poluição de ambientes aquáticos, a recuperação de fósforo do esgoto pode ser até 81 % menos intensiva que a mineração de rochas fosfáticas (SENA *et al.*, 2021).

Muitas abordagens foram criadas visando diminuir a poluição em corpos hídricos e recuperar o fósforo de águas residuais, incluindo precipitação, adsorção,

cristalização, troca iônica, entre outros (PENG *et al.*, 2018). Essa recuperação pode começar diretamente na fase aquosa (água residual), com uma taxa de recuperação de 50% ou a partir do lodo de esgoto, obtendo até 90% de recuperação de fósforo (GÜNTHER; GRUNERT; MÜLLER, 2018).

Muitos desses métodos de recuperação de nutrientes apresentam desvantagens, como produtos com baixa pureza, com custos elevados ou operações complexas (PENG *et al.*, 2018). A cristalização do fósforo em águas residuais tem uma alta taxa de recuperação e uma considerável eficiência econômica, além de fornecer um produto valioso com poucos riscos ambientais (PENG *et al.*, 2018; TARAYRE *et al.*, 2016).

Os principais métodos de cristalização utilizados são através do fosfato de cálcio (Ca-P) ou da estruvita (MAP), entretanto, alguns fatores são muito importantes nesse processo, como o pH da solução, pois está associado à solubilidade dos produtos e à supersaturação da solução. As cristalizações de Ca-P e MAP são reações reversíveis, com equilíbrios complexos que são significativamente influenciados pelo valor de pH da solução (PENG *et al.*, 2018).

A concentração de  $\text{PO}_4^{3-}$  varia de acordo com o pH por causa da desprotonação de  $\text{HPO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , levando a uma alta concentração em um valor de pH mais alto (CRUTCHIK; GARRIDO, 2016). Conforme Peng *et al.* (2018), o pH ideal para a cristalização é alcalino (pH=9) e, na medida que o pH passa de 8,5 para 9,5, a eficiência de remoção de fósforo da solução aumenta de 65% para 95% (SHIH *et al.*, 2017). Em contrapartida, a concentração de  $\text{NH}_4^+$  diminui com o aumento do pH por causa da transformação de  $\text{NH}_4^+$  em amônia livre por meio da remoção de amônia em valores de pH elevados (CRUTCHIK; GARRIDO, 2016).

Em Hong Kong, na tentativa de amenizar a poluição causada pela grande quantidade de esgoto gerado diariamente, este é direcionado para a instalação de tratamento de lodo T-Park, onde é incinerado, utilizando uma tecnologia de leito fluidizado adaptada para aumentar a eficiência da combustão do lodo (FANG *et al.*, 2018).

Na tentativa de reciclagem das cinzas do lodo de esgoto (ISSA), muitas alternativas surgiram, como na produção de argamassa, cimento e telhas. A argamassa e o concreto contendo ISSA podem apresentar boas propriedades mecânicas após um período de cura maior. No entanto, a eficiência da argamassa é

prejudicada devido as propriedades físicas e químicas da ISSA (LI, J. shan *et al.*, 2018).

O descarte ou aplicação da ISSA na produção de argamassa, levaria a uma perda valiosa de fosfatos ( $P_2O_5$ ). O fósforo presente no esgoto é retirado em sua maioria na ISSA (PETTERSSON; ÅMAND; STEENARI, 2008). A ISSA tem teores de fósforo como  $P_2O_5$  de 10 a 25%, sendo considerada uma grande concentração se comparada com teores de fósforo em minerais fosfatados (FANG *et al.*, 2018).

Devido aos altos teores de fósforo, a ISSA é considerada uma fonte secundária do mineral, motivando muitas pesquisas envolvendo a extração de P das cinzas de esgoto, uma vez que ocupa muito espaço e a recuperação do fósforo de maneira sustentável tem importância econômica e ambiental (WANG *et al.*, 2018).

Um dos problemas relacionados à recuperação do fósforo presente na ISSA é a alta concentração de metais pesados, que ultrapassa os parâmetros legislativos (FRANZ, 2008). Com base nisso, as pesquisas de extração de fósforo visam a eficiência de remoção e pureza do produto. Para a extração química, utilizam-se ácidos inorgânicos (ácido nítrico e ácido sulfúrico), ácidos orgânicos (ácido cítrico e ácido oxálico) e extratores quelantes (EDTA e EDTMP) (LI, J. shan *et al.*, 2018). Entre esses, o  $H_2SO_4$  é o mais atrativo em razão do baixo custo e do teor de remoção de aproximadamente 90%, porém os metais pesados são co-dissolvidos com o fósforo, dificultando sua remoção (DONATELLO; CHEESEMAN, 2013). Uma alternativa seria utilizar bases como extratante (KOH ou NaOH), já que os metais pesados dificilmente se dissolvem em soluções alcalinas, entretanto, o rendimento para a extração seria menor, entre 60 e 70% (GORAZDA *et al.*, 2018).

### **3.1.2 Resíduos alimentares**

Estima-se que quase um terço da produção mundial de alimentos não atinge seu propósito, uma vez que é perdida antes da nutrição humana ou é desperdiçada, gerando problemas ambientais e econômicos (XU, F. *et al.*, 2018).

Cerca de 30 a 50 % dos alimentos produzidos nos Estados Unidos são perdidos ou desperdiçados. Esse desperdício corresponde a aproximadamente 20% da terra usada, da água consumida e dos gases de efeito estufa emitidos para a produção desses alimentos (MUTH *et al.*, 2019; READ; MUTH, 2021).

No Brasil, as perdas ocorrem desde a colheita, estimada em 10%, passam pelas etapas de transporte e industrialização, somando 50% e, ainda, ocorrem durante o preparo de alimentos nas residências dos consumidores, sendo 10% do desperdício, o qual é gerado pelo processamento culinário inadequado e por maus hábitos alimentares (CASTRO, A. H. M. De; OLIVEIRA, 2017).

No Brasil, são gerados cerca de 100 mil toneladas de lixo por dia, sendo aproximadamente 60% resíduos orgânicos compostos por restos de frutas, verduras e comida em geral (CASTRO, A. H. M. De; OLIVEIRA, 2017). Mesmo 10 anos após a promulgação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), as cidades com menores orçamentos não apresentavam avanços na boa destinação dos resíduos orgânicos urbanos em relação as capitais (WERDERITS SILVA; DA SILVA CÉSAR; CONEJERO, 2021).

Devido a quantidade de efeitos negativos que o descarte irregular do lixo pode causar ao ecossistema, inclusive efeitos climáticos, a poluição das águas e do solo e o odor desagradável derivado de compostos de nitrogênio (N) e enxofre (S), são necessárias medidas mais limpas e eficientes para o tratamento dos resíduos alimentares (JOSÉ *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2020).

Há uma ampla variedade de métodos de descarte de resíduos alimentares, incluindo compostagem, ração animal, aterros sanitários, fermentação aeróbia e processos termoquímicos, porém, os tratamentos mais comuns, como aterros sanitários, incineração e ração animal estão sendo gradativamente descartadas porque aterros sanitários já foram proibidos em diversos países, a incineração é ineficiente devido à alta quantidade de energia necessária para incinerar a matéria-prima úmida, podendo gerar poluição atmosférica e a ração animal apresenta risco de propagação de doenças, principalmente quando aplicada diretamente (KIM *et al.*, 2020; KUCZMAN *et al.*, 2018)

Destinos mais eficientes e limpos para, além do descarte adequado, a valorização dos resíduos, motivaram muitos pesquisadores a testar novos métodos, entre eles, a compostagem, a carbonização hidrotérmica (HTC) e a digestão anaeróbia.

A valorização dos resíduos alimentares normalmente é conduzida por processos biológicos (compostagem e digestão anaeróbia), sendo eles, baseados na degradação biológica, por processos aeróbios e anaeróbios respectivamente.

Ambos os procedimentos são eficientes e ecologicamente corretos para gerenciar os resíduos alimentares (CERDA *et al.*, 2018).

A digestão anaeróbia é considerada uma técnica ecologicamente correta que utiliza comunidades de microrganismos para converter, na ausência de oxigênio, resíduos alimentares em energia renovável na forma de biogás constituído principalmente por metano e dióxido de carbono e um digerido não estabilizado (KUCZMAN *et al.*, 2018).

A compostagem é a degradação da matéria orgânica realizada por diferentes microrganismos na presença de oxigênio que forma um aditivo orgânico chamado composto. O suprimento adequado de oxigênio é o parâmetro mais importante da compostagem, em que a aeração do processo é crítica, pois afeta a qualidade do composto e a atividade microbiana. Nesse processo, os odores são um subproduto, que independe das condições de resíduos e de procedimentos, o que contribui para o impacto ambiental. Erros de procedimento, caracterização do resíduo ou ajuste da mistura podem acarretar um composto com baixa qualidade e aumentam a quantidade de odores emitidos (CERDA *et al.*, 2018).

A carbonização hidrotérmica vem sendo muito testada para a valorização do resíduo orgânico, uma vez que observaram-se concentrações significativas de fósforo através da análise do *hidrochar* (produto sólido resultante da carbonização hidrotérmica – hidrocarvão) resultante desse processo, sendo uma abordagem promissora e potencialmente sustentável para a concentração e recuperação de nutrientes essenciais presentes em resíduos sólidos urbanos (IDOWU *et al.*, 2017; OLIVER-TOMAS *et al.*, 2019).

Em razão do alto ponto de fusão, a maioria dos compostos inorgânicos (P, K) faz parte do *hidrochar* ou das cinzas do processo de queima do *hidrochar* (OLIVER-TOMAS *et al.*, 2019). Na carbonização hidrotérmica de casca de arroz e bagaço de laranja, cerca de 50% do fósforo e de 5 a 55% do potássio residem no *hidrochar* (REZA *et al.*, 2013).

### **3.1.3 Carcaças de animais**

O Brasil é um dos maiores produtores de carne no mundo e é o maior país tropical exportador. Em 2020, cerca de 30 milhões de bovinos, 49 milhões de suínos e 6 bilhões de frangos foram abatidos (ADALA, 2021; PINHEIRO; NAIR, 2021).

Aproximadamente 49% do peso vivo dos bovinos, 44% dos suínos e 37% dos frangos, não são consumidos pelos humanos (SOMEUS; PUGLIESE, 2018). O processamento da carne gera muitos resíduos orgânicos que desenvolvem microrganismos e atraem insetos e roedores, sendo o destino dos resíduos animais de suma importância ambiental (ROCHA *et al.*, 2018).

A pecuária gera muitos resíduos ósseos, e a reciclagem desse material pode ser uma fonte de fósforo para solos deficientes, tendo em vista que em 2013, cerca de 680.000 toneladas de ossos foram descartadas (PINHEIRO; NAIR, 2021).

Os resíduos de ossos eram utilizados na nutrição animal como fonte de proteína, porém foi comprovado que essa atividade foi disseminada porque causava problemas intestinais nos animais que o consumiam (CASTRO, S. R., 2014).

A farinha de osso é um subproduto de abatedouros constituído de gorduras, proteínas, aminoácidos, vitaminas e compostos inorgânicos, sendo amplamente utilizado na biomedicina devido a sua ampla composição. Tendo em vista a grande presença de fósforo e cálcio em sua constituição, também é utilizado na nutrição de solos (CASTRO, S. R., 2014).

A farinha de ossos possui cerca de 12% de sua composição, composta por pentóxido de fosforo ( $P_2O_5$ ), e sua utilização na remediação direta do solo apresenta resultados bastante eficientes, uma vez que aumenta o teor de fósforo, aumenta o pH e diminui o teor de alumínio no solo, sendo um potencial uso desse resíduo, a adubação de solos deficientes (DRESCHER *et al.*, 2012).

O sistema esquelético representa cerca de 20% da carcaça animais. Os ossos têm em sua composição um sal de fosfato de cálcio inorgânico (Apatita). Aproximadamente 85% do fósforo presente no corpo dos vertebrados está presente nos ossos. O conteúdo de fósforo nos ossos de bovinos e aves é superior a 10,5% em peso seco, concentração muito maior que outros subprodutos como esterco de porcos e aves (SOMEUS; PUGLIESE, 2018).

Além da farinha de ossos, outra alternativa para o tratamento desse resíduo é a carbonização por pirólise formando o *Animal Bone Char* (ABC). Esse produto tem teor de carbono (C) inferior a 10% e pode ser considerado um fertilizante natural inovador com conteúdo concentrado superior a 30% de  $P_2O_5$ . O ABC se mostra eficiente na remediação do solo e da água além da capacidade para imobilizar o Cd de solos moderadamente contaminados (SOMEUS; PUGLIESE, 2018).

## 3.2 Métodos de recuperação de fósforo

Nesse tópico, irão ser abordados alguns dos diversos métodos alternativos para a recuperação de nutrientes a partir das matérias-primas listadas no tópico anterior como, a precipitação da estruvita em águas residuais, a extração química do fósforo presente nas cinzas do lodo de esgoto, pirólise de ossos animais, carbonização hidrotérmica de resíduos alimentares, entre outros.

### 3.2.1. Precipitação de estruvita em águas residuais

O método de precipitação de estruvita consiste em recuperar o fósforo das águas residuais por meio de precipitação com magnésio ou amônio como estruvita (fertilizante de liberação lenta com a fórmula molecular  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) (SUN; MOHAMMED; LIU, 2020).

Para esse processo, são necessárias algumas condições operacionais como a razão molar Mg/P superior a 1 e o pH da água residual entre 7 e 11 (DANESHGAR *et al.*, 2018).

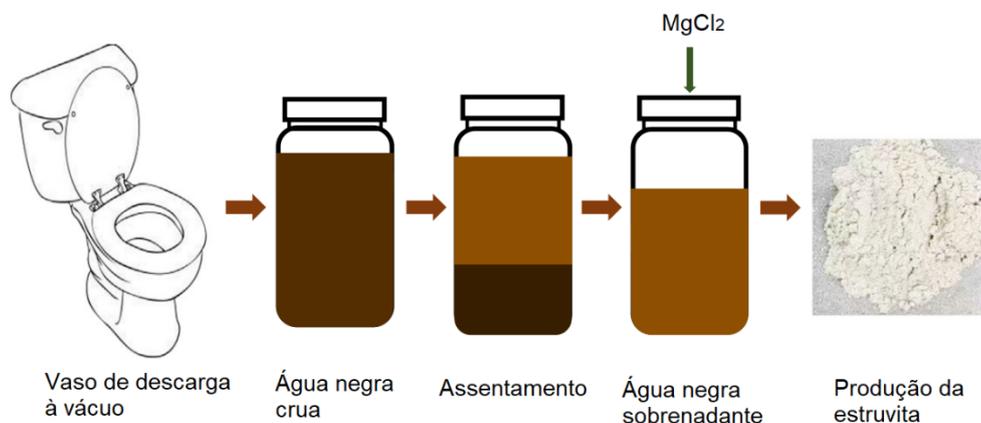
Conforme De Graaff *et al.* (2011), a água negra resultante da digestão anaeróbica tem pH menor que 8, portanto adiciona-se NaOH para o ajuste do pH em 9, e cloreto de magnésio para atingir a razão molar de 1,3, obtendo-se 90% de eficiência na recuperação do fósforo. Para Sun, Mohammed e Liu (2020), o recolhimento da amostra antes da digestão anaeróbica, seria uma solução para redução de custos com NaOH.

O procedimento realizado por Sun, Mohammed e Liu (2020), está representado na Figura 1, em que a coleta do esgoto foi feita em banheiros a vácuo, que não utilizam a água para a descarga. Posteriormente, a amostra foi armazenada em 4°C por 24 horas no intuito de corrigir o pH e, após 12 horas, o sobrenadante foi analisado. Adicionou-se, inicialmente, na amostra,  $MgCl_2$  (1 M) como fonte de magnésio para o ajuste de razão molar ideal.

Foram realizados os testes físico-químicos no intuito de analisar a melhor proporção de reagentes utilizados para a precipitação da estruvita, com agitação magnética (Jar Testes). Após o final do teste, a amostra foi deixada em repouso por 30 minutos para assentar os precipitados, para sua coleta posteriormente. Os mesmos foram lavados com água deionizada para a remoção de NaCl. Este método

obtem 90% de eficiência na remoção de fósforo da água negra, formando uma estruvita com 94% de pureza.

Figura 1- Resumo esquematizado do método de precipitação de estruvita



Fonte: Adaptado de Sun; Mohammed; Liu (2020)

Sena *et al.* (2021), concluiu que, o impacto ambiental da recuperação de nutrientes através da precipitação da estruvita da água residual é neutro, devido aos produtos químicos utilizados, porém na medida que, surgirem fontes alternativas para o controle do pH e de magnésio que não sejam tão agressivos ao meio ambiente, esse método pode ser muito eficiente.

### 3.2.2 Extração ácida das cinzas de lodo de esgoto

A tecnologia de incineração do lodo, está se tornando a principal forma de gerenciamento do lodo de esgoto na Europa e na China. Caso o lodo não tenha nenhum outro destino além de aterros sanitários, essa tecnologia será ineficiente devido à enorme quantidade de lodo gerado e a inserção de grandes concentrações de metais pesados no solo (Cu e Zn) (LI, J. shan *et al.*, 2018).

No estudo realizado por Wang *et al.* (2018), as cinzas do lodo de esgoto (ISSA) foram retiradas da Sludge Treatment Facility T - Park, em Hong Kong, onde o lodo de esgoto desidratado foi incinerado a 850°C, em um incinerador de leito fluidizado.

Elementos como Silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe) e fósforo (P) são os constituintes principais na maioria das cinzas de esgoto incineradas (BISWAS *et al.*, 2009; XU, H. *et al.*, 2012).

Li, J. shan *et al.* (2018) avaliou a eficiência de extração de fósforo, cobre e zinco presentes na ISSA, utilizando 6 diferentes extratores, sendo o que atingiu o melhor resultado na extração de P foi o ácido sulfúrico. Li, J Shan *et al.* (2018), comprovou também que extratores quelantes (EDTA) tem baixa eficiência na extração. Nesse caso foi considerado que o fósforo presente na ISSA é solúvel em ácido, e os metais pesados extraídos são bem menos solúveis.

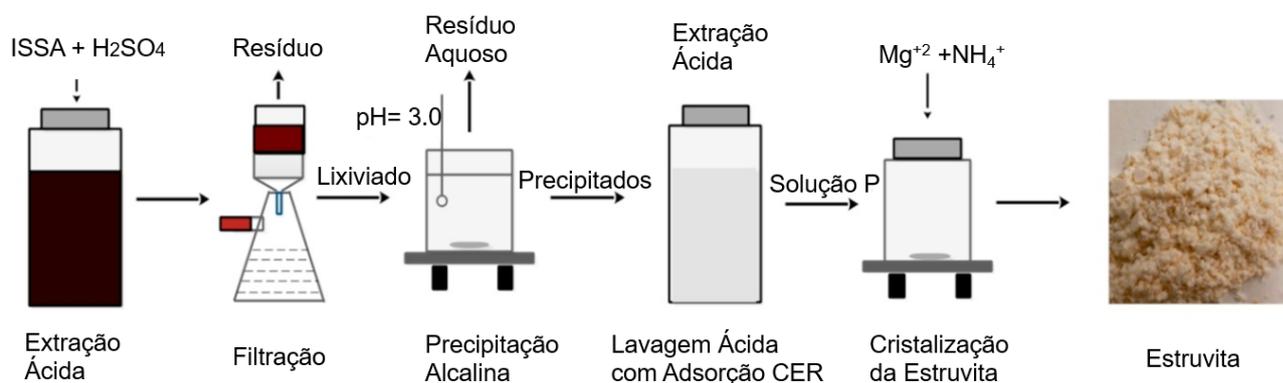
Para extrair o fósforo presente nas cinzas de lodo de esgoto, por meio de lavagem ácida, Wang *et al.* (2018) realizou a extração com ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  (98%), em que este foi misturado com as amostras de ISSA durante 2 horas com agitação de 30 rpm, formando suspensões que posteriormente foram filtradas.

A precipitação alcalina consistiu em adicionar NaOH ao lixiviado até aumentar o pH da solução, formando os precipitados Fe-P amorfo e Al-P livres de metais pesados. Esses precipitados foram secos na temperatura de  $55^\circ C$  durante 72 horas e posteriormente armazenados.

Utilizando ácido clorídrico, os precipitados formados são dissolvidos, sendo que neste processo ocorre a eliminação do Fe e do Al, obtendo-se uma solução purificada de fósforo para a cristalização da estruvita. É possível utilizar cloreto de magnésio para auxiliar na cristalização do fósforo.

O processo de extração e purificação do fósforo através das cinzas de lodo de esgoto está esquematizado na Figura 2.

Figura 2 – Extração e purificação do fósforo de cinzas do lodo de esgoto



Fonte: Adaptado de Wang *et al.*(2018)

### 3.2.3 Pirólise de ossos animais

A pirólise é a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio, formando 3 produtos: sólido (*biochar*), líquido e gasoso. A proporção de cada produto depende da matéria-prima utilizada (SOMEUS; PUGLIESE, 2018).

Em comparação com o *biochar*, em que a pirólise é realizada com estrume, biomassas lenhosas e outras matérias-primas, o *animal bone char* forma um produto com menor teor de carbono (PINHEIRO; NAIR, 2021).

Na maioria dos processos de pirólise lenta (acima de 20 minutos) em materiais derivados de plantas, a maior perda de peso ocorre em temperaturas entre 250°C e 550°C devido a queima de orgânicos. Devido às características específicas dos ossos animais, esse processo necessita ser em temperaturas mais altas, até 850°C e maior tempo de residência. Em todos os tipos de pirólise se observa diferença em propriedades na escala laboratorial para a escala industrial (SOMEUS; PUGLIESE, 2018).

Quando o material de pirólise é colocado em solo aberto ou em contato com corpos hídricos, só os *biochars* com qualidade comprovada e seguros podem ser aplicados, uma vez que os metais inorgânicos não são voláteis e permanecem na fase sólida. A relação de qualidade e segurança do *biochar* na aplicação direta na agricultura ainda não possui um padrão. Pirólise industrial, acima de 1 tonelada por ano exigem a autorização da União Europeia em relação a segurança, qualidade e eficiência ecológica e ambiental (SOMEUS; PUGLIESE, 2018).

Muitos países da União Europeia adotam medidas de eficiência agrônômica que visam investigar a presença de 19 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), como na Hungria, em que de acordo com as autoridades de contaminação orgânica, os níveis devem ser menores que 1 mg de PAH por kg. Já na Alemanha, a contaminação do corretivo agrícola é medida em baixa e alta, sendo a baixa a presença de até 8% de húmus e a alta sendo conteúdos acima desses (MEYER *et al.*, 2017).

Someus e Pugliese (2018), descrevem um procedimento de pirólise de farinha de ossos em operação contínua (440 kg de farinha de ossos por hora). A matéria-prima proveniente de indústria de carne sofre um tratamento térmico sob temperatura de 130°C por 30 minutos, conforme os regulamentos de subprodutos animais.

O processo é realizado variando a temperatura (de 300°C a 850°C) e o tempo (de 15 a 60 minutos).

Nas condições de temperatura (850°C) e tempo de residência (20 minutos) obtém-se um *Animal Bone Char* (ABC) de alta qualidade e seguro, ou seja, com a mínima presença de PAH, com valor agrônômico útil com 92% de fosfato de cálcio (SOMEUS; PUGLIESE, 2018).

A prática de pirólise de ossos animais é realizada no Brasil pela *Bonechar Carvão Ativado Ltda*, em Maringá no estado de Santa Catarina. A utilização do ABC como fertilizante, além de reduzir a poluição, poderia reduzir os custos de importação de fertilizantes minerais, uma vez que a matéria prima se trata de um resíduo (PINHEIRO; NAIR, 2021).

### **3.2.4 Carbonização hidrotérmica (HTC) de resíduos alimentares**

Os resíduos alimentares representam uma grande fonte de nutrientes inorgânicos reutilizáveis potencialmente disponíveis, como nitrogênio, fósforo e potássio, na forma de sais inorgânicos ligados à estrutura orgânica por ligações iônicas ou covalentes, numa matriz reticulada (IDOWU *et al.*, 2017; REZA *et al.*, 2013).

#### **3.2.4.1 Carbonização hidrotérmica (HTC)**

A carbonização hidrotérmica (HTC) é um processo de conversão térmica de matérias-primas úmidas (qualquer biomassa lignocelulósica) em materiais de valor agregado sólido (*hidrochar*), líquidos e gasosos, sem a necessidade de secagem preliminar da matéria-prima, o que gera gastos de energia. Esse processo é mais vantajoso que outros processos termoquímicos alternativos, como gaseificação e pirólise, uma vez que a biomassa sempre contém umidade conforme a Tabela 3.

A HTC ocorre em temperaturas relativamente baixas, menores que 350°C e com requisitos de energia de entrada baixa (BERGE *et al.*, 2015; HITZL *et al.*, 2015; IDOWU *et al.*, 2017; OLIVER-TOMAS *et al.*, 2019; PARSHETTI; CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014).

Tabela 3- Umidade referente a biomassas utilizadas na carbonização

<b>Matéria-prima de biomassa</b>	<b>Umidade (%)</b>
Bagaço de cana de açúcar	50
Poda de jardim	30-80
Fração orgânica de resíduos urbanos	50-80
Palha de arroz	80
Casca de laranja	86

Fonte: Hitzl *et al.* (2015)

Durante a HTC, as matérias-primas úmidas sofrem uma série de reações simultâneas, incluindo hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação (LI, L. *et al.*, 2013).

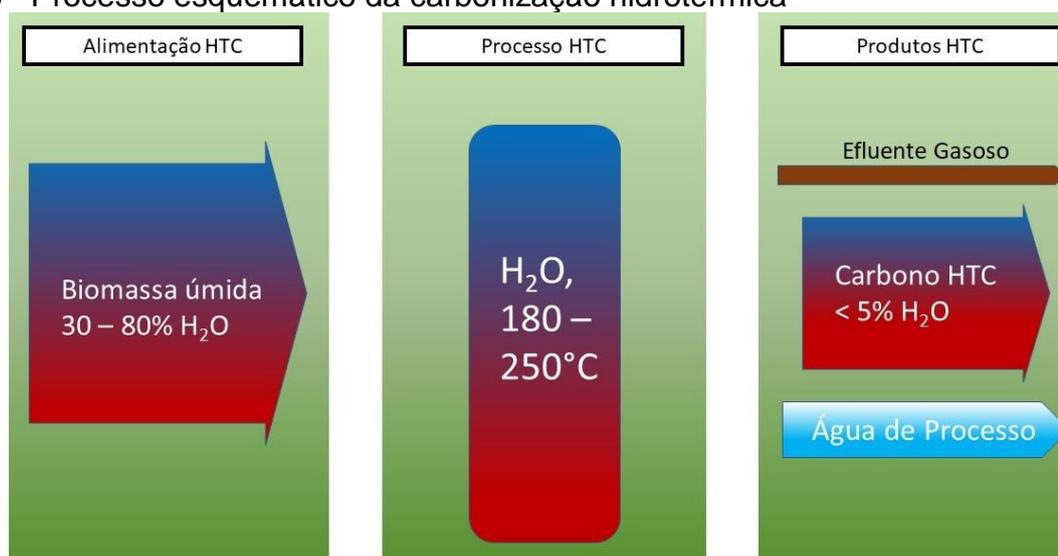
Como resultado da carbonização hidrotérmica obtém-se três produtos principais, o sólido (*hidrochar*), o líquido e o gasoso, sendo que suas respectivas distribuições e composições dependem de alguns parâmetros do processo HTC, sendo possível variar a temperatura e o tempo de reação para otimizar o processo a fim de obter resultados mais favoráveis (ISMAIL *et al.*, 2019).

O *hidrochar* é um material carbonizado sólido, enriquecido com carbono recalcitrante (carbono insolúvel em água que tende a ficar mais tempo no ambiente, representado principalmente pela lignina) e outros nutrientes, contém de 41 a 90% da massa inicial e 80 a 95% do valor energético da matéria-prima original. Esse produto vem atraindo muito interesse, pois através de suas propriedades, pode ser utilizado em muitas aplicações ambientalmente relevantes, como corretivo do solo, fonte de energia e até como adsorvente (BERGE *et al.*, 2015; ISMAIL *et al.*, 2019; REZA *et al.*, 2013).

O produto gasoso corresponde a cerca de 10% da matéria-prima inicial e é composto basicamente por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Já o aquoso é composto por açúcares, ácido acético e outros compostos orgânicos (REZA *et al.*, 2013).

O processo de carbonização hidrotérmica (HTC) está representado de forma esquemática na Figura 3.

Figura 3 - Processo esquemático da carbonização hidrotérmica



Fonte: Adaptado de Hitzl *et al.* (2015)

### 3.2.4.2 Condições dos resíduos alimentares

O processo de carbonização hidrotérmica (HTC) de resíduos alimentares segue os procedimentos de Li *et al.* (2013). A matéria-prima pode ser obtida através de resíduos alimentares de restaurantes, como feito por Idowu *et al.* (2017), em Columbia, SC, nos Estados Unidos, ou por meio da coleta de resíduos em residências, como o experimento realizado por Oliver-Tomas *et al.* (2019), na Espanha.

Alimentos cozidos (carne, arroz, frutos do mar, macarrão), alimentos não cozidos (vegetais) e condimentos (molho de tomate) são exemplos de materiais coletados. As embalagens e os alimentos com ossos são separados e não são utilizados devido às limitações no processo. Em razão da diversidade da matéria-prima, os alimentos necessitam ser homogeneizados em um liquidificador (BERGE *et al.*, 2015; IDOWU *et al.*, 2017; LI, L. *et al.*, 2013; OLIVER-TOMAS *et al.*, 2019; PARSHETTI; CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014).

Para se reduzir o tamanho da biomassa bruta e homogeneizá-la para produzir e fornecer difusão de água subcrítica efetiva na biomassa (aumentar a superfície de contato da água e da biomassa), pode-se utilizar um misturador (REZA *et al.*, 2013). A biomassa é congelada até o uso, para manter os resultados coerentes (IDOWU *et al.*, 2017).

Idowu *et al.* (2017) caracterizou a matéria-prima de acordo com a umidade (secagem em estufa), carbono e nitrogênio (analisador elementar Perkin Elmer 2400) e fósforo, potássio, cálcio e magnésio (filtrados aquosos de materiais digeridos com ácido por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)). O percentual de cada conteúdo está representado na Tabela 4. As amostras foram caracterizadas 5 vezes, portanto o valor entre parênteses na Tabela representa o desvio padrão.

Tabela 4- Resíduos coletado e embalagens

Componente de resíduos	Conteúdo de umidade (% peso úmido)	C (% peso seco)	N (% peso seco)	P (% peso seco)	K (% peso seco)	Ca (% peso seco)	Mg (% peso seco)	Na (% peso seco)
Desperdício de comida	63,79 (0,71)	50,90 (0,57)	3,18 (0,15)	0,42 (0,01)	0,52 (0,01)	0,21 (0,01)	0,05 (0,001)	1,11 (0,04)
Papel	24,52 (6,42)	46,80 (1,12)	0,21 (0,15)	0,02 (0,003)	0,05 (0,006)	0,55 (0,43)	0,03 (0,01)	0,18 (0,06)
Cartão	12,79 (4,59)	41,43 (1,75)	0,09 (0,02)	0,01 (0,005)	0,05 (0,04)	1,68 (0,31)	0,04 (0,02)	0,11 (0,01)
Plástico	4,10 (2,03)	80,54 (5,42)	0,22 (0,29)	0,01 (0,004)	0,03 (0,01)	0,12 (0,08)	0,01 (0,004)	0,05 (0,03)

Fonte: Idowu *et al.* (2017)

### 3.2.4.3 Reação de carbonização hidrotérmica de resíduos alimentares

Durante a carbonização hidrotérmica a umidade presente nos resíduos alimentares atua como solvente orgânico em condições de temperatura e pressão altas, sendo comparada ao metanol quando está em temperaturas superiores a 200°C. Nessas condições o resíduo orgânico é separado em duas fases, o carvão e a água do processo. O carvão formado tem maior poder calorífico que os resíduos alimentares, isso devido a densificação do carbono no carvão e a remoção de oxigênio por reações de desidratação e descarboxilação (GUPTA; MAHAJANI; GARG, 2020).

A carbonização hidrotérmica de alimentos pode ser um processo contínuo ou em batelada.

O processo contínuo é realizado em reatores tubulares verticais em que a biomassa úmida é alimentada através de um tubo pré-aquecido para entrar na temperatura do reator (entre 200°C e 350°C), conforme a planta piloto da Ingelia

localizada na Espanha, representada na Figura 4. Nesse caso, o processamento de biomassa úmida varia de 1200 kg a 2400 kg por dia (HITZL *et al.*, 2015).

Figura 4- Planta piloto de carbonização hidrotérmica



Fonte: Hitzl *et al.* (2015)

O procedimento em batelada é realizado em reatores tubulares de aço inoxidável de alta pressão, em temperaturas entre 200°C e 350°C. O reator é abastecido com biomassa úmida e água deionizada, podendo haver agitação no reator. Utiliza-se nitrogênio para expurgar o oxigênio presente no reator, para que a reação ocorra em atmosfera de nitrogênio (AKARSU *et al.*, 2019; IDOWU *et al.*, 2017; SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018; WANG *et al.*, 2018).

O reator é selado e aquecido até a temperatura desejada, na qual permanece aproximadamente por 1 hora de reação (AKARSU *et al.*, 2019; IDOWU *et al.*, 2017; SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018; WANG *et al.*, 2018). O processo pode ser realizado em diferentes temperaturas e tempos de residência para verificar o destino dos nutrientes, porém o destino principal do fósforo, nitrogênio e potássio é na fase sólida. Após o processo, o reator necessita ser resfriado por troca térmica, para posterior remoção do *hidrochar* em temperatura ambiente. O *hidrochar* é filtrado, lavado com água deionizada para a remoção de impurezas e seco (AKARSU *et al.*, 2019; IDOWU *et al.*, 2017; SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018; WANG *et al.*, 2018).

### 3.3 Caracterização da matéria-prima e do produto

O processo de carbonização hidrotérmica de resíduos alimentares envolve a necessidade de caracterização da matéria-prima para determinar os parâmetros da reação. Usualmente, realiza-se as análises imediata, termogravimétrica e de teor de fósforo tanto da matéria-prima quanto dos produtos formados, além do teste de calorimetria do *hidrochar*, tendo em vista que esse pode ser, além de uma fonte de nutrientes, também de energia.

Os parâmetros comparativos entre a matéria-prima (resíduos alimentares) e o produto (*hidrochar*) podem ser observados na Tabela 5, em que para a determinação análise imediata (teor de umidade, teor de cinzas, teor de materiais voláteis e teor de carbono fixo) seguiu-se a norma padrão ASTM D1762-84.

Tabela 5 – Comparação entre as análises imediatas da matéria-prima e do produto

Parâmetros	Resíduos alimentares (%)	<i>Hidrochar</i> (%)
Umidade	50 - 80	50 - 65
Voláteis (base seca)	70 - 80	45 - 65
Cinzas (base seca)	2 - 8	< 5
Carbono fixo (base seca)	15 -20	< 50

Fonte: Adaptado de Akarsu et al. (2019); Hitzl et al. (2015); Saqib; Baroutian; Sarmah (2018)

A água corresponde a uma parte significativa de todos os alimentos. De acordo com Hitzl et al (2015) a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos está na faixa de 50 e 80% de umidade. No teste realizado por Idowu (2017), a umidade dos resíduos alimentares equivale a cerca de 60% (IDOWU et al., 2017; INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008; VIZZOTTO et al., 2010).

Já o *hidrochar* tem sua umidade influenciada pelo aumento da temperatura de processo da HTC, em que em temperaturas maiores ( $250^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$ ), forma um produto com cerca 50% de umidade. Sendo assim, em temperaturas menores de operação, o teor de umidade aumenta (SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018). A utilização de filtro-prensa também pode reduzir teor de umidade no produto. (OLIVER-TOMAS et al., 2019)

A biomassa bruta (resíduos alimentares), em geral, tem alto teor de volatilidade, correspondendo a aproximadamente 78%. Além disso esses resíduos,

normalmente, têm baixos teores de cinza, variando de 2 a 8%. Menores valores ocorrem quando a biomassa é preliminarmente seca (AKARSU *et al.*, 2019; GUPTA; MAHAJANI; GARG, 2020; MCGAUGHY; TOUFIQ REZA, 2018; POUDEL; OHM; OH, 2015; SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018).

Conforme Akarsu *et al.* (2019), teor de materiais voláteis presentes no *hidrochar* gira em torno de 40%. As temperaturas mais altas (entre 300°C e 350°C) da carbonização hidrotérmica, também afetam na diminuição do material volátil e no aumento do carbono fixo, tornando o *hidrochar* um potencial fonte de combustível. Essa afirmação pode ser explicada pelo experimento realizado por Saqib; Baroutian; Sarmah,(2018), em que, quando acontece a carbonização hidrotérmica de resíduos alimentares nas temperaturas de 200°C e 300°C, observa-se que na temperatura menor o teor de materiais voláteis foi cerca de 65%, e na maior foi aproximadamente 50%.

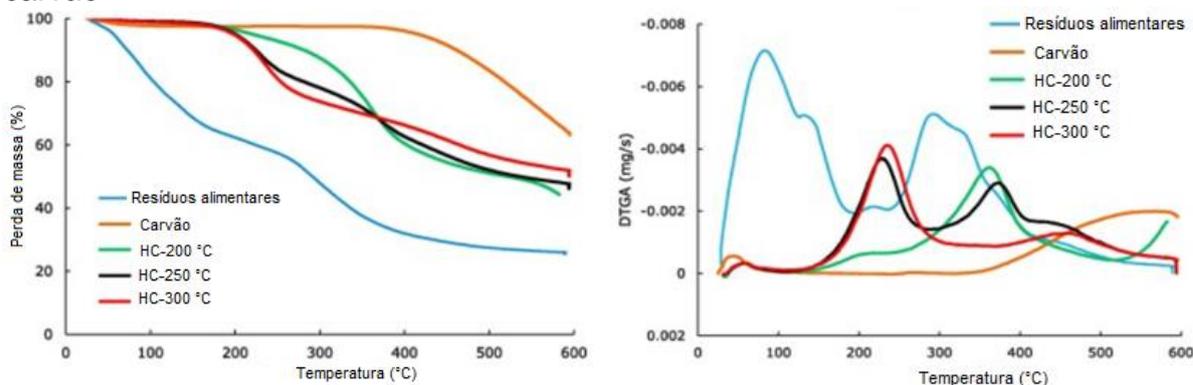
De acordo com Saqib; Baroutian; Sarmah (2018), o teor de carbono fixo corresponde a cerca de 15% dos resíduos alimentares. Esse teor é similar ao verificado no estudo de McGauchy; Toufiq Reza (2018), que foi aproximadamente 18,5% de carbono fixo.

O teor de cinzas no *hidrochar* representa valores menores que 5% e diminui quando produzido em temperaturas entre 300°C e 350°C, chegando a cerca de 2,5%. Ao contrário do teor de cinzas, em 350°C, o carbono fixo atinge um teor de aproximadamente 50%, valor consideravelmente alto (AKARSU *et al.*, 2019; GUPTA; MAHAJANI; GARG, 2020; MCGAUGHY; TOUFIQ REZA, 2018; SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018).

A partir da análise imediata do *hidrochar*, verifica-se que o mesmo também pode ser utilizado para geração de energia através da sua combustão (SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018).

A análise TGA é utilizada para observar os parâmetros cinéticos de uma reação, em que acompanha a perda de massa de uma determinada amostra exposta a diferentes temperaturas em uma atmosfera controlada (SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018). Na Figura 5, é possível observar as curvas TGA e a DTGA dos resíduos alimentares e dos *hidrochars* em comparação com o carvão mineral, obtidas em atmosfera de oxigênio.

Figura 5 – Curva TGA (a) e DTGA (b) dos resíduos alimentares, dos *hidrochars* e do carvão



Fonte: Adaptado de Saqib; Baroutian; Sarmah (2018)

Nos resíduos alimentares, na temperatura de aproximadamente 100°C, ocorre a perda de umidade da amostra e, entre 100 e 400°C, acontece a perda de massa mais acentuada representada pela decomposição de carboidratos (celulose, hemicelulose e lignina). Em 400°C ocorre a formação do resíduo de cerca de 30% da massa inicial (carvão de resíduos alimentares), a partir dessa temperatura não ocorre mais perda de massa significativa (GAO *et al.*, 2013; MCGAUGHY; TOUFIQ REZA, 2018; POUDEL; OHM; OH, 2015; SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018).

Através da análise TGA do produto, mostra que a temperatura da carbonização hidrotérmica influencia na temperatura de combustão do *hidrochar* e na perda de massa do mesmo (SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018).

De acordo com a Figura 5, observa-se que quando a HTC ocorre na temperatura de operação de 200°C, a perda de massa no *hidrochar* é maior, e a sua combustão (devido a atmosfera de oxigênio) acontece em dois estágios, sendo o primeiro entre 170 e 334°C, e o segundo entre 342 e 419°C (AKARSU *et al.*, 2019; SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018). Já o produto formado na HTC em 300°C representa menor perda de massa e a combustão ocorre no primeiro estágio entre 183 a 260°C e o segundo entre 300 a 477°C (SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018).

O teste de calorimetria é um método utilizado para determinar o poder calorífico da amostra. No *hidrochar* resultante da carbonização hidrotérmica de resíduos alimentares, o valor calorífico corresponde à cerca de 15 e 21 MJ.kg<sup>-1</sup> (SAQIB; BAROUTIAN; SARMAH, 2018), porém, pode atingir valores superiores, como no experimento realizado por Gupta; Mahajani; Garg (2020) que o poder calorífico do *hidrochar* foi de 33 MJ. Kg<sup>-1</sup>.

### 3.3.1 Teor de fósforo

No desperdício de comida, o fósforo está presente em concentrações menores que 1%, esse valor varia de acordo com o tipo de alimento que está sendo analisado (BERGE et al., 2015; IDOWU et al., 2017)

Após a HTC, os testes realizados no *hidrochar*, comprovaram a presença de cerca de 1,25% de fósforo (OLIVER-TOMAS et al., 2019).

De acordo com Idowu et al. (2017), o destino do fósforo na carbonização hidrotérmica depende da temperatura e do tempo de reação, aumentando a sua concentração no *hidrochar* com a temperatura mais alta (menores que 275°C) e o tempo mais longo (entre uma e três horas).

Conforme o estudo de carbonização hidrotérmica (HTC) contínua de resíduos alimentares realizado por Hitzl et al. (2015), obtém-se 6,5% de fósforo ( $P_2O_5$ ) nas cinzas, após a combustão do *hidrochar*.

Em comparação com a rocha fosfática, o *hidrochar* apresenta uma ordem de grandeza inferior de concentrações de fósforo, uma vez que a rocha fosfática tem teores de fósforo entre 13 e 17%, porém o *hidrochar* tem aspectos positivos como a facilidade de extração e a baixa granulometria. (OLIVER-TOMAS et al., 2019).

O método oficial para a leitura de teores de fósforo é através da espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), entretanto, pode ser determinado de outras maneiras como através do método de titulação pela precipitação do fosfomolibdato de amônia, por espectrofotometria na região UV-Vis pela reação do molibdato de amônio, pelo método espectrofométrico do molibdênio-vanadato e pelo método gravimétrico Quimociac (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008; SILVA, 2013; SOUZA; CARDOSO; FRÁGUAS, 2010; VOGEL, 2002).

O fósforo pode ser determinado através da espectrofotometria na região do UV-visível, no qual a reação com o molibdato de amônio ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ ) e ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) forma um composto com coloração azulada com absorvância em 725nm. A intensidade da cor azul corresponde à concentração de fósforo (SILVA, 2013; VOGEL, 2002).

Outro método utilizado para determinar a concentração de fósforo em alimentos é a partir dos íons fosfatos pelo método de titulação. Esse procedimento é realizado através de reações químicas para precipitar o fosfomolibdato de amônio e

dissolve-lo em solução alcalina, cujo excesso é titulado (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008; SOUZA; CARDOSO; FRÁGUAS, 2010).

O teor de fósforo também pode ser determinado pelo método espectrofotométrico de molibdênio-vanadato (GORAZDA *et al.*, 2018; TEIXEIRA, 2017). A determinação de fósforo acontece na forma do íon ortofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) reagindo com vanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) e o molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_{27}\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), formando o ácido molibdovanadatofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{NH}_4\text{VO}_3\cdot 16\text{MoO}_3$ ) com uma tonalidade amarela brilhante e com as medições de absorvância em um comprimento de onda  $\lambda = 430\text{-}450\text{ nm}$  (CIEŚLIK; KONIECZKA, 2017; PAULA, 2005).

De acordo com Paula (2005), este método é pouco sensível e sua amplitude ótima de concentração de fósforo é entre 5 e 40 miligramas por litro.

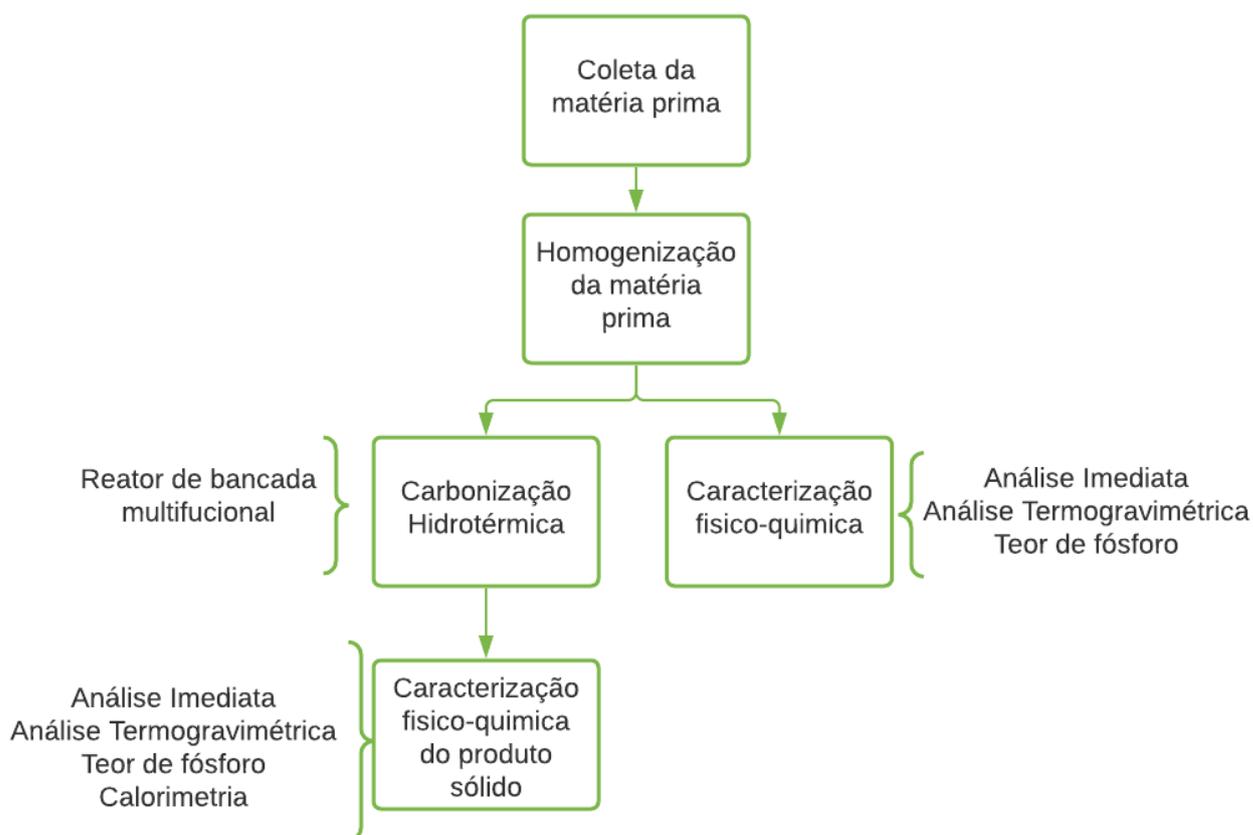
A determinação do fósforo também é possível pelo método gravimétrico com Quimociac, de modo que primeiramente ocorre a digestão da amostra com ácidos oxidantes concentrados ( $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$ ) para que o fósforo esteja na forma de ortofosfato (PAULA, 2005).

Os reagentes quinolina e molibdato e ácido cítrico, juntos, recebem o nome de “Quimociac”. Quando a solução é aquecida com Quimociac e acetona, forma um precipitado molibdofosfato. Esse precipitado é filtrado, seco e pesado para a determinação do fósforo. O forfomolibdato de quilotina (precipitado), é estável e de alta sensibilidade (PAULA, 2005).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse item, serão descritos os reagentes, equipamentos e procedimentos que foram utilizados na pesquisa de carbonização hidrotérmica de resíduos alimentares. O preparo dos reagentes utilizados é descrito no anexo A. A metodologia utilizada no trabalho é mostrada na Figura 6.

Figura 6 - Esquema geral da metodologia do presente trabalho



Fonte: Autor (2021)

A matéria-prima foi coletada, homogeneizada em um liquidificador e congelada até o uso para manter a uniformidade em todos os resultados, uma parte delas foi utilizada para a caracterização físico-química (análises imediatas, termogravimétrica, e de fósforo) e outra parte no processo de carbonização hidrotérmica.

A umidade das amostras de resíduos foi determinada através do método físico-químico de análises de alimentos titulado (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). O cálculo do teor de umidade foi determinado pela Equação 1.

$$\frac{100 \cdot M}{G} = \% \text{ de umidade} \quad (1)$$

Sendo:

$M$  = Massa perdida (g);

$G$  = Massa da amostra inicial (g).

O teor de voláteis é obtido através da norma ASTM E872-82 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2019), em que o teor de materiais voláteis pode ser calculado pela Equação 2.

$$MV = \frac{(m_2 - m_3)}{G} * 100\% \quad (2)$$

Sendo:

$MV$  = Teor de matérias voláteis (%)

$m_2$  = Massa inicial do cadinho + amostra (g)

$m_3$  = Massa final do cadinho + amostra (g)

$G$  = Massa da amostra (g)

O teor de cinzas foi determinado utilizando a norma ASTM E1534-93 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2019), sendo esse teor, calculado através da Equação 3.

$$CZ = \frac{(m_1 - m_0)}{G} * 100\% \quad (3)$$

Sendo:

$CZ$  = Teor de cinza (%)

$m_0$  = Massa do cadinho (g)

$m_1$  = Massa do cadinho + resíduo (g)

$G$  = Massa da amostra (g)

A norma ASTM Standard D3172 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013), estabelece que o carbono fixo corresponde a porcentagem remanescente em relação a soma das cinzas e dos voláteis, conforme a Equação 4.

$$CF (\%) = 100 - MV (\%) - CZ (\%) \quad (4)$$

Sendo:

$CF = \text{Teor de Carbono Fixo (\%)}$

A análise imediata do *hidrochar* foi realizada através NORMA BRASILEIRA REGULAMENTADORA - NBR 8112/86 – análise imediata do carvão vegetal.

A análise TGA foi realizada em uma termobalança marca Shimadzu, modelo TGA-50), demonstrada pela Figura 7, com fluxo de nitrogênio  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e uma taxa de aquecimento de  $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , inicialmente aquecimento as amostras de  $0^\circ\text{C}$  a  $110^\circ\text{C}$  e deixando por 30 minutos para a retirada da umidade. Posteriormente as amostras forma aquecidas de  $110^\circ\text{C}$  até  $500^\circ\text{C}$ , permanecendo nessa temperatura por mais 30 minutos. Esse teste serviu para determinar a faixa de temperaturas em que ocorre o início da perda de massa, a temperatura em que ocorre a máxima perda de massa e a partir de que temperatura não ocorre mais a perda de massa da matéria-prima e do produto.

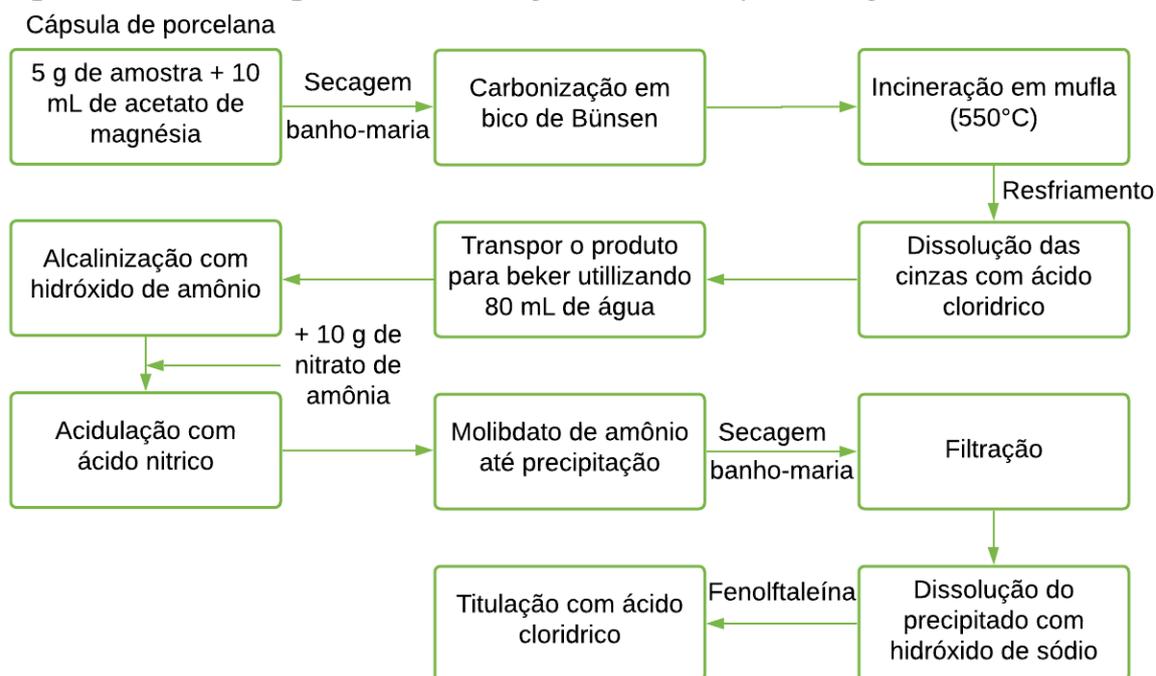
Figura 7 - Termobalança (Shimadzu, TGA-50)



Fonte: Autor (2021)

O teor de fósforo das amostras e do *hidrochar* foi determinado por titulação, em que utilizou-se a sequência apresentada na Figura 8, baseado no método descrito por INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008); Souza; Cardoso; Fráguas (2010).

Figura 8 – Metodologia de determinação de fósforo por titulação



Fonte: Autor (2021)

Para o cálculo do teor de fosfato, utilizou-se a Equação 5 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008; SOUZA; CARDOSO; FRÁGUAS, 2010).

$$TF = \frac{V \cdot 0,473}{G} \quad (5)$$

Sendo:

$TF$  = Teor de fósforo  $P_2O_5$  (m/m)

$V$  = diferença entre o volume (mL) de solução de hidróxido 0,2 M adicionado e o volume (mL) de ácido clorídrico 0,2 M gasto na titulação;

$G$  = Massa da amostra (g).

A carbonização hidrotérmica foi realizada no reator de bancada multifuncional marca Parr de alta pressão e temperatura, presente no LEC da UNIPAMPA representado na Figura 9.

Figura 9 – Reator multifuncional



Fonte: Autor (2021)

Esse reator possui um painel de controle de aquecimento, ajuste de agitação e indicador de pressão (1). O aquecimento do reator é provocado pelo forno de aquecimento (2). A reação ocorreu em um vaso cilíndrico, com capacidade de 250 mL (3) selado e parafusado com uma abraçadeira de aço. A agitação é realizada por 4 pás curvas (5) que podem ser ajustadas no painel de controle. No ponto 4 localiza-se um vaso. O reator opera no modo batelada e em condições máximas de temperatura e pressão de 500°C e 5000 psi, respectivamente.

A carbonização hidrotérmica ocorreu seguindo dois procedimentos, sendo o primeiro baseado no método usado por Saqib, Baroutian e Sarmah (2018), no qual o reator é abastecido com 50 g de resíduos alimentares e 150 mL de água deionizada. O oxigênio presente no reator é expurgado com a entrada de gás argônio. O reator é agitado a 500 rpm e aquecido nas temperaturas de 200°C, 250°C e máxima 300°C para que não ocorra a liberação do fósforo, permanecendo por 1 hora. Para o encerramento do experimento, o reator é resfriado naturalmente. Após esse processo, o gás produzido é liberado e o *hydrochar* é filtrado e lavado com água deionizada, para posteriormente ser analisado.

O segundo procedimento foi baseado no método utilizado por procedimento de Gupta; Mahanjani; Garg (2020), em que a carbonização hidrotérmica ocorreu apenas com a umidade presente na matéria-prima, em que se adiciona ao reator 100 gramas da biomassa úmida, sem a agitação e nas mesmas temperaturas do primeiro procedimento. Nesse processo, ocorre a adição de gás argônio para a retirada de oxigênio do reator. A reação também ocorre durante uma hora na

temperatura desejada. Após a finalização, o reator é resfriado naturalmente e o *hidrochar* é retirado, filtrado em funil de Buchner e lavado com água deionizada para a remoção de impurezas e realização das análises.

O *hidrochar* é caracterizado em relação as análises imediatas, termogravimétrica, de teor de fósforo e de calorimetria. As análises imediata, termogravimétrica e teor de fosforo do *hidrochar* seguem os mesmos procedimentos descritos anteriormente.

Com a intenção de verificar o poder calorífico do *hidrochar*, utilizou-se o calorímetro com bomba calorimétrica marca Parr pela Figura 10. O poder calorífico do combustível, seguiu a norma ASTM E 711 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS).

Figura 10 – Calorímetro



Fonte: Autor (2021)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os dados de coleta e resultados dos procedimentos descritos no capítulo anterior tais como, análise imediata, análise termogravimétrica e teor de fósforo da matéria-prima e dos produtos, além da determinação do poder calorífico dos produtos.

### 5.1 Coleta da matéria-prima e análise imediata

Os resíduos alimentares foram coletados de dois restaurantes populares no centro da cidade de Bagé, no Rio Grande do Sul, após o horário de almoço. Embalagens e ossos foram retirados do processo conforme a Figura 11.

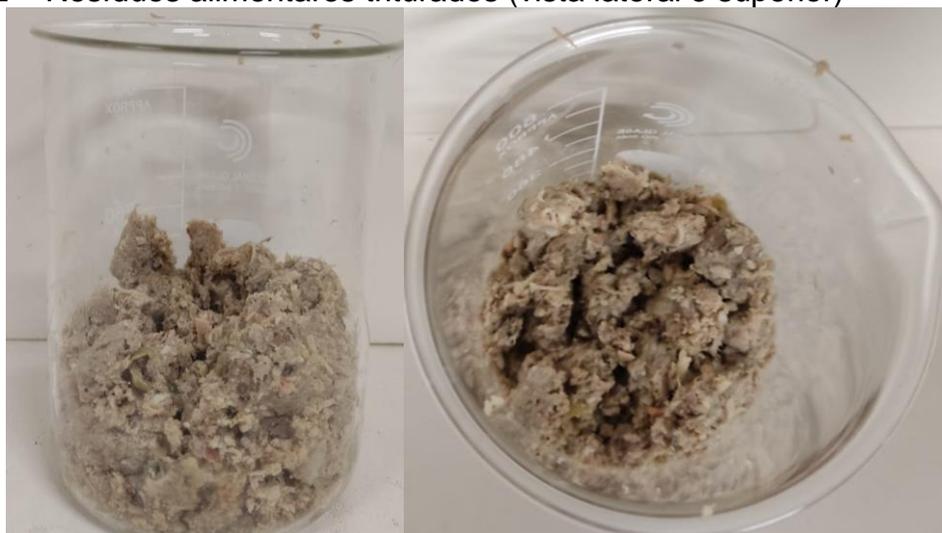
Figura 11 – Resíduos alimentares coletados



Fonte: Autor (2021)

A matéria-prima coletada foi triturada para ficar homogênea conforme a Figura 12. Nesse caso, devido à alta umidade, comprovada na análise imediata, os resíduos alimentares não ficaram granulares.

Figura 12 – Resíduos alimentares triturados (vista lateral e superior)



Fonte: Autor (2021)

Seguindo o procedimento experimental, os resultados obtidos na análise imediata da matéria-prima úmida são demonstrados na Tabela 6. De acordo com essa Tabela, foi possível verificar que os valores de umidade são semelhantes aos resultados dos procedimentos de Akarsu *et al.* (2019); Hitzl *et al.* (2015) e Saqib; Baroutian; Sarmah (2018), que encontraram valores entre 50 e 90%.

O teor de material volátil dos resíduos alimentares, em base seca, foi superior à faixa entre de resultados entre 70 e 80 % obtidos por Akarsu *et al.* (2019); Gupta; Mahajani; Garg (2020); MCGaughy; Toufiq Reza (2018); e Saqib; Baroutian; Sarmah (2018). Conseqüentemente, ocorreu a diminuição dos teores de carbono fixo e cinzas, sendo o teor de carbono fixo menor que a faixa de 15 a 20%, e o teor de cinzas semelhante faixa de 2 a 8%. Ambas médias foram apresentadas por Akarsu *et al.* (2019); Gupta; Mahajani; Garg (2020); MCGaughy; Toufiq Reza (2018); e Saqib; Baroutian; Sarmah (2018). Esses teores dependem dos resíduos alimentares analisado.

Tabela 6 – Análise imediata da matéria-prima

<b>Componente</b>	<b>Valor (%)</b>
Umidade	54,61 ± 1,41
Voláteis	89,54 ± 0,13
Cinzas	4,86 ± 0,34
Carbono fixo	5,65

Fonte: Autor (2021)

Os procedimentos de carbonização hidrotérmica realizados com a adição de água deionizada, não obtiveram resultados conclusivos, uma vez que a matéria-prima apresentou muita umidade e o produto formado foi insuficiente para a realização das análises, conforme a Figura 13, em que o *hidrochar* é apenas a parte composta pela matéria preta.

Figura 13 – Vista lateral e superior do *hidrochar*



Fonte: Autor (2021)

O processo que ocorreu a carbonização hidrotérmica apenas com 100 gramas de resíduos alimentares, sem a adição de água, uma vez que os resíduos alimentares possuem mais da metade de sua massa composta por água, obteve maior rendimento em *hidrochar*, conforme a Figura 14.

A temperatura da carbonização hidrotérmica influenciou na eficiência, ou seja, na quantidade de produto formado. A partir de 100 gramas de matéria-prima a reação formou 40 gramas de *hidrochar* em 200 °C, isto é, 40% de rendimento na operação.

Essa eficiência diminuiu com o aumento da temperatura, sendo 24% de rendimento na HTC em 250°C e 20% na HTC em 300°C, uma vez que, dos mesmos 100 gramas iniciais, formaram 24 e 20 gramas de *hidrochar* respectivamente. Isso aconteceu por que em maiores temperaturas ocorre a maior liberação do material volátil, confirmada posteriormente na análise imediata representada na Tabela 7 e na análise termogravimétrica representada na Figura 16, sendo o *hidrochar* com maior eficiência o HC-200°C que apresenta o maior teor de volátil.

Os produtos obtidos da carbonização hidrotérmica em 250°C e 300°C (HC-250 °C e HC-300 °C), formaram *hidrochars* pegajosos, e mesmo após a secagem, ainda permaneceram grudentos. De acordo com Gupta; Mahanjani; Garg (2020), em temperaturas mais altas da carbonização hidrotérmica (HTC), ocorre a alta

degradação de macromoléculas (hemicelulose), formando alongamentos simétricos e assimétrico em grupos de metileno e anéis aromáticos que copolimerizam, formando um produto rico em carbono. Essa polimerização do *hidrochar* pode resultar no aspecto grudento.

Figura 14 – *Hidrochars* (HC-200 °C, HC-250 °C, HC-300 °C)



Fonte: Autor (2021)

A análise imediata dos *hidrochars* formados em 200, 250 e 300 °C é mostrada na Tabela 7. O teor de umidade foi obtido no produto da carbonização hidrotérmica, enquanto os teores de voláteis, cinzas e carbono fixo, foram obtidos em base seca.

Tabela 7 – Análise imediata dos *hidrochars* nas temperaturas 200,250 e 300°C.

<b>Componente</b>	<b>HC-200 °C</b>	<b>HC-250 °C</b>	<b>HC-300 °C</b>
Umidade (%)	36,41 ± 0,15	26,56 ± 0,71	16,11 ± 0,25
Voláteis (%)	62,47 ± 0,14	55,76 ± 1,81	43,85 ± 3,00
Cinzas (%)	2,78 ± 0,14	3,01 ± 0,23	2,32 ± 0,27
Carbono fixo (%)	34,74	41,22	53,83

Fonte: Autor (2021)

O teor de umidade nos *hidrochars* é similar aos resultados obtidos por Saqib; Baroutian; Sarmah (2018), em que é possível observar a redução de umidade com o aumento da temperatura de reação, uma vez que o HC-200 °C é mais úmido, o HC-250 °C é intermediário e o HC-300 °C é o menos úmido se comparado com os outros dois. Isso ocorre devido a reação de desidratação, sendo mais agressiva para a matéria em maiores temperaturas (GUPTA; MAHAJANI; GARG, 2020).

O teor de voláteis nos *hidrochars* HC-200 °C e HC-250 °C, fica compreendido entre o limite estipulado na literatura (de 45 a 65), já o HC-300 °C, apresentou um teor menor, correspondendo aos resultados obtidos por Akarsu *et al.* (2019), nos

quais, o teor de voláteis diminui na temperatura de operação maior, fato que foi observado na Tabela 7, em que o HC-300 °C, resultou em um menor teor de voláteis.

Além do aumento do carbono no *hidrochar*, em temperaturas maiores, a redução de voláteis pode ser explicado por Gupta; Mahajani; Garg (2020), que relatou a formação de ácidos graxos voláteis no líquido condensado após a carbonização hidrotérmica, em que essa formação aumenta em temperaturas maiores.

O teor de cinzas foi muito semelhante entre os *hidrochars*, sendo eles, teores relativamente baixos, e estão entre os padrões dos *hidrochars*, que são menores que 5%. Isso porque as cinzas dos resíduos alimentares não reagem na carbonização hidrotérmica, portanto o teor de cinzas tanto dos *hidrochars* quanto dos resíduos alimentares é relativo a mesma população.

O teor de carbono fixo nos *hidrochars* tiveram resultados superiores aos da literatura, uma vez que em todas as temperaturas de carbonização hidrotérmica, o *hidrochar* produzido obteve maior teor de carbono fixo, sendo o HC-300 °C, o maior teor, atingindo aproximadamente 55% de carbono fixo. De acordo Gupta; Mahanjani; Garg (2020), em temperaturas mais altas da carbonização hidrotérmica, ocorre uma maior degradação da massa lignocelulósica, devido as reações desidratação e descarboxilação, produzindo assim um *hidrochar* rico em carbono.

Conforme Saqib; Baroutian; Sarmah (2018), os teores de voláteis, cinzas e carbono fixo no carvão mineral são respectivamente 34,0, 40,5 e 4,5% respectivamente. A partir desses valores é possível verificar que os *hidrochars* possuem propriedades semelhantes ao carvão mineral. O alto teor de carbono fixo faz com que o *hidrochar* tenha potencial para combustível, tanto na geração de energia térmica quando elétrica.

## 5.2 Análises de calorimetria e termogravimétrica (TGA)

A análise de calorimetria dos *hidrochars* HC-200 °C, HC-250 °C e HC-300 °C pode ser observada na Tabela 8, em que o poder calorífico dos *hidrochars* foram maiores do que os resultados obtidos na literatura, na faixa de 15 a 21 MJ.kg<sup>-1</sup> e podendo chegar a 31 MJ.kg<sup>-1</sup>. De acordo com Fu *et al.* (2019), o poder calorífico

aumenta com combustíveis com maior teor de lipídios, o que pode justificar o alto poder calorífico.

Tabela 8 – Análise de calorimetria dos *hidrochars*

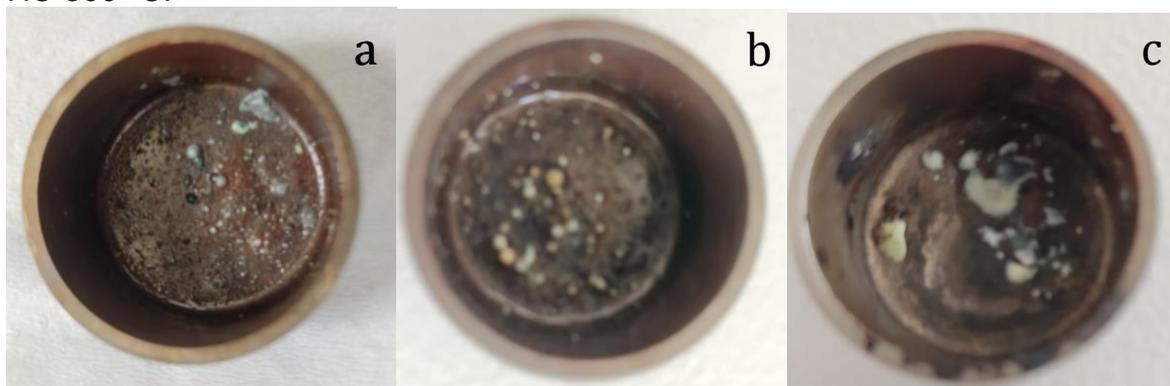
<b><i>Hidrochar</i></b>	<b>Poder calorífico (MJ.kg<sup>-1</sup>)</b>
HC-200 °C	48,01 ± 0,78
HC-250 °C	53,46 ± 1,35
HC-300 °C	49,85 ± 2,97

Fonte: Autor (2021)

Diferentemente de outros projetos, que relataram que a temperatura de operação da carbonização hidrotérmica aumenta o poder calorífico do *hidrochar*, este apresentou um aumento de 48,01 MJ.kg<sup>-1</sup> para 53,46 MJ.kg<sup>-1</sup> no HC-200 °C para o HC-250 °C, porém decaiu para 49,85 MJ.kg<sup>-1</sup> no HC-300 °C. Se for comparado com o poder calorífico de 22 MJ.kg<sup>-1</sup>, obtido por Saqib; Baroutian; Sarmah (2018) no carvão mineral, todos os *hidrochars* possuem maior poder calorífico, concordando com o teor de carbono fixo, resultante da análise imediata, mais combustível, maior o poder calorífico.

Nos testes de calorimetria, os *hidrochars* HC-200 °C e HC-250 °C e HC-300 °C apresentaram um resíduo que aumentou a quantidade de material incombusto, progressivamente em relação a temperatura de operação da carbonização hidrotérmica conforme a Figura 15. Esses resíduos podem ser componentes inorgânicos que conforme Idowu *et al.* (2017), quanto maior a temperatura da carbonização hidrotérmica, maior a retenção de componentes inorgânicos no *hidrochar*.

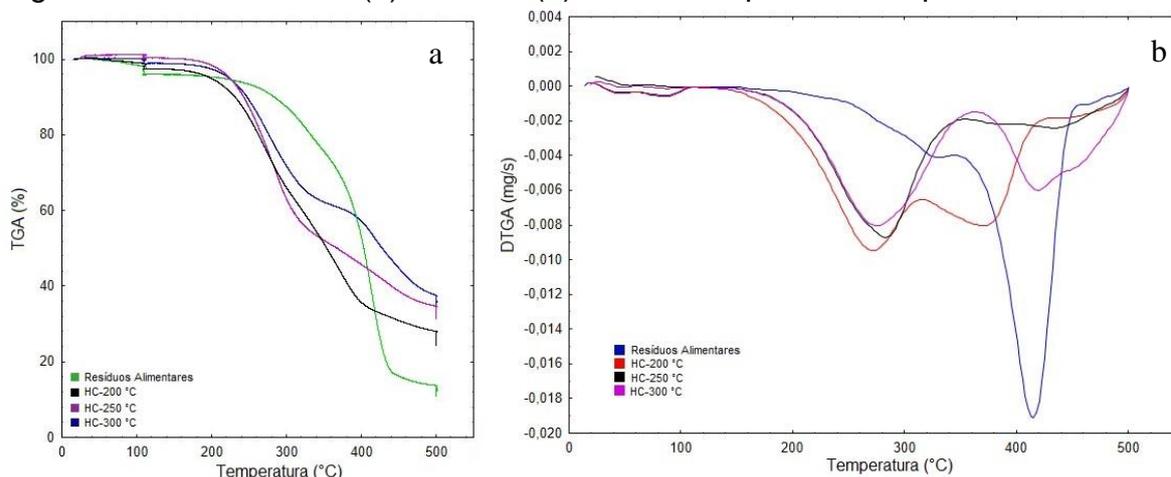
Figura 15 – Resíduos do ensaio de calorimetria (a) HC-200 °C, (b) HC-250 °C, (c) HC-300 °C.



Fonte: Autor (2021)

A Figura 16 representa a perda de massa (TGA %) por temperatura e a taxa de perda de massa (DTGA) dos resíduos alimentares e dos *hydrochars* HC-200 °C, HC-250 °C e HC-300 °C.

Figura 16 – Curvas TGA (a) e DTGA (b) da matéria-prima e dos produtos



Fonte: Autor (2021)

Diferentemente dos resultados obtidos por Saqib; Baroutian; Sarmah (2018), a queda acentuada da perda de massa nos resíduos alimentares acontece depois de 240 °C, esse fato pode ser explicado por que nesse procedimento as amostras foram previamente secas, eliminando a perda de massa de água nas temperaturas menores que 150°C referentes à umidade.

Na Figura 16, observa-se que os resíduos alimentares apresentaram um pequeno pico de perda de massa entre 300 e 320°C referente a carboidratos e proteínas, e um grande na região entre 400 e 420 °C, que, segundo Fu et al (2019), corresponde aos lipídios.

Nos produtos, também se constata dois picos de decaimento de massa. O primeiro pico é semelhante entre os 3 *hydrochars*, na região 200 e 300 °C, sendo a intensidade, inversa à temperatura de operação da carbonização hidrotérmica, sendo o maior o HC-200 °C e o menor o HC-300 °C. Esse fato ocorre porque nesta faixa de temperatura ocorre a decomposição dos voláteis, e conforme demonstrado na Tabela 7, o HC-200 °C possui maior teor de voláteis, correspondendo ao maior pico de perda de massa (LI, Y. *et al.*, 2020). O início do primeiro decaimento ocorre em temperaturas mais baixas nas amostras que possuem mais materiais voláteis, de acordo com Belini (2018).

O pico correspondente a temperaturas maiores que 400° indica a decomposição da celulose, hemicelulose, lignina, proteínas e compostos inorgânicos (GAO *et al.*, 2013). Na Figura 16, é possível observar que o HC-300 °C apresenta um pico, entre 400 e 460°C, correspondente à lignina.

O HC-250 °C também possui esse pico, porém menor, em relação ao HC-300 °C, na região de 400 e 420 °C. No HC-200 °C, o segundo pico, referente a decomposição da lignina, é na região entre 360 e 400 °C, de acordo com Gao *et al* (2013), esse fato pode ter acontecido devido a reação incompleta de desidratação e descarboxilação da celulose e da hemicelulose na carbonização hidrotérmica.

Os Resíduos da análise TGA, em atmosfera de nitrogênio, representam o carbono fixo, uma vez que não ocorre a combustão, portanto, a amostra do HC-300 °C é a que possui maior teor de carbono fixo, conseqüentemente é a que apresenta maior quantidade de resíduos na análise TGA. (BELINI, 2018)

### **5.3 Determinação de fósforo pela precipitação de fosfomolibdato de amônio**

Na determinação de fósforo pelo método mencionado na seção anterior, somente o HC-250 °C produziu resultados satisfatórios. Esse fato pode ter ocorrido por diversos fatores como a baixa concentração de fósforo nas cinzas dos resíduos alimentares e a imprecisão dos procedimentos como a dissolução total das cinzas, a síntese de nitrato de amônio e a adição imprecisa de solução de molibdato de amônia.

O fosfomolibdato de amônio íon poliatômico com estrutura cristalina, é insolúvel em água e ácidos, mas é solúvel em bases (ANTONELLO *et al.*, 2018), como pode-se observar no procedimento, uma vez que ocorreu sua precipitação em meio ácido e não se dissolveu na lavagem com água, a dissolução do precipitado aconteceu com a adição de solução básica.

Após a adição da solução de molibdato de amônio nas amostras e a inserção em banho maria no intuito de precipitar fosfomolibdato de amônio, observou-se diferentes comportamentos nas amostras.

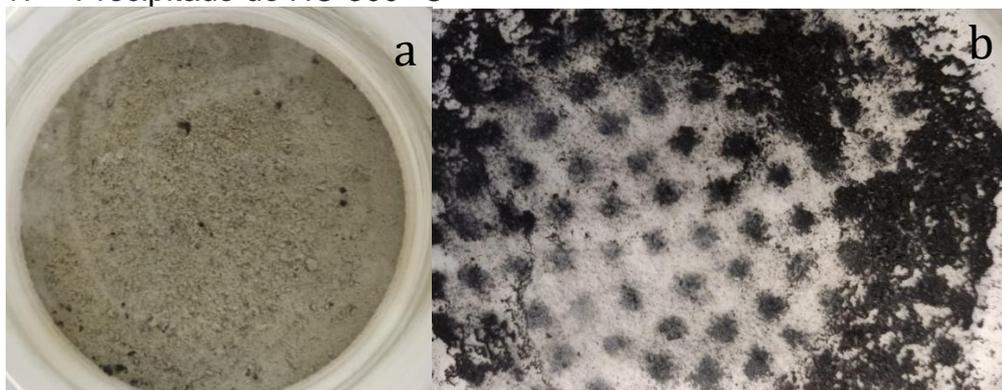
Apenas o HC-250 °C e o HC-300 °C formaram o precipitado de fosfomolibdato de amônio, sendo que, somente no HC-250 °C, foi possível quantificar o teor de fósforo com a dissolução do precipitado em hidróxido de sódio.

No HC-300 °C, o precipitado de fosfomolibdato de amônio representava proporções bem menores que as cinzas não dissolvidas, impossibilitando a quantificação de hidróxido de sódio utilizado na dissolução do precipitado.

Os resíduos alimentares formaram poucas cinzas e não formaram precipitados. O HC-200 °C não formou o precipitado de fosfomolibdato de amônia, possivelmente devido a menor concentração de fósforo em relação ao HC-250 °C e o HC-300°C, ou a imprecisão na adição da solução molibdato de amônia, uma vez que o precipitado se forma só com o aquecimento.

Na Figura 17 é possível visualizar que na solução de HC-300 °C formou uma pequena quantidade de precipitado de fosfomolibdato de amônio antes da filtração (a), e depois da filtração (b) na qual não foi possível quantificar.

Figura 17 – Precipitado do HC-300 °C



Fonte: Autor (2021)

O fato da quantidade de precipitado diminuir do HC-250 °C para o HC-300 °C acontece devido a que em temperaturas maiores que 275 °C, frações menores de fósforo presentes no sólido são liberadas devido a recalcitrância dos sólidos (IDOWU *et al.*, 2017).

O fosfomolibdato de amônia precipitado do HC-250 °C é demonstrado na Figura 18, em que este foi filtrado junto com cinzas não dissolvidas.

Figura 18 – Fosfomolibdato de amônia precipitado no HC-250 °C



Fonte: Autor (2021)

A partir do precipitado formado (fosfomolibdato de amônio), foi possível quantificar a massa de fósforo através da dissolução do precipitado em solução de NaOH (0,2 M) e neutralização com HCl (0,2M). Nesse método obteve-se um teor de 0,8038 % de anidrido fosfórico ( $P_2O_5$ ) no *hidrochar* HC-250 °C.

Esse valor é inferior ao obtido por Oliver-Tomas *et al.* (2019) e Idowu *et al.* (2017), de 1,25% e 1,38% de  $P_2O_5$ , respectivamente. Essa diferença pode ser resultante de diversos fatores como diferença de matéria-prima e de operação da carbonização hidrotérmica.

De acordo com Souza; Cardoso; Fraguas (2010), multiplica-se o valor obtido de anidrido fosfórico ( $P_2O_5$ ) por 0,4366, como conversão estequiométrica para determinar o conteúdo de fósforo (P). Nesse caso o HC-250 °C, tem 0,35 % de seu conteúdo composto pelo fósforo (P).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar da baixa concentração de fósforo presente no *hidrochar*, os procedimentos realizados cumpriram com o objetivo do trabalho, uma vez que foi possível verificar a presença de fósforo no *hidrochar* HC-250°C, sendo essa a melhor condição obtida para recuperar fósforo. Mesmo que, em baixa quantidade, utilizando as condições certas de operação, esse material pode ser uma fonte explorada de fósforo porque utiliza uma matéria prima que normalmente é descartada.

A valorização dos resíduos alimentares através da carbonização hidrotérmica, formou um *hidrochar* com capacidades combustíveis, possuindo propriedades semelhantes ao carvão mineral, e melhores até que o carvão nacional.

A precipitação do fosfomolibdato de amônio para a determinação do fósforo apresenta algumas incertezas, como na adição das soluções. Se comparado com o método oficial de espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES), o método de precipitação do fosfomolibdato de amônio é mais impreciso na determinação do fósforo, mas através desse método é possível determinar a presença de fósforo.

## 7 SUFESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista a ampla abrangência presente nesse trabalho, surgem sugestões para outros trabalhos.

- Realizar o procedimento de recuperação de fósforo dos ossos e das cinzas do lodo de esgoto e verificar suas eficiências;
- Verificar o teor de lipídios presentes nos resíduos alimentares;
- Padronizar a carbonização hidrotérmica de resíduos alimentares nas condições de maior recuperação de fósforo;
- Misturar resíduos alimentares com a resteva da soja e realizar a carbonização hidrotérmica para aumentar o teor de fósforo no *hidrochar*;
- Aplicar o *hidrochar* no solo e comparar sua eficiência no crescimento das plantas com o solo sem injeção de nutrientes;
- Determinar e quantificar o material gasoso proveniente da carbonização hidrotérmica dos resíduos alimentares;
- Testar o *hidrochar* de resíduos alimentares como fonte energética;
- Testar outros métodos de determinação de fósforo.

## REFERÊNCIAS

- ABDALA, V. **Abate de bovinos tem queda de 8,5%, anuncia o IBGE**. Rio de Janeiro: Agência Brasil, 2021. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2021-03/abate-de-bovinos-tem-queda-de-85-anuncia-o-ibge>. Acesso em: 10 abr. 2021.
- AKARSU, K. *et al.* Sustainable valorization of food wastes into solid fuel by hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 292, n. August, p. 121959, 2019. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez96.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0960852419311897?via%3Dihub>. Acesso em: 07 maio 2021.
- AMANN, A. *et al.* Environmental impacts of phosphorus recovery from municipal wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 130, n. October 2017, p. 127–139, 2018. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez96.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0921344917303786?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2021.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM E1532-93**- Método de teste padrão para determinação de cinzas de combustíveis de madeira particulada. West Conshohocken: ASTM, 2019.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 711** - método de teste padrão para o valor calorífico bruto do combustível derivado de refugo pelo calorímetro da bomba. West Conshohocken: ASTM, 1987.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 872** - método de teste padrão para matérias voláteis na análise de combustíveis de madeira particulados. West Conshohocken: ASTM, 2019.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3172**- Prática padrão para análise próxima de carvão e coque. West Conshohocken: ASTM, 2013.
- ANTONELLO, A. *et al.* Colloidally Confined Crystallization of Highly Efficient Ammonium Phosphomolybdate Catalysts. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 10, n. 27, p. 23174–23186, 2018. Disponível em: <https://pubs-acsc.org.ez96.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/acsami.8b01617>. Acesso em: 15 set. 2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS -ABNT. **NBR 8112/86** – Carvão vegetal: análise imediata do carvão vegetal. 6p. 1986.
- AWUAL, Md R. *et al.* A weak-base fibrous anion exchanger effective for rapid phosphate removal from water. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 188, n. 1–3, p. 164–171, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.ez96.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0304389411001142?via%3Dihub>. Acesso em: 23 abr. 2021.

BELINI, G. B. **Termogravimetria aplicada para a caracterização da biomassa**. 68 f. 2018. [s. l.], 2018. Disponível em: <http://ieeauthorcenter.ieee.org/wp-content/uploads/IEEE-Reference-Guide.pdf><http://wwwlib.murdoch.edu.au/find/citation/ieee.html><https://doi.org/10.1016/j.cie.2019.07.022><https://github.com/ethereum/wiki/wiki/White-Paper><https://tore.tuhh.de/hand>. Acesso em: 10 set. 2021.

BERGE, N. D. *et al.* Assessing the environmental impact of energy production from hydrochar generated via hydrothermal carbonization of food wastes. **Waste Management**, [s. l.], v. 43, p. 203–217, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15003244>. Acesso em 10 abr. 2021.

BISWAS, B. K. *et al.* Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 21, n. 12, p. 1753–1760, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074208624845>? via%3Dihub. Acesso em: 20 mar. 2021.

BUSATO, J. G. *et al.* Changes in labile phosphorus forms during maturation of vermicompost enriched with phosphorus-solubilizing and diazotrophic bacteria. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 110, p. 390–395, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412001502>?via%3Dihub. Acesso em: 25 ago. 2021.

CASTRO, A. H. M.; OLIVEIRA, E. M. Lixo orgânico: O reaproveitamento de resíduos alimentícios e os benefícios da compostagem para o meio ambiente. Universidade Federal do Acre. **Revista NAWA** [s. l.], p. 1–6, 2017. Disponível em: <https://periodicos.ufac.br/index.php/nawa/article/view/1352>. Acesso em: 14 set. 2021.

CASTRO, S. R. **Precipitação de estruvita: recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes**. [s. l.], p. 157, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-9MHL7Z>. Acesso em: 13 jul. 2021.

CERDA, A. *et al.* Composting of food wastes: Status and challenges. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 248, p. 57–67, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852417310374>?via%3Dihub. Acesso em: 20 ago. 2021.

CIEŚLIK, B.; KONIECZKA, P. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 142, p. 1728–1740, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652616319680>?via%3Dihub. Acesso em: 20 mar. 2021.

CORDELL, D. *et al.* Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. **Chemosphere**, [s. l.], v. 84, n. 6, p. 747–758, 2011. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653511001652?via%3Dihub>. Acesso em: 06 abr.2021.

CRUTCHIK, D.; GARRIDO, J. M. Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallisation. **Chemosphere**, [s. l.], v. 154, p. 567–572, 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653516304581?via%3Dihub>. Acesso em: 25 mar. 2021.

DANESHGAR, S. *et al.* The potential phosphorus crisis: Resource conservation and possible escape technologies: A review. **Resources**, [s. l.], v. 7, n. 2, 2018.

Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-9276/7/2/37>. Acesso em:20 abr. 2021.

DE GRAAFF, M. S. *et al.* Energy and phosphorus recovery from black water. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 63, n. 11, p. 2759–2765, 2011. Disponível em:

<https://iwaponline.com/wst/article-abstract/63/11/2759/14838/Energy-and-phosphorus-recovery-from-black-water?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 06 abr. 2021.

DONATELLO, S.; CHEESEMAN, C. R. Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. **Waste Management**, [s. l.], v. 33, n. 11, p. 2328–2340, 2013. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X13002559?via%3Dihub>. Acesso em: 06 abr. 2021.

DRESCHER, A. H. *et al.* Atributos químicos do solo cultivado com cana-de-açúcar sob efeito residual de fontes de fósforo Soil chemical properties cultivated with sugar cane on residual effect of phosphorus sources. **Tecnol. & Ciên. Agropec**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 35–40, 2012. Disponível em:

<https://zeoserver.pb.gov.br/gestaounificada/gu/emepa/publicacoes/revista-tca-emepa/edicoes/volume-06-2012/volume-6-numero-2-junho-2012/tca6207.pdf>. Acesso em: 10 set. 2021.

FANG, L. *et al.* Phosphorus recovery and leaching of trace elements from incinerated sewage sludge ash (ISSA). **Chemosphere**, [s. l.], v. 193, n. 2018, p. 278–287, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653517317903?via%3Dihub>. Acesso em: 06 abr. 2021.

FRANZ, M. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). **Waste Management**, [s. l.], v. 28, n. 10, p. 1809–1818, 2008. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X07002607?via%3Dihub>. Acesso em: 10 abr. 2021.

FU, M. M. *et al.* Comparison of physicochemical properties of biochars and hydrochars produced from food wastes. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 236, p. 117637, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652619324874?via%3Di> hub. Acesso em: 15 set. 2021.

GAO, Y. *et al.* Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. **Energy**, [s. l.], v. 58, p. 376–383, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544213005215?via%3Di> hub. Acesso em: 10 set. 2021.

GORAZDA, K. *et al.* Sewage sludge as a fuel and raw material for phosphorus recovery: Combined process of gasification and P extraction. **Waste Management**, [s. l.], v. 73, p. 404–415, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X1730778X?via%3Di> hub. Acesso em: 10 abr. 2021.

GÜNTHER, S.; GRUNERT, M.; MÜLLER, S. Overview of recent advances in phosphorus recovery for fertilizer production. **Engineering in Life Sciences**, [s. l.], v. 18, n. 7, p. 434–439, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/elsc.201700171>. Acesso em: 20 mar. 2021.

GUPTA, D.; MAHAJANI, S. M.; GARG, A.. Investigation on hydrochar and macromolecules recovery opportunities from food waste after hydrothermal carbonization. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 749, p. 142294, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004896972035823X?via%3Di> hub. Acesso em: 15 abr. 2021.

HITZL, M. *et al.* The hydrothermal carbonization (HTC) plant as a decentral biorefinery for wet biomass. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 257, n. Part 2, p. 154–159, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586114006622?via%3Di> hub. Acesso em: 25 abr. 2021.

IDOWU, I. *et al.* Hydrothermal carbonization of food waste for nutrient recovery and reuse. **Waste Management**, [s. l.], v. 69, p. 480–491, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X17306293?via%3Di> hub. Acesso em: 20 mar. 2021.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. 1ª Edição Digital. **Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos**, [s. l.], 2008. Disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/nutricaoobromatologia/files/2013/07/NormasADOLFOLUTZ.pdf>. Acesso: 10 abr. 2021.

ISMAIL, H. Y. *et al.* ANN-Kriging hybrid model for predicting carbon and inorganic phosphorus recovery in hydrothermal carbonization. **Waste Management**, [s. l.], v. 85, p. 242–252, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X18307864?via%3Dihub>. Acesso em: 15 abr. 2021.

JAFFER, Y. *et al.* Potential phosphorus recovery by struvite formation. **Water Research**, [s. l.], v. 36, n. 7, p. 1834–1842, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135401003918?via%3Dihub>. Acesso em: 14 set. 2021.

JOSÉ, *et al.* Características e impactos ambientais causados pelos resíduos sólidos : uma visão conceitual. **I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo**, [s. l.], n. 83, p. 1–15, 2009. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/21942/14313> . Acesso em: 25 ago. 2021.

KIM, S. *et al.* The valorization of food waste via pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 259, p. 120816, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620308635?via%3Dihub>. Acesso em: 25 ago. 2021.

KUCZMAN, O. *et al.* Food waste anaerobic digestion of a popular restaurant in Southern Brazil. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 196, p. 382–389, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095965261831641X?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jul. 2021.

LI, J. S. *et al.* Change in re-use value of incinerated sewage sludge ash due to chemical extraction of phosphorus. **Waste Management**, [s. l.], v. 74, p. 404–412, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X18300072?via%3Dihub>. Acesso em: 15 jul. 2021.

LI, L. *et al.* Hydrothermal carbonization of food waste and associated packaging materials for energy source generation. **Waste Management**, [s. l.], v. 33, n. 11, p. 2478–2492, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X13002560?via%3Dihub>. Acesso em: 10 abr. 2021.

LI, Y. *et al.* Combustion and pyrolysis characteristics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of typical food waste: Influence of Carbohydrates, Proteins, and Lipids. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 430–439, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.9b02940>. Acesso em: 10 set. 2021.

MCGAUGHY, K; TOUFIQ REZA, M. Hydrothermal carbonization of food waste: simplified process simulation model based on experimental results. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 283–292, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs13399-017-0276-4>. Acesso em: 10 jul. 2021.

MEYER, S. *et al.* Biochar standardization and legislation harmonization. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 175–191, 2017. Disponível em: <https://journals.vgtu.lt/index.php/JEELM/article/view/1627>. Acesso em: 14 set. 2021.

MOTA, J. C. *et al.* Características e impactos ambientais causados pelos resíduos sólidos: uma visão conceitual. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 1., 2009, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: ABAS, n. 83, p. 1-15, 2009. Disponível em: <https://águassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/21942/14313>. Acesso em: 21 abr. 2021.

MUTH, M. K. *et al.* A systems approach to assessing environmental and economic effects of food loss and waste interventions in the United States. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 685, p. 1240–1254, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719328037?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jul. 2021.

OLIVER-TOMAS, B. *et al.* Evaluation of hydrothermal carbonization in urban mining for the recovery of phosphorus from the organic fraction of municipal solid waste. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 147, n. February, p. 111–118, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921344919301855?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2021.

PARSHETTI, G. K.; CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 161, p. 310–319, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852414003927?via%3Dihub>. Acesso em: 05 abr. 2021.

PAULA, R. M. **Comparação de metodologia analítica na determinação de fósforo em fertilizante**. 2005. Estágio Supervisionado - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, Florianópolis, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/105051/Roberta%20Miguel%20de%20Paula.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 15 abr. 2021.

PENG, L. *et al.* A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. **Chemosphere**, [s. l.], v. 197, p. 768–781, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653518301152?via%3Dihub>. Acesso em: 05 abr. 2021.

PETTERSSON, A.; ÅMAND, L. E.; STEENARI, B. M. Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood-Part II: The mobility of metals during phosphorus extraction. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 236–244, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953407001584?via%3Di> hub. Acesso em: 07 abr. 2021.

PINHEIRO, F. M.; NAIR, V. D. Characterization of bonechar as a soil amendment in tropical soils. **Horticulture International Journal**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 74–76, 2021. Disponível em: <https://medcraveonline.com/HIJ/characterization-of-bonechar-as-a-soil-amendment-in-tropical-soils.html>. Acesso em: 18 set. 2021.

POUDEL, J.; OHM, T. I.; OH, S. C.. A study on torrefaction of food waste. **Fuel**, [s. l.], v. 140, p. 275–281, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236114009958?via%3Di> hub. Acesso em: 28 abr. 2021.

READ, Q. D.; MUTH, M. K. Cost-effectiveness of four food waste interventions: Is food waste reduction a “win–win?” **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 168, n. September 2020, p. 105448, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921344921000550?via%3Di> hub. Acesso em: 14 jul. 2021.

REZA, M. T. *et al.* Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 49, p. 86–94, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953412005028?via%3Di> hub. Acesso em: 25 abr. 2021.

RITTMANN, B. E. *et al.* Capturing the lost phosphorus. **Chemosphere**, [s. l.], v. 84, n. 6, p. 846–853, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653511001196?via%3Di> hub. Acesso em: 15 abr. 2021.

ROCHA, R. *et al.* Levantamento dos resíduos gerados por matadouros na região nordeste do Pará. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DAS CIÊNCIAS AGRARIAS COINTER-PDVAGRO, 3, 2018, Recife. **Anais [...]**. Recife: PDVAGRO, p. 11, 2018. Disponível em: <https://cointer.institutoidv.org/pdvagro/pdvagro20182.php>. Acesso em: 18 abr. 2021.

SAQIB, N. U.; BAROUTIAN, S.; SARMAH, A. K. Physicochemical, structural and combustion characterization of food waste hydrochar obtained by hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 266, n. July, p. 357–363, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852418308915?via%3Di> hub. Acesso em: 10 abr. 2021.

SENA, M. *et al.* Environmental impacts of phosphorus recovery through struvite precipitation in wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 280, p. 124222, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620342670?via%3Dihub>. Acesso em: 13 jul. 2021.

SHIH, Y. J. *et al.* Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions. **Chemosphere**, [s. l.], v. 173, p. 466–473, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653517301078?via%3Dihub>. Acesso em: 24 abr. 2021.

SILVA, J. S. **Modificação e validação aa metodologia para determinação de sódio, potássio e fósforo em alimentos industrializados**. [s. l.], 2013. Disponível em: <https://uenf.br/posgraduacao/producao-vegetal/wp-content/uploads/sites/10/2014/08/JEFERSON-DOS-SANTOS-SILVA.pdf>. Acesso em: 24 mar. 2021.

SOMEUS, E.; PUGLIESE, M. Concentrated phosphorus recovery from food grade animal bones. **Sustainability (Switzerland)**, [s. l.], v. 10, n. 7, p. 1–17, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/10/7/2349>. Acesso em: 10 abr. 2021.

SOUZA, A. C. S.; CARDOSO, C. E.; FRÁGUAS NETO, M. R. Determinação da concentração de fosfato em amostras de detergentes em pó utilizando detecção titulométrica [s. l.], Vassouras: **Revista Eletrônica TECEN**, v. 3, n. 4, p. 19-28, out./dez., 2010. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/305848800\\_Determinacao\\_da\\_Concentracao\\_de\\_Fosfato\\_em\\_Amostras\\_de\\_Detergentes\\_em\\_Po\\_Utilizando\\_Deteccao\\_Titulometrica](https://www.researchgate.net/publication/305848800_Determinacao_da_Concentracao_de_Fosfato_em_Amostras_de_Detergentes_em_Po_Utilizando_Deteccao_Titulometrica). Acesso em: 15 abr. 2021.

SUN, H.; MOHAMMED, A. N.; LIU, Y. Phosphorus recovery from source-diverted blackwater through struvite precipitation. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 743, p. 140747, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969720342716?via%3Dihub>. Acesso em: 26 abr. 2021.

TARAYRE, C. *et al.* New perspectives for the design of sustainable bioprocesses for phosphorus recovery from waste. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 206, p. 264–274, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852416300670?via%3Dihub>. Acesso em: 02 abr. 2021.

TEIXEIRA. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizante e corretivos**. [s. l.], p. 240, 2017. Disponível em: [http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual\\_in-5\\_analiticos-oficiais-para-fertilizantes-e-corretivos\\_com\\_capa\\_final\\_03.pdf](http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual_in-5_analiticos-oficiais-para-fertilizantes-e-corretivos_com_capa_final_03.pdf). Acesso em: 18 abr. 2021.

TURNER, B. L.; LEYTEM, A. B. Phosphorus compounds in sequential extracts of animal manures: Chemical speciation and a novel fractionation procedure. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 38, n. 22, p. 6101–6108, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0493042>. Acesso em: 13 jul 2021.

VIZZOTTO, T. et al. Determinação de umidade e cinzas em diversas matrizes alimentares. 2010. Disponível em: <http://eventos.ifc.edu.br/micti/wpcontent/uploads/sites/5/2014/09/CAA-08.pdf>. Acesso em: 23 abr. 2021.

VOGEL, *Análise Química Quantitativa*, 6ª Edição, LTC Editora, Rio de Janeiro-RJ, 2002.

WANG, Q. *et al.* Sustainable reclamation of phosphorus from incinerated sewage sludge ash as value-added struvite by chemical extraction, purification and crystallization. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 181, p. 717–725, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652618302853?via%3Dihub>. Acesso em: 27 mar. 2021.

WANG, T. *et al.* Influence of temperature on nitrogen fate during hydrothermal carbonization of food waste. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 247, n. July 2017, p. 182–189, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852417316413?via%3Dihub>. Acesso em: 10 abr. 2021.

WERDERITS S.; Dayana E.; DA SILVA CÉSAR, A.; CONEJERO, M. A. Prevention of food waste and alternative destinations for unused food in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 318, n. August 2020, p. 128545, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652621027542?via%3Dihub>. Acesso em: 23 ago. 2021.

XU, F. *et al.* Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 247, n. July 2017, p. 1047–1058, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852417315687?via%3Dihub>. Acesso em: 05 set. 2021.

XU, H. *et al.* Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash. **Journal of Environmental Sciences (China)**, [s. l.], v. 24, n. 8, p. 1533–1538, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1001074211609698?via%3Dihub>. Acesso em: 08 abr. 2021.

## ANEXOS

### Anexo A – Preparo dos reagentes

Solução de acetato de magnésio: Foram diluídos 2 gramas de acetato de magnésio em 25 mL de água e 475 mL de álcool.

Solução de ácido clorídrico (0,2M): Foram diluídos 4,14 ml de HCl puro em 245,86 ml de água destilada.

Solução de ácido clorídrico (1+2): Foram diluídos 83 ml de HCl puro (37%) em 166 ml de água destilada.

Solução de hidróxido de sódio (NaOH) (0,2M): Foram diluídos 25 ml de NaOH (2M) em 225ml de água destilada.

Solução de molibdato de amônio tetrahidratado  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ : Foram dissolvidos 25 gramas de molibdato de amônio em 500 ml em água morna.

Solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (1+1): Foram diluídos 125 ml de ácido puro em 125 ml de água destilada.

Solução de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (1+1): Foram diluídos 125 ml de hidróxido de amônio em 125 ml de água destilada.

Nitrato de amônio: Reação ácido-base de 300 ml de hidróxido de amônio e 300 ml de ácido nítrico, formando nitrato de amônio e água, seguindo a reação abaixo. Essa reação ocorreu sob aquecimento para a evaporação da água.

