



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DE RESÍDUOS DE CASCA
DE BANANA E MELANCIA: UM ESTUDO SOBRE CARBONIZAÇÃO
HIDROTÉRMICA E PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS.**

CALTON JOÃO DINIS

Uberlândia – MG

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DE RESÍDUOS DE CASCA DE
BANANA E MELANCIA: UM ESTUDO SOBRE CARBONIZAÇÃO
HIDROTÉRMICA E PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS.**

CALTON JOÃO DINIS

Orientadores:

Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo

Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

D585 2025	Dinis, Calton João, 1998- PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DE RESÍDUOS DE CASCA DE BANANA E MELANCIA: UM ESTUDO SOBRE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA E PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS. [recurso eletrônico] / Calton João Dinis. - 2025. Orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo. Coorientador: Claudio Roberto Duarte. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.75 Inclui bibliografia. 1. Engenharia química. I. Barrozo, Marcos Antonio de Souza ,1961-, (Orient.). II. Duarte, Claudio Roberto , 1975-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título. CDU: 66.0
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG,
CEP 38400-902

Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 1/2025, PPGEQ				
Data:	12 de fevereiro de 2025	Hora de início:	8:30	Hora de encerramento:	09:40
Matrícula do Discente:	12322EQU003				
Nome do Discente:	Calton João Dinis				
Título do Trabalho:	Produção de biocarvão a partir de resíduos de casca de banana e melancia: um estudo sobre carbonização hidrotérmica e pirólise assistida por micro-ondas				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Carbonização sustentável para valorização de diversos tipos de biomassas: produção de carvão siderúrgico, de biocarvão e carvão ativado				
ODS-ONU:	ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis				

Reuniu-se no Auditório Giulio Massarani, Sala 1K228 da Faculdade de Engenharia Química, Bloco 1K, UFU *Campus* Santa Mônica, a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Doutores: Geraldo Daniel Ribeiro Nogueira - EBSEH e José Alair Santana Júnior - PPD/FEQUI/UFU; e Professores Doutores: Claudio Roberto Duarte - PPGEQ/UFU, coorientador, e Marcos Antonio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, o presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final considerando o candidato:

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio de Souza Barrozo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/02/2025, às 09:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Claudio Roberto Duarte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/02/2025, às 09:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **GERALDO DANIEL RIBEIRO NOGUEIRA, Usuário Externo**, em 12/02/2025, às 09:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Alair Santana Júnior, Usuário Externo**, em 12/02/2025, às 09:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6089665** e o código CRC **502C80E7**.

À minha mãe, Aléria Cristovão, à minha avó,
Teresinha Faústio, à minha namorada, Lucínia da
Carla Basílio, e a todos os meus familiares,
dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus todo-poderoso por conceder-me o dom da vida, a força e a coragem para seguir na trajetória acadêmica, superando desafios e conquistando sonhos.

Aos meus familiares, expresso minha mais profunda gratidão pelo incentivo constante e pela torcida incondicional. À minha mãe, Aléria Cristovão, pela dedicação, apoio e palavras encorajadoras que me sustentaram em cada etapa desta jornada. Ao meu irmão, Gilton Ernesto José, pela motivação incansável, pelos conselhos e pelo exemplo de determinação que sempre me inspirou. À minha namorada, Lucínia da Carla Basílio, agradeço pelo suporte incondicional, pelo amor e companheirismo, e por acreditar em meu potencial mesmo à distância. Sua presença, ainda que física ou em pensamento, foi essencial para que eu nunca desistisse.

Agradeço de coração ao Prof. Dr. Domingos Lusitâneo Pier Macuvele, não apenas pelo apoio financeiro e emocional, mas também pelos conselhos valiosos e pela inspiração constante que me impulsionaram a sonhar alto e acreditar que estudar no Brasil seria possível. Sua generosidade e orientação foram verdadeiros faróis em minha jornada, guiando-me rumo a novas conquistas.

À Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ/UFU), deixo minha sincera gratidão pelo acolhimento e pela oportunidade única de crescimento acadêmico e pessoal.

Ao meu orientador, Professor Marcos Antônio de Souza Barrozo, expresso minha eterna gratidão pelo acolhimento, pelos ensinamentos valiosos, pela confiança e por tornar os desafios mais simples de serem superados. Sua amizade e paciência foram fundamentais para que eu pudesse alcançar meus objetivos. Agradeço também ao meu coorientador Cláudio Roberto Duarte, cuja colaboração foi imprescindível neste processo.

Aos amigos Óscar Fonseca, Reginaldo Cavallaro e Gean Costa, sou grato pela amizade, pelo apoio e pelos momentos compartilhados que tornaram esta caminhada mais leve e significativa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), registro minha gratidão pelo suporte financeiro que tornou este projeto viável, contribuindo diretamente para o meu desenvolvimento acadêmico.

Aos laboratórios da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, sou profundamente grato pelo suporte técnico e pela infraestrutura disponibilizada, que foram essenciais para a realização das análises e para a concretização deste trabalho.

Cada pessoa mencionada, direta ou indiretamente, desempenhou um papel especial e indispensável para que esta etapa fosse concluída com sucesso. A todos, minha mais sincera gratidão!

Mens sana in corpore sano

("mente sã, corpo são")

Deve-se pedir em oração que a mente seja sã num corpo são.

Peça uma alma corajosa que careça do temor da morte,
que ponha a longevidade em último lugar entre as bênçãos
da natureza, que suporte qualquer tipo de labores,
que desconheça a ira, nada cobice e creia mais.

(Juvenal 2004, p. 365)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	18
1 Introdução	18
CAPÍTULO 2	21
2 REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1. Biomassas.....	21
2.1.1.1 Produção de melancia no Brasil.....	28
2.1.1.1.1 Casca de melancia	28
2.1.1.2 Estudos e aplicações referentes a casca de melancia	29
2.1.1.3 Produção de banana	30
2.1.1.3.1 Casca de banana	31
2.1.1.4 Estudos e aplicações referentes a casca de banana	31
2.2. Processos de conversão termoquímica.....	33
2.2.1 Processos a Seco	33
2.2.1.1 Pirólise	34
2.2.1.2 Produtos da Pirólise	36
2.2.1.2.1 Bio-óleo	36
2.2.1.2.2 Gases	36
2.2.1.2.3 Carvão (Char).....	37
2.2.1.3 Alguns trabalhos desenvolvidos na FEQUI-UFU sobre pirólise	37
2.2.1.4 Fundamentos das micro-ondas	39
2.2.1.5 Propriedades Dielétricas	43
2.2.1.6 Profundidade de penetração	44
2.2.1.7 Potência absorvida	45
2.2.1.8 Principais componentes de um micro-ondas	45
2.2.1.8.1 Cavidade.....	46
2.2.1.8.2 Guia de ondas	46

2.2.1.8.3 Sistema elétrico	47
2.2.1.9 Pirólise assistida por micro-ondas	47
2.2.1.10 Características da Biomassa e Condições Operacionais	48
2.2.1.10.1 Tamanho das Partículas	48
2.2.1.10.2 Teor de Umidade	48
2.2.1.10.3 Temperatura de Reação e Potência de Micro-ondas	48
2.2.1.10.4 Efeito da Vazão de Gás Inerte e do Vácuo	49
2.2.2 Processos úmidos.....	49
2.2.1.1 Carbonização Hidrotérmica	51
2.2.1.1.1 Hidrocarvão	52
CAPÍTULO III	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1. Material	53
3.2 Etapas experimental	55
3.3 Caracterização físico-química da biomassa, do hidrocarvão	56
3.3.1 Análise imediata	56
3.3.1.1 Umidade (%)	57
3.3.1.2 Teor de cinzas (CZ).....	57
3.3.1.3 Teor de carbono fixo (CF).....	57
3.3.1.4 Poder calorífico superior (PCS)	58
3.3.2 pH de carga zero (pH _{zc})	58
3.3.3 Teor de Nitrogênio	58
3.3.4 Teor de fosforo.....	58
3.3.5 Teor de potássio	59
3.3.6 Fluorescência de raio-X (FRX)	59
3.3.7 Microscopia de varredura eletrônica (MEV).....	59
3.3.8 Área superficial (SBET)	59

3.3.9	Análise termogravimétrica (TGA).....	60
3.3.12	Teor de grupos funcionais oxigenados totais – Titulação de Boehm para o ponto ótimo.....	60
3.4	Carbonização hidrotérmica	60
3.4.1	Aparato experimental para carbonização hidrotérmica	60
3.4.2	Procedimento experimental para carbonização hidrotérmica.....	62
3.5	Pirólise rápida assistida por micro-ondas	63
3.5.1	Unidade Experimental da Pirolise assistida por micro-ondas	63
3.5.2	Procedimento experimental	64
3.5.3	Condições operacionais	65
3.6	Estudos de Adsorção	66
3.6.1	Planejamento Experimental para Adsorção	66
3.6.2	Procedimentos e Condições Experimentais para os Estudos de Adsorção.....	67
3.7	Análise estatística e otimização.....	68
3.7.1	Tratamento estatístico das respostas da HTC, PAM e da adsorção	68
3.7.2	Estudos de otimização da carbonização hidrotérmica, pirólise assistida por micro-ondas e adsorção.....	68
CAPÍTULO IV		69
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1	Caracterização da Biomassa.....	69
4.2	Análise Termogravimétrica (TGA) e Derivada Termogravimétrica (DTG) da casca de melancia e banana	73
4.2.1	Análise TGA – Perda de Massa.....	74
4.2.2	Análise DTG – Taxa de Perda de Massa	75
4.3	Carbonização hidrotérmica	75
4.3.1	Rendimento de sólido (%)	77
4.3.2	Nitrogênio (%).....	79
4.3.3	Fósforo (P%)	82

4.3.4 Potássio (K%).....	85
4.3.5 Grupos funcionais oxigenados (mmol/g)	87
4.3.6 Caracterização dos hidrocarbões	89
4.3.6.1 Análise imediata.....	89
4.3.7 Otimização do Processo de Carbonização Hidrotérmica	92
4.3.7.1 Caracterização do hidrocarbão produzido nas condições ótimas (Visando adsorção).....	97
4.3.8 Estudo da adsorção de Niquel no HC _{op}	100
4.3.9 Otimização da adsorção.....	104
4.4 Pirólise assistida por micro-ondas.....	106
4.4.2 Nitrogênio (%).....	109
4.4.2 Fósforo (%).....	111
4.4.3 Potássio (%).....	113
4.4.4 Grupos funcionais oxigenados (mmol/g)	115
4.4.5. Caracterização dos biocarvões.....	117
4.4.5.1 Análise imediata.....	117
4.4.6 Otimização do Processo de Pirolise Assistida por Microondas (PAM).....	120
4.4.7 Estudo da adsorção de Niquel no BC _{op}	127
4.4.9 Otimização da adsorção.....	130
CAPÍTULO V.....	133
5 CONCLUSÕES	133
CAPÍTULO 6	136
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	136
7 REFERÊNCIAS.....	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação de celulose, hemicelulose e lignina em células vegetais	25
Figura 2- Formação da cadeia de celulose pela união de unidades β -D-glucose	26
Figura 3- Estrutura da hemicelulose	27
Figura 4- Estrutura da lignina	27
Figura 5 - Reações envolvidas na pirólise	35
Figura 6 - Trabalhos realizados na FEQUI em pirólise	37
Figura 7 - Representação da região de micro-ondas no espectro eletromagnético	39
Figura 8 - Representação dos campos elétricos e magnéticos das ondas	40
Figura 9 - Distribuição de temperatura nos aquecimentos elétrico e por micro-ondas	41
Figura 10 - Interação das micro-ondas com os materiais sendo A um material	42
Figura 11 - Partes do micro-ondas	46
Figura 12 - Reator típico de processos hidrotérmicos para conversão de biomassas	49
Figura 13 - Diagrama de fases (P, T) da água e processos hidrotérmicos associados	50
Figura 14 - Casca da melancia (a), casca da banana (b) in natura e casca da melancia (c), casca da banana (d) preparado para HTC	54
Figura 15 - Casca da melancia (a), casca da banana (b) preparadas para pirólise	55
Figura 16 - Desenvolvimento dos testes experimentais.	56
Figura 17 - Sistema de carbonização hidrotérmica: (a) sistema de controle, (b) sistema de arrefecimento, (c) reator	61
Figura 18 – Sistema de carbonização hidrotérmica acoplado ao computador	61
Figura 19 - Interface para visualização do processo reacional de carbonização hidrotérmica.	61
Figura 20 - Reator de carbonização hidrotérmica sobre agitador magnético para homogeneização.	62
Figura 21 - Esquema da unidade experimental de pirólise assistida por micro-ondas	64
Figura 22 - Casca de melancia in Natura	72
Figura 23 - Caracterização morfológica da casca de banana	73
Figura 24 - Comportamento termogravimétrico da casca de melancia e banana	74
Figura 25 - Superfície de resposta para rendimento de sólido (RS%) com efeitos de temperatura e tempo	78
Figura 26 - Superfície de resposta para Nitrogênio (N%) com efeitos de temperatura e razão entre as biomassas	80
Figura 27 - Superfície de resposta para Fósforo (P%) com efeitos de temperatura (T) e razão entre as biomassas (RB)	83

Figura 28 - Superfície de resposta para Potássio (K%) com efeitos de temperatura (T) e tempo (t)	85
Figura 29 - Superfície de resposta para grupos funcionais oxigenados (OFG) com efeitos de temperatura (T) e Razão entre as biomassas (RB)	87
Figura 30 - Otimização por desejabilidade da carbonização hidrotérmica para a maximização simultânea do rendimento (R%), nitrogênio (%), fosforo (P%) e potássio (K%)	93
Figura 31 - Microscopia de varredura eletrônica do resíduo da biomassa (a) casca de Melancia, (b) casca de banana e (c) e (d) HCop visando biofertilizante	95
Figura 32 - Otimização por desejabilidade da carbonização hidrotérmica para a maximização simultânea do rendimento (R%) e OFG (mmol/g)	96
Figura 33 - Microscopia de varredura eletrônica do resíduo da biomassa (a) casca de Melancia, (b) casca de banana e (c) e (d) HCop, visando adsorção	98
Figura 34 - pH do ponto de carga zero para o HCop	100
Figura 35 - Efeito da dosagem de adsorvente (Ads) e da concentração inicial de níquel (C) na remoção do Níquel (Rem.) (a) e capacidade de adsorção (Q) (b)	103
Figura 36 - Otimização por desejabilidade para a maximização simultânea da remoção de Níquel (Rem.) e capacidade de adsorção (Q)	105
Figura 37 - Superfície de resposta para rendimento de sólido (RS%) com efeitos de temperatura e tempo	108
Figura 38 - Superfície de resposta para Nitrogênio (N%) com efeitos da temperatura e tempo	110
Figura 39 - Superfície de resposta para Fósforo (P%) com efeitos do tempo e da temperatura	112
Figura 40 - Superfície de resposta para Potássio (K%) com efeitos do tempo e da temperatura	114
Figura 41 - Superfície de resposta para grupos funcionais oxigenados (OFG) com efeitos de temperatura (T) e tempo (t)	116
Figura 42 - Otimização por desejabilidade da pirolise assistida por micro-ondas para a maximização simultânea do rendimento (R%), nitrogênio (%), fosforo (P%) e potássio (K%)	121
Figura 43 - Microscopia de varredura eletrônica Biocarvão op visando biofertilizante	123
Figura 44 - Otimização por desejabilidade da pirolise assistida por micro-ondas para a maximização simultânea do rendimento (R%) e OFG (mmol/g)	124
Figura 45 - Microscopia de varredura eletrônica Biocarvão op, visando adsorção	125

Figura 46 - pH do ponto de carga zero para o BCop	127
Figura 48 - Efeito da dosagem de adsorvente (Ads) e da concentração inicial de níquel (C) na remoção do Níquel (Rem.) (a) e capacidade de adsorção (Q) (b)	129
Figura 49 - Otimização por desejabilidade para a maximização simultânea da remoção de Níquel (Rem.) e capacidade de adsorção (Q)	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação da biomassa, com suas vantagens e desvantagens	22
Tabela 2 - Processos de conversão termoquímica	33
Tabela 3 - Comparação entre os processos de conversão termoquímica em termos de	36
Tabela 4 - Comparação entre o aquecimento via micro-ondas e o convencional.....	41
Tabela 5 - Dados da $\tan \delta$ para diferentes materiais	44
Tabela 6 - Profundidade de penetração de alguns materiais.....	45
Tabela 7 - Níveis do planejamento experimental para adsorção de Níquel.....	66
Tabela 8 - Níveis do planejamento experimental para a carbonização hidrotérmica	63
Tabela 9 - Níveis do planejamento experimental para pirolise assistida por micro-ondas.....	65
Tabela 10 - Análise imediata da biomassa (Casca de melancia e da banana)	69
Tabela 11 - Fluorescência de raio-X (FRX) para as cascas de melancia e banana.....	71
Tabela 12 - Planejamento experimental da carbonização hidrotérmica da casca de melancia, banana e respostas obtidas aos testes.....	76
Tabela 13 - Análise imediata do hidrocarvão obtido por meio da carbonização hidrotérmica (HTC)	90
Tabela 14- Valores experimentais de R (%), N (%), P(%) e de K (%) obtidos nas condições ótimas para HTC.....	94
Tabela 15 - Valores experimentais de R e de OFG (mmol/g) obtidos nas condições ótimas para HTC	97
Tabela 16 - Planejamento experimental do estudo de adsorção e seus resultados (Rem e Q).....	101
Tabela 17 - Valores experimentais de Rem. (%) e Q (mg/g) na HTC	105
Tabela 18 - Planejamento experimental da pirolise assistida por micro-ondas da casca de melancia, banana e respostas obtidas aos testes.	106
Tabela 19 - Análise imediata do biocarvão obtido por meio da pirolise assistida por micro-ondas.....	118
Tabela 20 - Valores experimentais de R (%), N (%), P(%) e de K (%) obtidos nas condições ótimas para PAM	122
Tabela 21 - Valores experimentais de R (%) e de OFG (mmol/g) obtidos nas condições ótimas para PAM.....	124
Tabela 22 - Planejamento experimental do estudo de adsorção e seus resultados (Rem e Q).....	128
Tabela 23 - Valores experimentais de Rem. (%) e Q (mg/g) na HTC	131

LISTA DE SIMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
Ads	Dosagem do adsorvente	g/L
C ₀	Concentração inicial	mg/L
C _e	Concentração de equilíbrio	mg/L
C _t	Concentração no tempo t	mg/L
KL	Constante de Langmuir	L/mg
MB	Concentração inicial de azul de metileno	mg/L
n	Constante relacionada à heterogeneidade da superfície	-
P	Pressão	bar
PCS	Poder calorífico Superior	MJ.kg ⁻¹
Q	Capacidade de adsorção	mg/g
q _e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	mg/g
q _{max}	Capacidade máxima de adsorção	mg/g
q _t	Capacidade de adsorção no tempo t	mg/g
Rem	Remoção	%
RB	Razão entre as biomassa	-
R	Rendimento de sólidos	%
T	Temperatura	°C; K
t	Tempo	min; h
ω	Taxa de agitação	rpm

LISTA DE SIGLAS

CF	Carbono fixo
Conv	Convencional
CZ	Cinzas
DRX	Difratometria de Raio-X
Exp	Experimento
FRX	Fluorescência de Raio-X
FT-IR	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
GC/MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
HTC	Carbonização Hidrotérmica
MV	Materiais voláteis
PAM	Pirólise assistida por microondas
PCC	Planejamento Composto Central
PID	Proporcional-Integral-Derivativo

Resumo

O biocarvão, um material rico em carbono, tem ganhado crescente atenção nos campos da agricultura, gestão de resíduos e mitigação das mudanças climáticas devido à sua capacidade de melhorar a qualidade do solo, armazenar carbono e reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Frente aos desafios impostos pelo aumento da população mundial e à diminuição das terras aráveis, o biocarvão destaca-se como uma solução sustentável, podendo ser aplicado como corretivo do solo e adsorvente, removendo contaminantes. Este trabalho explora o potencial das cascas de melancia e banana como biomassas lignocelulósicas para processos de conversão termoquímica, com foco na produção de biocarvões por Carbonização Hidrotérmica (HTC) e Pirólise Assistida por Micro-ondas (PAM). A Carbonização Hidrotérmica (HTC) surge como uma tecnologia promissora para o reaproveitamento desses resíduos. Baseando-se em temperaturas moderadas e altas pressões, este processo acontece em via úmida. A água do processo atinge o estado subcrítico no reator, facilitando a quebra das fibras de celulose, hemicelulose e lignina. Esse método se assemelha à formação natural de carvão e produz hidrocarvões com características específicas. Neste estudo, o hidrocarvão obtido pela HTC apresentou rendimento sólido de até 63,44%, teor de grupos funcionais oxigenados (OFG) de 5,50 mmol/g e área superficial BET de 5,16 m²/g, destacando sua aplicabilidade como adsorvente. Por outro lado, a Pirólise Assistida por Micro-ondas utiliza radiação de micro-ondas para aquecer rapidamente a biomassa em ambiente sem oxigênio, promovendo a decomposição térmica. Este processo é caracterizado por sua alta eficiência energética e capacidade de controle preciso sobre os parâmetros de aquecimento, resultando em biocarvões com composição enriquecida em nitrogênio (7,93%), fósforo (0,48%) e potássio (7,62%), com rendimento sólido de até 74%, tornando-os ideais para aplicação como biofertilizantes. As variáveis estudadas incluíram a temperatura (°C), a razão entre as biomassas (casca de melancia como biomassa 1 e casca de banana como biomassa 2) e o tempo (min). Os resultados comparativos evidenciam que a HTC, devido ao alto teor de OFG, é mais adequada para a produção de adsorventes, enquanto a PAM, pela composição rica em NPK, é indicada para aplicações agrícolas. Este estudo reforça o papel do biocarvão como uma alternativa sustentável e eficiente para mitigar os impactos ambientais do manejo inadequado de resíduos agroindustriais, promovendo a sustentabilidade na gestão de resíduos e na melhoria da qualidade do solo.

Palavras-chave: Casca de melancia, casca de banana, carbonização hidrotérmica, pirólise assistida micro-ondas, agricultura, adsorção.

Abstract

Biochar, a carbon-rich material, has gained increasing attention in the fields of agriculture, waste management, and climate change mitigation due to its ability to improve soil quality, store carbon, and reduce greenhouse gas emissions. Faced with challenges posed by the growing global population and the reduction of arable land, biochar stands out as a sustainable solution, applicable as a soil amendment and adsorbent for contaminant removal. This study explores the potential of watermelon and banana peels as lignocellulosic biomasses for thermochemical conversion processes, focusing on the production of biochars through Hydrothermal Carbonization (HTC) and Microwave-Assisted Pyrolysis (MAP). Hydrothermal Carbonization (HTC) emerges as a promising technology for repurposing these residues. Based on moderate temperatures and high pressures, this wet process utilizes water from the biomass, which reaches a subcritical state in the reactor, facilitating the breakdown of cellulose, hemicellulose, and lignin fibers. This method mimics the natural formation of coal and produces hydrochars with specific characteristics. In this study, the hydrochar obtained via HTC demonstrated a solid yield of up to 63.44%, oxygenated functional groups (OFG) content of 5.50 mmol/g, and a BET surface area of 5.16 m²/g, highlighting its applicability as an adsorbent. On the other hand, Microwave-Assisted Pyrolysis (MAP) uses microwave radiation to rapidly heat biomass in an oxygen-free environment, promoting thermal decomposition. This process is characterized by high energy efficiency and precise control over heating parameters, resulting in biochars with a composition enriched in nitrogen (7.93%), phosphorus (0.48%), and potassium (7.62%), with a solid yield of up to 74%, making them ideal for application as biofertilizers. The variables studied included temperature (°C), the ratio between the biomasses (watermelon peel as biomass 1 and banana peel as biomass 2), and time (min). Comparative results show that HTC, due to its high OFG content, is more suitable for adsorbent production, while MAP, with its NPK-rich composition, is recommended for agricultural applications. This study underscores the role of biochar as a sustainable and efficient alternative to mitigate the environmental impacts of inadequate agro-industrial waste management, promoting sustainability in waste management and soil quality improvement.

Keywords: Watermelon peel, banana peel, hydrothermal carbonization, microwave-assisted pyrolysis, agriculture, adsorption.

CAPÍTULO 1

1 Introdução

A gestão de resíduos é um dos maiores desafios que a humanidade enfrenta neste século, agravado pelo crescente volume de resíduos provenientes de diversas fontes. Este problema é ainda mais intensificado pelo crescimento populacional, urbanização, modernização e as consequências do avanço das atividades sociais, econômicas e industriais.

Além disso, a necessidade de produzir alimentos suficientes para a população mundial em expansão, fornecer matérias-primas para as indústrias e acompanhar o desenvolvimento socioeconômico global tem aumentado o foco no setor agrícola, o que, por sua vez, resultou em uma maior produção de resíduos. Nas últimas décadas, as atividades agrícolas têm crescido substancialmente. A geração global de resíduos agrícolas aumentou de cerca de 998 milhões de toneladas por ano para dezenas de bilhões de toneladas anuais estimadas nos últimos 50 anos (AWOGBEMI; KALLON, 2022; DUQUE-ACEVEDO et al., 2020).

Os resíduos agrícolas são substâncias geradas ao longo da cadeia de valor agrícola, seja na forma de matérias-primas, intermediários ou produtos finais. Durante operações como limpeza de terrenos, preparação do solo, capina, colheita, consumo e processamento industrial, grandes quantidades de resíduos são geradas e descartadas. Quando esses materiais não são mais úteis, são classificados como resíduos e, portanto, eliminados (AWOGBEMI; KALLON; AIGBODION, 2021).

Em 2016, a geração global de resíduos foi de aproximadamente 2.017 milhões de toneladas (MT) e projeta-se que aumente para 2.586 MT até 2030 e para 3.401 MT até 2050. As regiões do Leste Asiático e Pacífico, Europa e Ásia Central, e Sul da Ásia são as três maiores contribuintes para a geração global de resíduos. A África Subsaariana é a região com o crescimento mais rápido na produção de resíduos, com a expectativa de que a quantidade quase triplique até 2050 em comparação com os dados de 2016 (ROY; DIAS, 2017).

Os resíduos gerados no setor agrícola podem ser sólidos, líquidos ou em forma de chorume, resultando de diversas operações e processos na fazenda, bem como da conversão industrial e processamento de produtos agrícolas. O descarte e manejo inadequados desses resíduos representam sérias ameaças sociais, de saúde e ambientais para a humanidade. Práticas ineficazes e insustentáveis de gerenciamento de resíduos agrícolas, como queimadas, limpeza em drenagens e despejos inadequados, contribuem para incêndios em áreas de

vegetação, intensificam o desmatamento, liberam odores desagradáveis e criam ambientes propícios para a proliferação de mosquitos, moscas, baratas, roedores e patógenos que causam doenças, afetando a saúde humana.

No entanto, quando geridos corretamente, os resíduos agrícolas podem ser transformados em oportunidades, como a recuperação de materiais preciosos, adição de valor, conservação de recursos e promoção da sustentabilidade ecológica (HAQUE; FAN; LEE, 2023; SONU et al., 2023). Esses resíduos podem ser convertidos em recursos de alto valor agregado, contribuindo para a segurança energética e apoiando a economia circular.

Uma das abordagens econômicas, ecológicas e sustentáveis para o gerenciamento de resíduos agrícolas é convertê-los em formas úteis. Neste sentido, os processos termoquímicos surgem como uma alternativa. Tais processos geram produtos sólidos (biocarvão), líquidos (bio-óleo) e gasosos, sendo o produto majoritário e suas características dependentes do processo de termoconversão, das condições operacionais e da composição da biomassa precursora.

Os processos de termoconversão são alternativas para a produção de biocombustíveis e comodites para a indústria de química fina, além da geração de carvões que também podem ser aplicados como biofertilizantes, suporte de proteínas e catalisadores, material adsorvente, entre outros (NOGUEIRA, 2020).

Neste contexto, duas técnicas de conversão termoquímica têm se destacado pela sua eficiência e viabilidade: a Carbonização Hidrotérmica (HTC) e a Pirólise Assistida por Microondas (PAM). A Carbonização Hidrotérmica é um processo que ocorre em meio aquoso sob condições de temperaturas moderadas e altas pressões, permitindo a conversão de biomassa em biocarvão sem a necessidade de secagem prévia. A HTC, geralmente realizada em temperaturas inferiores a 280°C, gera produtos sólidos carbonáceos, também chamados de hidrocarvões, com diversos grupos funcionais polares. Estes grupos na superfície do hidrocarvão melhoraram a afinidade com alguns adsorbatos. (LI et al., 2022)..

Por outro lado, a Pirólise Assistida por Microondas utiliza a energia das microondas para aquecer rapidamente a biomassa em atmosfera inerte, resultando na decomposição térmica dos materiais orgânicos e na formação de biocarvão. A PAM apresenta vantagens como a rápida taxa de aquecimento e a alta eficiência energética, além de permitir um controle preciso sobre as condições do processo, influenciando diretamente as propriedades finais do biocarvão.

Embora existam estudos relevantes sobre o aproveitamento das cascas de melancia e banana em diversas áreas tecnológicas, que comprovam o elevado potencial desses materiais para aplicações no tratamento de águas residuais, produção de biocombustíveis e bioplásticos, desenvolvimento de alimentos funcionais, e até mesmo nas indústrias cosmética e farmacêutica, ainda há uma lacuna significativa na literatura no que diz respeito às conversões termoquímicas. Particularmente, são escassos os estudos relacionados ao uso combinado dessas duas biomassas em processos como a copirólise e a cocarbonização hidrotermal. A sinergia potencial entre as propriedades das cascas de melancia e banana nesses processos pode resultar em materiais com características aprimoradas para uma variedade de aplicações. Portanto, é crucial que mais pesquisas sejam realizadas sobre as conversões termoquímicas combinadas dessas biomassas, com o objetivo de explorar plenamente suas capacidades e maximizar seu valor em diferentes setores.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi comparar as características físico-químicas e a eficiência de produção de biocarvão a partir de cascas de banana e melancia utilizando os métodos de Carbonização Hidrotérmica e Pirólise Assistida por Micro-ondas. Para isto, teve-se como objetivos específicos:

- Analisar as propriedades físico-químicas das cascas de banana e melancia antes dos processos de conversão termoquímica;
- Estudar o efeito das variáveis de processo no rendimento e características dos produtos da Carbonização hidrotérmica (HTC) e pirólise assistida por micro-ondas (PAM).
- Caracterizar os produtos obtidos pela HTC e PAM;
- Investigar o potencial do biocarvão produzido para aplicação na melhoria da qualidade do solo e na adsorção.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo, é realizada uma síntese do levantamento bibliográfico do estudo, abordando a caracterização da biomassa de forma geral, bem como de maneira específica voltada para os resíduos de melancia e banana. Além disso, são aprofundados temas relacionados aos processos de conversão termoquímica, com foco no processo de carbonização hidrotérmica e na pirólise assistida por micro-ondas. Em seguida, são apresentadas mais características e aplicações dos produtos resultantes dessas termoconversões.

2.1. Biomassas

A biomassa é um recurso natural dos ecossistemas, que provém de matéria orgânica, seja ela de origem vegetal ou animal (BEGUM et al., 2024). Este é o nome dado à matéria vegetal que é criada pela fotossíntese, em que a energia do sol converte CO_2 e água em matéria orgânica. Assim, a biomassa é direta ou indiretamente resultado do crescimento das plantas. É composta por elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Em menores proporções, pode-se encontrar enxofre na composição, ou até mesmo porções significantes de substâncias inorgânicas (SURATMAN et al., 2024). Alguns exemplos de fontes de biomassa são os resíduos agrícolas, industriais, agropecuários e urbanos ou culturas plantadas exclusivamente para a obtenção de biomassa, como as plantações de eucalipto cultivadas pelas indústrias de papel e celulose. Os combustíveis fósseis também podem ser chamados de biomassa, uma vez que são os restos fossilizados de plantas que cresceram alguns milhões de anos atrás, (WANG; WU, 2023).

De maneira geral, as biomassas apresentam propriedades e características distintas. Isso ocorre mesmo entre biomassas de mesma origem, pois essas características também dependem do tipo de processo ao qual elas são submetidas até a separação do resíduo. Além disso, as condições de cultivo influenciam nas propriedades da biomassa de origem agrícola, já que fatores como as condições climáticas podem alterar suas propriedades (CHAN et al., 2023).

A biomassa, independentemente de sua origem, tem sido amplamente utilizada como uma fonte potencial para a produção de energia, seja na forma sólida, líquida ou gasosa. No

entanto, a escolha de uma biomassa específica depende muito de sua composição e da finalidade desejada. Embora nem sempre sejam utilizadas diretamente para a geração de energia, os resíduos agroindustriais vêm ganhando destaque na produção de biocarvão e materiais à base de carbono, com aplicações industriais por meio de processos de conversão termoquímica. Entre os resíduos agroindustriais mais comuns como fonte de biomassa estão a casca de arroz, palha de trigo, cascas de frutas e o bagaço de cana (MARCINCYK; OLESZCZUK, 2022; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). A Tabela 1 apresenta as vantagens e desvantagens em relação à classificação e origem dessas biomassas.

Tabela 1- Classificação da biomassa, com suas vantagens e desvantagens

Fonte de Biomassa	Composição	Vantagens	Desvantagens
Florestal	Lignocelulose	• Renovável • Fonte de carbono natural abundante • Custo relativamente baixo • Redução de resíduos • Combustível sólido	• Emissão de poluentes (SO_x, NO_x, CO₂, CO, cinzas) • Custo elevado de processamento • Risco de desmatamento • Perda da biodiversidade • Baixa densidade energética • Eficiência energética limitada
Agrícola	Lignocelulose	• Renovável • Disponível em grande quantidade • Redução de resíduos agrícolas • Combustível sólido e líquido • Geração de renda adicional	• Baixa densidade energética • Alta umidade, necessitando secagem • Uso de fertilizantes e pesticidas pode impactar a qualidade • Alto custo de processamento
Indústria e	Lignocelulose	• Renovável	• Biomassa de

Alimentos	Óleos e gorduras	• Alto poder calorífico • Aproveitamento de subprodutos (óleos e gorduras) • Possibilidade de produção de biocombustíveis líquidos	composição complexa • Alto custo de processamento • Grande quantidade de água • Presença de resíduos químicos e gorduras que exigem tratamento específico
Resíduos Urbanos (adicionado)	Resíduos sólidos urbanos, matéria orgânica	• Redução de resíduos sólidos urbanos • Possibilidade de conversão em biogás ou combustíveis líquidos • Fonte abundante em áreas urbanas	• Elevado custo de separação e processamento • Presença de contaminantes • Alta variabilidade na composição • Potencial para emissão de poluentes no processo de conversão
Resíduos Agroindustriais (adicionado)	Lignocelulose, óleos, resíduos orgânicos	• Renovável • Redução de resíduos industriais • Geração de biocombustíveis sólidos e líquidos • Aplicações industriais crescentes	• Presença de resíduos químicos e contaminantes • Alto custo de processamento • Complexidade na separação de resíduos • Exigência de tecnologias avançadas para conversão eficiente

Fonte: Adaptado de SENTHIL & LEE, 2021

Diversas referências sobre a classificação de potenciais biomassas avaliam não apenas a sua composição, mas também suas propriedades e aplicações em diferentes áreas. A biomassa é uma fonte renovável de grande interesse por sua versatilidade, sendo utilizada em setores que vão desde a geração de energia até a produção de materiais avançados. Muitos estudos focam especificamente na conversão de biomassa em biocarvão para aplicações tecnológicas e ambientais. Por exemplo, a produção de biocarvão tem sido explorada como catalisador em reações químicas (AWOGBEMI; KALLON; AIGBODION, 2021), em processos de reforma de solo para melhorar a fertilidade e a qualidade das terras agrícolas (LI et al., 2022; LIAO et al., 2020; SAPTI et al., 2019) (LANG et al., 2023; LIAO et al., 2020; MARCIŃCZYK; OLESZCZUK, 2022), e em aplicações de adsorção do corante azul de metileno (LEE; LEE, 2024). Além disso, biomassa é cada vez mais empregada no desenvolvimento de materiais avançados para o armazenamento de energia, como eletrodos para supercapacitores e baterias (SAPTI et al., 2019).

Embora o uso da biomassa lignocelulósica, composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, não seja novidade, há uma renovação crescente no interesse científico por suas propriedades. Isso se deve a fatores econômicos, éticos e ambientais, que impulsionam a busca por fontes energéticas sustentáveis e alternativas aos combustíveis fósseis (BEGUM et al., 2024) REZA et al., 2014). Do ponto de vista econômico, a conversão eficiente da biomassa pode reduzir custos em indústrias energéticas, especialmente em regiões onde resíduos agrícolas e florestais são abundantes. No entanto, desafios permanecem, como os elevados custos de processamento e a necessidade de tecnologias mais avançadas para aumentar a eficiência das conversões termoquímicas, como a pirólise e a gaseificação.

Portanto, a biomassa, em suas diversas formas e aplicações, permanece uma área de intensa pesquisa, especialmente à medida que o mundo busca transitar para uma economia de baixo carbono. As futuras pesquisas devem continuar a focar em melhorias tecnológicas, como o aumento da eficiência energética e a redução de emissões no processo de conversão, além de considerar os impactos socioambientais e éticos de seu uso.

2.1.1 Biomassas Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é um recurso energético de grande importância, amplamente reconhecido por sua sustentabilidade ambiental. Representando cerca de 14% da energia primária global, fica atrás apenas do carvão, petróleo e gás natural em termos de contribuição energética (NOGUEIRA; DUARTE; BARROZO, 2019). Ela é composta principalmente por três componentes: celulose, hemicelulose e lignina, como mostrado na

Figura 1. Além disso, contém outros componentes em menores proporções, como materiais inorgânicos.

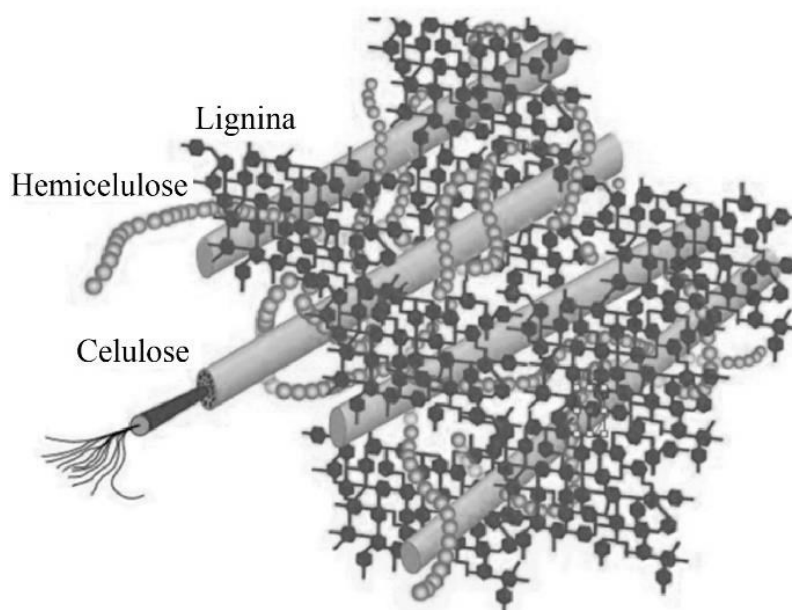


Figura 1- Representação de celulose, hemicelulose e lignina em células vegetais

Fonte: WANG et al., 2017

Esses três principais constituintes: celulose, hemicelulose e lignina, estão quimicamente entrelaçados por meio de ligações não covalentes e redes poliméricas, conferindo à planta sua estrutura rígida e resistência (KAMBO; DUTTA, 2015). A celulose é o componente predominante, seguida pela hemicelulose e lignina, variando de acordo com o tipo de biomassa. A composição típica das biomassas lignocelulósicas consiste em 40% a 60% de celulose, 15% a 30% de hemicelulose e 10% a 25% de lignina (WANG et al., 2017).

Esses materiais possuem algumas vantagens em relação aos combustíveis fósseis, como a estabilidade de preço, o que os torna uma alternativa interessante para diversas aplicações energéticas. A disposição dos componentes celulósicos e lignínicos nas células vegetais, conforme ilustrado na Figura 1, é fundamental para o desenvolvimento de biocombustíveis e outros derivados, que visam substituir fontes não renováveis.

A celulose é um polissacarídeo linear e de grande tamanho formado por cadeias longas, compostas por unidades de glicose conectadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Ela é considerada o polissacarídeo mais abundante no mundo (WANG et al., 2017). A Figura 2. ilustra a formação do polímero de celulose a partir da glicose.

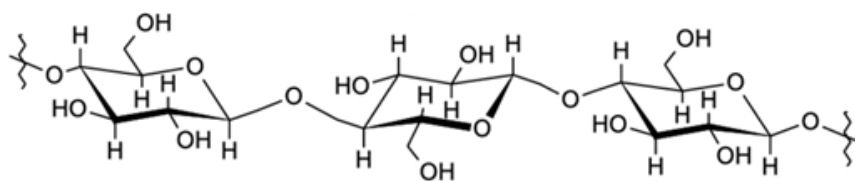


Figura 2- Formação da cadeia de celulose pela união de unidades β -D-glucose

Fonte: Adaptado de MORAIS et al., 2005

A celulose pode apresentar diferentes estruturas cristalinas devido à presença de grupos hidroxila, que formam uma grande quantidade de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (CHEN et al., 2021). Essas estruturas podem ser identificadas pelos diversos planos cristalográficos, que são observados por meio da difratometria de raio-X (DRX). A forma mais comum é a celulose I, geralmente encontrada nas paredes celulares das plantas e dividida em dois subtipos: celulose I α e celulose I β . A celulose I α é típica de algas, enquanto a celulose I β é predominante em plantas superiores. A proporção entre celulose I α e I β varia conforme a fonte de celulose. Já a celulose II pode ser obtida a partir da celulose I por dois processos: regeneração (solubilização seguida de recristalização) e mercerização (tratamento com substâncias alcalinas). Por outro lado, a celulose III pode ser produzida a partir da celulose I ou II através de tratamento com amônia anidra, sendo um processo reversível (OGEDA; PETRI, 2010).

A hemicelulose, por sua vez, é formada por cadeias curtas de heteropolissacarídeos, ou seja, compostos de diferentes tipos de açúcares. Este componente é amorfo e apresenta uma estrutura ramificada. Na sua composição, encontram-se hexoses (como glicose, manose e galactose), pentoses (como xilose e arabinose), além de outros açúcares em menor quantidade (ramnose e frutose) e alguns ácidos urônicos, como o ácido 4-O-metil-d-glucurônico, o ácido d-glucurônico e o ácido d-galacturônico, além de grupos acetilados. A Figura 3 ilustra uma estrutura típica de hemicelulose (SUN et al., 2023).

A lignina é um polímero de estrutura e composição complexas (Figura 4). Ela é responsável por conferir rigidez às plantas e árvores. Acredita-se que as plantas terrestres superiores só surgiram após o desenvolvimento da biossíntese da lignina, já que esse composto desempenha funções essenciais no suporte estrutural e no transporte de água, fundamentais para a sobrevivência das plantas vasculares terrestres (AWASTHI et al., 2023; JACQUELINE; VELVIZHI, 2024).

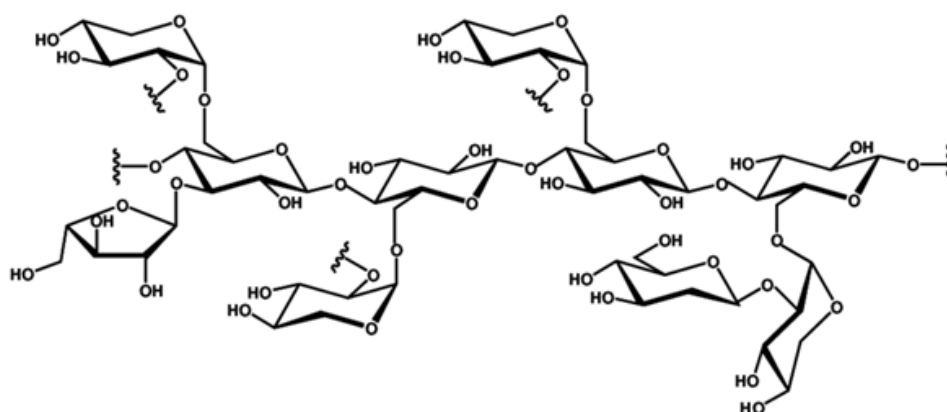


Figura 3- Estrutura da hemicelulose

Fonte: Adaptado de P. M. DONATE, 2014

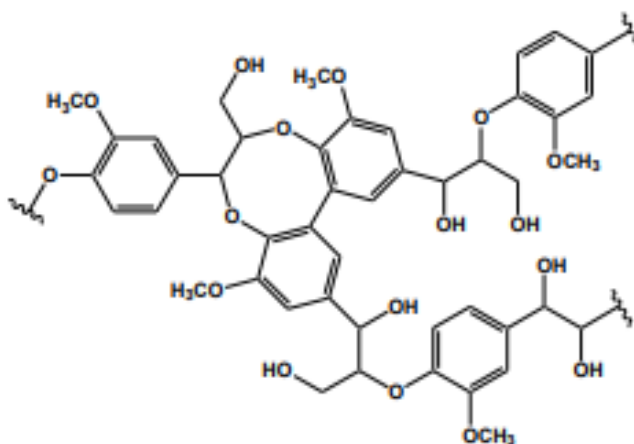


Figura 4- Estrutura da lignina

Fonte: P. M. DONATE, 2014

A lignina é formada predominantemente pelo acoplamento de um monômero ao polímero em expansão. Esse processo ocorre de maneira relativamente simples, pois a polimerização é inteiramente química, sem a necessidade de controle por enzimas ou proteínas específicas. Diversos compostos fenólicos, que são moléculas aromáticas, são considerados "monômeros de lignina", e eles se unem através de reações radicais e cruzadas entre si (RALPH; LAPIERRE; BOERJAN, 2019).

Além destes principais componentes, os extrativos também presentes na biomassa podem constituir entre 4% e 10% da massa total da biomassa. Esses compostos orgânicos de baixo peso molecular fazem parte da estrutura da parede celular e são solúveis tanto em água quanto em solventes orgânicos (SILVA; DUARTE; BARROZO, 2019). De acordo com GUO

et al., (2010), os extrativos presentes na biomassa desempenham um papel catalisador nas reações que formam ácidos, e sua ausência pode favorecer a geração de água e dióxido de carbono (CO₂) durante o processo de pirólise da biomassa.

No Brasil, os resíduos oriundos do processamento de frutas representam uma importante fonte de biomassa lignocelulósica. Com uma produção superior a 40 milhões de toneladas anuais, o país se destaca como o terceiro maior produtor de frutas do mundo, ficando atrás apenas da China e da Índia (COSTA et al., 2024).

2.1.1.1 Produção de melancia no Brasil

A melancia (*Citrullus lanatus*), pertencente à família Cucurbitaceae, é amplamente cultivada em climas favoráveis que variam das regiões tropicais às temperadas, sendo consumida em todo o mundo. Esta fruta tem grande importância tanto na alimentação quanto na economia do agronegócio brasileiro (MAMIRU; GONFA, 2023; OOTANI et al., 2017; SONG et al., 2018).

De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2023, o Brasil produziu aproximadamente 1.781.971 toneladas de melancia, cultivadas em uma área de 80.833 hectares, resultando em um rendimento médio de 22.045 kg por hectare. O valor da produção alcançou 2.226.869 mil reais. Em 2017, havia 150.211 estabelecimentos rurais dedicados ao cultivo dessa fruta. A Bahia lidera a produção nacional, seguida por Goiás, que produziu 204.617 toneladas em 2023 (IBGE, 2023).

O estado de Minas Gerais foi responsável por 28.456. As variedades mais comercializadas são as melancias grandes, com peso entre 8 e 15 kg, destinadas ao mercado interno. Já as variedades sem sementes e as mini melancias, que pesam entre 1 e 6 kg, têm menor volume de vendas (SAPTI et al., 2019).

2.1.1.1.1 Casca de melancia

As cascas de melancia correspondem a aproximadamente 30% a 41% do peso total da fruta, e, como resíduo agrícola de alta emissão, representam uma preocupação ambiental significativa. Isso torna essencial compreender o potencial sustentável da casca, tanto do ponto de vista ecológico quanto econômico (LANG et al., 2023; GUO et al., 2021).

A nível global, estima-se que, entre 2017 e 2018, cerca de 42 milhões de toneladas de subprodutos de melancia, como cascas e sementes, foram gerados por indústrias de processamento de suco, produtores artesanais e restaurantes, durante o preparo e consumo da fruta (ZIA et al., 2021). Dado o aumento contínuo da população, a escassez de recursos

renováveis, a redução de áreas agrícolas e o acúmulo crescente desses resíduos, há uma necessidade urgente de agregar valor a esses subprodutos. A casca da melancia pode ser aproveitada como biomassa, ingrediente substitutivo em diversas indústrias, como a de alimentos, farmacêutica e de embalagens (RICO et al., 2020).

2.1.1.2 Estudos e aplicações referentes a casca de melancia

Os estudos sobre o aproveitamento dos resíduos da melancia, especialmente cascas e sementes, começaram a ganhar destaque a partir dos anos 2000. Uma revisão da literatura, abrangendo o período de 2000 a 2021, revelou um crescente interesse na utilização dessas partes da melancia, que geralmente são descartadas, devido ao seu elevado potencial bioativo e valor nutritivo. Diversas pesquisas têm se concentrado em explorar esses resíduos em diferentes aplicações, como a produção de farinha, a extração de compostos bioativos, a fabricação de biocombustíveis, a alimentação animal e o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis. Esse interesse reflete uma tendência global de valorização de subprodutos agrícolas, com o objetivo de promover a sustentabilidade e a economia circular ao transformar resíduos em recursos de alto valor agregado.

TANG et al., (2024) estudaram a utilização de biocarvão dopado com nitrogênio e enxofre, derivado da casca de melancia, como catalisador para a degradação da tetraciclina, um poluente amplamente presente no meio ambiente. A pesquisa avaliou a eficácia desse material na ativação do peroximonossulfato (PMS), com o objetivo de promover a degradação da tetraciclina em soluções aquosas. Os resultados indicaram uma taxa de degradação de 90,02% da tetraciclina em apenas 40 minutos, destacando o potencial do biocarvão como uma solução sustentável para o tratamento de efluentes contaminados e a gestão de resíduos.

SHA et al., (2023) estudaram a remoção de fluoreto de soluções aquosas utilizando um biocarvão derivado da casca de melancia, modificado com ferro e lantânio. O foco principal da pesquisa foi avaliar a eficácia desse biocarvão na adsorção de fluoreto, um poluente significativo em águas subterrâneas, e investigar os fatores que influenciam o processo de adsorção, como a concentração inicial de fluoreto, o tempo de contato e a quantidade de adsorvente utilizada. Além disso, foram realizados estudos cinéticos e de caracterização do material adsorvente para compreender melhor os mecanismos envolvidos na remoção do fluoreto.

SANGWAN et al., (2023) investigaram o desenvolvimento e a caracterização de emulsões duplas água/óleo/água (W/O/W) utilizando pó de casca de melancia. O foco

principal foi avaliar a eficiência de encapsulação de compostos bioativos, como polifenóis, e a estabilidade das emulsões. Além disso, o estudo abordou a valorização de resíduos agroindustriais, como a casca de melancia, visando promover práticas sustentáveis na indústria alimentícia.

MEGHWAR et al., (2024) investigaram o uso da casca de melancia eletrolisada na produção de pães azimos, buscando melhorar a qualidade e a aceitação do produto. A casca foi tratada com eletrólise e incorporada em diferentes proporções na massa. Os resultados indicaram um aumento no teor de minerais, propriedades funcionais e bioatividade dos pães, além de uma melhora na aceitabilidade sensorial com o uso da eletrólise.

MOLINA et al., (2023) avaliaram o impacto da casca de melancia na saciedade, glicemia pós-prandial e função intestinal em participantes saudáveis. O estudo cruzado randomizado comparou o consumo de melancia com e sem casca. Os resultados demonstraram que a casca aumentou a saciedade e estabilizou a resposta glicêmica, porém a melancia sem casca teve maior aceitação sensorial.

HOANG PHAN QUANG et al., (2022) sintetizaram um material à base de óxido de zircônio e biocarvão de casca de melancia para remover nitrato de soluções aquosas. O biocarvão foi produzido por pirólise e melhorado com nanopartículas de óxido de zircônio. O material apresentou alta capacidade de adsorção de nitrato, sendo promissor para o tratamento de água contaminada.

KOUNIBA et al., (2024) investigaram o uso da casca de melancia como biocoagulante para o tratamento de água contaminada por metais e turbidez. A casca foi caracterizada e utilizada em um processo de coagulação-floculação, otimizado pelo design experimental Box-Behnken. A casca de melancia mostrou alta eficiência na remoção de zinco, cobre e turbidez, sendo uma alternativa promissora aos coagulantes químicos.

MAMIRU & GONFA, (2023) extraíram pectina da casca de melancia usando ácido acético e caracterizaram suas propriedades. A extração foi otimizada pela metodologia de superfície de resposta. A casca de melancia mostrou-se uma fonte alternativa para a produção de pectina com bom rendimento e qualidade.

2.1.1.3 Produção de banana

De acordo com o IBGE, (2023) O Brasil é o quarto maior produtor mundial de banana, com uma produção anual de aproximadamente 6.825.724 toneladas em 2023, cultivadas em

uma área de 456.522 hectares, resultando em um rendimento médio de 14.952 kg por hectare. O valor da produção atingiu 13.808.363 mil reais. Conforme o Censo Agropecuário de 2017, existiam 202.513 estabelecimentos dedicados ao cultivo de banana, totalizando 443.064 mil pés. O estado de São Paulo lidera a produção nacional, com cerca de 976 mil toneladas, representando aproximadamente 14% do total produzido no país. A Bahia ocupa a segunda posição, com uma produção de aproximadamente 913.790 toneladas (IBGE, 2023).

2.1.1.3.1 Casca de banana

As cascas de banana, que representam cerca de 30% do peso total da fruta, são comumente descartadas, o que pode gerar sérios impactos ambientais devido à sua alta susceptibilidade à degradação microbiana (JACQUELINE; VELVIZHI, 2024; NERIS et al., 2018; WANG et al., 2023). No entanto, esses resíduos têm um grande potencial para serem aproveitados de forma sustentável, uma vez que são ricos em pectina e celulose, conforme identificado por AHSAN et al., (2024). Esses componentes fazem das cascas de banana uma matéria-prima promissora tanto para o desenvolvimento de novos produtos quanto para a redução de desperdícios, criando oportunidades econômicas e ambientais.

A exploração desses resíduos pode ser voltada para a produção de insumos de alto valor agregado, especialmente em setores como o de fertilizantes, alimentos, embalagens e biotecnologia, ao transformar um subproduto de descarte comum em uma fonte útil e sustentável. Aproveitar esses recursos não só minimiza o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado, como também abre portas para inovações que favorecem a economia circular, promovendo o uso eficiente de matérias-primas que, de outra forma, seriam desperdiçadas.

Desta forma, a casca de melancia e banana apesar de serem orgânicos, devem ser destinados corretamente, pois o seu descarte inadequado pode gerar problemas ambientais, além da perda de matérias-primas e energia (NÓBREGA et al., 2015). Portanto, agregar valor aos subprodutos gerados durante o processamento da casca de melancia e de banana é de grande interesse econômico e ambiental. Para isso, é necessário o desenvolvimento de pesquisas científicas que viabilizem a utilização eficiente, econômica e segura desses materiais.

2.1.1.4 Estudos e aplicações referentes a casca de banana

A casca de banana, um subproduto abundante e frequentemente descartado pela indústria de processamento de alimentos, tem despertado crescente interesse científico devido

ao seu potencial em diversas aplicações. Pesquisas recentes têm explorado suas propriedades bioativas, nutricionais e tecnológicas, visando à sua valorização e ao desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, além de contribuir para a redução do impacto ambiental do seu descarte.

AHMED et al., (2024) investigaram a aplicação da casca de banana na produção de um adsorvente ecológico para a remoção de cromo hexavalente (Cr(VI)) e corantes ácidos de efluentes aquosos. O estudo demonstrou a eficácia do óxido de grafeno reduzido com casca de banana (BRGO) na adsorção desses poluentes, destacando seu potencial para o tratamento de águas residuais, especialmente da indústria de curtumes.

SAPTI et al., (2019) exploraram o uso da casca de banana na produção de bioetanol e outros compostos de alto valor agregado, como o d-limoneno e o ácido cítrico. A pesquisa otimizou o pré-tratamento, a hidrólise enzimática e a fermentação da biomassa da casca de banana, confirmando seu potencial para processos de biorrefinaria e a obtenção de bioprodutos.

NEOLAKA et al., (2024) desenvolveram um adsorvente à base de celulose a partir da casca de banana ativada com suco de limão para a remoção do corante Rodamina B do ambiente aquático. O estudo comprovou a eficácia do adsorvente na eliminação desse poluente, demonstrando seu potencial para o tratamento de águas residuais e a redução da poluição ambiental.

ESSA et al., (2024) investigaram o uso de biocarvão modificado com nanopartículas de ZnO , derivado da casca de banana, para a remoção adsorptiva de azul de metileno da água. Os resultados mostraram que o nanocompósito $\text{ZnO}_x/\text{BC1-x}$ apresentou alta eficiência na remoção do corante, sendo uma alternativa promissora para o tratamento de águas residuais contaminadas.

AHSAN et al., (2024) exploraram a pectina extraída da casca de banana verde como um substituto funcional da gordura em muffins. O estudo demonstrou que a pectina da casca de banana verde pode ser utilizada como substituto parcial da gordura em produtos de panificação, mantendo a qualidade dos muffins e reduzindo seu teor de gordura.

CHANNEI et al., (2024) utilizaram a casca de banana em conjunto com o fotocatalisador TiO_2 para a descoloração eficiente do verde malaquita. O compósito TiO_2/BP apresentou maior eficiência na degradação fotocatalítica do corante em comparação ao TiO_2 puro, demonstrando seu potencial para o tratamento de águas residuais.

ALI et al., (2024) prepararam nanocompósitos de alginato de sódio/casca de banana/óxido de grafeno reduzido para a remoção eficaz de cobre e níquel de soluções aquosas. Os resultados demonstraram a alta capacidade de remoção dos metais pelos nanocompósitos, evidenciando seu potencial para a remediação de metais tóxicos e o tratamento de águas residuais.

RAVEENA et al., (2024) investigaram os glicocerebrosídeos (GCs) da casca de banana verde, relatando suas propriedades anti-inflamatórias e de inibição da α -glicosidase. O estudo destacou o potencial dos GCs como um candidato promissor para aplicações terapêuticas, além de seu uso em cosméticos como ingrediente hidratante.

2.2. Processos de conversão termoquímica

A conversão termoquímica consiste na quebra dos componentes orgânicos presentes na biomassa, gerando produtos sólidos, líquidos e gasosos (MEI et al., 2024). A natureza desses produtos, suas quantidades e suas composições dependem diretamente do tipo de biomassa utilizado, da técnica aplicada e das condições específicas do processo (SEO et al., 2022; ZHANG et al., 2024). De maneira geral, a Tabela 2 apresenta um resumo dos processos de conversão termoquímica.

Tabela 2 - Processos de conversão termoquímica

		Processo		Aumento da temperatura
		Seco	Úmido	
Produto principal	Gás	Gaseificação	Gaseificação hidrotérmica	
	Líquido	Pirolise rápida	Liquefação hidrotérmica	
	Sólido	Pirólise lenta (carbonização) e Torrefação	Carbonização hidrotérmica	

Fonte: Adaptado de BARREIRO et al., 2013

2.2.1 Processos a Seco

Os processos a seco incluem a torrefação, a carbonização (pirólise lenta), a pirólise rápida e a gaseificação. A gaseificação é realizada em temperaturas geralmente superiores a 750°C, convertendo a biomassa sólida e/ou líquida em um material gasoso (BRIDGWATER,

2012b). O gás gerado, chamado de syngas, tem alto poder calorífico e pode ser usado para geração de energia ou produção de biocombustíveis (AWOGBEMI; KALLON, 2022). O syngas é uma mistura de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e hidrocarbonetos leves, como etano (C₂H₆) e propano (C₃H₈), além de hidrocarbonetos mais pesados. No entanto, também podem se formar gases indesejáveis, como ácido sulfídrico (H₂S) e clorídrico (HCl), ou gases inertes, como nitrogênio (N₂) (MATHIMANI et al., 2019). A maioria das reações de gaseificação são endotérmicas, mas a oxidação parcial da biomassa é exotérmica, o que requer condições de baixo teor de oxigênio para oxidar apenas parte da biomassa, gerando dióxido de carbono e energia, ativando a segunda etapa do processo.

2.2.1.1 Pirólise

A pirólise é um processo de decomposição térmica dos componentes da biomassa, que ocorre mediante a aplicação de calor, podendo acontecer com ausência total ou parcial de oxigênio. Os principais produtos gerados incluem uma mistura de gases ricos em hidrocarbonetos (syngas), um líquido composto por vários compostos orgânicos, principalmente oxigenados (bio-óleo), e um resíduo sólido com alto teor de carbono conhecido como biocarvão ou biochar.

Historicamente, os processos de pirólise eram usados principalmente para a produção de carvão, mas o interesse na geração de produtos líquidos é mais recente. Diversos estudos vêm sendo realizados para analisar os fatores que influenciam a eficiência e a qualidade dos produtos resultantes. Esses fatores incluem a variação da biomassa utilizada, a temperatura da reação, o tempo de permanência, a adição de aditivos ou catalisadores, a pressão do processo, entre outros (PANG, 2019).

As reações que ocorrem durante a pirólise são complexas devido à ampla gama de temperaturas e à natureza variada da biomassa. Geralmente, envolvem reações simultâneas como desidratação, despolimerização, repolimerização, fragmentação, rearranjo e condensação, conforme ilustrado na Figura 5 (DICKERSON e SORIA, 2013).

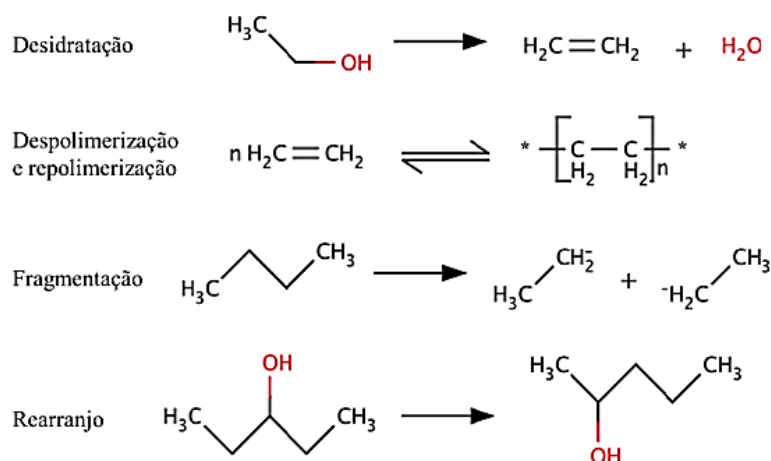


Figura 5 - Reações envolvidas na pirólise

Fonte: Adaptado de DICKERSON & SORIA, 2013

A decomposição da biomassa começa com uma fase de secagem, na qual ocorre a evaporação da umidade livre. As temperaturas durante esse estágio variam entre 100 °C e 150 °C. O segundo estágio é chamado de pirólise primária, ocorrendo entre 200 °C e 600 °C, e envolve a quebra das macromoléculas da biomassa, resultando na formação de carvão, gases condensáveis (como vapores e precursores do líquido pirolítico) e gases não condensáveis. A terceira e última etapa, conhecida como pirólise secundária (300 °C a 900 °C), é marcada pela decomposição adicional dos gases condensáveis, que passam por reações de isomerização, condensação ou polimerização, gerando mais carvão e gases não condensáveis (CHAN et al., 2023).

Além disso, os processos de decomposição descritos envolvem diversos fenômenos de transferência de calor e massa tanto dentro quanto fora das partículas. Em relação à temperatura no processo de pirólise, sabe-se que temperaturas mais baixas e maiores tempos de residência favorecem a formação de carvão. Por outro lado, temperaturas elevadas e maiores tempos de residência aumentam a conversão da biomassa em gás. Temperaturas intermediárias e tempos de residência mais curtos são ideais para a produção de líquidos (BRIDGWATER, 2012b).

Os níveis das variáveis do processo de pirólise, como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência dos vapores, podem resultar em diferentes tipos de pirólise e diferentes rendimentos de produtos. A Tabela 3 apresenta uma comparação entre os diferentes tipos de pirólise.

Tabela 3 - Comparação entre os processos de conversão termoquímica em termos de

Tipo	Condições	Líquido	Sólido	Gases
Pirólise Rápida	~500°C, curto tempo de residência dos vapores quentes (< 2 s)	75% (bio-óleo)	12%	13%
Pirólise Intermediária	~400°C, tempo de residência dos vapores quentes: 5-20 s	40% (em duas fases)	40%	20%
Pirólise Lenta (Carbonização)	~400°C, longo tempo de residência dos vapores (horas)	30% (em duas fases)	35%	35%
Gaseificação	~750-900°C, curto tempo de residência dos vapores quentes (5 s)	Mínimo	~2%	~98%
Torrefação	~250-300°C, tempo de residência dos sólidos: até 30 min	15%	70-80%	15%

Fonte: BRIDGWATER, 2018.

2.2.1.2 Produtos da Pirólise

2.2.1.2.1 Bio-óleo

O bio-óleo é um dos produtos mais relevantes obtidos pela pirólise. Ele é uma mistura escura e viscosa composta por uma grande quantidade de água e diversos compostos orgânicos, como ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, éteres, ésteres, açúcares, furanos, alcenos e compostos oxigenados e nitrogenados (PANG, 2019). A quantidade de água presente no bio-óleo depende tanto da umidade inicial da biomassa quanto da formação de água durante o processo de pirólise (MATHIMANI et al., 2019).

2.2.1.2.2 Gases

Os gases pirolíticos que não são condensáveis surgem do craqueamento do alcatrão, da decomposição do carvão e das reações secundárias entre as espécies formadas durante o processo de pirólise (IWUOZOR et al., 2023). Esses gases são compostos principalmente por hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano e etileno, resultantes do craqueamento dos componentes da biomassa. O poder calorífico desses gases é em torno de 10 MJ/kg, o que permite sua utilização para gerar calor adicional no reator de pirólise,

produção de eletricidade, ou como combustível em turbinas a gás e motores industriais (BRIDGWATER, 2012b).

2.2.1.2.3 Carvão (Char)

O carvão resultante da pirólise pode ser aproveitado para diferentes finalidades, como a produção de carvão ativado, combustível, fertilizante e como corretor de solo. Ele também melhora a capacidade do solo em reter água. A adição de biochar ao solo auxilia na reposição de carbono, nitrogênio e micronutrientes, como magnésio, fósforo, potássio e ferro, que se esgotam após várias colheitas (TANG et al., 2013). Geralmente, o carvão possui um poder calorífico superior de cerca de 30 MJ/kg, embora esse valor possa variar conforme o tipo de biomassa utilizado, permitindo seu uso como combustível sólido.

2.2.1.3 Alguns trabalhos desenvolvidos na FEQUI-UFU sobre pirólise

A Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI-UFU) tem conduzido diversas pesquisas sobre a conversão termoquímica de biomassas usando a pirólise. Nos últimos anos, vários estudos foram publicados. A Figura 4 apresenta uma linha do tempo com alguns dos trabalhos realizados na FEQUI-UFU.

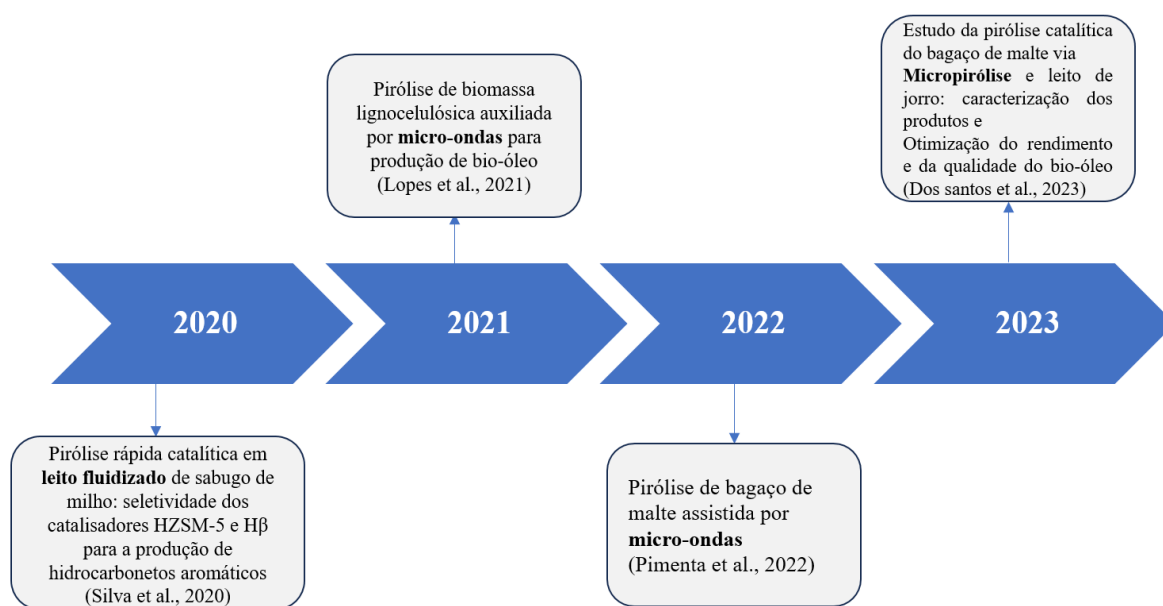


Figura 6 - Trabalhos realizados na FEQUI em pirólise

Fonte: Autor, 2024

SILVA (2020) investigou a pirólise rápida catalítica de sabugo de milho com o objetivo de analisar a seletividade dos catalisadores HZSM-5 e H β na produção de hidrocarbonetos aromáticos. O estudo mostrou que, que ambos os catalisadores nos níveis

mais altos da temperatura de reação e da concentração mássica de catalisador promoveram o aumento da seletividade para hidrocarbonetos e a redução no menor teor de compostos oxigenados.

LÓPES (2021) realizou uma revisão sobre a pirólise de biomassa lignocelulósica assistida por micro-ondas, comparando-a com a pirólise convencional. O estudo destacou que a pirólise assistida por micro-ondas (MAP) oferece melhor transferência de calor e massa, resultando em maior degradação térmica da biomassa. Fatores como taxas de aquecimento, temperatura de pirólise, tempo de residência e composição da biomassa foram identificados como influentes no processo, enquanto o tamanho das partículas mostrou pouca relevância. No entanto, assim como na pirólise convencional, o bio-óleo obtido ainda apresenta problemas como alta acidez, teor de água e baixa capacidade calorífica, tornando o processo de melhoramento essencial. Para aprimorar a qualidade do bio-óleo, Lopes sugeriu soluções como a co-pirólise e ajustes no sistema de condensação, destacando a pirólise catalítica, especialmente a via ex-situ, como a abordagem mais promissora para otimizar o produto.

PIMENTA (2022) estudou a pirólise assistida por micro-ondas do bagaço de malte com foco na produção de biocarvão, bio-óleo e gás, e analisou os rendimentos e a qualidade dos produtos obtidos. Os resultados mostraram que a temperatura, a granulometria da biomassa e a interação entre temperatura e tempo de reação influenciaram significativamente o rendimento do bio-óleo. Utilizando óxido de cálcio (CaO) como catalisador em um Planejamento Composto Central (PCC), foi possível atingir um rendimento máximo de bio-óleo de 30,88%, com 61,58% de hidrocarbonetos presentes, sendo considerados resultados promissores para a técnica utilizada. O bio-óleo produzido apresentou hidrocarbonetos aromáticos de interesse para a indústria química, enquanto o biocarvão apresentou 23,6% de carbono fixo e 33,98% de voláteis. Esses dados indicam que a pirólise assistida por micro-ondas é uma técnica eficiente, com bom potencial para produzir biocombustíveis e matérias-primas para a indústria química.

SANTOS (2023) investigou a utilização do bagaço de malte na produção de combustíveis e produtos químicos por meio da pirólise rápida em leito de jorro. Os resultados mostraram que os catalisadores à base de óxidos contribuíram significativamente para a desoxigenação dos vapores e elevaram a produção de hidrocarbonetos em até 38%. As condições ótimas para maximizar o rendimento do bio-óleo (41%) e aumentar o teor de hidrocarbonetos (15%) foram alcançadas em uma temperatura de 550°C e uma vazão de alimentação de 960 g/h. O bio-óleo obtido apresentou baixo teor de água e um elevado poder calorífico de 25 MJ/kg. O biocarvão produzido apresentou características semelhantes às dos

carvões minerais, conforme relatado na literatura. Esses achados indicam que o bagaço de malte tem um grande potencial para a produção de combustíveis por meio da pirólise rápida, especialmente quando se utilizam catalisadores para aprimorar a qualidade do bio-óleo.

2.2.1.4 Fundamentos das micro-ondas

As micro-ondas foram inicialmente previstas por James Clerk Maxwell em 1873, e em 1888, Heinrich Hertz confirmou sua existência por meio de experimentos. O uso das micro-ondas para o aquecimento de materiais rapidamente se popularizou, com o desenvolvimento dos primeiros fornos de micro-ondas após a Segunda Guerra Mundial (MUJUMDAR, 2010).

As micro-ondas pertencem ao grupo de radiação eletromagnética não ionizante, com frequências que variam entre 300 MHz e 300 GHz, sendo divididas em três faixas: ultra alta frequência (300 MHz a 3 GHz), super alta frequência (3 GHz a 30 GHz) e extrema alta frequência (30 GHz a 300 GHz). A frequência mais comumente utilizada para aquecimento é 2,45 GHz, pois oferece a melhor relação custo-benefício. Essa frequência corresponde a um comprimento de onda de aproximadamente 12,25 cm no espaço livre. Considerando o ar como meio de propagação, o comprimento de onda das micro-ondas varia de 1 m a 1 mm, conforme ilustrado na Figura 7.

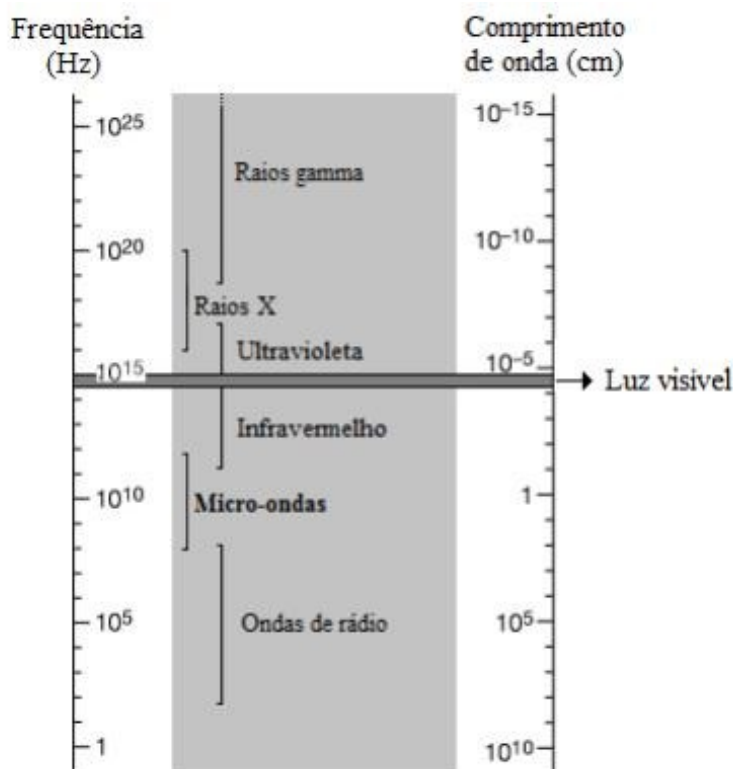


Figura 7 - Representação da região de micro-ondas no espectro eletromagnético

Fonte: Adaptado de Enciclopédia Britannica, 2017

Nas ondas eletromagnéticas planas, há um campo elétrico associado a um campo magnético, ambos caracterizados por um comprimento de onda (λ) que se propaga à velocidade da luz, desde que o meio seja o ar. Além disso, essas ondas possuem uma frequência, que é uma propriedade constante determinada pela fonte geradora da onda. A velocidade da onda varia conforme o meio material pelo qual ela se propaga. A quantidade de energia (E) de uma onda eletromagnética é medida em Joules (J) e calculada como o produto da constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J/Hz) pela frequência (f), expressa em Hertz (Hz).

Quando submetidas ao aquecimento por micro-ondas, uma grande quantidade de moléculas entra em estado de excitação rotacional ao colidirem com outras moléculas, o que resulta na conversão da energia rotacional em energia translacional, gerando calor como consequência. Uma molécula excitada pelo aquecimento de micro-ondas se aproxima de outra molécula e, no momento da colisão, a energia rotacional da primeira molécula é transformada em movimento translacional na segunda. Esse aumento na magnitude do vetor translacional é provocado pela colisão (LEADBEATER, 2010). Além disso, em ondas eletromagnéticas planas, o campo elétrico está conjugado com o campo magnético, como mostrado na Figura 8.

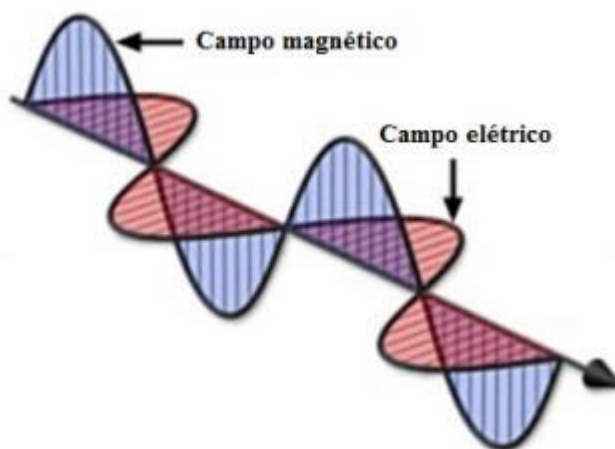


Figura 8 - Representação dos campos elétricos e magnéticos das ondas

Fonte: Adaptado de Florida State University, 2016

Além disso, as micro-ondas possuem muitas vantagens sobre o aquecimento convencional, conforme pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Comparação entre o aquecimento via micro-ondas e o convencional

Aquecimento via micro-ondas	Aquecimento elétrico
Aquecimento volumétrico	Aquecimento superficial
Rápido	Lento
Ponto quente	Sem ponto quente
Seletivo	Não seletivo
Depende das propriedades do material	Menos dependente
Aquecimento preciso e controlado	Menos controlável
Conversão de energia	Transferência de energia

Fonte: Adaptado de ZHANG et al., (2024)

No aquecimento por micro-ondas, as ondas eletromagnéticas atravessam as partículas da matéria-prima, convertendo-se em energia térmica no interior delas. Devido à perda de calor na superfície, essa energia térmica se concentra dentro da partícula e é gradualmente transferida para o exterior. Isso gera um gradiente de temperatura que vai do interior para a superfície, fazendo com que a temperatura na parte externa da partícula seja mais baixa, conforme mostrado na Figura 9.

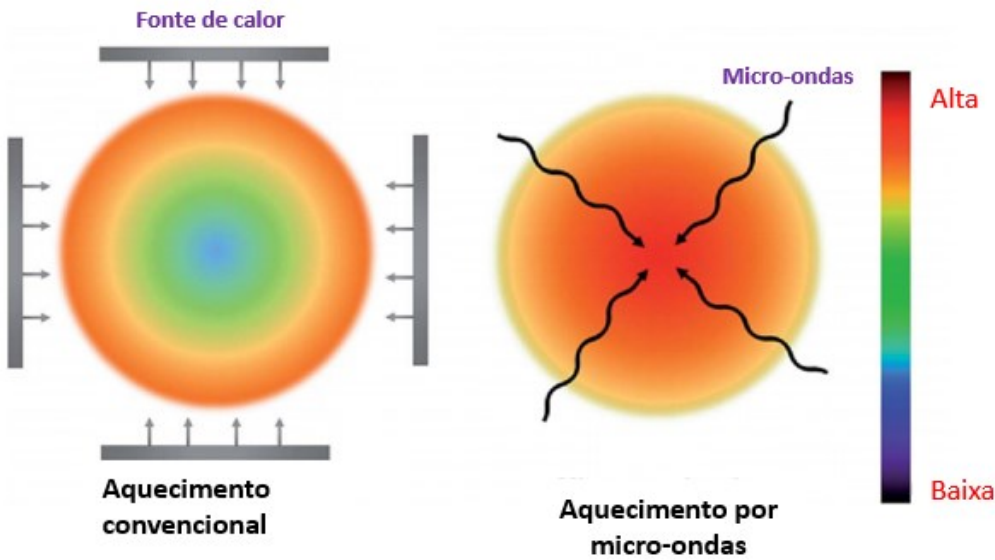


Figura 9 - Distribuição de temperatura nos aquecimentos elétrico e por micro-ondas

Fonte: Adaptado de HU et al., 2023

O aquecimento por micro-ondas tem a peculiaridade de gerar "pontos quentes", que são áreas superaquecidas, devido à distribuição desigual de calor. Isso acontece porque as propriedades eletromagnéticas e térmicas do material mudam de forma não linear com a temperatura (HILL; MARCHANT, 1996).

As micro-ondas são geradas pelo magnétron, que consiste em um ânodo com aletas, um cátodo emissor de elétrons, uma antena para propagação das ondas e ímãs permanentes. Essa energia é então guiada até um aplicador, onde o material a ser aquecido é exposto à radiação. Existem dois tipos de aplicadores: monomodo, que concentra as micro-ondas em um ponto, e multimodo, que cria múltiplos pontos de aquecimento (SOUSA et al., 2022).

Para evitar que as paredes do forno absorvam as micro-ondas, elas são projetadas para coincidir com os pontos de menor intensidade da onda. O aquecimento em si ocorre quando a radiação interage com componentes polares ou iônicos do material, que se reorientam rapidamente em resposta ao campo eletromagnético (MAO et al., 2024). Essa interação gera calor através de dois mecanismos principais: condução iônica, onde o movimento dos íons gera colisões e calor, e rotação dipolar, onde as moléculas se reorientam em relação ao campo eletromagnético, também gerando calor. A eficácia do aquecimento depende das propriedades dielétricas do material (HILL; MARCHANT, 1996; LEADBEATER, 2010).

2.2.1.4.1 Interação das micro-ondas com os materiais

Existem basicamente três modelos qualitativos que caracterizam um material em relação à interação do mesmo com o campo de micro-ondas, conforme apresentado na Figura 10.

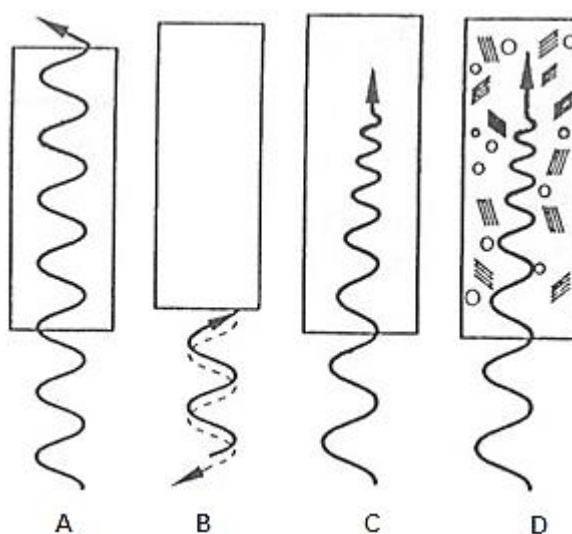


Figura 10 - Interação das micro-ondas com os materiais sendo A um material

Fonte: Adaptado de SUTTON, 1989.

Os materiais transparentes são aqueles que possuem baixa perda dielétrica, o que possibilita a passagem total das ondas através deles sem que haja perdas significativas de energia, de acordo com o apresentado na letra A da Figura 10. Já os materiais opacos são aqueles em que as micro-ondas são refletidas e não penetram no material, de acordo com o observado na letra B. Os materiais absorvedores de micro-ondas são aqueles com perda dielétrica elevada, ou seja, absorvem a energia de micro-ondas com relação ao valor da força do campo elétrico e do fator de perda dielétrica, conforme apresentado na letra C. Já a letra D da figura mencionada apresenta um material absorvedor misto. Esse tipo de comportamento ocorre em materiais compósitos ou aqueles que possuem fases múltiplas, sendo composto mutualmente por um material de elevada perda e outro de baixa perda. Esse tipo de material possibilita o aquecimento seletivo (SUTTON, 1989).

2.2.1.5 Propriedades Dielétricas

As propriedades dielétricas determinam a capacidade de um material de absorver energia eletromagnética, influenciando a eficiência desse processo e a uniformidade do aquecimento. Isso permite uma melhor compreensão do comportamento do material quando aquecido por micro-ondas. Portanto, é essencial conhecer as propriedades dielétricas do material em estudo (MOTA, 2018). Geralmente, essas propriedades estão relacionadas à temperatura, ao teor de umidade, à densidade e à geometria do material (MUJUMDAR, 2010)).

A permissividade elétrica relativa de um material, ϵ^* , descreve como o material reage quando exposto a um campo eletromagnético. Na Equação 1 e na Equação 2, ϵ' representa a constante dielétrica relativa, ϵ'' refere-se ao fator de perda dielétrica relativa, e j é o número imaginário.

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2)$$

A constante dielétrica indica a capacidade de um material de armazenar a energia recebida, enquanto o fator de perda dielétrica reflete a eficiência com que essa energia absorvida é convertida em calor. Quanto maior for a permissividade elétrica de um material, mais rapidamente ele será aquecido por micro-ondas (HAQUE, 1999).

Além disso, a habilidade de um material de absorver energia eletromagnética e transformá-la em calor dentro de uma cavidade de micro-ondas está relacionada à sua tangente de perda. A Tabela 5 apresenta alguns dados sobre a tangente de perda de diferentes tipos de biomassa.

Tabela 5 - Dados da $\tan \delta$ para diferentes materiais

Material	$\tan \delta$ (20°C)	Referência
Celulose	0,035	Namazi et al. (2015)
Lignina	0,052	Namazi et al. (2015)
Hemicelulose	0,062	Namazi et al. (2015)
Casca de pinheiro	0,19	Vos et al. (2003)
Quartzo fundido (25°C)	0,00003	Meredith (1998)
Água	0,12	Omar et al. (2011)
Madeira (40% de água)	0,2196	Starck et al. (2005)

Fonte: Adaptado de HU et al., 2023.

As cascas de melancia e banana, usado como matéria-prima para esse estudos classificadas como biomassas lignocelulósicas, que por definição são compostas principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Os valores da $\tan \delta$ desses compostos estão apresentados na Tabela 5. Os conteúdos de celulose, hemicelulose e lignina da biomassa lignocelulósica estão geralmente na faixa de 23,7-61,7 % em peso, 25,0-44,2 % em peso e 12,0-49,0 % em peso, respectivamente (HU et al., 2023).

2.2.1.6 Profundidade de penetração

A profundidade de penetração (D_p) é um parâmetro essencial a ser considerado em ambientes onde o aquecimento por micro-ondas é utilizado. Ela define a profundidade em que a intensidade da energia das ondas diminui para 63,22%, sendo o restante dissipado na superfície do material. De acordo com a Equação 3, utilizada para calcular esse parâmetro, observa-se que λ representa o comprimento de onda da radiação incidente, enquanto ε' é a constante dielétrica e ε'' é a constante de perda dielétrica do material.

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2\varepsilon'}} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2} - 1 \right)^{-1/2} \quad (3)$$

Como $\varepsilon'' \leq \varepsilon'$, essa equação pode ser simplificada até atingir a forma apresentada na Equação 4:

$$D_p = \frac{\lambda\sqrt{2\varepsilon'}}{2\pi\varepsilon''} \quad (4)$$

A profundidade de penetração D_p de alguns materiais pode ser observada na tabela 6

Tabela 6 - Profundidade de penetração de alguns materiais

Material	Dp (cm)	Referência
Quartzo fundido (25°C)	1,9	Meredith (1998)
Madeira (40% água)	4,0	Starck et al. (2005)
Madeira (seca)	3,57	Rattanadecho (2006)
Água deionizada	5,7	Schiffmann (1986)

Fonte: Adaptado de PETRI, 2014.

2.2.1.7 Potência absorvida

A potência absorvida (P_v) é um parâmetro fortemente influenciado pelas propriedades dielétricas do material. No aquecimento por micro-ondas, a geração de calor ocorre devido à dissipação de potência pelo material que interage com o campo eletromagnético. Esse parâmetro representa a quantidade de potência absorvida por unidade de volume, como descrito na Equação 5:

$$P_v = 5,56 \times 10^{-11} \times f \times \epsilon'_r \times \tan(\delta) \times |E|^2 \quad (5)$$

Onde:

P_v é a potência dissipada por unidade de volume (W/m^3);

f é a frequência do campo elétrico (Hz);

$|E|$ é a intensidade do campo elétrico em um ponto dentro do material (V/m);

ϵ'_r é a constante dielétrica relativa do material;

$\tan(\delta)$ é a tangente de perda ou fator de dissipação.

2.2.1.8 Principais componentes de um micro-ondas

Um aparelho do tipo micro-ondas pode ser dividido em três partes principais: a cavidade, a guia de onda e o sistema elétrico, conforme apresentado na Figura 11.



Figura 11 - Partes do micro-ondas

Fonte: PIMENTA, 2022

2.2.1.8.1 Cavidade

A cavidade, localizada no final da guia de ondas, é um recipiente de metal onde as micro-ondas geradas pelo magnetron são refletidas sobre o material a ser aquecido. Existem dois tipos de cavidades: monomodo (single-mode) e multimodo (multi-mode). As cavidades monomodo permitem que apenas um modo de onda se propague, enquanto as multimodo apresentam uma distribuição desigual do campo eletromagnético, criando vários "pontos quentes" (MEREDITH, 1998).

As cavidades retangulares são as mais usadas em operações em batelada, pois oferecem melhor acomodação para o material a ser aquecido. É importante destacar que a definição das dimensões da cavidade por meio de projetos específicos é uma etapa crucial no desenvolvimento de equipamentos de micro-ondas (PETRI, 2014).

2.2.1.8.2 Guia de ondas

As guias de ondas têm a função de transportar as ondas eletromagnéticas de um ponto a outro. Elas podem ter formas retangulares, cilíndricas ou coaxiais. As ondas se propagam por meio de reflexões nas paredes da guia. Idealmente, uma guia de ondas possui paredes condutoras perfeitas e um interior composto por materiais isolantes perfeitos, evitando a dissipação de ondas pelos condutores ou dielétricos. Existem dois tipos de propagação: o primeiro é o TE (Transversal Elétrico), onde o campo elétrico é perpendicular à direção de propagação da onda e o campo magnético é paralelo; no segundo, TM (Transversal Magnético), o inverso ocorre (POZAR, 1998).

Para garantir que apenas um modo de onda se propague, deve-se usar uma configuração monomodo (single-mode), o que concentra o campo eletromagnético em uma

região específica. As dimensões da guia de ondas variam conforme o comprimento de onda, sendo necessário que o diâmetro interno seja, no mínimo, a metade do comprimento de onda utilizado. Por exemplo, para uma frequência de 2,45 GHz ($\lambda = 12,2$ cm), a guia deve ter pelo menos uma dimensão maior que 6,1 cm (MEREDITH, 1998).

2.2.1.8.3 Sistema elétrico

O sistema elétrico de um micro-ondas é composto por uma placa de controle, transformador de alta tensão, diodo de alta tensão, capacitor de alta tensão e o magnetron. A placa de controle possui uma fonte de alimentação de baixa tensão e componentes como controlador e relés para assegurar o controle do magnetron por meio do transformador. Esse sistema também conta com um dispositivo de segurança que impede o funcionamento do micro-ondas com a porta aberta. Além disso, há controle das ventoinhas para evitar o superaquecimento das peças. O magnetron é a peça mais importante, pois é onde as ondas eletromagnéticas são geradas. Ele opera de forma semelhante a um circuito de bobinas e capacitores, criando campos elétricos e magnéticos variáveis. As oscilações ocorrem a uma frequência de 2,45 bilhões de vezes por segundo, gerando as micro-ondas. Quando o cátodo do magnetron é aquecido, ele emite elétrons que se movem em trajetórias circulares em direção ao ânodo. Esses elétrons giram em torno das aletas, alternando cargas elétricas positivas e negativas. As áreas entre as placas das aletas funcionam como capacitores, criando um circuito ressonante. As micro-ondas geradas são captadas e irradiadas por uma antena localizada dentro da guia de ondas (MAI, 2008).

2.2.1.9 Pirólise assistida por micro-ondas

A pirólise assistida por micro-ondas (PAM) tem o objetivo de aumentar a eficiência na produção de biocombustíveis líquidos, aproveitando as características únicas do aquecimento por micro-ondas (YIN, 2012). Assim como na pirólise convencional com aquecimento elétrico, o rendimento e a qualidade do bio-óleo produzido pela MAP são fortemente influenciados pelas características da matéria-prima utilizada.

Uma das principais vantagens da pirólise assistida por micro-ondas é a menor exigência de secagem da biomassa. Enquanto a pirólise convencional requer um teor de umidade de até 10%, na pirólise por micro-ondas essa limitação pode ser flexibilizada, já que uma certa quantidade de umidade pode até melhorar a eficiência da utilização de energia de micro-ondas (YIN, 2012).

2.2.1.10 Características da Biomassa e Condições Operacionais

Os parâmetros operacionais da pirólise são amplamente analisados para entender seus efeitos no rendimento e na qualidade dos produtos gerados. Além das características da biomassa, como o tamanho das partículas e o teor de umidade, fatores como a temperatura de reação, a potência das micro-ondas, a taxa de gás inerte e o vácuo são frequentemente estudados e discutidos a seguir.

2.2.1.10.1 Tamanho das Partículas

Assim como na pirólise convencional, partículas menores tendem a melhorar a eficiência do processo de pirólise assistida por micro-ondas, aumentando a taxa de aquecimento e a temperatura máxima alcançada (RABIEE et al., 2024). No entanto, partículas muito pequenas (menores que 0,25 mm) podem prejudicar a transferência de calor, atrasando o processo de pirólise. Isso ocorre porque partículas menores fornecem uma área maior de contato, o que concentra a energia de micro-ondas em um único ponto, dificultando a distribuição do calor (SONG et al., 2018).

2.2.1.10.2 Teor de Umidade

A água tem uma alta capacidade de absorção de micro-ondas (CARON; MARKUSEN, 2016). Conforme a temperatura aumenta e a água evapora, a biomassa absorve menos energia de micro-ondas e a taxa de aquecimento diminui. Umidade na biomassa pode ajudar a melhorar a eficiência da pirólise assistida por micro-ondas, mas, ao mesmo tempo, pode reduzir a qualidade do bio-óleo, que contém uma fração aquosa significativa (SEO et al., 2022). A capacidade da biomassa de absorver micro-ondas é maior com mais umidade, mas diminui com o aumento da temperatura.

2.2.1.10.3 Temperatura de Reação e Potência de Micro-ondas

A temperatura é um fator chave que influencia o rendimento dos produtos da pirólise. Na pirólise assistida por micro-ondas, o rendimento de bio-óleo aumenta com a temperatura, com ótimos resultados observados entre 450°C e 550°C. Abaixo de 300°C, a pirólise é menos eficaz, mas acima de 550°C, reações secundárias começam a reduzir o rendimento do bio-óleo e aumentar o do gás (ELLIOTT, 2016). Um aumento na potência das micro-ondas também eleva a produção de bio-óleo devido ao aumento da densidade de potência, resultando em uma taxa de aquecimento mais rápida e temperaturas mais altas (BRIDGWATER, 2012a).

2.2.1.10.4 Efeito da Vazão de Gás Inerte e do Vácuo

Embora a taxa de gás inerte e o vácuo não tenham um impacto tão significativo quanto os outros fatores, eles ainda são importantes. O gás inerte cria uma atmosfera apropriada e auxilia na transferência de calor. Em alguns estudos, o vácuo foi utilizado em vez de gás inerte, o que resultou em rendimentos de bio-óleo de até 29,6% e uma alta produção de hidrocarbonetos (MEI et al., 2024).

2.2.2 Processos úmidos

Processos úmidos são aqueles que utilizam água quente sob alta pressão, em condições subcríticas ou supercríticas, como meio de reação. Uma das principais vantagens desse tipo de processo é que não há necessidade de pré-secagem do material, permitindo o uso de matéria-prima úmida e, conseqüentemente, reduzindo o consumo de energia normalmente exigido nessa etapa. Esses processos imitam os mecanismos naturais de degradação da biomassa e coalificação. Ao longo do tempo, o calor e a pressão sobre biomassa acumulada no solo, tanto terrestre quanto marinho, resultaram na formação de reservas de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. O carvão, por exemplo, foi gerado principalmente a partir de plantas terrestres, enquanto petróleo e gás se originaram da degradação de fitoplâncton e zooplâncton. Dessa forma, ao submeter matéria orgânica a altas pressões e temperaturas, é possível acelerar os processos naturais de formação de combustíveis (KAMBO; DUTTA, 2015). Os processos hidrotérmicos são realizados em reatores do tipo autoclave, como o apresentado na Figura 12.



Figura 12 - Reator típico de processos hidrotérmicos para conversão de biomassas

Fonte: LOHRI et al., 2018

As rotas de reação nos processos de conversão termoquímica, tanto em condições secas quanto úmidas, são similares, sendo provável que algumas vias de degradação pirolítica (a seco) também ocorram, em certa medida, em condições hidrotermais (HASHAIKEH et al., 2007). No entanto, os mecanismos dessas reações ainda são parcialmente conhecidos, devido à grande complexidade dos materiais precursores e às diversas rotas reacionais possíveis. Entre os principais mecanismos descritos estão: hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação.

Diferente dos processos secos, nos processos hidrotérmicos, a hidrólise – que requer uma energia de ativação mais baixa – é o mecanismo inicial que desencadeia a degradação da biomassa. Isso faz com que os principais componentes da biomassa sejam menos estáveis em condições hidrotermais, resultando em temperaturas de decomposição mais baixas em comparação com a degradação pirolítica a seco (BOBLETER, 1994).

Assim como nos processos secos, a temperatura de operação nos processos hidrotérmicos é ajustada conforme o produto desejado, sendo uma variável fundamental para o rendimento e qualidade dos produtos finais. A Figura 13 ilustra as condições da fase aquosa durante os tratamentos hidrotérmicos.

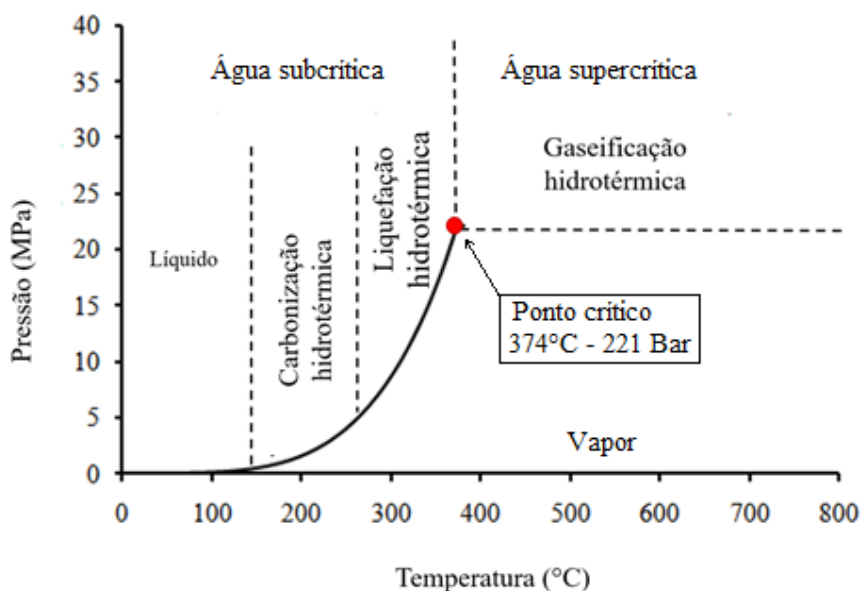


Figura 13 - Diagrama de fases (P, T) da água e processos hidrotérmicos associados

Fonte: KAMBO & DUTTA, 2015

A gaseificação hidrotérmica (HTG) ocorre em temperaturas acima de 374°C e pressões superiores a 221 bar, quando a água atinge seu estado crítico. Já a liquefação

hidrotérmica (HTL) normalmente utiliza temperaturas entre 280°C e 374°C. Por outro lado, a carbonização hidrotérmica (HTC) é realizada em temperaturas de 150°C a 280°C (KAMBO; DUTTA, 2015).

Quando o calor é aplicado, as ligações de hidrogênio da água se enfraquecem, permitindo sua dissociação em íons hidrônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-). Esse enfraquecimento transforma a água em um catalisador ácido/básico, o que reduz a energia de ativação e possibilita novas rotas de reação que não ocorrem nos processos secos (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011). Além disso, a água age como reagente, produto e solvente (NOGUEIRA, 2020).

Utilizar a água como meio reacional em processos hidrotérmicos oferece várias vantagens: é ecologicamente segura, amplamente disponível e de baixo custo. Durante esses processos, a água é mantida no estado líquido pela elevação da pressão. A combinação de altas temperaturas e pressões altera suas propriedades físicas e químicas, como densidade, viscosidade, constante dielétrica e acidez (WU et al., 2022). Em condições normais de temperatura e pressão, a constante dielétrica da água é 78,5, mas ao se aproximar do ponto crítico ($T = 374^\circ\text{C}$, $P = 221 \text{ bar}$), esse valor cai para 10. Assim, perto do estado crítico, a água se comporta mais como um solvente orgânico, sendo capaz de dissolver compostos como hidrocarbonetos (SEO et al., 2022).

2.2.1.1 Carbonização Hidrotérmica

Os primeiros estudos sobre carbonização hidrotérmica foram realizados em 1911 por Friedrich Bergius, que investigava a produção de hidrogênio a partir da oxidação de carvão. Ao utilizar turfa como matéria-prima, ele observou que o produto da reação se assemelhava ao carvão natural. Com base nesse estudo, outro marco importante foi alcançado por Ruyter, em 1982, quando ele verificou a valorização de materiais de baixo valor, como resíduos de biomassa e carvão betuminoso. No início do século XXI, surgiram pesquisas sobre a síntese de materiais carbonáceos a partir de açúcares (TITIRICI; ANTONIETTI, 2010).

Embora ainda existam poucos estudos detalhados sobre os fenômenos químicos da carbonização hidrotérmica, sabe-se que este processo ocorre em condições subcríticas, nas quais a temperatura e a pressão influenciam diretamente sua eficiência. Temperaturas acima de 374°C aumentam a ionização da água, elevando a presença de H_3O^+ (KHAN et al., 2019). Nessas condições, o principal mecanismo de reação é a desidratação. As ligações poliméricas

de OH e COOH dos compostos de baixo peso molecular se quebram, tornando-se miscíveis na água subcrítica (KRUSE, 2008).

Em termos de operação, a carbonização hidrotérmica costuma ocorrer em temperaturas entre 180°C e 250°C (KHAN et al., 2019), embora alguns autores como (FUNKE; ZIEGLER, 2010) (citam faixas entre 100°C e 240°C, que são ideais para a formação de hidrocarvão. A decomposição de celulose, hemicelulose e lignina começa a partir de 180°C e pode continuar até cerca de 200°C (FUNKE e ZEIGLER, 2010).

2.2.1.1.1 Hidrocarvão

O hidrocarvão é o principal produto da carbonização hidrotérmica, com propriedades hidrofóbicas superiores às da biomassa de origem, além de maior densidade energética e eficiência de combustão (KHAN et al., 2021). Comparado ao biocarvão obtido por pirólise, o hidrocarvão se diferencia por ser produzido em meio úmido, sem necessidade de secagem da biomassa, e em temperaturas mais baixas. Além disso, pode conter até 45-70% mais carbono (KAMBO e DUTTA, 2015).

O hidrocarvão tem diversas aplicações, como combustível sólido, material sorvente em ecossistemas aquáticos contaminados e como fonte para a produção de gás de síntese, como monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) e metano (CH₄) (KHAN et al., 2019). Também pode ser utilizado como catalisador para a produção de hidrogênio e compostos fenólicos. Quando ativado com KOH ou NH₃, é eficaz na adsorção de metais pesados, como chumbo, e no sequestro de CO₂ (KHAN et al., 2021).

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais, os aparatos experimentais e as metodologias utilizadas nas caracterizações da biomassa e dos biocarvões. Também são apresentadas as metodologias utilizadas para a carbonização hidrotérmica e para a pirólise assistida por micro-ondas. Além disso, é discutida a análise estatística e a Função Desejabilidade.

3.1. Material

Os resíduos da casca da banana e da melancia utilizados nesse trabalho foram obtidos do Hotel Sanare localizado na Av. João Naves de Ávila, 2350 - Santa Maria, Uberlândia - MG, 38408-100 e Porto Minas Hotel e Convenções, localizado na Av. João Naves de Ávila, 3685 - Jardim Finotti, Uberlândia - MG, 38408-144.

Para a carbonização hidrotérmica, o teor de umidade inicial da biomassa foi de 85,73% (base úmida - b.u.). Para garantir a homogeneidade, os resíduos foram secos a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, moídos e peneirados, obtendo-se partículas com granulometria entre 0,125 e 2,00 mm. Essa faixa granulométrica foi adotada com base no trabalho realizado por NOGUEIRA (2020), no qual foi considerada ótima, pois permitiu a maximização dos rendimentos. Em seguida, as amostras foram armazenadas em potes de polietileno, mantidos até o momento da realização dos experimentos.

Na Figura 14, pode-se visualizar a biomassa in natura (a) e (b) a biomassa moída e já na faixa granulométrica dos experimentos de carbonização hidrotérmica (c) e (d).



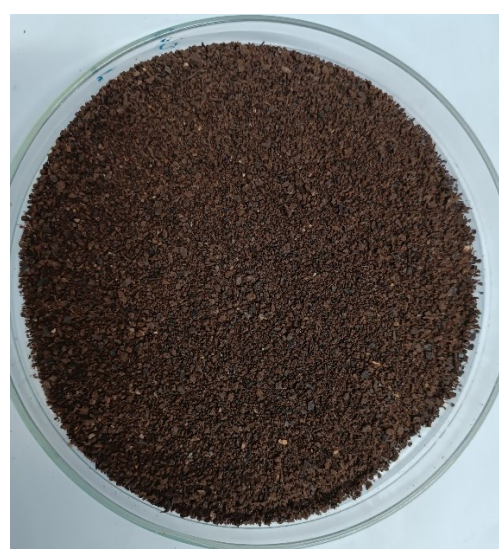
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 14 - Casca da melancia (a), casca da banana (b) in natura e casca da melancia (c), casca da banana (d) preparado para HTC

Fonte: Autor, 2024.

Para os testes de pirólise, o material foi seco em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ para garantir um teor de umidade inferior a **10%**. Em seguida, foi peneirado e separado em partículas com granulometria entre 0,355 e 0,710 mm. Essa faixa granulométrica foi adotada com base no trabalho realizado por PIMENTA (2022), no qual foi considerada ótima, pois permitiu a maximização dos rendimentos e uma maior eficiência da PAM.

A biomassa seca e nas especificações dos testes foi armazenada em potes de polietileno selados e 24 h antes do teste era colocada novamente na estufa para garantir baixas

umidades. Na Figura 15, pode-se visualizar a biomassa moída e já na faixa granulométrica dos experimentos de pirólise (b).

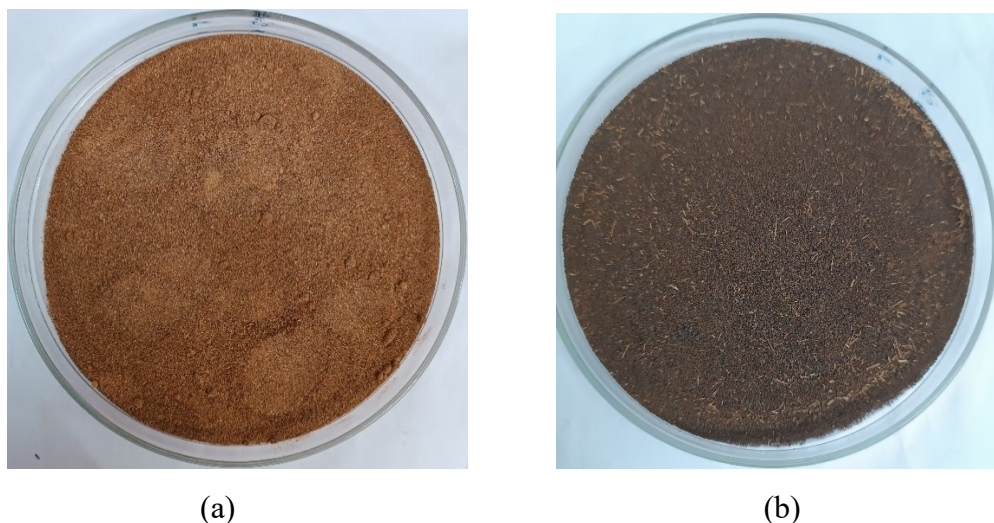


Figura 15 - Casca da melancia (a), casca da banana (b) preparadas para pirólise

Fonte: Autor, 2024.

3.2 Etapas experimental

O desenvolvimento experimental deste trabalho se deu em 4 (quatro) etapas, conforme o fluxograma apresentado na Figura 16. A primeira delas foi a caracterização dos resíduos da banana e melancia. foram realizadas as análises imediatas e elementar, além da espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difratometria de raio-X (DRX), fluorescência de raio-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação da área superficial (SBET) e determinação do teor de grupos funcionais oxigenados (OFG).

Na segunda etapa foi avaliada a carbonização hidrotérmica. Para isto, foi executado um planejamento experimental do tipo composto central (PCC), avaliando os efeitos da temperatura, tempo reacional e razão entre as biomassa (fixando o volume da água em 60ml). Ainda na segunda etapa foi executado também um planejamento experimental do tipo composto central (PCC) para o processo de pirólise, avaliando os efeitos da temperatura, tempo reacional e razão entre as biomassas (casca de melancia e casca de banana).

Na terceira etapa, foi realizada uma otimização multiresposta, visando a maximização do rendimento, da composição NPK e OFG do hidrocarvão (proveniente da carbonização hidrotérmica) e do biocarvão (proveniente da pirólise). O biocarvão e hidrocarvão, obtidos nas condições ótimas, foram caracterizados por MEV, titulação de Boehm, FRX e análise elementar.

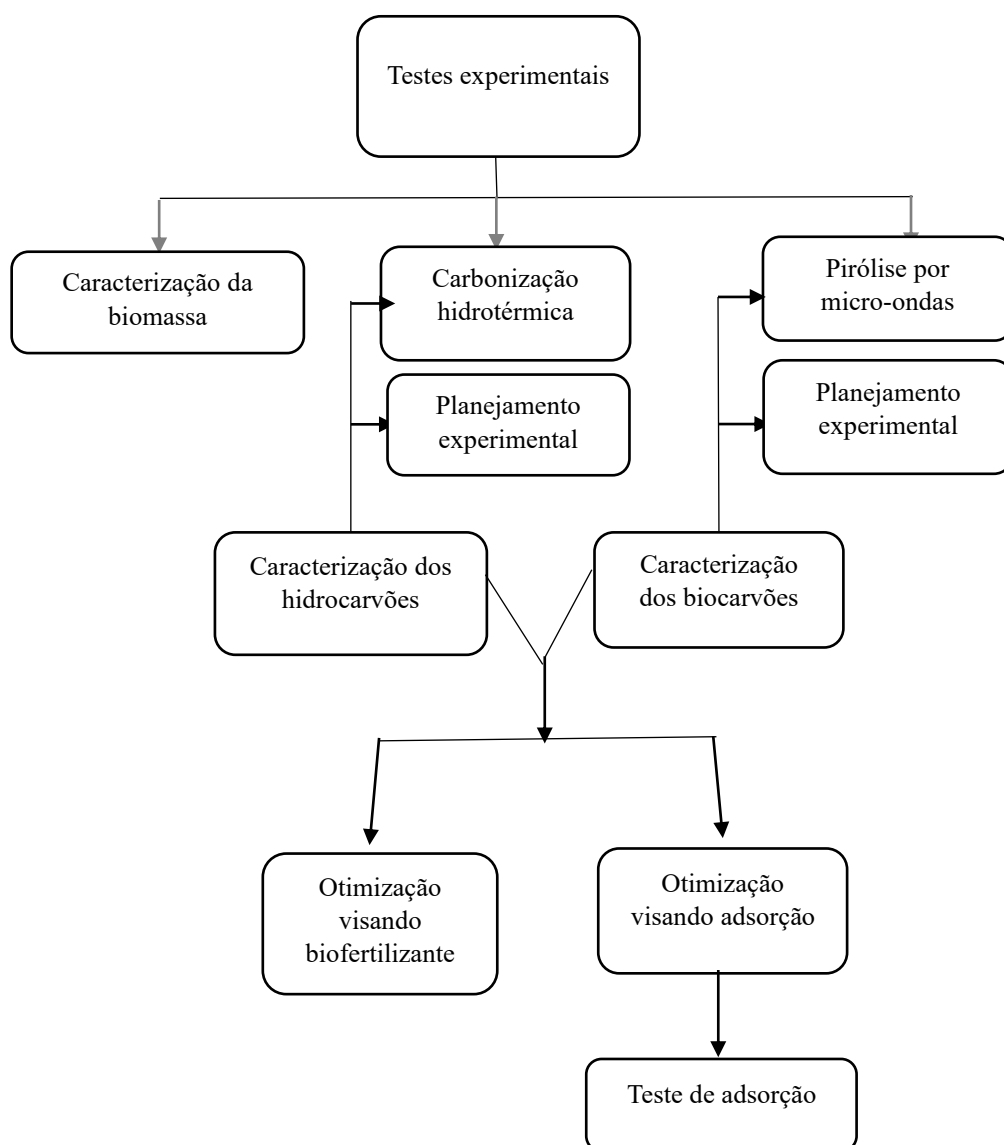


Figura 16 - Desenvolvimento dos testes experimentais.

Fonte: Autor, 2024.

3.3 Caracterização físico-química da biomassa, do hidrocarvão

A seguir, são apresentadas as metodologias adotadas neste trabalho para a caracterização físico-química das amostras de casca de melancia e banana, dos hidrocarvões da HTC e do biocarvão da PAM.

3.3.1 Análise imediata

Na análise imediata, determinaram-se os teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. Estas análises foram feitas em triplicatas e seguindo as normas da ASTM.

3.3.1.1 Umidade (%)

O teor de umidade foi determinado utilizando o método ASTM- E871-82 adaptado. As amostras foram submetidas ao aquecimento em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$. O tempo de 24 h foi suficiente para garantir que a variação de massa em pesagens consecutivas fosse inferior a 0,2% da massa total (ASTM INTERNATIONAL, 1998b). O teor de umidade na amostra foi determinado conforme a Eq. 6:

$$\% \text{umidade} = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \quad (6)$$

Em que:

- m_i é a massa inicial total do conjunto amostra e recipiente,
- m_f é a massa final total da amostra e do recipiente,
- m_c é a massa do recipiente.

3.3.1.2 Teor de cinzas (CZ)

A determinação do teor de cinzas foi realizada conforme o método ASTM-E1534-93 adaptada. As amostras foram incineradas em mufla a 600°C durante 4h, onde a contagem fora iniciada ao atingir a temperatura do setpoint. A taxa de aquecimento da mufla ficou definida em $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (ASTM INTERNATIONAL, 1998a). O teor de cinzas fora calculado conforme a Eq. 7:

$$CZ(\%) = \frac{m_f - m_c}{m_i - m_c} \quad (7)$$

3.3.1.3 Teor de material volátil (MV)

Para a determinação do teor de voláteis, utilizou-se como base o método ASTM E872-82 com modificações para mufla. Nesta análise, as amostras, em cadinhos com tampas, foram submetidas à temperatura de $950 \pm 20^\circ\text{C}$ por um intervalo de tempo de 7 min em mufla (ASTM INTERNATIONAL, 1998c). O teor de voláteis na amostra foi calculado conforme a Eq. 8

$$MV(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \quad (8)$$

3.3.1.3 Teor de carbono fixo (CF)

Para a determinação do teor de carbono fixo, utilizou-se a diferença (Eq. 9) considerando os teores determinados anteriormente, conforme a norma ASTM Standard D3172-89 (ASTM INTERNATIONAL, 2002).

$$CF(\%) = 100 - MV(\%) - CZ(\%) \quad (9)$$

Em que:

- CZ corresponde ao teor de cinzas,
- MV corresponde ao teor de materiais voláteis e
- CF ao teor de carbono fixo.

3.3.1.4 Poder calorífico superior (PCS)

Para o cálculo do poder calorífico foi utilizada a metodologia que prevê o PCS a partir dos resultados de análise imediata do material (PARIKH et al., 2005). A Eq. 10 segue o equacionamento:

$$PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 0,3536 \times CF + 0,1559 \times MV - 0,0078 \times Cz \quad (10)$$

em que:

- CF significa carbono fixo,
- MV significa material volátil e
- CZ significa cinzas (onde carbono fixo deve corresponder a 1,0-91,5%, material volátil de 0,92-90,6% e teor de cinzas de 0,12-77,7% em peso em base seca).

O erro absoluto médio dessa correlação é 3,74% e se destaca em relação à correlações semelhantes já existentes (PARIKH et al., 2005)

3.3.2 pH de carga zero (pH_{zc})

O pH de carga zero (pH_{zc}) das amostras de biocarvão foi determinado seguindo o procedimento descrito por (ROSA et al., 2024). Para isso, 0,1 g de cada amostra de biocarvão foi mantida em contato com 50 mL de soluções com diferentes valores de pH, preparadas a partir de água desmineralizada, durante 3 dias. As soluções foram ajustadas previamente por acidificação com HCl e alcalinização com NaOH, de modo a abranger uma ampla faixa de pH.

Ao final do período de contato, o pH das soluções foi medido com um medidor de pH de bancada (modelo PG 1800).

3.3.3 Teor de Nitrogênio

A determinação do nitrogênio baseou-se na transformação do nitrogênio presente na amostra de biocarvão e hidrocarvão em sulfato de amônio por meio da digestão com ácido sulfúrico. Após a digestão, realizou-se uma destilação que libera a amônia utilizando o destilador de nitrogênio modelo Luca-74. Em seguida, a solução coletada da destilação foi titulada com solução padrão de ácido clorídrico 0,1 mol/L até a viragem do indicador.

3.3.4 Teor de fósforo

Para a determinação de fósforo utilizou-se o método do azul de molibdênio proposto por (MURPHY & RILEY, 1962). O processo iniciou-se com a calcinação do biocarvão a 600 °C, visando a conversão da matéria orgânica em cinzas. Após essa etapa, as cinzas foram tratadas

com ácido clorídrico, para promover a digestão das cinzas e dissolver os elementos presentes. A mistura foi aquecida até que as cinzas se dissolvessem completamente. Uma vez obtida a solução, realizou-se a adição de molibdato de amônio, que, em meio ácido, reage com o fósforo para formar um complexo colorido. Após a reação, a absorbância da solução foi medida em um espectrofotômetro a 420 nm.

3.3.5 Teor de potássio

O teor de potássio foi determinado por meio de fluorescência de raios X (FARIA et al., 2021). Essa técnica analítica permite identificar e quantificar a presença de potássio em diferentes amostras com alta precisão e sensibilidade. A fluorescência de raios X é especialmente vantajosa em estudos envolvendo minerais e solos, devido à sua capacidade de detectar elementos em concentrações variadas, sem a necessidade de etapas extensas de preparação das amostras.

3.3.6 Fluorescência de raio-X (FRX)

Os elementos inorgânicos das amostras das cascas da banana, melancia e das amostras do biocarvão e hidrocarvão foram determinados por meio da fluorescência de raio-X (FRX). A análise de FRX foi realizada através de um espectrômetro pré-calibrado (S8 TIGER, Bruker). A biomassa foi misturada a um ligante (Multimix, PXR200) e a mistura foi homogeneizada e, posteriormente, utilizada na confecção de pastilhas com auxílio de uma prensa hidráulica manual e com carga aplicada 300 kN durante 30s. A aquisição dos dados foi feita através do pacote de análise padronizado QUANTEXPRESS.

3.3.7 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Microscopia de varredura eletrônica (MEV) permitiu avaliar a estrutura superficial das amostras do biocarvão, hidrocarvão e da biomassa. As amostras foram fixadas em stubs de alumínio com fita dupla face de carbono. Em seguida, foram recobertas com uma fina camada de ouro com auxílio de um metalizador (Leica, modelo SCD 050). As amostras foram observadas usando um microscópio de varredura eletrônico (Carl Zeis, modelo EVO MA10).

3.3.8 Área superficial (S_{BET})

As áreas superficiais das amostras foram medidas usando um aparelho ASAP 2020 (Micromeritics). Os experimentos de adsorção de nitrogênio foram conduzidos a 77 K e os dados foram analisados pelo método de Barrett-Emmett-Teller (BET). Os testes de adsorção foram realizados em pressões relativas de $P/P_0=0,07-0,99$, enquanto os testes de dessorção ocorreram em pressões relativas de $P/P_0=0,99-0,12$.

3.3.9 *Análise termogravimétrica (TGA)*

A análise termogravimétrica das amostras foi realizada com o analisador termogravimétrico (TGA 50 da Shimadzu). Cerca de 8 mg de amostra foram depositados em um cadinho de alumina e inseridos no contrapeso do equipamento. O TGA 50 foi configurado para operar com uma vazão de gás hélio de 50 mL/min na faixa de 30 a 800°C, com taxa de aquecimento de 15° C/min.

3.3.12 *Teor de grupos funcionais oxigenados totais – Titulação de Boehm para o ponto ótimo*

A titulação de Boehm foi realizada conforme a metodologia descrita por Fan et al. (2011) para determinar o teor de grupos funcionais oxigenados. Foram colocados 0,1 g das amostras do hidrocarvão e do biocarvão produzido em 30 mL de solução 0,1 M de hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na₂CO₃) ou bicarbonato de sódio (NaHCO₃). As misturas foram agitadas à temperatura ambiente durante 24 h. Em seguida, cada solução foi filtrada e retirou-se uma alíquota de 5 mL, que foi titulada com ácido clorídrico (HCl). Na titulação de Boehm, assume-se que o NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, o Na₂CO₃ neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos, e, finalmente, o NaHCO₃ neutraliza apenas os grupos carboxílicos. O teor de grupos funcionais oxigenados totais (OFG) foi determinado como sendo a soma dos teores de grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos.

3.4 Carbonização hidrotérmica

3.4.1 *Aparato experimental para carbonização hidrotérmica*

A unidade referente à carbonização hidrotérmica consiste em: Reator cilíndrico com volume de 295,7 cm³. Ao reator fora acoplado um sensor de pressão em elevada temperatura (VKP-027-IP65-NCM-9026.20.90). Esse sensor e um termopar tipo J, foram ligados a um sistema de controle o qual é composto por: Fonte Chaveada Estabilizada 24v 5a 120w Bivolt Industrial, Transmissor de Temperatura 0-10v 0-5v Termopar Tipo J Mti-tt, Rele De Estado Sólido Ssr-40da 40a 250v 3-32v, RELE SSR-4840 40A/480VCA, transmissor de temperatura para trilho din-isolado (TXISORAIL 0 A 10 VCC) e fonte chaveada, trilho din; ent:110/220vac; saida 24vcc; 2,5a;60w (FONTE SPD24601).

O sistema de controle de reação fora executado em interface do software “labview”, onde todas as condições de operação (temperatura e pressão) foram organizadas em planilhas de dados para melhor visualização do comportamento da pressão conforme as temperaturas de operação. Para o relé de estado sólido e para o reator foram instalados sistemas de

arrefecimento para alívio da perda de calor, bem como evitar superaquecimento do relé. As Figuras 17, 18 e 19 mostram o sistema após o aperfeiçoamento realizado.

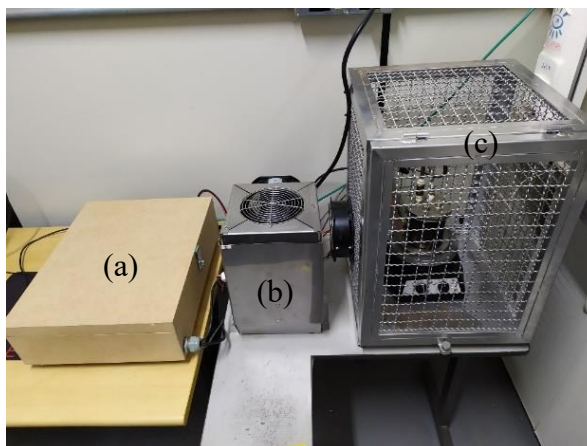


Figura 17 - Sistema de carbonização hidrotérmica: (a) sistema de controle, (b) sistema de arrefecimento, (c) reator

Fonte: Autor, 2024.



Figura 18 – Sistema de carbonização hidrotérmica acoplado ao computador.

Fonte: Autor, 2024

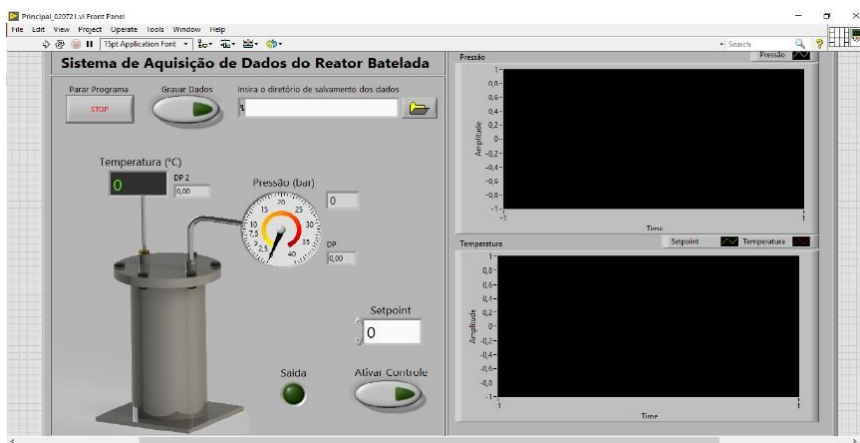


Figura 19 - Interface para visualização do processo reacional de carbonização hidrotérmica.

Fonte: Autor, 2024

O reator foi colocado sobre um agitador magnético para assegurar que a mistura entre a biomassa e a solução de pré-tratamento permanecesse homogênea. Além disso, o aquecimento do sistema foi realizado por meio de uma resistência coleira, que também é controlada pelo sistema de controle. O Sistema está representado na Figura 20.

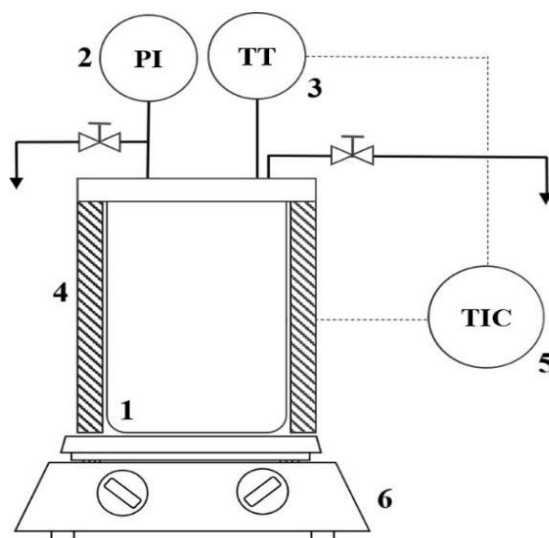


Figura 20 - Reator de carbonização hidrotérmica sobre agitador magnético para homogeneização.

Autor, 2024

Onde (6) representa o agitador magnético. (3) e (2) representam, respectivamente o termopar e o sensor de pressão os quais estão ligados ao sistema de controle bem como a resistência representada em (4). (1) representa o reator e (5) o controlador PID, que está conectado em interface através do software “labview”.

3.4.2 Procedimento experimental para carbonização hidrotérmica

Para as corridas experimentais, foram utilizados 60 mL de água deionizada junto à biomassa (massa da casca de melancia/massa da casca de banana, totalizando 6 g). O volume da água foi fixado em 60 mL e a massa total da biomassa em 6 g, correspondendo a uma proporção de 1 para 10, conforme as condições ótimas obtidas por Nogueira (2020). Após a adição da biomassa e da água, o reator foi devidamente fechado e a taxa de agitação ajustada. O sistema foi então aquecido usando um aquecedor do tipo coleira. Quando a temperatura definida para o experimento foi alcançada, a contagem do tempo de reação foi iniciada. Após o tempo de reação, o sistema foi desligado. Em seguida, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente e despressurizado. O produto sólido foi separado por filtração a vácuo utilizando papel de filtro (4-12 μm). O filtrado foi armazenado. O hidrocarvão foi lavado com

água deionizada e colocado em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 24 horas para secagem. O rendimento sólido (RS) foi calculado usando a Equação 11.

$$RS\% = \frac{\text{massa do hidrocarvão}}{\text{massa da biomassa} - (U(\%))} \times 100\% \quad (11)$$

Onde RS é o rendimento de sólido, ou seja, de hidrocarvão.

U: Teor de umidade da biomassa inicial (em fração decimal).

3.4.3 Condições operacionais para carbonização hidrotérmica

Para a realização dos experimentos foi definido um planejamento composto central (PCC) onde as variáveis independentes são: temperatura (T), razão entre as duas biomassas (massa da casca melancia/massa da casca de banana) e tempo de reação (t). As faixas experimentais escolhidas para cada variável foram determinadas com base em testes preliminares, restrições operacionais e revisão na literatura (AZAARE et al., 2021; COSTA et al., 2024; LU; MA; CHEN, 2021; NOGUEIRA, 2020). Na Tabela 8, são apresentados os níveis de cada variável do planejamento experimental e seus valores reais correspondentes. Os níveis das variáveis codificadas X_1 , X_2 , X_3 , estão correlacionados com as variáveis decodificadas T, RB, e t, respectivamente, que podem ser obtidos por meio da Eq. 12, 13 e 14.

Tabela 7 - Níveis do planejamento experimental para a carbonização hidrotérmica

Variável codificada	Variável decodificada	Nível				
		$-\alpha = 1,6818$	-1	0	1	$\alpha = 1,6818$
X_1	T ($^\circ\text{C}$)	157,96	175	200	225	242
X_2	RB	0,159	0,5	1	1,5	1,84
X_3	t (min)	39,5	60	90	120	140,43

$$X_1 = \frac{T(^{\circ}\text{C}) - 200}{25} \quad (12)$$

$$X_2 = \frac{Rb - 1}{0,5} \quad (13)$$

$$X_3 = \frac{t(\text{min}) - 90}{30} \quad (14)$$

3.5 Pirólise rápida assistida por micro-ondas

3.5.1 Unidade Experimental da Pirólise assistida por micro-ondas

A unidade experimental de pirólise assistida por micro-ondas é apresentada na Figura 21. Esta unidade foi projetada pelo aluno ex-aluno Argileu Mendes Filho (in memoriam) e

está localizada no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química – UFU.

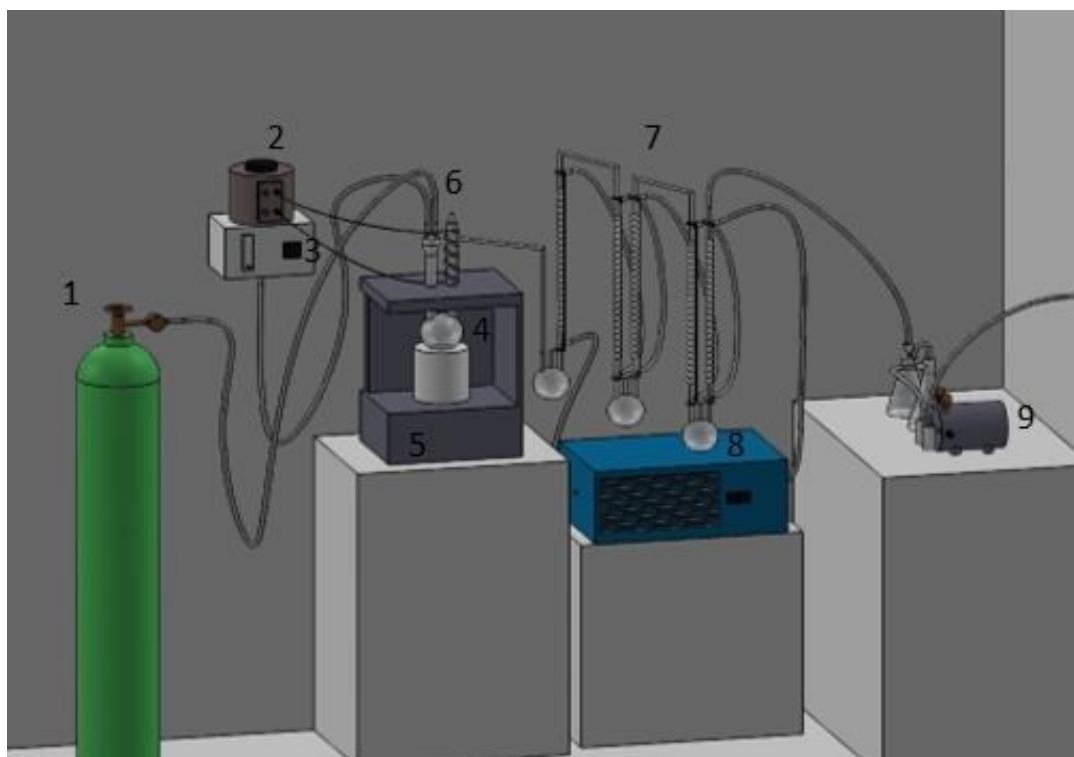


Figura 21 - Esquema da unidade experimental de pirólise assistida por micro-ondas.

Fonte: Autor, 2024

A unidade de pirólise utilizada nos experimentos consiste de: 1) Cilindro de gás Nitrogênio responsável por criar uma atmosfera inerte para a realização dos testes, 2) Fonte de aquecimento para suportar uma manta de aquecimento acoplada ao início do sistema de condensação para garantir maior coleta de bio-óleo nos balões associados aos condensadores, 3) Controlador Proporcional Integral Derivativo (PID – marca Novus N1200) responsável por controlar a temperatura do processo e enviar sinais de comando para o forno de micro-ondas, 4) Reator de quartzo, no qual a biomassa e o catalizador eram inseridos, 5) Forno micro-ondas (Marca MENUMASTER, modelo MCS10TSB) com 1500 W de potência máxima útil e frequência de 2450 MHz, 6) Termopar do tipo K para a aferição da temperatura, 7) Condensadores, 8) Banho Termostático para auxiliar na troca térmica nos condensadores e 9) Bomba à Vácuo.

3.5.2 Procedimento experimental

Todas as corridas experimentais foram realizadas utilizando 70 gramas de biomassa (casca de melancia/casca de banana), com umidades entre 3% e 6% em base úmida e granulometrias especificadas previamente. Vinte e quatro horas antes dos testes, a biomassa

era novamente colocada em uma estufa a 80 ± 3 °C para garantir teores de umidade inferiores a 10%, conforme justificado no item 3.1 deste trabalho. Após a montagem da linha de PAM, o vácuo foi estabelecido através da bomba localizada no final da linha, permitindo identificar e corrigir potenciais vazamentos por meio da vedação. A temperatura do banho termostatzado, responsável pelo sistema de condensação dos gases, foi mantida em 5 ± 2 °C. Após o preparo inicial da unidade e a inserção da biomassa no reator, foi introduzida uma vazão de 50 cm³/min de gás inerte (N₂) no sistema antes de iniciar o processo pirolítico, garantindo uma atmosfera inerte. A manta de aquecimento, utilizada no início da região de condensação, foi mantida em 80 V. A temperatura da reação foi programada diretamente no controlador PID, que também determinou o início e término da reação. Antes das corridas experimentais, foi realizada uma sintonia completa (Full) com a temperatura intermediária de reação (330°C) definida como Set-Point para ajustar os parâmetros Proporcional (P), Integral (I) e Derivativo (D) do controlador. Somente após essa sintonia as corridas experimentais foram realizadas. O tempo de reação foi avaliado conforme o planejamento experimental proposto. No final dos experimentos, com o reator já frio, os produtos eram coletados e pesados para calcular o rendimento do sólido (RS), conforme apresentado nas Equações 15.

$$RS\% = \frac{\text{massa do biocarvão}}{\text{massa da biomassa}} \times 100\% \quad (15)$$

3.5.3 Condições operacionais

Foi executado um planejamento experimental do tipo composto central (PCC), com 3 variáveis e 2 repetições no ponto central, conforme apresentado na Tabela 9. As variáveis independentes foram: temperatura (T), razão entre as duas biomassas (Rb) (massa da casca melancia/massa da casca de banana) e tempo de residência (t). A massa total da biomassa foi fixada em 70g. As variáveis independentes foram codificadas como X₄, X₅ e X₆ respectivamente, e as respectivas Equações de codificação 16, 17 e 18 estão apresentadas abaixo:

Tabela 8 - Níveis do planejamento experimental para pirolise assistida por micro-ondas

Variável codificada	Variável decodificada	Nível				
		$-\alpha = 1,6818$	-1	0	1	$\alpha = 1,6818$
X ₄	T (°C)	212,3	260	330	400	447,7
X ₅	RB	0,159	0,5	1	1,5	1,84
X ₆	t (min)	17,96	35	90	60	102,04

$$X_4 = \frac{T(^{\circ}C) - 330}{70} \quad (16)$$

$$X_5 = \frac{Rb - 1}{0,5} \quad (17)$$

$$X_6 = \frac{t(\text{ min}) - 60}{25} \quad (18)$$

3.6 Estudos de Adsorção

Para investigar as propriedades de adsorção do hidrocarvão produzido a partir de resíduos de melancia e banana, o níquel foi escolhido como contaminante modelo devido à sua presença frequente em efluentes industriais e sua relevância ambiental. O níquel, um metal catiônico, apresenta forte afinidade por superfícies adsorventes, tornando-se adequado para estudos desse tipo (ALI et al., 2024; ALLAOUI et al., 2021; TUNALI AKAR et al., 2024). Experimentos foram realizados para avaliar os efeitos da concentração inicial de níquel (Ni) e da dosagem de adsorvente (Ads), mantendo o pH da solução em 9,5 para assegurar condições favoráveis ao processo de adsorção.

As mesmas condições foram adotadas tanto para carbonização hidrotérmica assim como para pirólise assistida por microondas

3.6.1 Planejamento Experimental para Adsorção

Um Planejamento Composto Central (PCC) foi aplicado para avaliar os efeitos da concentração inicial de níquel (C) e da dosagem do adsorvente (Ads) no processo de adsorção. A Tabela 7 apresenta os níveis codificados de cada variável do planejamento experimental, juntamente com seus valores reais correspondentes.

Os níveis codificados (X_7 e X_8) estão relacionados às variáveis decodificadas (C e Ads) e podem ser determinados utilizando as Eqs. 19 e 20, que descrevem as transformações matemáticas entre os valores reais e codificados.

Essa abordagem permite uma análise sistemática dos efeitos individuais e interativos das variáveis sobre a eficiência do processo, otimizando as condições experimentais.

Tabela 9 - Níveis do planejamento experimental para adsorção de Níquel

Variável codificada	Variável decodificada	Nível				
		$-\alpha = 1,414$	-1	0	+1	$\alpha = 1,414$
X_7	Ads (g/L)	1,66	2,00	2,50	3,00	3,34
X_8	C (mg/L)	33,00	50,00	75,00	100,00	117,04

$$X_7 = \frac{\text{Ads (g/L)} - 2,5}{0,50} \quad (19)$$

$$X_8 = \frac{C \text{ (mg/L)} - 75,00}{25,00} \quad (20)$$

As respostas consideradas foram a eficiência de remoção (Rem) e a capacidade de adsorção do hidrocarvão (Q). Rem e Q foram calculados utilizando as Eqs. 21 e 22, respectivamente:

$$\text{Rem (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (21)$$

$$Q \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (22)$$

Em que C_0 é a concentração inicial de Níquel (mg/L), C_t é a concentração de Níquel na solução em 60 min de contato (mg/L), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L)

As mesmas condições experimentais foram aplicadas tanto para o hidrocarvão produzido por carbonização hidrotérmica quanto para o obtido por pirólise assistida por micro-ondas, permitindo uma comparação direta entre os métodos de síntese e seu impacto na capacidade de adsorção.

3.6.2 Procedimentos e Condições Experimentais para os Estudos de Adsorção

Os procedimentos experimentais para avaliar a adsorção de níquel pelo bio/hidrocarvão foram cuidadosamente planejados para garantir reprodutibilidade e precisão. Antes de cada experimento, a solução de níquel foi preparada nas concentrações desejadas, utilizando sal de níquel, e o pH foi ajustado para 9,5. Esse ajuste foi realizado adicionando pequenas quantidades de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 mol/L, garantindo condições favoráveis para o processo de adsorção (KOSMULSKI, 2002).

Após o preparo, 50 mL da solução de níquel foram transferidos para um erlenmeyer de 100 mL, ao qual foi adicionada a quantidade de adsorvente calculada com base na dosagem previamente definida para cada ensaio. A mistura foi submetida à agitação constante em uma mesa agitadora a 160 rpm, durante 60 minutos, em temperatura ambiente.

Ao término do experimento, as soluções foram recolhidas e filtradas utilizando papel de filtro de porosidade adequada para remover partículas do adsorvente. A concentração

residual de níquel na solução foi determinada por meio do método de espectroscopia de absorção atômica (AAS), que oferece alta sensibilidade e precisão na detecção de metais.

3.7 Análise estatística e otimização

3.7.1 Tratamento estatístico das respostas da HTC, PAM e da adsorção

As equações de predição das respostas da HTC e da PAM, visando sua aplicação como biofertilizante e adsorvente, foram ajustadas utilizando técnicas de regressão múltipla. No caso do biofertilizante, foram maximizadas as respostas R% e N, P, K, enquanto para a adsorção foram maximizadas R% e OFG. Além disso, para os testes de adsorção, foram avaliadas as respostas Rem e Q em função das variáveis independentes.

Os efeitos lineares, quadráticos e de interação entre as variáveis independentes para cada resposta foram calculados, e a significância dos parâmetros foi determinada por meio da análise de variância (ANOVA). A análise estatística foi conduzida utilizando o teste de hipótese (valor de p) e o teste de Fisher (teste F). Um fator ou interação entre fatores foi considerado significativo quando o valor de F calculado foi maior que o valor tabelado para os respectivos graus de liberdade e se o valor de p fosse menor que 0,10 ($p < 0,10$), considerando um nível de confiança de 90%. Dessa forma, fatores ou interações com $p < 0,10$ foram considerados estatisticamente significativos, rejeitando-se a hipótese nula.

A adequação e a qualidade dos ajustes foram avaliadas com base no coeficiente de determinação (r^2), nos valores de F e p, bem como na distribuição dos resíduos. Para a comparação de médias do rendimento de bio-óleo, foi empregado o teste t de Student, adotando um nível de confiança de 90% ($p < 0,10$).

3.7.2 Estudos de otimização da carbonização hidrotérmica, pirólise assistida por micro-ondas e adsorção

A Função Desejabilidade (DERRINGER; SUICH, 1980) foi utilizada para a otimização de múltiplas respostas da HTC, PAM e do processo de adsorção. Tanto a HTC quanto a PAM foram otimizadas considerando duas aplicações distintas: Biofertilizante – maximizando R% e os teores de N, P e K e Adsorvente – maximizando R% e OFG. Já no processo de adsorção, a otimização focou nas variáveis Rem e Q.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e analisados os resultados obtidos nos testes experimentais relacionados à caracterização da biomassa in natura. Além disso, são discutidos os dados referentes à caracterização dos hidrocarvões e biocarvões produzidos a partir dos processos de carbonização hidrotérmica e pirólise assistida por micro-ondas. Os efeitos das variáveis de processo, como temperatura, razão entre as biomassas, tempo de reação e condições de operação, são avaliados detalhadamente.

Adicionalmente, este capítulo explora a capacidade de adsorção dos produtos obtidos e seu potencial de aplicação como biofertilizantes, considerando a eficácia em melhorar a qualidade do solo e a retenção de nutrientes. As discussões integram a análise dos parâmetros estudados com os resultados de pesquisas anteriores, destacando as inovações e implicações ambientais desses materiais.

4.1 Caracterização da Biomassa

Os dados obtidos a partir da análise imediata da biomassa estão dispostos na Tabela 10. Essa análise é fundamental para a caracterização da biomassa, que será utilizada como matéria-prima em processos de conversão termoquímica. Por meio dela, é possível avaliar tanto a viabilidade do biocarvão resultante quanto identificar potenciais aplicações desse produto. A análise imediata fornece informações essenciais sobre as propriedades químicas e físicas do resíduo, permitindo prever seu comportamento durante o processo de conversão e as suas possíveis vantagens em aplicações agrícola e ambientais

Tabela 10 - Análise imediata da biomassa (Casca de melancia e da banana)

Análise	Melancia (valor ± desvio padrão)	Banana (valor ± desvio padrão)
Teor de umidade (U)	85,73±1,40	83,61±1,45
Teor de cinzas (CZ)	7,25±0,20	8,42±0,33
Teor de Material Volátil (MV)	76,44±0,73	71,31±0,65
Teor de carbono fixo (CF)	16,31±0,40	20,27±0,50

Fonte: Autor, 2024

No presente estudo, o teor de umidade para a casca de melancia foi de $85,73\% \pm 1,40$, enquanto para a banana foi de $83,61\%$. Esses valores se mostram consistentes com os reportados na literatura, variando de $80,23\%$ a $86,16\%$ para a casca de melancia e de $77,40\%$ a $83,61\% \pm 1,45$ para a casca de banana. Um teor elevado de umidade, como o observado, indica uma necessidade de secagem prévia antes de processos termoquímicos secos, pois a alta umidade pode reduzir a eficiência energética desses processos (KUMAR SHRIVASTAVA & PRASAD CHAKRABORTY, 2024; MAMIRU & GONFA, 2023; SANWIRIYA & SULEIMAN, 2019).

O teor de cinzas, que representa a quantidade de material inorgânico residual após a combustão, foi de $7,25\% \pm 0,20$ para a casca de melancia e $8,42\% \pm 0,32$ para a casca de banana. Estes valores indicam uma presença considerável de compostos minerais, que podem influenciar o desempenho do biocarvão em algumas aplicações. Comparando com a literatura, o teor de cinzas em outros estudos apresentou variações notáveis: para a casca de melancia, valores de $5,92\%$ (SANWIRIYA & SULEIMAN, 2019) a $7,88\%$ (MAMIRU & GONFA, 2023) foram observados, enquanto para a casca da banana, o teor de cinzas foi significativamente maior em AHSAN et al., (2024), atingindo $13,02\%$. Essas diferenças podem ser atribuídas a variações nas características do solo, nos métodos de cultivo ou até nas técnicas analíticas empregadas.

O teor de material volátil (MV), que representa a fração de compostos que se evaporam ou decompõem em gases sob aquecimento, foi de $76,44\% \pm 0,73$ para a casca de melancia e $71,31\% \pm 0,73$ para a casca de banana. Esses valores indicam que ambas as biomassas possuem uma quantidade expressiva de compostos voláteis, o que é desejável em processos de pirólise, pois resulta em maior produção de gases combustíveis. Estudos comparativos, como o de MAMIRU & GONFA (2023), apontam valores próximos ($74,18\%$ para melancia) e reforçam a aplicabilidade desses resíduos em processos termoquímicos.

Por fim, o teor de carbono fixo (CF) encontrado foi de $16,31\%$ para a melancia e $20,27\%$ para a banana, representando a fração de carbono que permanece sólida após a liberação dos compostos voláteis. Valores elevados de carbono fixo, especialmente para a banana, sugerem maior estabilidade e potencial do biocarvão resultante para aplicações como adsorvente ou fertilizante de liberação lenta. Comparativamente, outros estudos encontraram valores próximos, como $17,94$ para a casca da melancia (MAMIRU & GONFA, 2023) e $14,80\%$ para a casca da banana AHSAN et al., (2024). Essa variação pode ser explicada por fatores como a origem das amostras e as diferenças nas práticas agrícolas, que impactam diretamente a composição química das biomassas.

Essas variações observadas entre os estudos podem ser atribuídas a múltiplos fatores, incluindo diferenças nos métodos de análise, nas condições de cultivo das frutas e nas etapas de processamento das amostras (como secagem e armazenamento). Assim, os resultados obtidos neste trabalho para resíduos de melancia e banana demonstram um alinhamento considerável com a literatura, evidenciando o potencial dessas biomassas para conversão termoquímica. Contudo, a variabilidade entre os estudos destaca a importância de considerar aspectos ambientais e processuais ao avaliar a viabilidade de resíduos agrícolas como matérias-primas para a produção de biocarvão e outras aplicações agrícolas e ambientais.

A análise de fluorescência de raio-X (FRX) realizada para as cascas de melancia e banana permitiu uma avaliação detalhada dos elementos inorgânicos presentes nessas biomassas. Esses elementos, predominantemente metais, desempenham um papel crucial na caracterização da biomassa e na sua aplicabilidade em processos termoquímicos, como a pirólise e a carbonização hidrotérmica. A Tabela 11 apresenta os principais compostos inorgânicos encontrados, entre eles potássio (K), cloro (Cl), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), silício (Si), sódio (Na) e alumínio (Al), e seus respectivos teores nas amostras de melancia e banana.

Tabela 11 - Fluorescência de raio-X (FRX) para as cascas de melancia e banana

	Melancia	Banana
Composto	Teor	
K	3,39	3,25
Cl	0,83	0,6
P	0,24	0,11
Ca	0,23	0,21
Mg	0,21	0,09
S	0,13	0,05
Si	0,08	0,31
Na	0,03	
Al	0,02	0,01

Fonte: Autor, 2024

Os resultados indicam que o potássio (K) é o elemento inorgânico mais abundante em ambas as cascas, com um teor de 3,39% para a melancia e 3,25% para a banana. O potássio, juntamente com outros metais alcalinos, é conhecido por seu efeito catalítico em processos de degradação termoquímica. Esse elemento pode promover a decomposição da biomassa

lignocelulósica, auxiliando na formação de biocarvão e aumentando a eficiência de processos como a pirólise. Além disso, o potássio contribui para a formação de cinzas com caráter básico, o que é vantajoso em processos termoquímicos, pois reduz a formação de escórias e deposições corrosivas em reatores (LEE et al., 2023). O cálcio (Ca) e o magnésio (Mg), ambos pertencentes ao grupo dos metais alcalino-terrosos, estão presentes em quantidades moderadas nas cascas de melancia e banana, com teores de 0,23% e 0,21% de Ca, e 0,21% e 0,09% de Mg, respectivamente. Esses elementos também são catalisadores naturais em reações de decomposição térmica e auxiliam na estabilidade térmica dos produtos sólidos resultantes. Sua presença pode ser particularmente útil na produção de biocarvão com alta retenção de carbono, bem como na melhoria das propriedades físico-químicas do produto final, como a capacidade de adsorção (MAO et al., 2024; PANG, 2019; SHA et al., 2023).

A caracterização morfológica da biomassa foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura, como pode ser observado na Figura 22, para a casca de melancia.

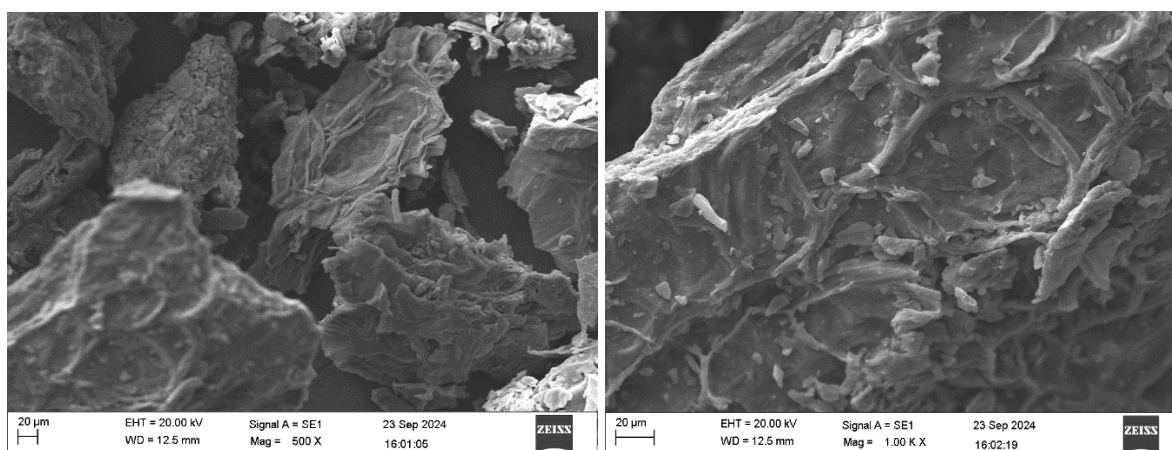


Figura 22 - Casca de melancia *in Natura*

Na imagem à esquerda, com ampliação de 500x, observa-se uma superfície irregular e fragmentada, com presença de porosidade evidente. Essa característica porosa é típica de biomateriais lignocelulósicos e indica uma área de superfície relativamente grande, potencialmente útil para aplicações que exigem alta capacidade de adsorção, como a produção de biocarvão ou em processos de filtração.

Na imagem à direita, com ampliação de 1000x, a estrutura interna se torna mais visível e mostra fibrilas dispostas de maneira entrelaçada. Essa organização fibrilar indica a presença de fibras de celulose e hemicelulose, componentes estruturais típicos das paredes celulares vegetais. Para processos termoquímicos, onde a porosidade pode facilitar a penetração de reagentes e a liberação de produtos voláteis durante a decomposição térmica.

A Figura 23 apresenta a caracterização morfológica da casca de banana.

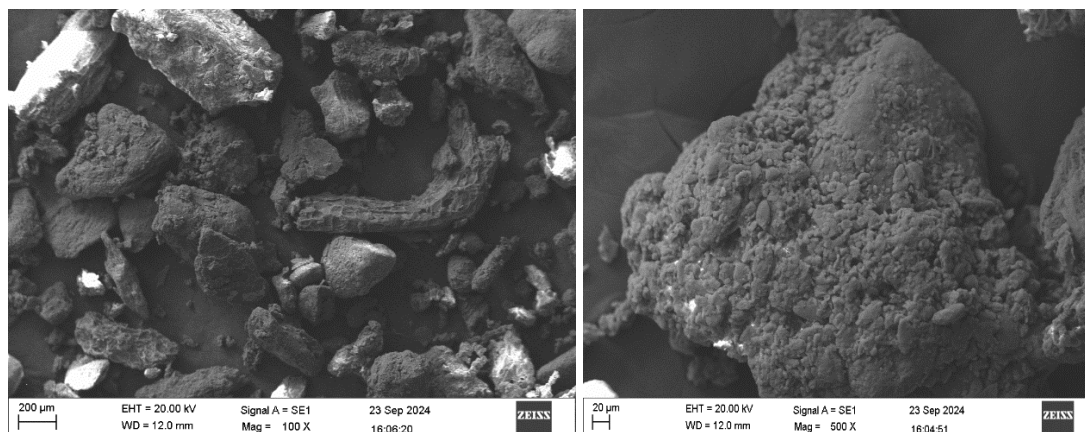


Figura 23 - Caracterização morfológica da casca de banana *in Natura*

Na imagem à esquerda, observa-se uma visão geral da casca de banana, revelando fragmentos de superfície heterogênea e de tamanhos variados, com diferentes graus de porosidade e rugosidade. Essa estrutura irregular e fragmentada pode estar relacionada à natureza lignocelulósica da biomassa, que geralmente apresenta uma matriz composta de fibras de celulose, hemicelulose e lignina.

Na imagem à direita, com maior ampliação, percebe-se com mais detalhe a estrutura de um dos fragmentos, onde a superfície apresenta um padrão granular e uma textura compacta, com pequenas partículas agregadas sobre a estrutura principal.

4.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Derivada Termogravimétrica (DTG) da casca de melancia e banana

Os gráficos de TGA e DTG do bagaço da casca de melancia e banana são mostradas na Figura 24.

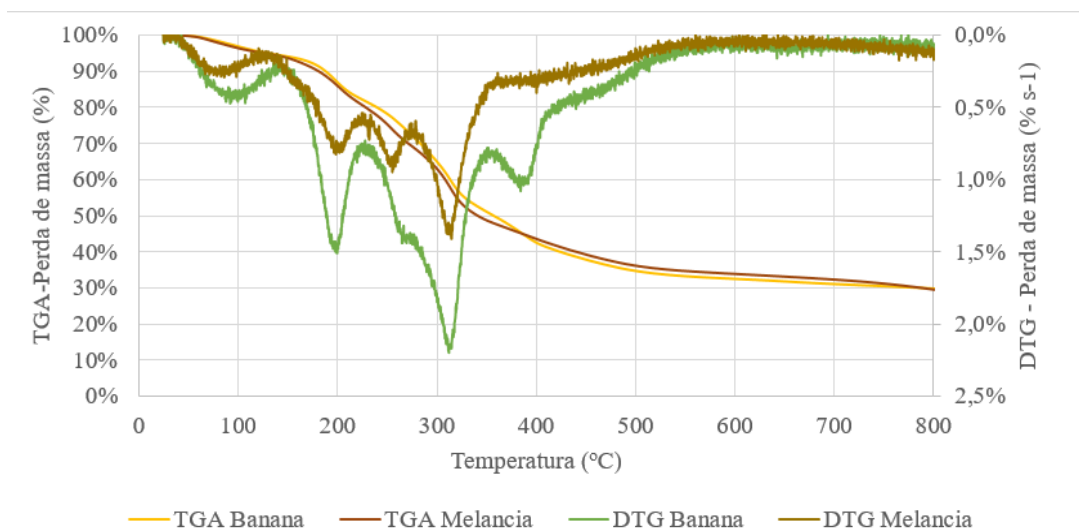


Figura 24 - Comportamento termogravimétrico da casca de melancia e banana

Como previsto, observa-se que o perfil termogravimétrico da biomassa utilizada neste estudo apresenta três estágios distintos e bem demarcados de decomposição térmica. Cada uma dessas fases reflete a degradação progressiva de diferentes componentes estruturais da biomassa, fornecendo uma visão detalhada dos processos físico-químicos envolvidos durante o aquecimento.

4.2.1 Análise TGA – Perda de Massa

A curva TGA da casca de banana mostra uma perda gradual de massa conforme a temperatura aumenta. Inicialmente, até cerca de 100 °C, observa-se uma pequena perda de massa devido à eliminação da água livre e umidade superficial. A partir de 200 °C, ocorre uma queda mais acentuada na massa, indicando a degradação dos componentes voláteis, como hemicelulose e celulose. A perda de massa continua até cerca de 400 °C, ponto em que a maior parte dos componentes voláteis já foi eliminada e a taxa de decomposição desacelera, indicando a formação de carbono fixo e a presença de resíduos carbonáceos e cinzas.

A curva TGA da casca de melancia segue um padrão similar, mas com características distintas. Inicialmente, há também uma perda de massa até 100 °C devido à eliminação de umidade. No entanto, a perda de massa da casca de melancia é mais gradual e ocorre em temperaturas ligeiramente menores do que a casca de banana. A degradação mais acentuada acontece entre 200 °C e 350 °C, refletindo a decomposição da hemicelulose e celulose. Além disso, a curva indica uma estabilidade térmica ligeiramente menor para a casca de melancia, resultando em uma taxa de perda de massa mais rápida em comparação com a casca de banana.

4.2.2 Análise DTG – Taxa de Perda de Massa

A curva DTG da casca de banana destaca os picos de perda de massa máxima em torno de 280 °C a 350 °C, correspondentes à degradação da hemicelulose e celulose. O pico mais proeminente é observado em aproximadamente 320 °C, o que indica a temperatura na qual ocorre a maior taxa de decomposição. Após essa temperatura, a taxa de perda de massa diminui progressivamente, indicando a degradação da lignina e formação de resíduos carbonizados.

A curva DTG da casca de melancia apresenta um padrão similar, mas com uma ligeira antecipação dos picos de decomposição. Os picos de perda de massa máxima são observados entre 250 °C e 330 °C, com o pico mais pronunciado em torno de 300 °C. Isso indica que a casca de melancia se decompõe em temperaturas ligeiramente mais baixas que a casca de banana. A taxa de perda de massa também diminui após 350 °C, indicando a conversão dos componentes termicamente estáveis, como lignina, em resíduos carbonáceos.

4.3 Carbonização hidrotérmica

O processo de carbonização hidrotérmica da biomassa foi conduzido seguindo as condições determinadas por um Planejamento Composto Central (PCC), descrito no Capítulo 3.

Na Tabela 12, são apresentadas as condições do planejamento experimental para a carbonização hidrotérmica (HTC), bem como as respostas de rendimento de sólidos (RS%), teor de nitrogênio (N%), fósforo (P%), potássio (K%) e grupos funcionais oxigenados (OFG), utilizadas para avaliar a composição (NPK) para agricultura e o potencial de adsorção do biochar obtido (OFG). Os resultados indicam uma baixa variabilidade entre os ensaios replicados, como observado nos experimentos 15 e 16, que foram realizados em condições próximas, reforçando a boa reprodutibilidade dos experimentos.

Os valores médios para o rendimento de sólidos (RS%) e o teor de grupos funcionais oxigenados (OFG) foram de $51,34 \pm 0,42\%$ e $4,11 \pm 0,05$ mmol/g, respectivamente. Considerando todos os testes realizados, os valores de RS% variaram de 45,02% a 57,43%, enquanto os valores de OFG oscilaram entre 2,93 e 5,22 mmol/g. Esses resultados indicam uma ampla gama de variação nas respostas, refletindo a influência significativa das variáveis experimentais, como temperatura (T), razão biomassa (RB) e tempo de reação (t).

Nos ensaios com temperatura mais elevada, como o experimento 10 (242 °C), o rendimento de sólidos foi menor (45,02%), devido à maior decomposição da biomassa. Em contrapartida, os teores de nitrogênio e fósforo aumentaram, atingindo valores de até 3,97% e 0,80%, respectivamente, sugerindo uma maior concentração desses elementos no produto final. Já o teor de potássio se manteve mais constante ao longo dos experimentos, com pequenas variações, destacando-se o experimento 8, que apresentou um teor de K de 0,50%.

A análise dos grupos funcionais oxigenados (OFG) mostrou que geralmente os ensaios realizados a temperaturas mais baixas e tempos mais longos, apresentaram os maiores valores de OFG. Esse comportamento indica uma maior preservação de grupos oxigenados, que são essenciais para aumentar o potencial de adsorção do biochar, especialmente em aplicações de remediação ambiental.

Tabela 12 - Planejamento experimental da carbonização hidrotérmica da casca de melancia, banana e respostas obtidas aos testes.

Experimento	T (C)	RB	t (min)	RS (%)	N (%)	P (%)	K (%)	OFG(mmol/g)
1	175	0,5	60	61,92	2,66	0,01	0,47	3,99
2	225	0,5	60	57,31	2,70	0,63	0,48	5,14
3	175	1,5	60	55,96	2,87	0,40	0,25	4,22
4	225	1,5	60	53,60	2,27	0,40	0,54	5,22
5	175	0,5	120	58,14	1,64	0,03	0,12	6,22
6	225	0,5	120	51,34	3,30	0,80	0,11	3,92
7	175	1,5	120	54,56	3,03	0,23	0,25	5,89
8	225	1,5	120	48,39	3,00	0,50	0,36	2,93
9	157,96	1,0	90	58,14	3,18	0,07	0,30	5,58
10	242	1,0	90	45,02	3,97	0,50	0,39	3,84
11	200	0,16	90	61,82	2,37	0,44	0,16	4,45
12	200	1,84	90	57,43	3,05	0,60	0,24	3,59
13	200	1,0	39,50	55,34	2,82	0,30	0,44	4,55
14	200	1,0	140,43	51,83	3,01	0,34	0,10	4,11
15	200	1,0	90	57,44	5,09	0,35	0,45	4,51
16	200	1,0	90	57,28	5,05	0,35	0,37	4,74

A partir dos resultados experimentais, foram determinadas as equações de regressão, permitindo quantificar os efeitos das variáveis independentes sobre cada resposta analisada. Os coeficientes de correlação quadráticos (R^2) obtidos para as variáveis RS (%), N (%), P (%), K (%) e OFG (mmol/g) foram de 0,93, 0,96, 0,92, 0,91 e 0,94, respectivamente, demonstrando um alto grau de ajuste dos modelos aos dados experimentais. Assim, as variáveis independentes foram expressas em sua forma codificada, possibilitando a formulação das equações que descrevem as variáveis dependentes (respostas).

$$R(\%) = 57,32 - 3,07X_1 - 1,95X_1^2 - 1,72X_2 + 0,88X_2^2 - 1,63X_3 - 1,24X_3^2 \quad (23)$$

$$N(\%) = 5,09 + 0,17X_1 - 0,59X_1^2 + 0,14X_2 - 0,89X_2^2 - 0,82X_3^2 - 0,29X_1X_2 + 0,27X_1X_3 \quad (24)$$

$$P(\%) = 0,31 + 0,17X_1 + 0,06X_2^2 - 0,14X_1X_2 + 0,05X_1X_3 \quad (25)$$

$$K(\%) = 0,40 + 0,04X_1 - 0,06X_2^2 - 0,10X_3 - 0,03X_3^2 + 0,051X_1X_2 + 0,06X_2X_3 \quad (26)$$

$$OFG(\text{mmol/g}) = 4,58 - 0,44X_1 - 0,18X_2 - 0,13X_2^2 \quad (27)$$

Onde:

$$x_1 = \frac{T(^{\circ}C) - 200}{25}; \quad x_2 = \frac{Rb - 1}{0,5}; \quad x_3 = \frac{t(\text{min}) - 90}{30}$$

4.3.1 Rendimento de sólido (%)

No que diz respeito ao rendimento de sólido (RS%), todas as variáveis analisadas apresentaram significância estatística, evidenciando influência tanto em seus efeitos lineares quanto em seus efeitos quadráticos. Esse resultado demonstra a complexidade das interações e a importância de cada variável no comportamento do sistema. Essas influências podem ser visualizadas e compreendidas por meio das superfícies de resposta, que permitem explorar as relações entre as variáveis independentes e o rendimento de hidrocarvão. Especificamente, a superfície apresentada na Figura 25 ilustra como o rendimento de sólido é diretamente impactado pela interação entre a temperatura e o tempo de reação, evidenciando tendências claras que auxiliam na interpretação e otimização do processo experimental.

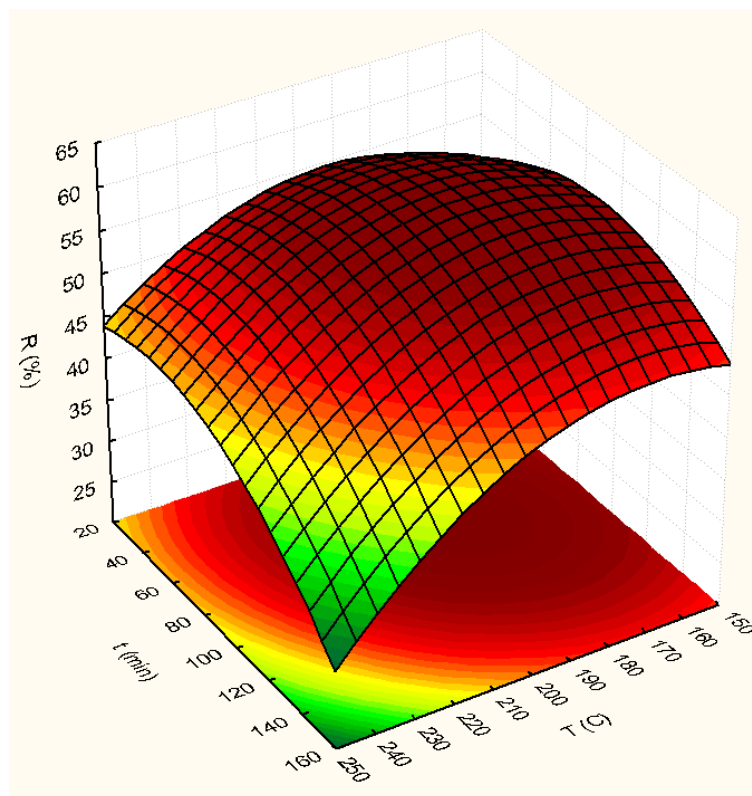


Figura 25 - Superfície de resposta para rendimento de sólido (RS%) com efeitos de temperatura e tempo

É possível observar que, à medida que a temperatura e o tempo de reação aumentam, os valores de rendimento de sólido diminuem progressivamente. Consequentemente, menores valores desses parâmetros resultam em uma maior quantidade de sólido obtido ao final da carbonização hidrotérmica. Entretanto, observe-se um efeito não linear de ambas variáveis no rendimento.

Nos processos hidrotérmicos, a temperatura desempenha um papel crucial, exercendo uma influência significativa em suas dinâmicas. Com o aumento da temperatura, ocorre uma ionização forçada da água, que modifica suas propriedades físico-químicas. Essas alterações incluem a redução da viscosidade do meio aquoso, favorecendo uma maior penetração da água subcrítica nos poros da biomassa. Esse processo intensifica a degradação dos componentes estruturais da biomassa (KHAN et al., 2019). Além disso, o aumento da temperatura impacta diretamente o mecanismo de reação dos processos hidrotérmicos. Reações como desidratação e descarboxilação são intensificadas com o incremento térmico. No contexto da formação de hidrocarvão, a temperatura também promove reações de polimerização que ocorrem após a degradação dos compostos orgânicos presentes na

biomassa. Esses fatores tornam evidente a influência da temperatura na redução do rendimento de sólido (KHAN et al., 2019; ADENIYI et al., 2024).

Quanto ao tempo reacional, períodos mais longos durante o processo de carbonização hidrotérmica tendem a reduzir o rendimento de sólido. Esse efeito pode ser atribuído à intensificação da etapa de polimerização no mecanismo reacional, que ocorre após a degradação dos compostos orgânicos presentes na biomassa. Durante essa fase, as cadeias moleculares formadas pelas reações de desidratação e descarboxilação se reorganizam em estruturas mais complexas, promovendo a conversão de parte do material sólido em fases voláteis ou líquidas. Assim, tempos reacionais prolongados favorecem o avanço dessas transformações, resultando em um menor rendimento final de hidrocarvão (ADENIYI et al., 2024; AWASTHI et al., 2023).

Outro fato importante a ser ressaltado é que, na carbonização hidrotérmica, o processo ocorre em meio úmido. A razão entre as biomassas apresenta um efeito negativo sobre o rendimento, ou seja, à medida que aumentamos a razão entre as biomassas, o rendimento diminui. Isso acontece porque a biomassa 1 (casca de melancia) possui uma maior quantidade de materiais voláteis (76%) em comparação com a biomassa 2 (casca de banana), que apresenta 71%. Durante as reações de hidrólise que ocorrem na carbonização hidrotérmica, a maior quantidade de materiais voláteis na casca de melancia leva a um aumento das quebras moleculares, resultando em um menor rendimento final.

4.3.2 Nitrogênio (%)

A presença de nitrogênio nos biocarvões derivados da carbonização hidrotermal é de grande importância quando se considera sua aplicação como corretivo de solo ou biofertilizante. O nitrogênio é um dos nutrientes essenciais para o crescimento das plantas e desempenha um papel fundamental na melhoria da qualidade do solo e na promoção de um ambiente saudável para o desenvolvimento das culturas (XU et al., 2024).

Na Figura 26 temos a superfície de resposta do Nitrogênio com relação às variáveis razão entre as biomassas e temperatura.

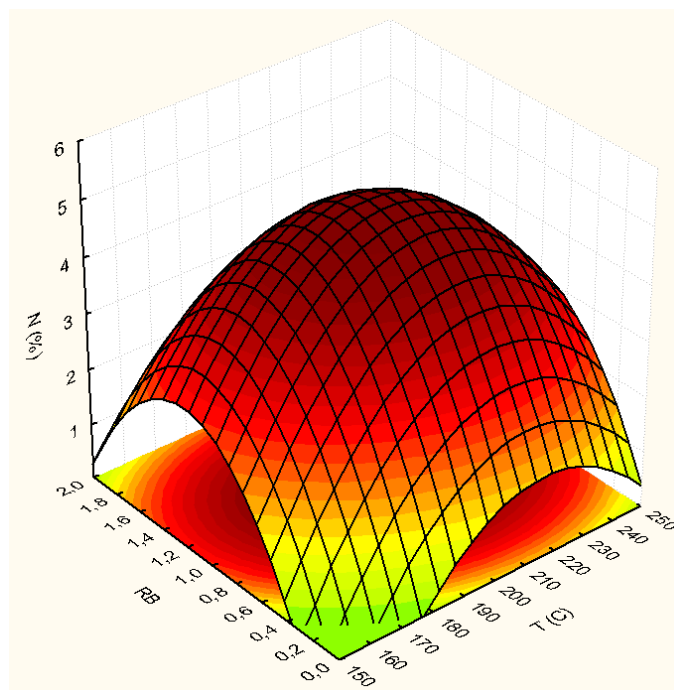


Figura 26 - Superfície de resposta para Nitrogênio (N%) com efeitos da e razão entre as biomassas e temperatura

As biomassas originais, antes do processo de carbonização, apresentavam diferentes teores de nitrogênio: 2,21% para a casca de melancia e 1,29% para a casca de banana. Esses teores iniciais são cruciais para entender como a carbonização pode modificar a concentração de nitrogênio nos produtos.

Todas as variáveis foram significativas para o Nitrogênio, onde, a temperatura mostrou-se o fator determinante no processo de carbonização hidrotérmica (HTC), influenciando diretamente a decomposição térmica dos compostos presentes nas biomassas e a retenção de nitrogênio no biocarvão. Em temperaturas mais baixas, como 175 °C, houve uma clara tendência de aumento no teor de nitrogênio à medida que a razão entre as biomassas foi ajustada. Por exemplo, nas Experiências 1 e 3, ao aumentar a razão entre as biomassas de 0,5 para 1,5, o teor de nitrogênio aumentou de 2,66% para 2,87%. Esse aumento pode ser atribuído à menor decomposição térmica a temperaturas moderadas, permitindo uma maior retenção de compostos nitrogenados no hidrocarvão. Esse comportamento está alinhado com as observações de (KHOSRAVI et al., 2022), que destacam a eficiência de retenção de nitrogênio em processos de carbonização a temperaturas mais baixas.

Por outro lado, o aumento da temperatura para 225 °C resultou em uma diminuição no teor de nitrogênio, como verificado nas Experiências 2 e 4, onde o valor caiu de 2,70% para 2,27%. Esse comportamento sugere que temperaturas elevadas favorecem a liberação de

compostos voláteis de nitrogênio, como a amônia (NH_3) e outros gases nitrogenados. A decomposição térmica mais intensa a essas temperaturas resulta na quebra dos compostos orgânicos nitrogenados, diminuindo a quantidade de nitrogênio retido no biocarvão. Esse fenômeno também foi relatado por IDOWU et al., (2017), que afirmaram ser possível a presença de espécies de nitrogênio na fase gasosa durante a HTC. Conforme a temperatura e o tempo de reação aumentam, as concentrações desses compostos voláteis tendem a crescer ligeiramente, corroborando a ideia de que temperaturas mais elevadas promovem a volatilização do nitrogênio presente na biomassa.

Assim, a temperatura e razão entre as biomassas desempenha um papel crucial na retenção de nitrogênio. Em temperaturas intermediárias, a retenção de compostos nitrogenados é favorecida, enquanto temperaturas mais altas promovem a perda de nitrogênio devido à formação e liberação de compostos voláteis, indicando que os níveis intermediários são os mais adequados. O comportamento não linear do efeito destas variáveis é claramente observado na Figura 26.

A razão entre as biomassas (RB) teve uma influência importante nos resultados obtidos. A casca de melancia, com seu teor inicial mais alto de nitrogênio, teve um impacto considerável quando usada em maiores proporções no processo de carbonização.

Nas Experiências 3 e 7, onde a razão entre as biomassas foi de 1,5, o teor de nitrogênio aumentou de 2,87% para 3,03%, respectivamente, refletindo o maior teor de nitrogênio da casca de melancia em comparação com a casca de banana. Isso indica que a proporção de cada biomassa no processo de carbonização afeta diretamente o conteúdo de nitrogênio no biocarvão final.

Nos experimentos realizados nos extremos da temperatura (157,96°C a 242°C), foi observada uma tendência geral de aumento no teor de nitrogênio, com valores mais altos nas Experiências 9 (3,18%) e 10 (3,97%), que ocorreram nas temperaturas de 157,96°C e 242°C, respectivamente. Isso demonstra que, além da temperatura e do tempo de residência, a combinação desses fatores pode influenciar positivamente a quantidade de nitrogênio retido no biocarvão.

Em relação às condições intermediárias, os experimentos 15 e 16, realizados com temperatura de 200°C e tempo de residência de 90 minutos, mostraram resultados surpreendentes, com teores de nitrogênio de 5,09% e 5,05%, respectivamente. Esses valores são mais altos do que os observados em outros experimentos realizados em temperaturas mais

baixas ou mais altas. Essa tendência indica que a temperatura apresentou um efeito quadrático sobre a retenção de nitrogênio no biocarvão.

O efeito quadrático significa que há um ponto ótimo na curva de temperatura, em que os compostos nitrogenados são melhor preservados. Em temperaturas mais baixas, as reações químicas necessárias para incorporar nitrogênio no biocarvão são limitadas, enquanto em temperaturas mais altas ocorre uma decomposição excessiva dos compostos nitrogenados, liberando-os como voláteis. Já em condições intermediárias, como 200°C, há um equilíbrio entre a decomposição e a preservação de compostos nitrogenados, o que favorece sua retenção (EKPO et al., 2016; KUMAR SHRIVASTAVA; PRASAD CHAKRABORTY, 2024).

Além disso, o tempo de residência de 90 minutos parece ser ideal para permitir uma conversão eficiente dos compostos nitrogenados, maximizando sua retenção no biocarvão.

Desta forma, as condições de temperatura, razão entre as biomassas e tempo intermediárias (200° C, 1, 90minm respetivamente) demonstraram ser as condições favoráveis para otimizar o conteúdo de nitrogênio no biocarvão, com maiores proporções de casca de melancia e tempos de residência mais longos contribuindo para um aumento no teor de nitrogênio. Esses dados estão em linha com a literatura existente, que aponta que o controle preciso das condições de carbonização hidrotérmica é essencial para maximizar a retenção de nitrogênio e otimizar o uso do biocarvão como corretivo de solo ou biofertilizante (SIVA KUMAR; SHAMSUDIN; AHMAD AZIAN, 2024; XU et al., 2024; ZHANG et al., 2024).

4.3.3 Fósforo (P%)

O fósforo é um dos macronutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas, desempenhando um papel crucial em diversos processos bioquímicos. Ele é indispensável na formação de estruturas celulares e está envolvido em processos vitais, como a transferência de energia, divisão celular e síntese de ácidos nucleicos. A presença adequada de fósforo no solo contribui para a saúde das plantas, o desenvolvimento das raízes e a eficiência da fotossíntese, resultando em maior produtividade agrícola (SHOKOUHIFAR et al., 2023; SILVA et al., 2023; YAHAYA et al., 2023).

Na Figura 27 temos a superfície de resposta do Fósforo com relação às variáveis temperatura e razão entre as biomassas.

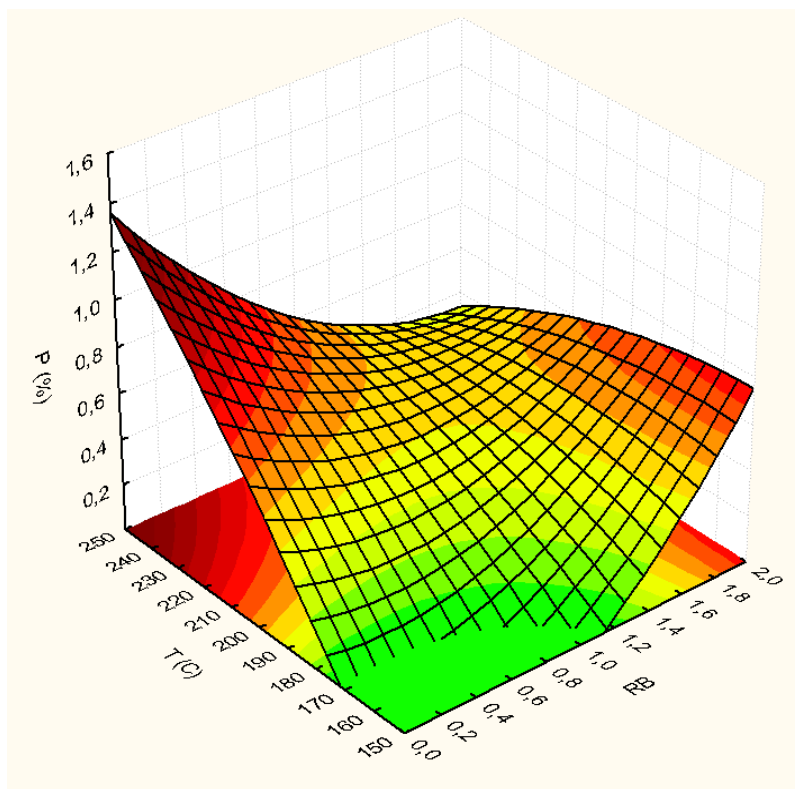


Figura 27 - Superfície de resposta para Fósforo (P%) com efeitos de temperatura (T) e razão entre as biomassas (RB)

De acordo com a Figura 27, observa-se que à medida que a temperatura aumenta, especialmente em valores próximos de 200 °C a 250 °C, o teor de fósforo no hidrocarvão cresce de forma significativa. Isso indica que temperaturas elevadas favorecem a conversão e a recuperação de fósforo, conforme demonstrado pelas regiões em tons de vermelho e laranja no gráfico.

Por outro lado, em temperaturas mais baixas, na faixa de 150 °C a 170 °C, o teor de fósforo no hidrocarvão é consideravelmente menor, independentemente da razão entre as biomassas (RB). Nessas condições, a recuperação de fósforo permanece limitada, como evidenciado pelas áreas em tons de verde no gráfico. Esse comportamento sugere que, em temperaturas mais baixas, a conversão de fósforo não ocorre de maneira eficiente.

Outro dado relevante é a influência da composição das biomassas utilizadas. A biomassa 1 (casca de melancia) possui um teor inicial de fósforo (0,24%) superior à biomassa 2 (casca de banana) (0,11%). Essa diferença faz com que um aumento na proporção de biomassa 1 resulte em maior teor de fósforo no hidrocarvão final. Conforme mostrado na Figura 25, o aumento da razão entre as biomassas (RB) contribui para a elevação do teor de fósforo, especialmente em temperaturas mais elevadas.

A temperatura mostrou-se um dos fatores mais críticos. De acordo com (ZHENG et al., 2020), temperaturas mais altas promovem a conversão do fósforo orgânico (OP) em fósforo inorgânico (IP), que é mais estável e disponível para recuperação. Os resultados confirmam essa tendência: quando a temperatura foi aumentada de 175 °C (Experimento 1, tabela 12) para 225 °C (Experimento 2), o teor de fósforo no biocarvão aumentou de 0,01% para 0,63%.

Da mesma forma, no Experimento 9, com temperatura de 157,96 °C, o teor de fósforo foi de apenas 0,07%, enquanto no Experimento 10, com temperatura elevada para 242 °C, o teor de fósforo aumentou para 0,50%. Isso reforça que temperaturas acima de 200 °C são ideais para favorecer a conversão de fósforo em formas mais disponíveis.

A razão entre as biomassas (RB) também influenciou significativamente o teor de fósforo no biocarvão. A casca de melancia, por possuir maior teor inicial de fósforo (0,24%), contribui para uma recuperação mais elevada em comparação à casca de banana (0,11%). Por exemplo, no Experimento 1, com RB de 0,5 e temperatura de 175 °C, o teor de fósforo foi de apenas 0,01%. Contudo, no Experimento 3, com RB de 1,5 e mesma temperatura, o teor aumentou para 0,40%. Isso demonstra que uma maior proporção de casca de melancia favorece a recuperação de fósforo. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, como no Experimento 2 (225 °C e RB de 0,5) e no Experimento 4 (225 °C e RB de 1,5), os teores de fósforo foram de 0,63% e 0,40%, respectivamente. Isso sugere que a interação entre temperatura e proporção da biomassa influencia a recuperação final.

O tempo de carbonização também desempenha um papel importante. HUANG et al., (2017 e ZHENG et al., (2020) destacam que tempos mais longos podem favorecer a conversão de fósforo, mas também podem levar à degradação excessiva de compostos desejáveis. No Experimento 2, com 60 minutos e 225 °C, o teor de fósforo foi de 0,63%, enquanto no Experimento 6, com 120 minutos e mesma temperatura, o teor aumentou para 0,80%. Em contrapartida, para temperaturas mais baixas, como no Experimento 1 (175 °C e 60 minutos) e Experimento 5 (175 °C e 120 minutos), o teor de fósforo aumentou apenas ligeiramente de 0,01% para 0,03%. Isso demonstra que tempos maiores são eficazes apenas em temperaturas elevadas.

Outro aspecto relevante mencionado por IDOWU et al. (2017) é a influência das interações com cátions presentes no meio aquoso, como cálcio e magnésio, que podem levar à precipitação de compostos de fósforo. Essa precipitação pode dificultar a detecção e a recuperação de fósforo no biocarvão, afetando os resultados em diferentes condições de temperatura e tempo.

4.3.4 Potássio (K%)

O potássio (K) é um dos três macronutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas, ao lado do nitrogênio (N) e do fósforo (P). Ele desempenha um papel fundamental em várias funções fisiológicas e bioquímicas das plantas, sendo indispensável para garantir a produtividade agrícola, a qualidade dos produtos e a resistência das culturas a condições adversas. Apesar de não fazer parte das estruturas orgânicas das plantas, como proteínas ou ácidos nucleicos, o potássio é crucial para a regulação de processos vitais (SOUMARE; SARR; DIÉDHIOU, 2023; YAHAYA et al., 2023).

Na Figura 28 temos a superfície de resposta do Potássio com relação às variáveis temperatura e tempo.

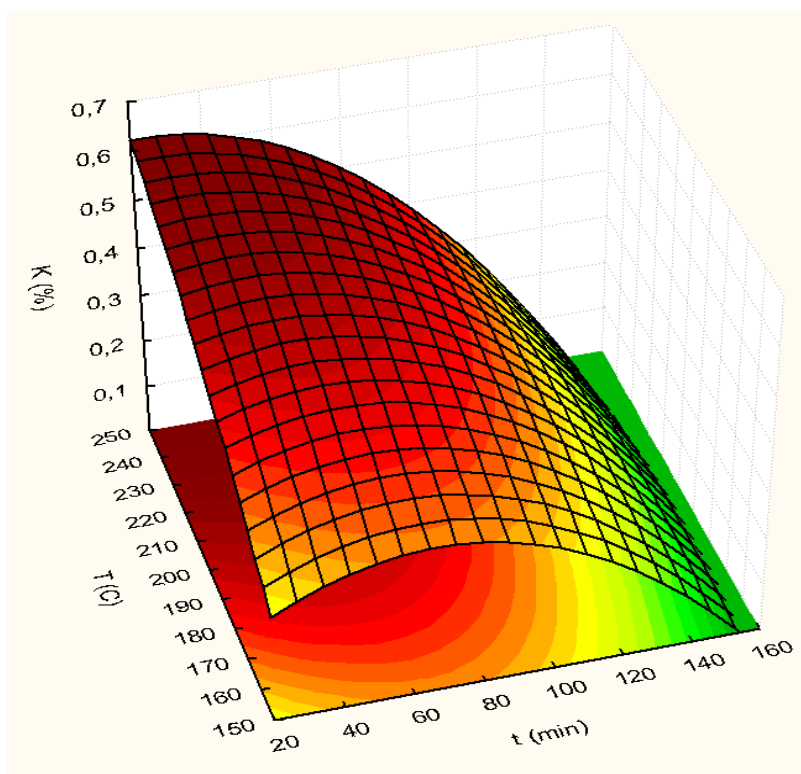


Figura 28 - Superfície de resposta para Potássio (K%) com efeitos de temperatura (T) e tempo (t)

De acordo com o gráfico de superfície apresentado na Figura 28, observa-se que a recuperação de potássio (K) no biocarvão durante a carbonização hidrotérmica (HTC) é fortemente influenciada pelo tempo de carbonização (t), com um efeito não linear, e tem um efeito significativo da temperatura (T). Conforme a temperatura aumenta, o teor de potássio no hidrocarvão aumenta significativamente. Por outro lado, em tempos intermediários, na

faixa de 40 °C a 100 °C, a retenção de potássio é maior, principalmente quando combinados com temperaturas mais baixas.

Os resultados obtidos para o potássio revelam uma tendência clara de perda de potássio no biocarvão em comparação aos teores iniciais presentes nas biomassas. Antes da HTC, a casca de melancia apresentava um teor de potássio de 3,39%, enquanto a casca de banana continha 3,25%. Após o processo de carbonização, os valores de potássio no biocarvão foram drasticamente reduzidos, variando entre 0,11% e 0,54%, dependendo das condições de temperatura, tempo e razão entre as biomassas (RB).

Essa significativa redução pode ser atribuída à migração do potássio para a fase líquida durante a HTC. De acordo com IDOWU et al. (2017), a maior parte do potássio permanece na fase líquida devido à sua alta solubilidade em água, resultando em uma retenção limitada na fase sólida. Esse comportamento é confirmado pelos dados experimentais: em temperaturas de 175 °C e 225 °C, mesmo com variações na RB e no tempo de reação, os teores de potássio no biocarvão se mantiveram baixos. Por exemplo, nos Experimentos 5 e 6 (175 °C e 225 °C com RB de 0,5 e 120 minutos), os teores de potássio foram de apenas 0,12% e 0,11%, respectivamente.

Além disso, (FUNKE; ZIEGLER, 2010) destaca que a variação na temperatura e no tempo de reação tem impacto limitado na quantidade de potássio retida na fase sólida. Independentemente de a temperatura ser mais baixa ou mais elevada, o potássio tende a ser lixiviado para a fase líquida durante o processo de HTC. Esse fenômeno é claramente observado no Experimento 14 (200 °C e 140,43 minutos), em que o teor de potássio foi de apenas 0,10%.

Os resultados obtidos neste estudo corroboram esses achados, indicando que o potássio é um dos nutrientes mais propensos a se deslocar para a fase líquida. Comparado a outros nutrientes como o Nitrogênio e Fósforo, que tendem a ser mais retidos na matriz sólida, o potássio apresenta uma baixa retenção no biocarvão, evidenciando a necessidade de estratégias específicas para sua recuperação.

Apesar dessa perda na fase sólida, a presença significativa de potássio na fase líquida representa uma oportunidade para a produção de fertilizantes líquidos. Segundo IDOWU et al. (2017), o potássio presente na fase líquida pode ser facilmente recuperado e reutilizado como um fertilizante de alta solubilidade, oferecendo uma solução eficiente para o fornecimento de nutrientes às plantas. Esse potencial é particularmente relevante para práticas agrícolas que buscam fontes de nutrientes de fácil aplicação e rápida absorção.

Dessa forma, a recuperação do potássio durante a HTC deve considerar a migração preferencial desse nutriente para a fase líquida. Estratégias como a recuperação da fase líquida para aplicação agrícola podem maximizar a utilização desse nutriente essencial, contribuindo para uma agricultura mais eficiente e sustentável. Além disso, o comportamento distinto do potássio em comparação ao nitrogênio e ao fósforo ressalta a importância de considerar as características específicas de cada nutriente ao planejar processos de valorização de resíduos agroindustriais.

4.3.5 Grupos funcionais oxigenados (mmol/g)

Os grupos funcionais oxigenados são essenciais para a eficácia do biocarvão como adsorvente devido às suas propriedades de interação eletrostática, formação de pontes de hidrogênio, complexação e troca iônica. A presença desses grupos amplia a capacidade do biocarvão de remover uma ampla gama de contaminantes (KANG et al., 2012).

Na Figura 29 temos a superfície de resposta para OFG com relação às variáveis temperatura e razão entre as biomassas.

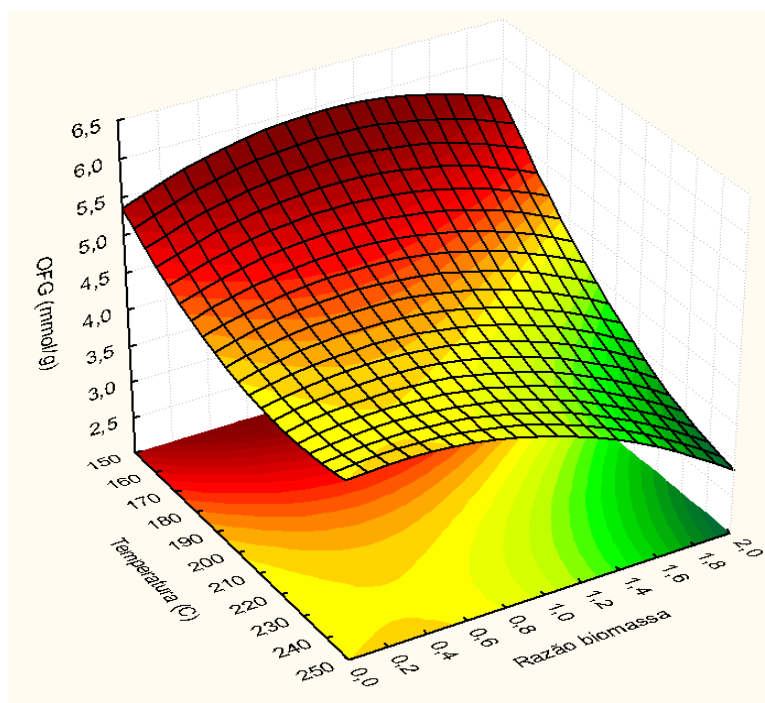


Figura 29 - Superfície de resposta para grupos funcionais oxigenados (OFG) com efeitos de temperatura (T) e Razão entre as biomassas (RB)

De acordo com a Figura 29, a temperatura de carbonização mostrou ser um dos fatores mais determinantes na quantidade de OFG presentes no biocarvão. Observou-se que temperaturas mais baixas, na faixa de 175 °C a 180 °C, favorecem a manutenção dos grupos funcionais oxigenados. Por exemplo, no Experimento 5, com temperatura de 175 °C, RB de 0,5 e tempo de reação de 120 minutos, o teor de OFG foi de 6,22 mmol/g. De forma semelhante, no Experimento 7, com temperatura de 175 °C, RB de 1,5 e mesmo tempo de reação, o teor de OFG alcançou 5,89 mmol/g. Esses valores indicam que a degradação dos grupos oxigenados é mínima nessas condições.

Em contraste, quando a temperatura foi elevada para 225 °C, ocorreu uma redução significativa nos teores de OFG. No Experimento 6, com temperatura de 225 °C, RB de 0,5 e tempo de reação de 120 minutos, o teor de OFG caiu para 3,92 mmol/g. Já no Experimento 8, com RB de 1,5 e mesmas condições de temperatura e tempo, o valor foi ainda menor, atingindo 2,93 mmol/g. Essa diminuição pode ser atribuída à desidratação e à quebra de ligações dos grupos oxigenados em temperaturas mais elevadas, conforme verificado por KANG et al., (2012). Em temperaturas acima de 220 °C, os processos de descarboxilação e degradação térmica resultam na perda de grupos como carboxilas (-COOH), hidroxilas (-OH) e lactonas.

A razão entre as biomassas (RB), representada pela proporção de casca de melancia (biomassa 1) e casca de banana (biomassa 2), também influenciou a quantidade de OFG no biocarvão, mas de uma forma não linear. Em temperaturas mais baixas, o aumento da proporção de casca de melancia contribuiu para uma maior retenção de grupos oxigenados. Por exemplo, no Experimento 1, com temperatura de 175 °C, RB de 0,5 e tempo de 60 minutos, o teor de OFG foi de 3,99 mmol/g. Quando a RB foi aumentada para 1,5 no Experimento 3, mantendo a mesma temperatura e tempo de reação, o teor de OFG subiu para 4,22 mmol/g. Isso sugere que a casca de melancia, com sua maior concentração inicial de compostos oxigenados, favorece a formação e preservação de grupos funcionais durante a HTC.

Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, a influência da RB se torna menos expressiva. No Experimento 2 (225 °C, RB de 0,5) e no Experimento 4 (225 °C, RB de 1,5), os teores de OFG foram de 5,14 mmol/g e 5,22 mmol/g, respectivamente. Isso indica que, à medida que a temperatura aumenta, a degradação térmica dos grupos oxigenados é predominante, independentemente da proporção entre as biomassas.

O tempo de reação também apresentou um papel relevante. Em temperaturas moderadas, tempos de reação mais longos favoreceram a formação e estabilização dos grupos oxigenados. Nos Experimentos 1 e 5, com temperatura de 175 °C e RB de 0,5, aumentar o tempo de 60 minutos para 120 minutos resultou em um aumento no teor de OFG de 3,99 mmol/g para 6,22 mmol/g. No entanto, em temperaturas mais elevadas, como nos Experimentos 6 e 8 (225 °C e 120 minutos), o aumento do tempo levou a uma redução nos teores de OFG, devido à degradação térmica intensificada.

Esses resultados estão alinhados com os estudos de KANG et al., (2012), que demonstrou, por meio de espectroscopia de infravermelho (FTIR), que a intensidade dos grupos -OH e C-H alifáticos diminui com o aumento da temperatura, enquanto novos picos associados a carbonilas (C=O) podem surgir, indicando a formação de novas ligações. Além disso, conforme apontado por (DAI et al., 2021), os grupos funcionais oxigenados desempenham um papel essencial na capacidade de adsorção de metais pesados do biocarvão, uma vez que aumentam a capacidade de troca iônica e promovem interações eletrostáticas com contaminantes.

4.3.6 Caracterização dos hidrocarvões

4.3.6.1 Análise imediata

A Tabela 13, apresenta os resultados da análise imediata do hidrocarvão obtido por meio da carbonização hidrotérmica (HTC) em diferentes condições experimentais de temperatura (T), razão entre as biomassas (RB) e tempo de reação (t).

Tabela 13 - Análise imediata do hidrocarvão obtido por meio da carbonização hidrotérmica (HTC)

Experimentos	T (C)	RB	t (min)	MV (%)	CZ (%)	CF (%)	PCS (MJ/kg)
1	175	0,5	60	79,67	1,04	19,29	19,23
2	225	0,5	60	85,1	0,85	14,05	18,23
3	175	1,5	60	75,13	0,92	23,95	20,17
4	225	1,5	60	78,04	0,95	21,01	19,59
5	175	0,5	120	35,46	2,5	62,04	27,45
6	225	0,5	120	52,02	1,59	46,39	24,50
7	175	1,5	120	48,72	1,88	49,4	25,05
8	225	1,5	120	46,78	1,77	51,45	25,47
9	157,96	1	90	65,94	0,99	33,07	21,97
10	242	1	90	48,79	1,06	50,15	25,33
11	200	0,16	90	73,28	1,51	25,21	20,33
12	200	1,84	90	73,64	1,33	25,03	20,32
13	200	1	39,5	67,81	0,77	31,42	21,68
14	200	1	140,43	55,36	2,47	42,17	23,52
15	200	1	90	60,85	2,48	36,67	22,43
16	200	1	90	61,23	2,40	36,37	22,39

A temperatura de carbonização é um dos fatores mais influentes na composição final do biocarvão. Observa-se que, com o aumento da temperatura nos extremos analisados $-\alpha$ de 157,96°C para $+\alpha$ de 242°C, há uma tendência de redução no teor de materiais voláteis (MV) e um aumento no teor de carbono fixo (CF). Por exemplo, no experimento 2, realizado a 225 °C por 60 minutos com RB de 0,5, o teor de MV foi de 85,1%, enquanto o teor de CF foi de 14,05%. Comparativamente, no experimento 12, a 242 °C, o teor de MV diminui para 70,16%, enquanto o CF aumenta para 28,68%. Esse comportamento é consistente com GHIDOTTI; FABBRI; HORNUNG, (2017), que descreve que processos de conversão termoquímica em temperaturas mais elevadas são responsáveis por uma maior degradação da fração volátil e pelo enriquecimento em carbono fixo devido à desidratação e descarboxilação da biomassa.

Além disso, os experimentos conduzidos a temperaturas intermediárias, como 200 °C, apresentaram resultados equilibrados entre o teor de materiais voláteis (MV) e o carbono fixo (CF). Por exemplo, no experimento 16, realizado a 200 °C por 90 minutos com uma razão entre as biomassas (RB) de 1, obteve-se um teor de MV de 61,23% e CF de 36,37%. Esses resultados indicam que essa faixa de temperatura promove uma conversão moderada da biomassa, favorecendo a produção de um biocarvão com propriedades adequadas tanto para aplicações como adsorvente quanto como combustível sólido.

Essa tendência está de acordo com os achados de (COSTA et al., 2024), que observaram uma redução no teor de materiais voláteis com o aumento da temperatura e do tempo de reação, acompanhada por um aumento no teor de carbono fixo. Esse comportamento reflete a progressiva degradação térmica da biomassa e a formação de uma estrutura carbonosa mais estável, característica desejada em processos de carbonização para fins energéticos e ambientais.

A razão entre as biomassas (RB) também exerce influência significativa nas características do biocarvão. Em experimentos com RB mais baixa (0,5), como nos experimentos 1, 2, e 3, observa-se um teor mais elevado de materiais voláteis, sugerindo que menores quantidades relativas da biomassa 1 (casca de melancia) favorecem a preservação dos componentes voláteis. Por outro lado, em experimentos com RB maiores, como o experimento 13 (RB = 1,84), o teor de MV foi de 67,81% e o CF de 31,42%, indicando uma maior conversão da biomassa em carbono fixo. Esse fenômeno pode estar relacionado à maior concentração de substrato disponível para reações de decomposição térmica.

O tempo de reação é outro fator determinante na HTC. Tempos mais longos tendem a favorecer a desvolatilização e a formação de estruturas carbonáceas mais estáveis. Nos experimentos 5 e 6, realizados a 175 °C e 225 °C por 120 minutos, observa-se uma significativa redução do teor de MV (35,46% e 52,02%, respectivamente) e um aumento do teor de cinzas (CZ) e de carbono fixo (CF). Esse resultado está alinhado com estudos prévios que indicam que tempos prolongados permitem uma maior degradação térmica da biomassa e a formação de biocarvões mais ricos em carbono e minerais (GHIDOTTI; FABBRI; HORNUNG, 2017; YI et al., 2013).

Por outro lado, tempos mais curtos, como os de 60 minutos nos experimentos 1 e 2, resultaram em biocarvões com maior teor de materiais voláteis e menor teor de carbono fixo. Portanto, para aplicações em que se busca um biocarvão com maior estabilidade térmica e potencial energético, tempos de reação mais longos são recomendados.

O poder calorífico superior (PCS) é uma medida crucial para avaliar o potencial do biocarvão como combustível. Os valores de PCS variaram de 19,23 MJ/kg no experimento 2 a 27,45 MJ/kg no experimento 5. O aumento do teor de carbono fixo está diretamente correlacionado com um maior PCS. Por exemplo, no experimento 16, onde o teor de CF foi de 36,37%, o PCS foi de 23,39 MJ/kg. Esse valor é comparável ao de outros biocarvões obtidos por HTC descritos na literatura (CHENG; WANG, 2018), reforçando o potencial desse material como uma alternativa sustentável para combustíveis sólidos.

4.3.7 Otimização do Processo de Carbonização Hidrotérmica

Com base nos resultados obtidos a partir do planejamento experimental, foi conduzido um estudo de otimização utilizando a técnica da Função Desejabilidade (DERRINGER; SUICH, 1980). O processo de otimização foi explorado em duas direções distintas: uma focada na aplicação do hidrocarvão como biofertilizante e outra na sua aplicação como adsorvente.

Na primeira vertente, buscou-se maximizar simultaneamente o rendimento percentual (R%) e o teor de NPK — os três elementos fundamentais para a nutrição vegetal (nitrogênio, fósforo e potássio). Essa abordagem permite obter um hidrocarvão com elevado potencial como biofertilizante, garantindo uma maior quantidade de produto e uma concentração ideal de nutrientes essenciais.

Por outro lado, na aplicação do hidrocarvão como adsorvente, a otimização visou a maximização conjunta de RS% e o teor de grupos funcionais oxigenados (OFG). A presença desses grupos funcionais, como os ácidos carboxílicos, é crucial para a eficiência de adsorção de diversos poluentes. É importante notar que uma condição que maximize apenas o rendimento (R%) não necessariamente otimiza o teor de OFG. Por esse motivo, a técnica de otimização multirresposta foi escolhida, garantindo um equilíbrio entre essas variáveis.

Os resultados da otimização, apresentados na Figura 28, revelam as condições ideais para a aplicação do hidrocarvão como biofertilizante. As variáveis ótimas identificadas foram: temperatura intermediária de 211 °C, razão intermediária entre as biomassas de 0,83, e tempo de reação de 76,54 minutos. Essas condições favorecem a obtenção de um hidrocarvão com elevado potencial agrônômico e eficiência no fornecimento de nutrientes.

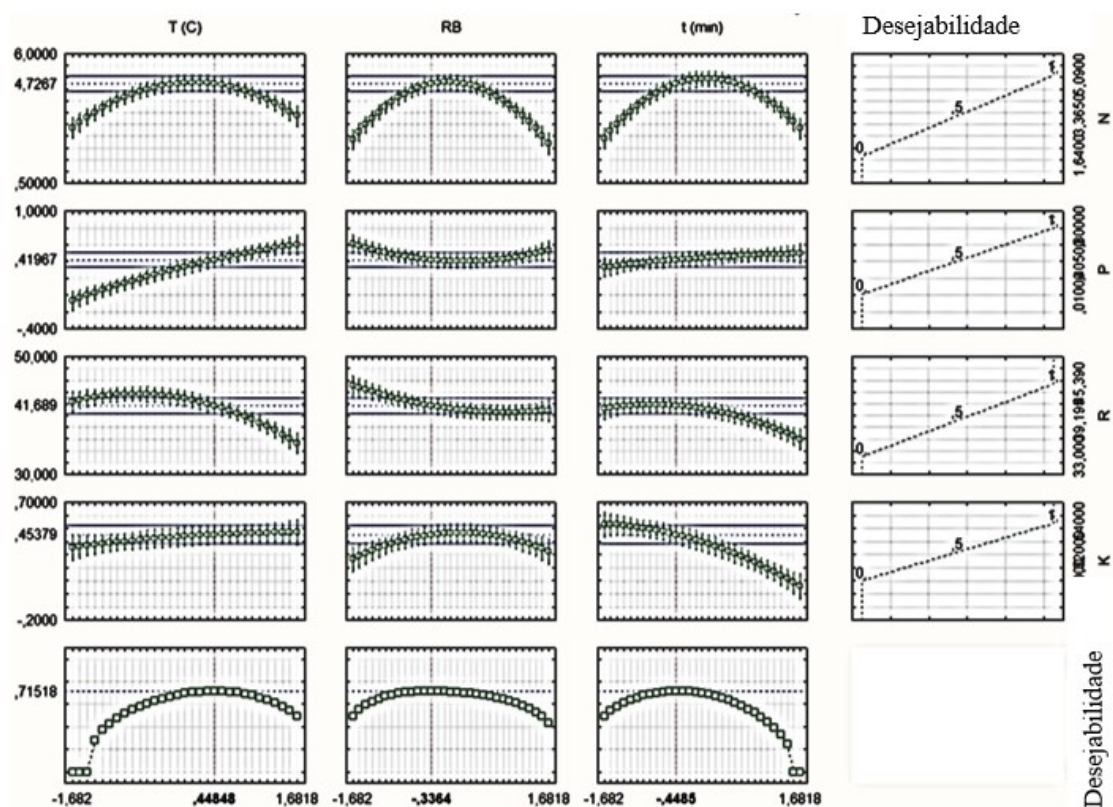


Figura 30 - Otimização por desejabilidade da carbonização hidrotérmica para a maximização simultânea do rendimento (RS%), nitrogênio (%), fósforo (P%) e potássio (K%)

Os valores previstos pelas Equações 23, 24, 25 e 26, utilizando as condições ótimas estabelecidas, foram de 56,69% para o rendimento percentual (RS%), 4,72% para o teor de nitrogênio (N%), 0,40% para o teor de fósforo (P%), e 0,45% para o teor de potássio (K%).

Com o objetivo de verificar a precisão dos valores preditos por essas equações em relação aos resultados observados experimentalmente, foram conduzidos ensaios confirmatórios sob os níveis de processo otimizados.

Os resultados comparativos entre os valores experimentais e os valores previstos para RS%, N%, P% e K% são apresentados de forma detalhada na Tabela 14. Essa comparação permite avaliar a eficácia do modelo preditivo e a confiabilidade das condições ótimas selecionadas para o processo de carbonização hidrotérmica.

Tabela 14- Valores experimentais de R (%), N (%), P(%) e de K (%) obtidos nas condições ótimas para HTC

Resposta	Valor experimental	Valor predito
R (%)	56,03	56,69
N (%)	4,16	4,72
P (%)	0,36	0,40
K (%)	0,69	0,45

Observa-se que os desvios entre os valores preditos pelas equações nas condições ótimas e os valores experimentais foram de -0,66 pontos percentuais (ou 1,2%), -0,56 pontos percentuais (ou 13%), -0,04 pontos percentuais (ou 11%), e 0,24 pontos percentuais (ou 34%) para R%, N%, P%, e K%, respectivamente. Esses desvios indicam que o modelo apresentou um bom nível de concordância com os resultados experimentais.

Portanto, pode-se concluir que as equações de regressão utilizadas foram eficazes na previsão do rendimento (R%), Nitrogênio (N%), Fósforo (P%) e Potássio (K%) durante o processo de carbonização hidrotérmica (HTC). Além disso, a metodologia de otimização aplicada neste estudo demonstrou sucesso ao maximizar simultaneamente o rendimento (R%) e os teores de nutrientes essenciais (NPK).

Na Figura 31 poder ser verificada a morfologia do hidrocarvão produzido nas condições ótimas (temperatura de 211 °C, razão entre as biomassas de 0,83, e tempo de reação de 76,54 min) para aplicação como biofertilizante.

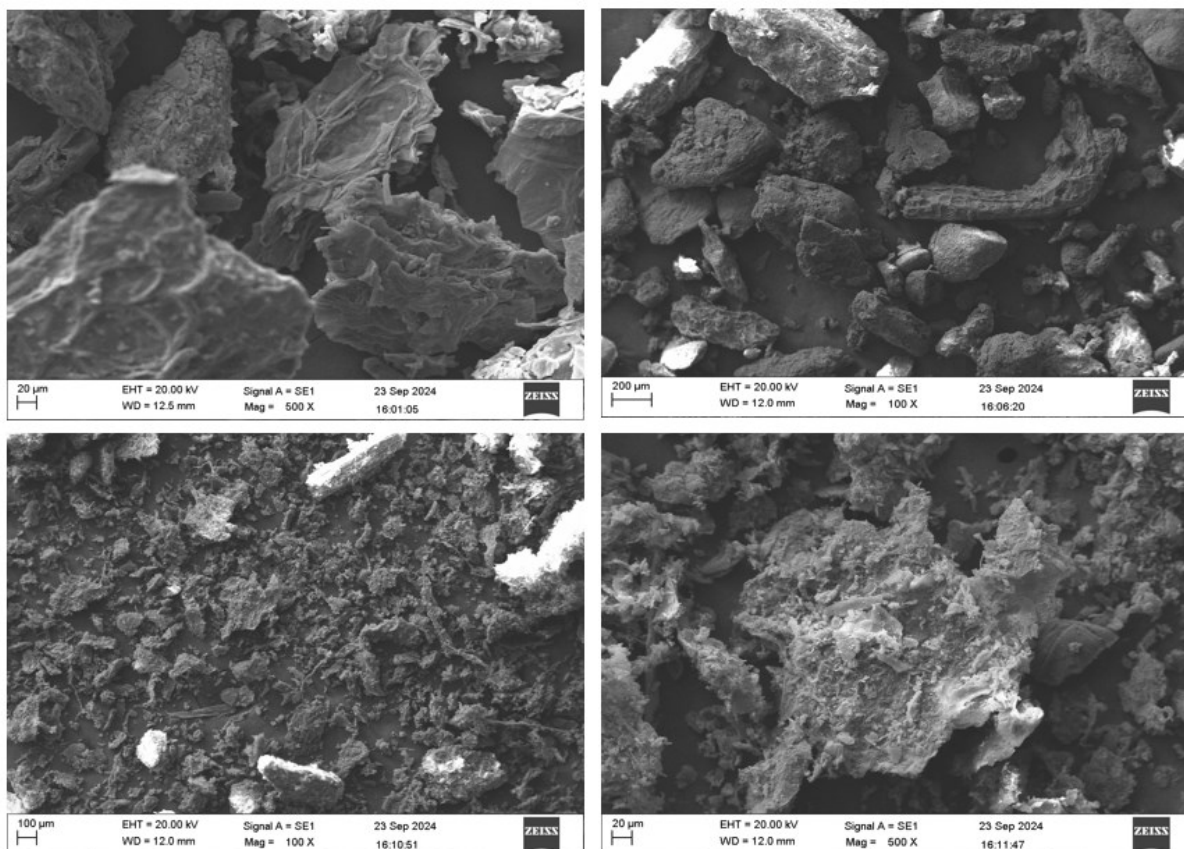


Figura 31 - Microscopia de varredura eletrônica do resíduo da biomassa (a) casca de Melancia, (b) casca de banana e (c) e (d) HCop visando biofertilizante

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentadas na Figura 30 permitem uma análise detalhada do hidrocarvão no ponto ótimo, visando sua aplicação como biofertilizante. A primeira imagem, obtida com uma magnificação de 100 vezes (c), revela uma estrutura fragmentada e porosa, com partículas de tamanhos variados e formas irregulares. Essa estrutura porosa, combinada com a presença de fendas e cavidades, é crucial para a retenção de água e nutrientes (LEI; SU; TIAN, 2016). Além disso, a distribuição uniforme dos fragmentos indica que o hidrocarvão possui uma boa capacidade de dispersão no solo, o que facilita a liberação gradual de nutrientes (LANG et al., 2023). A textura heterogênea e a porosidade observadas também favorecem a capacidade de troca catiônica (CTC) (BEKCHANOVA et al., 2024), permitindo que nutrientes essenciais, como cálcio, magnésio e potássio, permaneçam disponíveis por mais tempo para as plantas.

Na segunda imagem, com uma magnificação de 500 vezes (d), é possível observar com maior detalhe a superfície dos fragmentos. A estrutura revela características lamelares e a presença de microfissuras, além de agregados de material mais denso. Essas microfissuras e a textura rugosa aumentam significativamente a área superficial específica do hidrocarvão, o

que melhora sua capacidade de adsorção e retenção de nutrientes (SIVARANJANEE; KUMAR; RANGASAMY, 2024). Essa elevada área superficial específica facilita também a colonização por microrganismos benéficos, como bactérias e fungos que auxiliam na decomposição da matéria orgânica e na disponibilização de nutrientes no solo (CAVALI et al., 2022; LANG et al., 2023; LI et al., 2022).

Os resultados da otimização, apresentados na Figura 32, revelam as condições ideais para a aplicação do hidrocarvão como adsorvente. As variáveis ótimas identificadas foram: temperatura relativamente baixa de 171,97 °C, uma razão pequena entre as biomassas de 0,159, e um tempo de reação de aproximadamente 116,88 minutos. Essas condições favorecem a obtenção de um hidrocarvão com propriedades otimizadas para aplicações em adsorção.

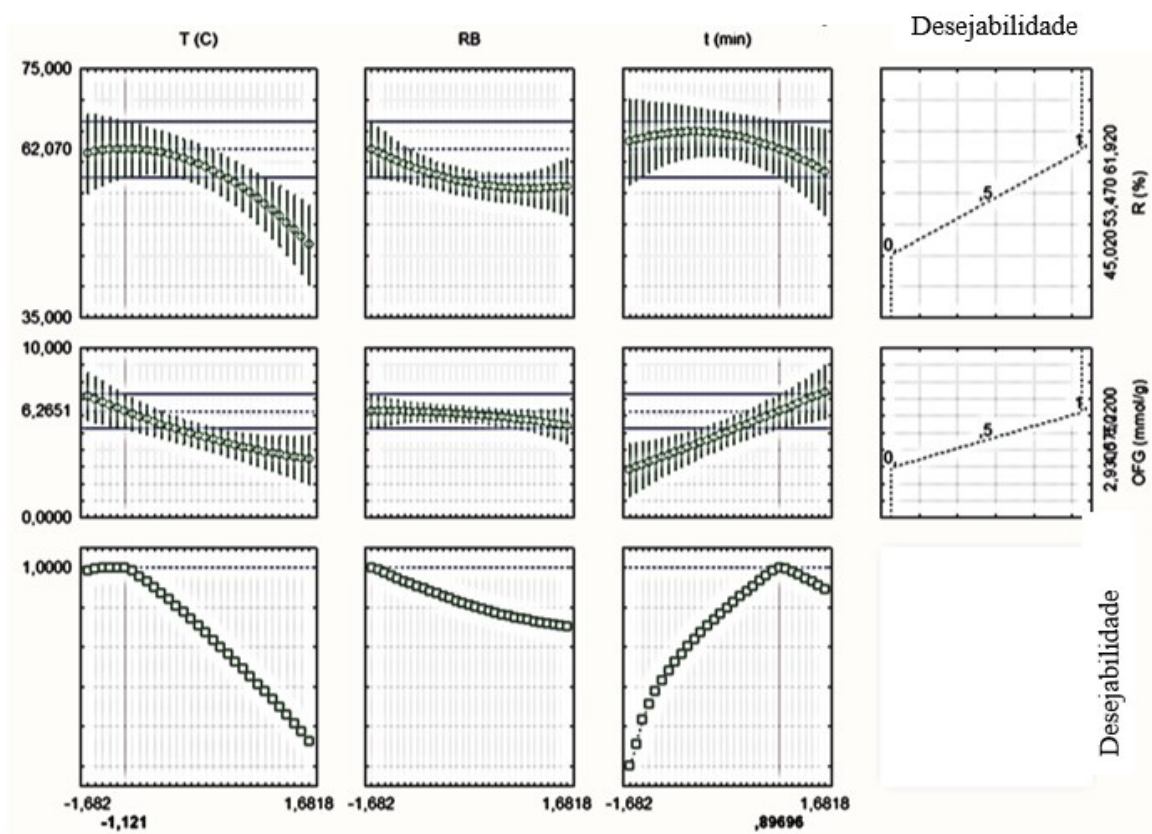


Figura 32 - Otimização por desejabilidade da carbonização hidrotérmica para a maximização simultânea do rendimento (R%) e OFG (mmol/g)

Os valores previstos pelas Equações 2 e 27, utilizando as condições ótimas estabelecidas, foram de 61,23% para o rendimento (R%) e 5,00 para o grupo funcional oxigenado (OFG).

Os resultados comparativos entre os valores experimentais e os valores previstos para R% e OFG são apresentados de forma detalhada na Tabela 14.

Tabela 15 - Valores experimentais de R e de OFG (mmol/g) obtidos nas condições ótimas para HTC

Resposta	Valor experimental	Valor predito
R (%)	63,44	61,23
OFG (mmol/g)	5,50	5,00

Observa-se que os desvios entre os valores preditos pelas equações de regressão e os valores experimentais foram de 2,21 pontos percentuais (ou 3,5%) para R (%) e 0,50 pontos percentuais (ou 9%) para OFG. Esses desvios indicam que o modelo apresentou uma boa concordância com os resultados experimentais. Além disso, os valores experimentais obtidos foram ligeiramente superiores aos valores previstos, o que é satisfatório e demonstra a capacidade do modelo de se aproximar dos resultados reais de forma eficiente.

Dessa forma, conclui-se que as equações de regressão aplicadas foram eficazes na previsão do rendimento (R (%)) e da quantidade de grupos funcionais oxigenados (OFG) durante o processo de carbonização hidrotérmica (HTC). A metodologia de otimização utilizada neste estudo mostrou-se bem-sucedida ao maximizar simultaneamente o rendimento e os teores de grupos funcionais desejáveis.

4.3.7.1 Caracterização do hidrocarvão produzido nas condições ótimas (Visando adsorção)

O hidrocarvão produzido a partir das cascas de melancia e banana, sob condições ótimas para aplicação como adsorvente, foi caracterizado em termos de suas propriedades físico-químicas. A caracterização incluiu análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que permitiram avaliar a morfologia e a estrutura superficial do material. Além disso, a área superficial específica foi determinada por adsorção de nitrogênio a 77 K, sendo os resultados interpretados por meio do método Barrett-Emmett-Teller (BET), fornecendo informações sobre a porosidade e a superfície disponível para adsorção.

Por fim, foi determinado o pH no ponto de carga zero (pH_{zpc}), o qual permite avaliar o comportamento ácido ou básico da superfície, fator importante para prever interações com diferentes contaminantes em soluções aquosas.

A Figura 33 apresenta imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que mostram a evolução morfológica dos resíduos de biomassa e do hidrocarvão obtido por carbonização hidrotérmica, visando sua aplicação como adsorvente.

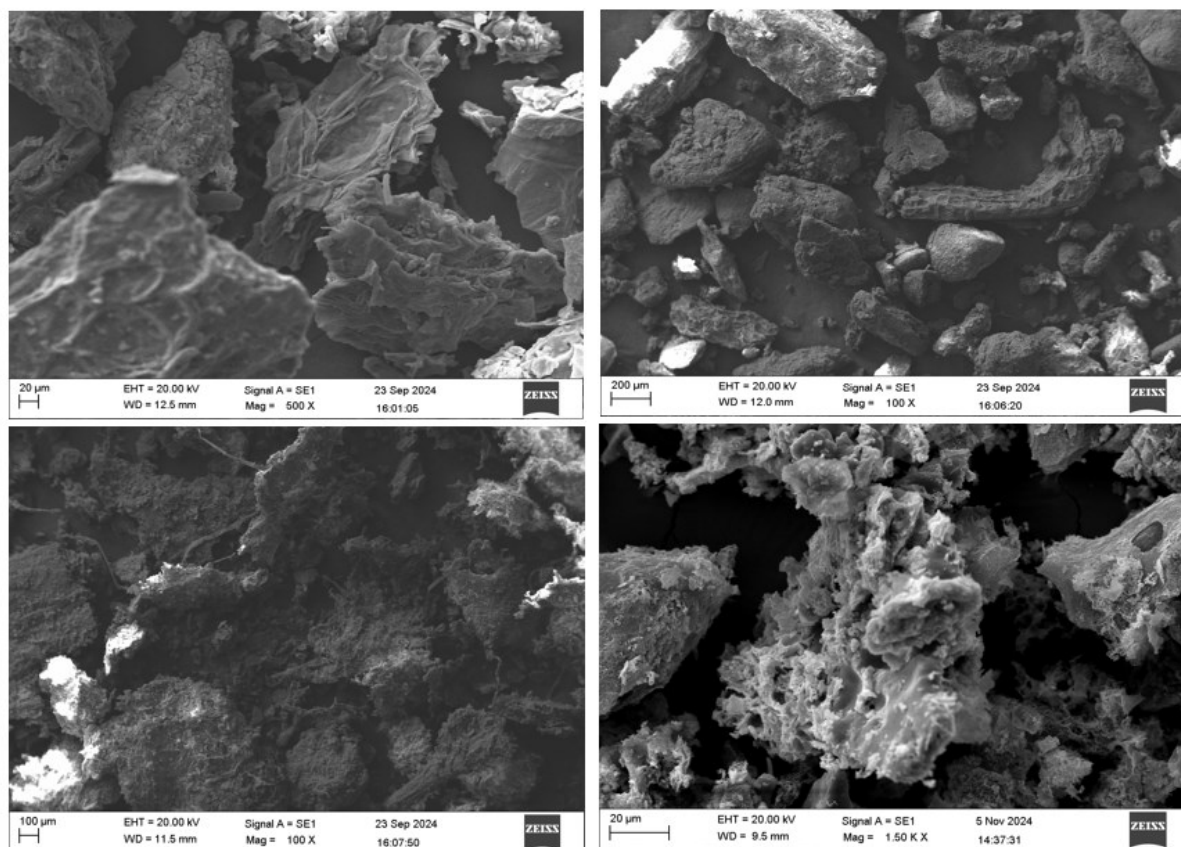


Figura 33 - Microscopia de varredura eletrônica do resíduo da biomassa (a) casca de Melancia, (b) casca de banana e (c) e (d) HCop, visando adsorção

Na imagem (a), referente à casca de melancia, observa-se uma superfície fibrosa com estruturas lamelares bem definidas e fibrilas características dessa biomassa. Já a imagem (b), que representa a casca de banana, revela uma superfície mais fragmentada e com partículas irregulares, indicando uma estrutura diferente.

As imagens (c) e (d) apresentam o hidrocarvão produzido a partir dessas biomassas no ponto ótimo de carbonização hidrotérmica. Em (c), o hidrocarvão apresenta uma estrutura porosa e fragmentada, com uma textura heterogênea e uma distribuição uniforme de partículas. Em (d), com maior ampliação, é possível observar uma rede de microfissuras e

cavidades, que proporcionam uma baixa área superficial. Importante destacar que as fibrilas presentes na casca de melancia, evidenciadas antes da carbonização hidrotérmica, foram preservadas no hidrocarvão.

O valor de área superficial BET (S_{BET}) obtido foi de $5,16 \text{ m}^2/\text{g}$, uma área relativamente pequena quando comparada a outros adsorventes convencionais. No entanto, esse valor está na mesma ordem de grandeza de outros hidrocarvões produzidos por carbonização hidrotérmica (IGHALO et al., 2022). Por exemplo, HU et al., (2014), ao desenvolver hidrocarvões a partir de lignina, obtiveram uma (S_{BET}) máxima de $2,59 \text{ m}^2/\text{g}$.

Da mesma forma, SUN et al., (2015) observaram um valor de $4,41 \text{ m}^2/\text{g}$ para hidrocarvões produzidos a partir de pó de serragem. Já XIAO et al., (2018) relataram áreas superficiais de $6,96 \text{ m}^2/\text{g}$ e $8,65 \text{ m}^2/\text{g}$ para hidrocarvões derivados de casca de laranja com adição de celulose e hemicelulose. Além disso, NOGUEIRA; DUARTE; BARROZO, (2019) obtiveram uma S_{BET} de $4,82 \text{ m}^2/\text{g}$ a partir de resíduos de acerola. Recentemente, SOROUGH et al., (2024) produziram hidrocarvão sólido a partir de resíduos de algas marinhas, também obtendo uma área superficial de $5,00 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esses resultados indicam que, embora os hidrocarvões obtidos por carbonização hidrotérmica apresentem áreas superficiais menores em comparação com adsorventes tradicionais, como carvões ativados, eles possuem teores elevados de grupos funcionais oxigenados. Essa característica torna o hidrocarvão especialmente interessante para aplicações de adsorção, pois os grupos funcionais oxigenados aumentam a afinidade do material por contaminantes polares e metais pesados. Portanto, apesar da área superficial reduzida, a presença desses grupos contribui para uma eficiência de adsorção significativa em diversos processos ambientais e industriais.

Os resultados experimentais relacionados à determinação do pH do ponto de carga zero pH_{ZPC} do hidrocarvão (HC) estão ilustrados na Figura 34. O pH_{ZPC} foi identificado como sendo 2, correspondendo ao ponto de intersecção das duas curvas apresentadas. Esse parâmetro representa o valor de pH no qual a superfície do material adsorvente apresenta uma carga líquida igual a zero, ou seja, a quantidade de cargas positivas e negativas se equilibram perfeitamente.

A determinação do pH_{ZPC} é de extrema importância, pois fornece informações essenciais sobre o comportamento eletroquímico da superfície do hidrocarvão em diferentes condições de pH. Em pH abaixo do pH_{ZPC} , a superfície do material tende a se tornar carregada positivamente, favorecendo a adsorção de íons carregados negativamente (ânions).

Por outro lado, em pH acima desse valor, a superfície se torna predominantemente negativa, aumentando sua afinidade por cátions (GEÇGEL; ÖZCAN; GÜRPNAR, 2013; ROSA et al., 2024).

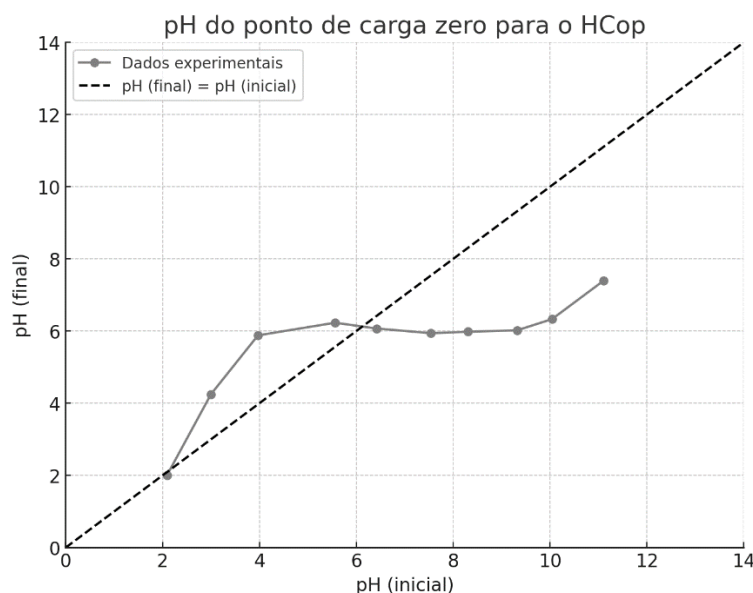


Figura 34 - pH do ponto de carga zero para o HCop

Assim, em soluções com $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$, a superfície do adsorvente é carregada positivamente e a adsorção de moléculas aniônicas aumenta devido à atração eletrostática. Por outro lado, em soluções com valores de pH mais altos ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$), a superfície adsorvente torna-se predominantemente negativa e a adsorção de moléculas catiônicas aumenta (ROSA et al., 2024)). Este resultado indica que o processo de adsorção de corantes catiônicos, como o Níquel, na HC_{op} será mais favorável em valores de pH mais altos.

4.3.8 Estudo da adsorção de Níquel no HC_{op}

Neste trabalho, também foi investigado o desempenho do hidrocarvão obtido em condições ótimas (HC_{op}) na adsorção de níquel em meio aquoso. As variáveis estudadas foram a dosagem do adsorvente (Ads) e a concentração inicial de níquel (C). A faixa de pH foi fixada em 9,5, valor determinado com base na análise do pH do ponto de carga zero (pH_{zpc}) do (HC_{op}), que foi de 2, figura 34.

Dessa forma, em pH 9,5, a superfície do hidrocarvão está carregada negativamente, o que torna o material adequado para adsorver substâncias catiônicas, como o íon níquel. Esta

condição favorece a atração eletrostática entre o hidrocarvão e os íons metálicos, otimizando o processo de remoção.

A Tabela 16 apresenta o planejamento composto central utilizado neste estudo, destacando as duas respostas avaliadas: eficiência de remoção (Rem) e capacidade de adsorção (Q).

Tabela 16 - Planejamento experimental do estudo de adsorção e seus resultados (Rem e Q)

Experimento	ADS (g/L)	C(mg/L)	Rem(%)	Q(mg/g)
1	2	50	83,07	32,58
2	2	100	9,47	6,63
3	3	50	56,12	14,35
4	3	100	52,05	24,35
5	1,659	75	19,88	13,13
6	3,341	75	23,53	7,44
7	2,5	32,955	82,60	17,97
8	2,5	117,045	21,80	12,88
9	2,5	75	42,31	18,34
10	2,5	75	42,88	18,12

Na Tabela 16, observa-se a variação dos resultados de eficiência de remoção (Rem%) e capacidade de adsorção (Q) para diferentes combinações de dosagem de adsorvente (ADS) e concentração inicial de níquel (C). Os experimentos revelam a influência dessas variáveis nas respostas analisadas.

Nos experimentos de repetição do ponto central (experimentos 9 e 10), com ADS de 2,5 g/L e C de 75 mg/L, a Rem% apresentou uma média de $42,60 \pm 0,40\%$, variando de 42,31% a 42,88%. Já a capacidade de adsorção (Q) variou entre 18,12 mg/g a 18,34 mg/g, com uma média de 18,23. Esses valores indicam uma boa reprodutibilidade dos dados para o ponto central do planejamento experimental.

Considerando o conjunto completo de experimentos, os valores de Rem% variaram de 9,47% (experimento 2) a 83,07% (experimento 1). Os maiores valores de Rem% foram

observados em condições de baixa concentração inicial de níquel e dosagens moderadas de adsorvente. Por outro lado, os menores valores de remoção ocorreram com altas concentrações iniciais de níquel e baixas dosagens de adsorvente.

A capacidade de adsorção Q apresentou variação entre 6,63 mg/g (experimento 2) e 32,58 mg/g (experimento 1). Os maiores valores de Q foram alcançados com menores dosagens de adsorvente e concentrações iniciais moderadas, indicando uma maior eficiência do adsorvente nessas condições específicas. As Eqs 27 e 28 mostram as equações de predição (com variáveis significativas na forma codificada) para Rem e Q . Os coeficientes de correlação (r^2) foram de 0,94 e 0,91 para Rem e Q , respectivamente.

$$Rem (\%) = 46,34 - 18,63X_7 + 17X_7.X_8 \quad (27)$$

$$Q (mg/g) = 20,44 + 8,90X_7.X_8 \quad (28)$$

Em que:

$$X_7 = \frac{Ads (g/L) - 2,5}{0,50} \quad X_8 = \frac{C (mg/L) - 75,00}{25,00}$$

Nas Equações 27 e 28, observa-se que, para a eficiência de remoção ($Rem\%$), apenas a variável concentração inicial de níquel (X_8) e a interação entre as duas variáveis independentes apresentaram efeitos estatisticamente significativos. A interação entre as duas variáveis (X_7X_8) mostrou-se relevante para a eficiência de remoção, indicando que a combinação específica entre a dosagem de adsorvente e a concentração inicial afeta significativamente o desempenho do processo.

Para a capacidade de adsorção (Q), apenas a interação entre a dosagem de adsorvente e a concentração inicial de níquel (X_7X_8) apresentou efeito estatisticamente significativo. Isso sugere que a capacidade de adsorção é influenciada pela relação sinérgica entre essas duas variáveis e não por seus efeitos isolados.

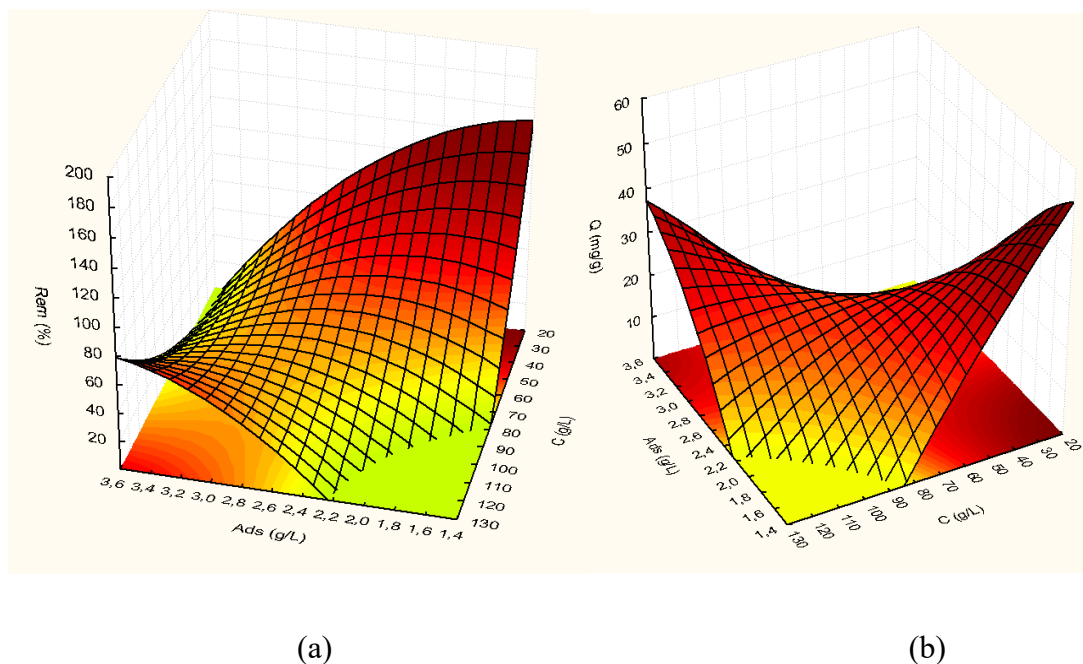


Figura 35 - Efeito da dosagem de adsorvente (Ads) e da concentração inicial de níquel (C) na remoção do Níquel (Rem.) (a) e capacidade de adsorção (Q) (b)

Na Figura 35(a), observa-se que a eficiência de remoção é influenciada principalmente pela concentração inicial de níquel. Em concentrações mais baixas de níquel, a remoção atinge valores elevados. Conforme a concentração de níquel aumenta, a eficiência de remoção diminui gradativamente, mesmo com o aumento da dosagem de adsorvente. Um comportamento semelhante foi observado por GEÇGEL; ÖZCAN; GÜRPNAR, (2013), onde a eficiência de remoção de azul de metileno diminuiu com o aumento da concentração de corante devido à disponibilidade limitada de sítios ativos de adsorção na superfície do adsorvente (GEÇGEL; ÖZCAN; GÜRPNAR, 2013; IGHALO et al., 2022). Esse comportamento ocorre porque, em concentrações elevadas de contaminantes, a proporção de sítios ativos disponíveis em relação às moléculas do contaminante diminui, limitando a eficiência de remoção.

Além disso, verifica-se uma interação clara entre a dosagem de adsorvente (Ads) e a concentração inicial de níquel (C). Quando ambas as variáveis aumentam simultaneamente, a eficiência de remoção diminui. Essa interação sugere que a capacidade de adsorção do material é limitada em concentrações iniciais muito altas, independentemente do aumento da quantidade de adsorvente. Esse fenômeno foi observado em outros estudos envolvendo a adsorção de corantes, onde o aumento da concentração de adsorvente melhora a eficiência até um ponto de saturação, após o qual a eficiência estabiliza ou diminui devido a efeitos de

diluição (IGHALO, 2024; NOGUEIRA; DUARTE; BARROZO, 2019). Portanto, as condições ideais para maximizar a remoção estão em concentrações mais baixas de níquel e dosagens moderadas de adsorvente.

A figura 35(b) representa a capacidade de adsorção (Q) em função da dosagem de adsorvente e da concentração inicial de níquel. A superfície apresenta uma curvatura significativa, indicando que a capacidade de adsorção é fortemente influenciada pela interação entre essas duas variáveis. Quando a dosagem de adsorvente é baixa e a concentração de níquel é moderada, a capacidade de adsorção atinge valores elevados, próximos de 40 mg/g ou mais. Isso está de acordo com os resultados de GEÇGEL; ÖZCAN; GÜRPNAR, (2013) e YANG et al., (2019), que relataram capacidades máximas de adsorção em concentrações moderadas de corante, sugerindo que o equilíbrio entre os sítios de adsorção disponíveis e as moléculas do contaminante é crucial.

Por outro lado, o aumento da dosagem de adsorvente reduz a capacidade de adsorção por grama de adsorvente, especialmente em concentrações iniciais elevadas. Esse comportamento é típico em processos de adsorção, nos quais o aumento da quantidade de adsorvente dilui a quantidade de contaminante adsorvido por unidade de massa (GEÇGEL; ÖZCAN; GÜRPNAR, 2013).

4.3.9 Otimização da adsorção

Para otimizar o processo de adsorção, é fundamental buscar o melhor desempenho simultâneo das duas respostas avaliadas: a eficiência de remoção e a capacidade de adsorção. Isso significa alcançar a maior remoção possível do adsorvato utilizando a menor quantidade possível de adsorvente. Para atingir esse objetivo, foram empregados métodos de otimização que consideram múltiplas respostas simultaneamente.

Foi utilizada a Função de Desejabilidade, proposta por DERRINGER e SUICH, (1980). A Figura 36 apresenta os resultados obtidos com a aplicação dessa função, demonstrando as condições ideais para a otimização do processo de adsorção.

As condições ótimas encontradas foram: dosagem de adsorvente (Ads) de 1,88 g/L e Concentração inicial de Níquel (C) de 44,16 mg/L. Nesses níveis, as equações de regressão (Eqs. 27 e 28) previram valores de 94,47% e 34,5 mg/g para Rem e Q , respectivamente. Foram realizados testes confirmatórios nas condições indicadas como ótimas.

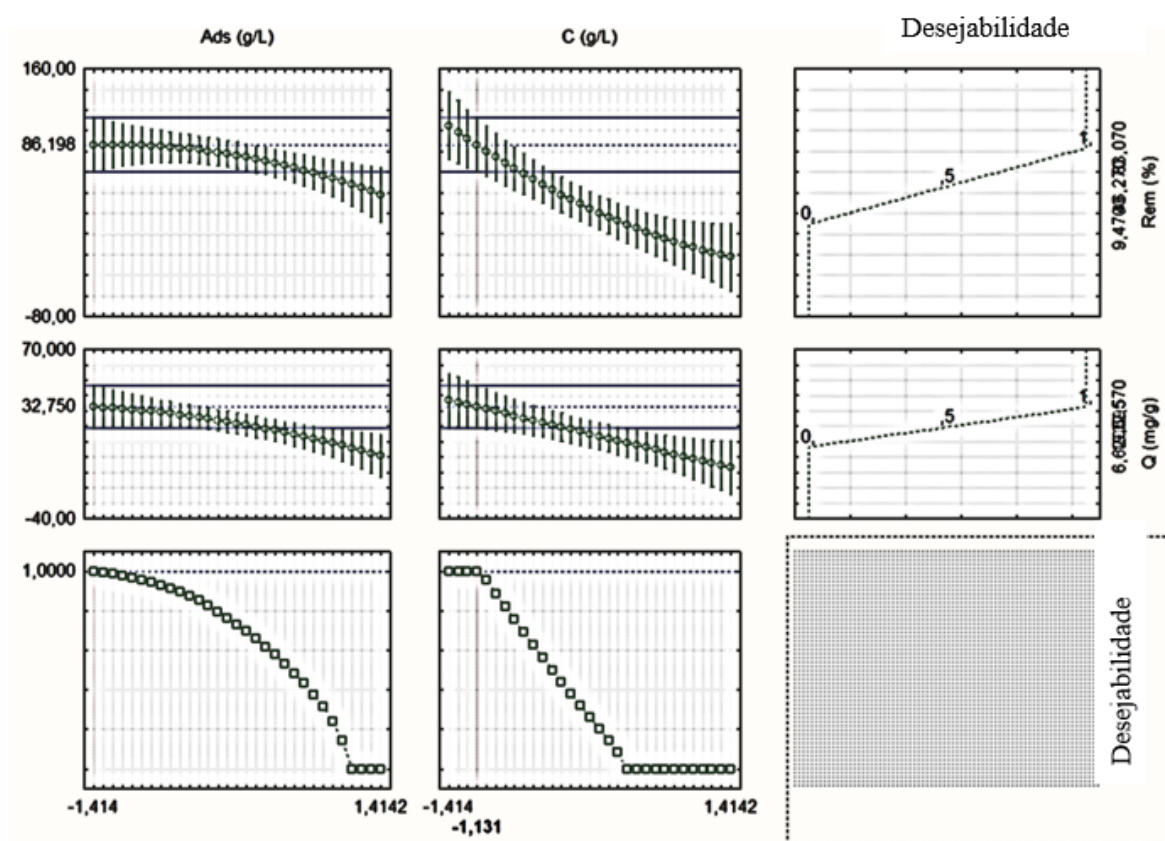


Figura 36 - Otimização por desejabilidade para a maximização simultânea da remoção de Níquel (Rem.) e capacidade de adsorção (Q)

Os resultados experimentais para Rem e Q são apresentados na Tabela 17. Os desvios dos valores em relação aos valores experimentais foram de 5,53 pontos percentuais (ou 5,5%) e 0,16 pontos percentuais (ou 0,5%) para Rem e Q, respectivamente.

Tabela 17 - Valores experimentais de Rem. (%) e Q (mg/g) na HTC

Resposta	Valor experimental	Valor predito
Rem (%)	100	94,47
Q (mg/g)	34,74	34,58

Observa-se que o valor de Rem (%) e Q (mg/g) obtido no ponto ótimo foi superior a todos os valores encontrados no planejamento experimental apresentado na Tabela 15. Isso demonstra que a Técnica de otimização (Função de Desejabilidade) foi eficaz em identificar uma condição experimental otimizada que proporcionasse os melhores resultados possíveis

tanto para a eficiência de remoção (Rem (%)) quanto para a capacidade de adsorção (Q (mg/g)), quando avaliadas individualmente.

Dessa forma, a aplicação da Função de Desejabilidade permitiu encontrar um equilíbrio ideal entre as variáveis estudadas, maximizando ambas as respostas simultaneamente e assegurando o melhor desempenho do processo de adsorção. Isso reforça a importância de técnicas de otimização para alcançar resultados superiores em processos complexos, como o de adsorção.

4.4 Pirólise assistida por micro-ondas

O processo de pirólise assistida por micro-ondas foi conduzido seguindo as condições determinadas por um Planejamento Composto Central (PCC), descrito no Capítulo 3.

Na Tabela 18, o planejamento da PAM é apresentado, assim como as respostas rendimento de sólidos (R), Nitrogénio (N), Fósforo (P), Potássio (K) e teor de grupos funcionais oxigenados (OFG).

Tabela 18 - Planejamento experimental da pirólise assistida por micro-ondas da casca de melancia, banana e respostas obtidas aos testes.

Exp	T (C)	RB	t (min)	R (%)	N (%)	P (%)	K (%)	OFG (mmol/g)
1	260	0,5	35	71,87	7,59	0,26	5,28	4,99
2	400	0,5	35	60,07	2,73	0,50	6,91	3,82
3	260	1,5	35	75,64	7,35	0,53	6,21	3,94
4	400	1,5	35	53,20	3,27	0,67	6,90	2,70
5	260	0,5	85	49,80	7,12	0,54	7,40	2,69
6	400	0,5	85	38,87	5,93	0,68	8,26	2,10
7	260	1,5	85	63,49	7,78	0,54	7,70	3,49
8	400	1,5	85	42,46	5,45	0,69	7,00	2,77
9	212,3	1	60	77,43	7,20	0,44	8,41	4,71
10	447,7	1	60	35,44	3,60	0,73	8,50	1,33
11	330	0,159	60	64,08	4,70	0,31	6,80	3,06
12	330	1,84	60	64,86	6,37	0,66	6,00	1,71
13	330	1	17,96	64,17	5,70	0,30	5,00	4,10
14	330	1	102,04	50,12	6,40	0,57	6,83	2,90

15	330	1	60	57,84	3,60	0,71	6,70	1,80
16	330	1	60	56,16	3,57	0,72	6,70	1,77

De forma comparativa, os resultados de rendimento e OFG mostram que a pirólise apresenta rendimentos mais elevados, variando de 35,44% a 77,43%, especialmente em temperaturas moderadas, como 212,3°C. Em contrapartida, a carbonização hidrotérmica alcança menores rendimentos, de 39,50% a 61,92%, mas mantém OFG mais elevados, variando de 2,93 mmol/g a 6,22 mmol/g, sendo este último valor obtido a 175°C. Temperaturas mais altas e tempos prolongados reduzem tanto R% quanto OFG em ambos os processos, mas o impacto sobre OFG é mais acentuado na pirólise. Assim, a pirólise é mais eficiente para maximizar rendimento, enquanto a carbonização hidrotérmica se destaca pela retenção de funcionalidade oxigenada, dependendo do objetivo do material final.

De forma geral, os resultados obtidos para os teores de nitrogênio (N%), fósforo (P%) e potássio (K%) na pirólise assistida por micro-ondas (PAM) são superiores aos registrados na carbonização hidrotermal (HTC). Isso ocorre porque a HTC é realizada em meio aquoso, o que favorece a migração de uma parte significativa dos nutrientes para a fase líquida, resultando em teores mais baixos desses elementos no biocarvão. Por outro lado, para os teores de grupos funcionais oxigenados (OFG), os carvões obtidos pela carbonização hidrotermal apresentaram valores mais elevados em comparação com os da pirólise assistida por micro-ondas.

A partir dos resultados experimentais, foram determinadas as equações de regressão, permitindo quantificar os efeitos das variáveis independentes sobre cada resposta analisada. Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos para as variáveis RS (%), N (%), P (%), K (%) e OFG (mmol/g) foram de 0,90, 0,92, 0,93, 0,96 e 0,92, respectivamente, demonstrando um alto grau de ajuste dos modelos aos dados experimentais. Assim, as variáveis independentes foram expressas em sua forma codificada, permitindo a formulação das equações que descrevem as variáveis dependentes (respostas).

As equações de regressão resultantes são apresentadas a seguir:

$$R (\%) = 57,84 - 10,01X_4 - 6,57X_6 \quad (30)$$

$$N (\%) = 3,57 - 1,35X_4 + 0,66X_4^2 + 0,71X_5^2 + 0,47X_6 + 0,89X_6^2 + 0,67X_4X_6 \quad (31)$$

$$P (\%) = 0,65 + 0,08X_4 + 0,07X_5 - 0,05X_5^2 + 0,06X_6 - 0,07X_6^2 - 0,05X_5X_6 \quad (32)$$

$$K (\%) = 6,69 + 0,19X_4 + 0,62X_5^2 + 0,59X_6 - 0,27X_6^2 - 0,31X_6X_5 - 0,27X_4X_6 - 0,23X_5X_6 \quad (33)$$

$$OFG (mmol/g) = 1,75 - 0,68X_4 - 0,50X_4^2 - 0,46X_6 + 0,66X_6^2 + 0,45X_5X_6 \quad (34)$$

Onde:

$$x_4 = \frac{T(^{\circ}C) - 330}{70}; \quad x_5 = \frac{Rb - 1}{0,5}; \quad x_6 = \frac{t(\text{min}) - 60}{25}$$

4.4.1 Rendimento de sólido (%)

Para o rendimento na PAM apenas a temperatura e o tempo foram significativos. A Figura 37, ilustra o rendimento (R%) em função da temperatura de pirólise (T°C) e do tempo de pirólise (t, em minutos).

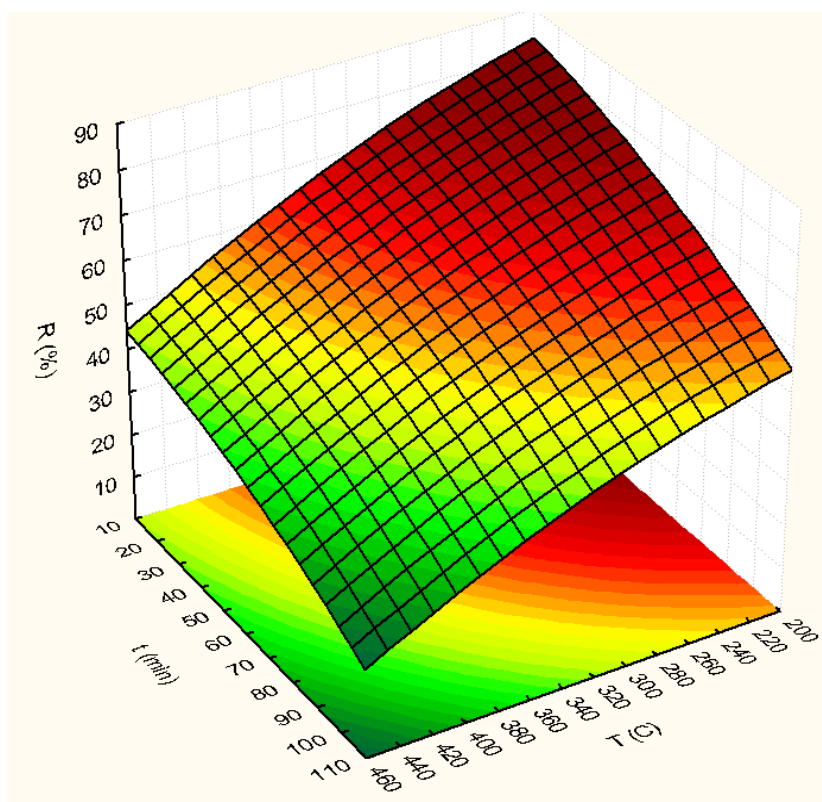


Figura 37 - Superfície de resposta para rendimento de sólido (RS%) com efeitos de temperatura e tempo

Os dados apresentados indicam que o rendimento do biocarvão é significativamente influenciado pelas condições de temperatura e tempo de pirólise. De forma geral, observa-se que o aumento da temperatura reduz o rendimento do biocarvão. Esse comportamento pode ser explicado pelo favorecimento da volatilização em temperaturas mais elevadas, que promove a conversão de compostos voláteis e reduz a fração sólida do biocarvão produzido. Por exemplo, ao comparar experimentos realizados sob as mesmas condições de tempo de

pirólise, mas com diferentes temperaturas, verifica-se uma redução no rendimento. No experimento 1, realizado a 260°C, o rendimento foi de 71,87%, enquanto no experimento 2, realizado a 400°C, o rendimento caiu para 60,07%. Esse padrão é consistente em outras comparações, como nos experimentos 3 e 4, que mostram uma redução de 75,64% para 53,20% ao aumentar a temperatura de 260°C para 400°C.

Assim, observa-se que à medida que a temperatura de pirólise aumenta, há uma redução progressiva no rendimento do biocarvão, especialmente nas faixas superiores de temperatura. Esse fenômeno é atribuído à maior degradação térmica das biomassas em condições mais intensas, que favorecem a conversão de matéria sólida em compostos voláteis, diminuindo assim o rendimento sólido final (WANG et al., 2017; ZHANG et al., 2023).

Além da temperatura, o tempo de pirólise também exerce uma influência significativa no rendimento do biocarvão. Em tempos mais curtos, o rendimento tende a ser mais elevado, enquanto tempos prolongados resultam em maior decomposição das biomassas, reduzindo o rendimento final. Isso ocorre porque períodos mais longos intensificam as reações de volatilização e decomposição térmica, promovendo a conversão da matéria sólida em gases e outros subprodutos voláteis (AWASTHI et al., 2023; CAVALI et al., 2022). Por exemplo, nos experimentos 13 e 14, realizados a 330°C, o rendimento foi de 64,17% para um tempo de 17,96 minutos, mas caiu para 50,12% quando o tempo foi prolongado para 102,04 minutos. Esse comportamento reforça a necessidade de otimização do tempo de pirólise para maximizar o rendimento.

Por fim, experimentos realizados em condições extremas de temperatura apresentam os menores rendimentos. No experimento 9, realizado a 212,3°C, o rendimento foi relativamente alto, de 77,43%, indicando que temperaturas moderadas favorecem a estabilidade do biocarvão. Já no experimento 10, realizado a 447,7°C, o rendimento foi um dos mais baixos, 35,44%, reforçando a ideia de que temperaturas muito elevadas degradam excessivamente as biomassas, reduzindo a fração sólida do biocarvão.

4.4.2 Nitrogênio (%)

A Figura 38, ilustra o teor de Nitrogênio (N%) em função da temperatura de pirólise (T°C) e do tempo de pirólise (t, em minutos).

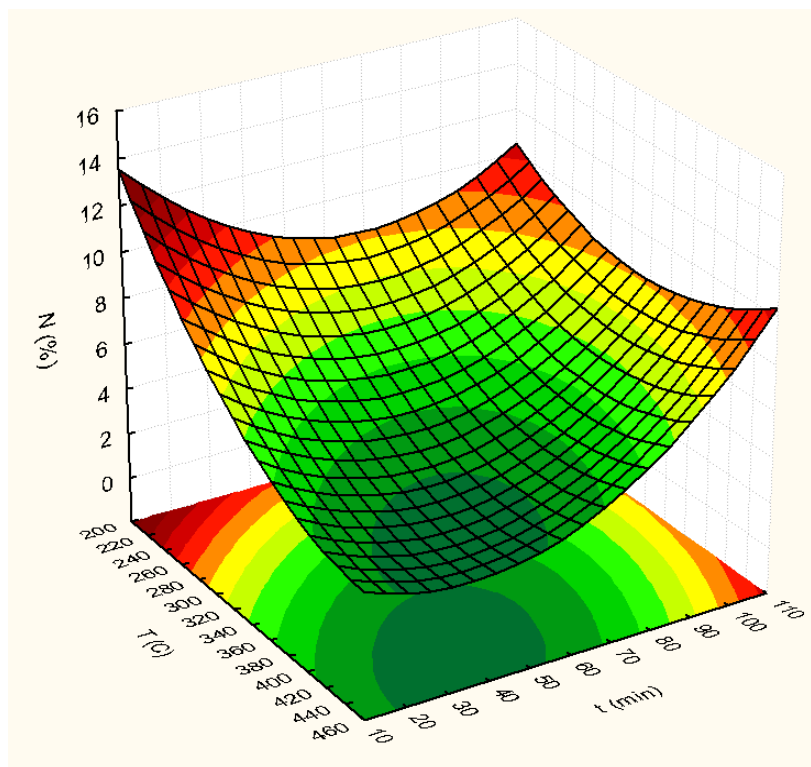


Figura 38 - Superfície de resposta para Nitrogênio (N%) com efeitos da temperatura e tempo

De acordo com a Figura 38, o teor de nitrogênio no biocarvão diminui em temperaturas mais altas e em tempos de pirólise reduzidos, observando um comportamento linear com condições de mínimo em tempos baixos e temperaturas maiores. Esse comportamento pode ser explicado pela volatilização dos compostos nitrogenados, que se intensifica a partir de 200 °C devido à decomposição térmica de moléculas orgânicas contendo nitrogênio ZHENG et al., (2013).

Estudos apontam que o nitrogênio residual em biocarvões produzidos a altas temperaturas é frequentemente transformado em formas heterocíclicas, que são mais estáveis, menos voláteis e, conseqüentemente, menos disponíveis para uso agrícola (LIU et al., 2021). Essa transformação, embora aumente a estabilidade do biocarvão, pode limitar sua aplicação como fertilizante rico em nitrogênio.

Os dados experimentais mostram que biocarvões produzidos em temperaturas moderadas, como 260 °C, apresentam maior teor de nitrogênio (7,59% no Experimento 1) em comparação com aqueles produzidos em temperaturas mais altas, como 400 °C (2,73% no Experimento 2). A retenção de nitrogênio é favorecida pela redução da intensidade de decomposição térmica em condições de pirólise mais brandas (ZHENG et al., 2013). Além disso, a proporção entre as biomassas, representada pela razão RB, também influencia

significativamente o teor de nitrogênio. Uma maior proporção de casca de melancia em relação à casca de banana ($RB = 1,5$) resultou em biocarvões com maior retenção de nitrogênio, indicando que a composição inicial das biomassas exerce papel crucial na retenção de nutrientes (LIU et al., 2021).

O tempo de pirólise demonstrou ser outro fator relevante. Tempos mais curtos estão associados a menores perdas de nitrogênio, como observado na comparação entre os Experimentos 1 (35 minutos, $\%N = 7,59$) e 5 (85 minutos, $\%N = 7,12$). Isso sugere que o controle da duração da pirólise pode equilibrar a preservação de nutrientes e a obtenção de outras propriedades desejáveis do biocarvão. Por outro lado, temperaturas mais altas favorecem a formação de estruturas aromáticas condensadas, que aumentam a estabilidade térmica e química do biocarvão, mas reduzem a disponibilidade de nitrogênio como fertilizante (ROSA et al., 2024). Essas propriedades podem ser vantajosas para aplicações industriais ou de mitigação de carbono, onde a estabilidade do material é mais relevante.

Para aplicações agrícolas, o biocarvão funcionalizado com nitrogênio oferece benefícios significativos como fertilizante de liberação lenta, reduzindo perdas por lixiviação e fornecendo nutrientes de forma gradual. Estudos mostram que biocarvões com proporções otimizadas de nitrogênio, fósforo e potássio aumentam a eficiência na entrega de nutrientes e melhoram a fertilidade e qualidade do solo (LIU et al., 2021; ROSA et al., 2024). Por exemplo, biocarvões funcionalizados testados em plantas de tomate demonstraram aumentos expressivos nos níveis de clorofila e carotenoides, destacando seu potencial como condicionadores de solo (ROSA et al., 2024). Além disso, esses materiais contribuem para práticas agrícolas mais sustentáveis, alinhadas aos princípios da economia circular, ao reduzir resíduos e melhorar o uso de nutrientes essenciais (LIU et al., 2021).

4.4.2 Fósforo (%)

A Figura 39, ilustra o teor de Fósforo ($P\%$) em função do tempo de pirólise (t , em minutos) e da temperatura de pirólise ($T^{\circ}C$).

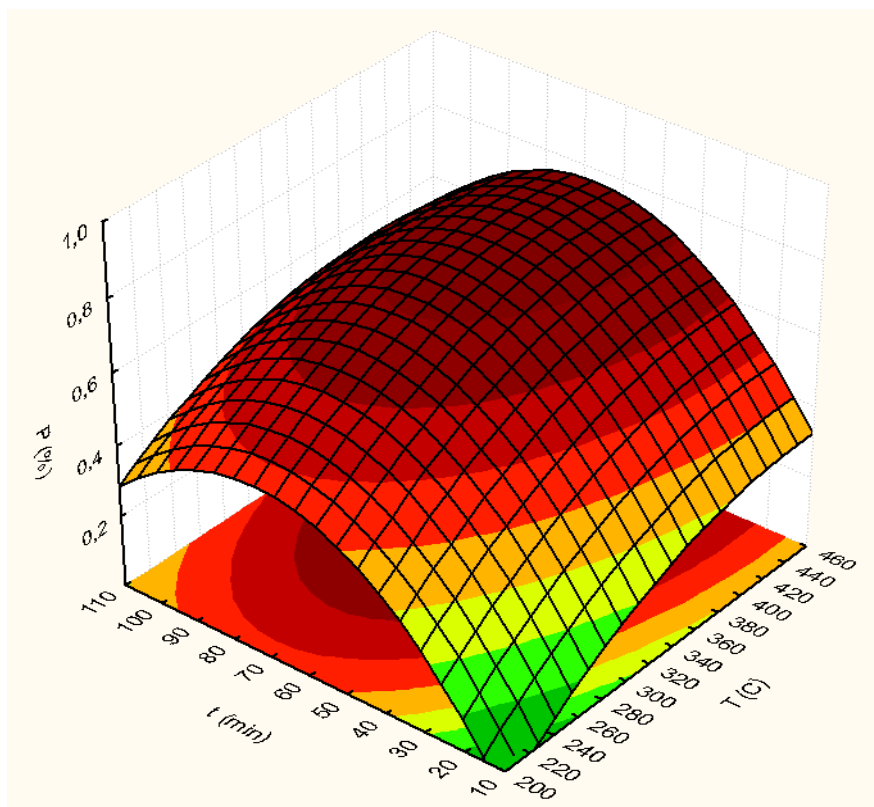


Figura 39 - Superfície de resposta para Fósforo (P%) com efeitos do tempo e da temperatura

Conforme a Figura 39, o teor de fósforo no biocarvão aumenta com o incremento da temperatura de pirólise, atingindo um máximo em torno de 400–440 °C, em tempos de pirólise intermediários. Este comportamento está alinhado com o fato de que temperaturas mais altas promovem a concentração de elementos não voláteis, como o fósforo, devido à perda de compostos voláteis da biomassa durante o processo. Além disso, temperaturas elevadas favorecem a formação de minerais contendo fósforo, como fosfatos cristalinos ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), que são mais estáveis e se acumulam na matriz sólida do biocarvão (HUANG et al., 2017; LIDMAN OLSSON et al., 2021).

Os dados experimentais indicam que, em temperaturas elevadas (400–500 °C), há uma predominância de formas de fósforo mais biodisponíveis, como fosfatos amorfos e precipitados, que podem ser facilmente absorvidos pelas plantas. No entanto, à medida que a temperatura ultrapassa os 500 °C, os fosfatos cristalinos, menos solúveis, começam a predominar, reduzindo a biodisponibilidade do fósforo para aplicações agrícolas imediatas (LIU et al., 2021; ZHU et al., 2022). Essa relação entre temperatura e especiação do fósforo é fundamental para otimizar o biocarvão como um fertilizante de liberação controlada.

Além da temperatura, o tempo de pirólise também exerce um papel significativo. Tempos intermediários de pirólise, particularmente combinados com temperaturas elevadas,

promovem uma maior decomposição da matéria orgânica e a concentração de fósforo em formas mais estáveis. Por exemplo, ao comparar os Experimentos 13 ($t = 17,96$ min, $\%P = 0,30$) e 14 ($t = 102,04$ min, $\%P = 0,57$), ambos realizados a $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ com $RB = 1$, observa-se que tempos mais longos aumentam a retenção de fósforo, refletindo o equilíbrio entre a volatilização e a formação de compostos estáveis (ROSA et al., 2024; HUANG et al., 2017).

Outro fator crítico identificado é a composição inicial da biomassa, representada pela razão entre as biomassas (RB). A proporção mais alta de casca de melancia em relação à casca de banana (maior RB) foi associada a uma maior retenção de fósforo, conforme observado nos Experimentos 11 ($RB = 0,159$, $\%P = 0,31$) e 12 ($RB = 1,84$, $\%P = 0,66$). Essa diferença pode ser atribuída à composição inicial das biomassas onde a casca de melancia apresentou um teor elevado de fósforo ($0,24\%$) em relação a casca de banana ($0,11\%$), afetando diretamente a distribuição do fósforo no biocarvão (HUANG et al., 2017).

Os achados apresentados corroboram estudos que demonstram a importância do controle de parâmetros de pirólise para maximizar a eficiência do biocarvão como fertilizante. Por exemplo, biochars funcionais, produzidos em temperaturas intermediárias, mostraram maior eficiência no fornecimento de fósforo para plantas, como relatado por Rosa et al. (2024), onde o biocarvão enriquecido com fósforo foi testado em plantas de tomate, resultando em aumentos de 38% na clorofila total e 15% nos carotenoides.

Por outro lado, (LIDMAN OLSSON et al., 2021) relataram que o fósforo liberado em atmosferas inertes durante a pirólise tende a formar estruturas cíclicas menos biodisponíveis, mas altamente estáveis, como NaPO_3 , especialmente em temperaturas superiores a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esses compostos podem ser úteis para aplicações de longo prazo, como melhorias estruturais do solo, mas limitam o uso do biocarvão como fertilizante de resposta rápida.

4.4.3 Potássio (%)

A Figura 41, ilustra o teor de Potássio (K%) em função do tempo de pirólise (t , em minutos) e da temperatura de pirólise ($T^{\circ}\text{C}$).

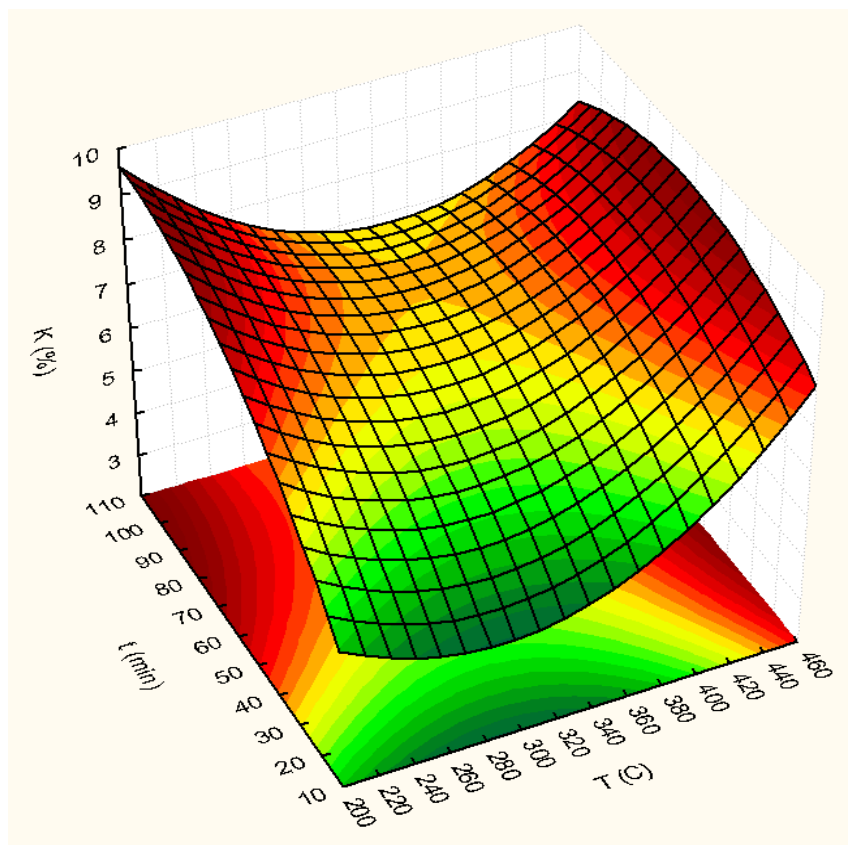


Figura 40 - Superfície de resposta para Potássio (K%) com efeitos do tempo e da temperatura

Conforme a Figura 40, em geral o teor de potássio no biocarvão aumenta com a elevação da temperatura, entretanto com um comportamento não linear, atingindo valores maiores em torno de 400–450 °C, dependendo do tempo de pirólise. O aumento no teor de potássio no biocarvão com o aumento da temperatura de pirólise, observado nos dados, está alinhado com a característica do potássio como um elemento mineral não volátil e estável. O potássio tende a se concentrar na matriz do biocarvão à medida que os compostos orgânicos da biomassa se decompõem e volatilizam durante a pirólise. Esse fenômeno é particularmente evidente em temperaturas entre 400–450 °C, onde ocorre a formação de compostos estáveis de potássio, como carbonato de potássio (K_2CO_3) e óxido de potássio (K_2O). Estudos corroboram essa tendência, observando que temperaturas mais altas favorecem a transformação do potássio orgânico em formas minerais estáveis, que se incorporam à estrutura do biocarvão (CHEN et al., 2017; DENG et al., 2018).

Além disso, tempos de pirólise mais longos facilitam a decomposição completa da matéria orgânica, permitindo uma maior retenção de potássio na fase sólida. O aumento no tempo de residência proporciona exposição térmica suficiente para a conversão do potássio

em compostos menos reativos, mas mais estáveis, como o K_2CO_3 , fundamentais para as propriedades de retenção de nutrientes do biocarvão (FAN et al., 2021).

Os teores de potássio obtidos nos experimentos são comparativamente superiores aos reportados na literatura, onde biochars de diferentes resíduos frequentemente apresentam níveis de potássio inferiores aos observados aqui. Esses valores são próximos aos encontrados em fertilizantes convencionais, indicando que o biocarvão produzido nessas condições pode atuar como uma alternativa sustentável, com a vantagem adicional de propriedades de liberação lenta. Por exemplo, no Experimento 10 (447,7 °C, RB = 1, t = 60 min, %K = 8,50), o teor de potássio é compatível com as concentrações de macronutrientes em fertilizantes comerciais, o que reforça o potencial agrônomo do biocarvão como fonte de potássio para o solo.

A influência da temperatura na retenção de potássio é evidente ao comparar experimentos realizados a 260 °C e 400 °C. Por exemplo, no Experimento 1 (260 °C, RB = 0,5, t = 35 min, %K = 5,28) e no Experimento 2 (400 °C, RB = 0,5, t = 35 min, %K = 6,91), o aumento da temperatura resultou em maior retenção de potássio. De forma similar, tempos de pirólise mais longos, como no Experimento 6 (400 °C, RB = 0,5, t = 85 min, %K = 8,26), demonstram uma maior acumulação de potássio, confirmando os efeitos combinados da temperatura e do tempo sobre a estabilidade do potássio.

A composição da biomassa também desempenha um papel importante. Biomassas mais ricas em potássio, como a casca de banana, produzem biocarvões com maior retenção do elemento. Isso é observado na comparação entre os Experimentos 11 (330 °C, RB = 0,159, t = 60 min, %K = 6,80) e 12 (330 °C, RB = 1,84, t = 60 min, %K = 6,00), onde maiores proporções de casca de banana resultam em maior teor de potássio.

4.4.4 Grupos funcionais oxigenados (mmol/g)

Na Figura 41, é apresentada a superfície de resposta que ilustra a influência das variáveis temperatura e tempo sobre o teor de grupos funcionais oxigenados (OFG) no biocarvão.

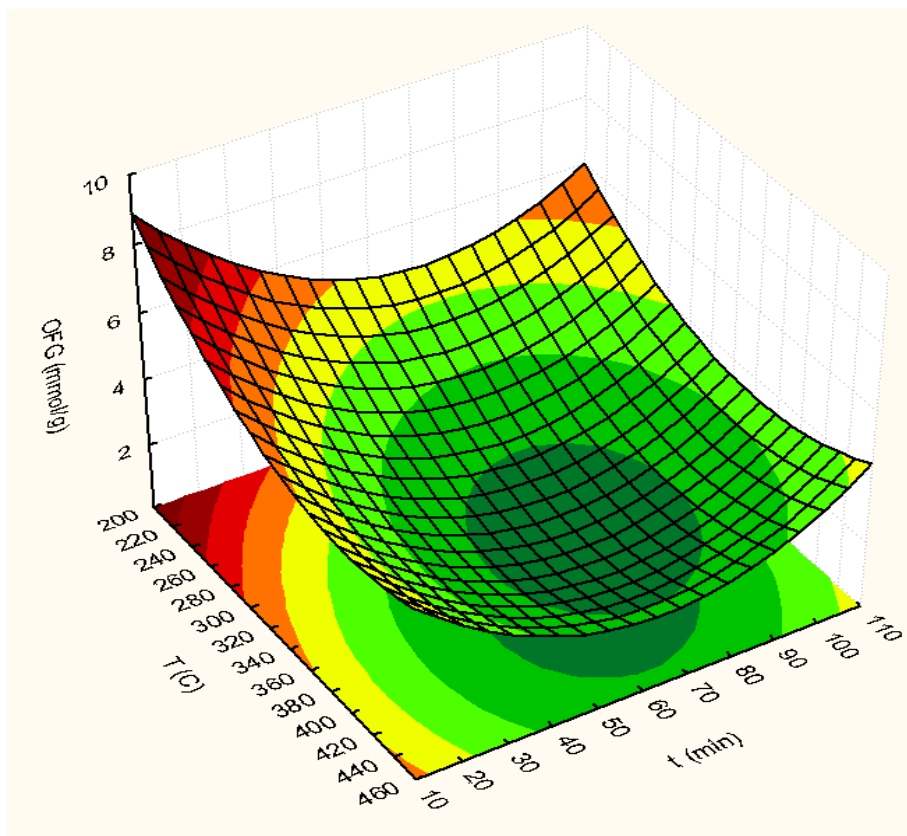


Figura 41 - Superfície de resposta para grupos funcionais oxigenados (OFG) com efeitos de temperatura (T) e tempo (t)

Conforme a Figura 41, o teor de grupos funcionais oxigenados (OFG) no biocarvão diminui com o aumento da temperatura de pirólise, tendo um comportamento não linear com o tempo de residência, atingindo valores mínimos em tempos intermediários e temperaturas mais elevadas. Este comportamento é consistente com os processos de desoxigenação descritos na literatura, que resultam na degradação térmica de grupos oxigenados, como carboxilas ($-\text{COOH}$), hidroxilas ($-\text{OH}$) e carbonilas (C=O). Essas alterações são impulsionadas pela volatilização de compostos oxigenados em temperaturas elevadas, contribuindo para a redução do teor de oxigênio no biocarvão (DAI et al., 2021; FAN et al., 2018).

A desoxigenação é um dos mecanismos mais importantes durante a pirólise, responsável por aumentar a hidrofobicidade e a estabilidade térmica do biocarvão. Este comportamento é evidenciado ao comparar os Experimentos 1 ($260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RB} = 0,5$, $t = 35\text{ min}$, $\text{OFG} = 4,99\text{ mmol/g}$) e 2 ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RB} = 0,5$, $t = 35\text{ min}$, $\text{OFG} = 3,82\text{ mmol/g}$), onde o aumento da temperatura leva a uma redução substancial nos OFG. Tendências semelhantes foram observadas em estudos de pirólise de outras biomassas, indicando que temperaturas

mais altas favorecem a quebra de ligações químicas de compostos oxigenados, aumentando a aromaticidade do biocarvão (FAN et al., 2018).

A relação entre a temperatura de pirólise e a redução dos OFG é clara nos Experimentos 5 (260 °C, OFG = 2,69 mmol/g) e 6 (400 °C, OFG = 2,10 mmol/g), onde o aumento da temperatura intensificou a volatilização de compostos oxigenados. Essa volatilização é reforçada por tempos prolongados de pirólise, como demonstrado nos Experimentos 13 (330 °C, RB = 1, t = 17,96 min, OFG = 4,10 mmol/g) e 14 (330 °C, RB = 1, t = 102,04 min, OFG = 2,90 mmol/g). Estudos correlatos mostram que a exposição prolongada ao calor reduz ainda mais os OFG, promovendo a formação de biocarvões com alta estabilidade térmica e resistência à degradação química (ZHANG et al., 2018)(Ding et al., 2020).

Os OFG desempenham um papel crucial em aplicações ambientais, especialmente na adsorção de contaminantes e na funcionalização química. Biocarvões ricos em OFG apresentam alta afinidade por íons metálicos e moléculas orgânicas polares, tornando-os eficazes em processos de remediação ambiental. Estudos mostram que a presença de carboxilas e hidroxilas é particularmente relevante para a adsorção de metais pesados, como Níquel (Ni^{2+}) chumbo (Pb^{2+}) e cádmio (Cd^{2+}), devido à sua capacidade de formar complexos químicos estáveis (SUN et al., 2019). Por outro lado, biobaixos teores de OFG, como aqueles produzidos em altas temperaturas, são mais adequados para aplicações que demandam maior estabilidade térmica, como suporte catalítico e materiais estruturais (DING et al., 2020).

Essa diferença pode ser explicada pelas condições de temperatura dos dois processos. Tanto na HTC quanto na PAM, os valores de grupos funcionais oxigenados tendem a aumentar com a redução da temperatura de processamento. Como a HTC ocorre em temperaturas mais baixas (geralmente entre 180–250 °C) em relação à PAM (que opera em temperaturas superiores a 300 °C), verifica-se uma maior preservação de OFG no biocarvão produzido pela carbonização hidrotermal. Isso torna os carvões da HTC mais ricos em funcionalidade química, o que é especialmente relevante para aplicações ambientais, como adsorção de poluentes e remediação.

4.4.5. Caracterização dos biocarvões

4.4.5.1 Análise imediata

A tabela 19, apresenta os resultados da análise imediata dos biocarvões obtido por meio da pirólise assistida por micro-ondas (PAM) em diferentes condições experimentais de temperatura (T), razão entre as biomassas (RB) e tempo de reação (t).

Tabela 19 - Análise imediata do biocarvão obtido por meio da pirólise assistida por micro-ondas

Experimentos	T (C)	RB	t (min)	MV (%)	CZ (%)	CF (%)	PCS (MJ/kg)
1	260	0,5	35	74,54	0,94	24,52	22,97
2	400	0,5	35	79,71	0,77	19,52	21,80
3	260	1,5	35	70,31	0,83	28,86	24,09
4	400	1,5	35	73,06	0,86	25,04	23,40
5	260	0,5	85	33,19	2,25	64,56	32,79
6	400	0,5	85	48,60	1,43	49,96	29,44
7	260	1,5	85	45,57	1,69	53,74	29,94
8	400	1,5	85	43,78	1,59	55,61	30,43
9	212,3	1	60	61,74	0,89	38,35	26,25
10	447,7	1	60	40,68	0,95	59,41	30,26
11	330	0,159	60	68,60	1,36	29,02	24,09
12	330	1,84	60	68,95	1,20	29,84	24,28
13	330	1	17,96	63,45	0,69	35,85	25,91
14	330	1	102,04	51,85	2,22	45,90	28,10
15	330	1	60	56,99	2,23	42,75	26,86
16	330	1	60	57,35	2,16	42,74	26,75

O teor de materiais voláteis (MV) diminui com o aumento da temperatura de pirólise. Esse comportamento é esperado, pois, em temperaturas mais altas, ocorre a liberação de compostos voláteis devido à intensa decomposição térmica da biomassa (RABIEE ABYANEH et al., 2024; SONG et al., 2018; VAMVUKA et al., 2003). Por exemplo, em condições de maior temperatura, como no experimento 10 (447,7 °C e 60 minutos), o teor de MV foi significativamente reduzido, atingindo 40,68%. Em contrapartida, em condições de menor temperatura, como no experimento 9 (212,3 °C e 60 minutos), o MV foi de 61,74%. Esses resultados evidenciam a volatilização progressiva dos compostos orgânicos à medida que a temperatura aumenta.

O teor de cinzas (CZ), por outro lado, apresentou um leve aumento com o aumento da temperatura, especialmente em condições de maior tempo de reação. Esse comportamento reflete a concentração de materiais inorgânicos na matriz sólida do biocarvão, uma vez que os compostos orgânicos são volatilizados durante a pirólise (TANG et al., 2013). Por exemplo, no

experimento 5 (260 °C e 85 min), o CZ foi de 2,25%, enquanto no experimento 14 (330 °C e 102,04 min), o CZ atingiu 2,22%, indicando uma retenção relativamente estável dos minerais presentes na biomassa.

O teor de carbono fixo (CF) apresentou uma tendência oposta à do MV, aumentando à medida que a temperatura e o tempo de pirólise aumentam. Isso ocorre porque a redução dos materiais voláteis resulta em uma maior concentração de carbono na matriz sólida do biocarvão (GHIDOTTI; FABBRI; HORNUNG, 2017). No experimento 6 (400 °C e 85 min), o CF foi de 49,96%, significativamente maior do que o valor observado no experimento 5 (260 °C e 85 min, CF = 64,56%). Em condições extremas, como no experimento 10 (447,7 °C e 60 min), o CF foi ainda mais elevado, atingindo 59,41%. Esse aumento do teor de carbono fixo indica uma maior estabilidade térmica e potencial para aplicações que exigem biocarvões com alta resistência química e estrutural.

O poder calorífico superior (PCS) mostrou-se diretamente relacionado ao teor de carbono fixo e inversamente ao teor de materiais voláteis. Os maiores valores de PCS foram observados em condições de alta temperatura e maior tempo de pirólise, como no experimento 5 (260 °C e 85 min), em que o PCS foi de 32,79 MJ/kg, e no experimento 10 (447,7 °C e 60 min), em que o PCS alcançou 30,26 MJ/kg.

De forma geral, a elevação da temperatura de pirólise resulta em biocarvões com menor teor de materiais voláteis, maior teor de carbono fixo e maior estabilidade térmica, características que são desejáveis para várias aplicações. Tempos de pirólise mais longos, por sua vez, intensificam esses efeitos, promovendo uma maior degradação dos compostos orgânicos e uma maior concentração de carbono na matriz sólida. O teor de cinzas, embora apresente variações sutis, reflete a retenção de minerais inorgânicos na estrutura do biocarvão.

De forma comparativa entre os carvões obtidos por carbonização hidrotérmica e pirólise assistida por micro-ondas, a pirólise assistida por micro-ondas resulta em biocarvões com maior teor de carbono fixo (CF), variando de 19,52% a 64,56% (Tabela 19), especialmente em condições de maior temperatura e tempo, o que indica um grau mais elevado de carbonização.

Por outro lado, a carbonização hidrotérmica gera hidrocarvões com teores de carbono fixo menores, variando de 14,05% a 62,04%, mas com maior retenção de matéria volátil (MV), podendo atingir valores de até 85,1%, (Tabela 13).

A pirólise assistida por micro-ondas apresenta valores de poder calorífico superior (PCS) maiores em comparação aos hidrocarvões obtidos pela carbonização hidrotérmica

(HTC). Na pirólise, os valores de PCS variam de 22,97 MJ/kg a 32,79 MJ/kg, com os maiores valores alcançados em condições de maior temperatura e tempo (como no experimento 5, com 260 °C e 85 minutos), (Tabela 19). Por outro lado, na HTC, os valores de PCS variam de 18,23 MJ/kg a 27,45 MJ/kg, sendo o maior valor registrado no experimento 5, com 175 °C e 120 minutos, (Tabela 19). Essa diferença reflete o maior grau de carbonização dos biocarvões obtidos pela pirólise, que, ao reduzir o teor de matéria volátil e aumentar o carbono fixo, resulta em maior densidade energética e, consequentemente, em um PCS superior (F. BITENCOURT et al., 2020).

Além disso, os biocarvões produzidos pela pirólise apresentam menores teores de cinzas (CZ), refletindo uma menor concentração de resíduos minerais. Em contraste, os hidrocarvões da carbonização hidrotérmica podem apresentar teores de cinzas de até 2,5%.

4.4.6 Otimização do Processo de Pirólise Assistida por Microondas (PAM)

Assim como na carbonização hidrotérmica, a pirólise assistida por micro-ondas foi otimizada com duas abordagens distintas: uma voltada para a aplicação do biocarvão como biofertilizante e outra para seu uso como adsorvente. Na primeira abordagem, o foco foi maximizar simultaneamente o rendimento percentual (R%) e o teor de NPK — os três elementos essenciais para a nutrição vegetal (nitrogênio, fósforo e potássio).

Na segunda abordagem, direcionada à aplicação do biocarvão como adsorvente, a otimização buscou maximizar o rendimento percentual (R%) e o teor de grupos funcionais oxigenados (OFG). Esses grupos, como os ácidos carboxílicos, são fundamentais para a interação química do biocarvão com poluentes, aumentando sua eficiência na adsorção de contaminantes em aplicações ambientais.

Os resultados da otimização estão apresentados na Figura 42, que detalha as condições ideais para a produção do biocarvão com aplicação como biofertilizante. As condições ótimas identificadas para as variáveis independentes foram: temperatura baixa de 212,3 °C, uma razão entre as biomassas (RB) de 0,83 e um tempo de reação de 68,40 minutos.

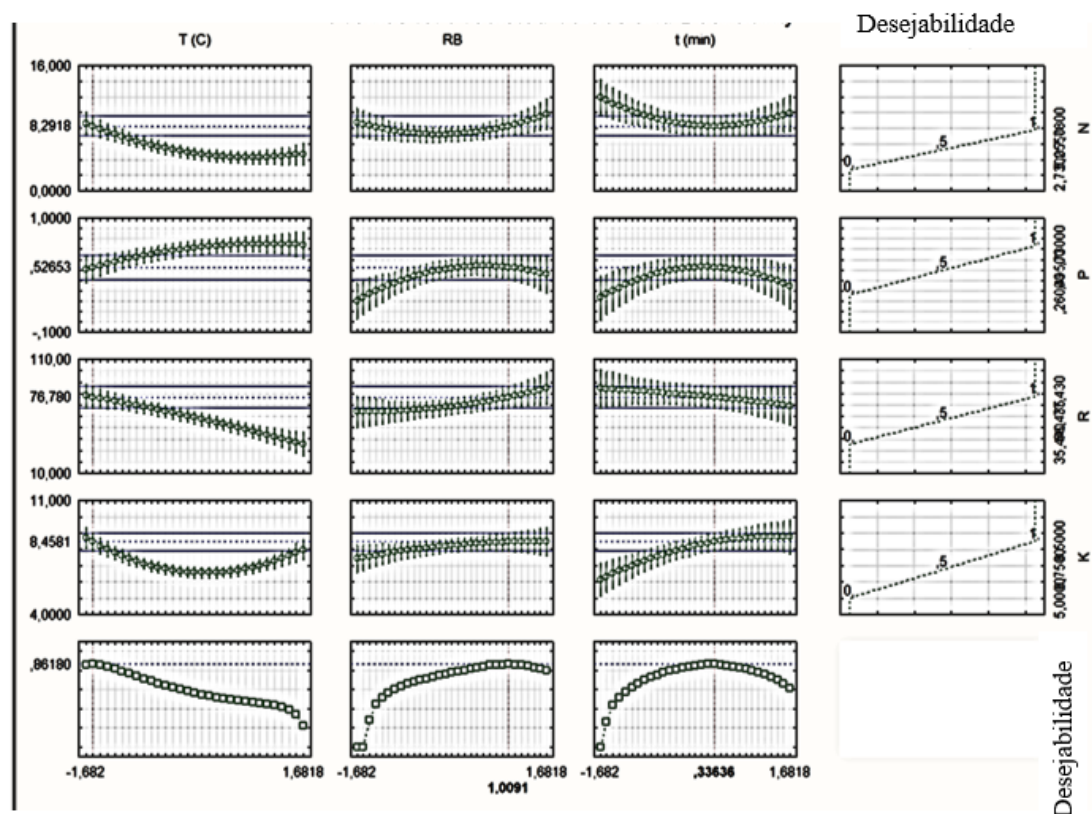


Figura 42 - Otimização por desejabilidade da pirólise assistida por micro-ondas para a maximização simultânea do rendimento (R%), nitrogênio (%), fosforo (P%) e potássio (K%)

Um dado relevante observado é a semelhança entre os pontos ótimos de otimização das condições para a aplicação do biocarvão como biofertilizante nos processos de pirólise assistida por micro-ondas (PAM) e carbonização hidrotérmica (HTC). Essa proximidade nos parâmetros reforça a versatilidade de ambas as tecnologias para produzir biocarvões com características agrônômicas favoráveis.

No caso da temperatura, os valores otimizados foram bastante próximos: 211,2 °C para a carbonização hidrotérmica e 212,3 °C para a pirólise assistida por micro-ondas. Essa convergência sugere que em ambas as tecnologias as condições térmicas intermediárias são ideais para maximizar a retenção de nutrientes essenciais, como nitrogênio, fósforo e potássio, enquanto minimizam a degradação excessiva de compostos orgânicos.

Além disso, o tempo de reação também apresentou valores similares entre os dois processos, sendo de 76,54 minutos na carbonização hidrotérmica e 68,40 minutos na pirólise assistida por micro-ondas. Essa semelhança indica que tempos moderados são suficientes para

promover a conversão da biomassa em biocarvão com elevado potencial agrônomo, evitando perdas significativas de nutrientes devido à volatilização em tempos prolongados.

Esses resultados reforçam que, apesar das diferenças nos mecanismos de conversão (meio aquoso na HTC e aquecimento assistido por micro-ondas na PAM), as condições ótimas para a produção de biocarvões destinados ao uso como biofertilizante convergem em termos de temperatura e tempo.

Os valores previstos pelas Equações 30, 31, 32 e 33, utilizando as condições ótimas estabelecidas, foram de 72,47% para o rendimento percentual (R%), 8,29% para o teor de nitrogênio (N%), 0,53% para o teor de fósforo (P%), e 7,75% para o teor de potássio (K%).

Com o objetivo de verificar a precisão dos valores preditos por essas equações em relação aos resultados observados experimentalmente, foram conduzidos ensaios confirmatórios sob os níveis de processo otimizados.

Os resultados comparativos entre os valores experimentais e os valores previstos para R%, N%, P% e K% são apresentados de forma detalhada na Tabela 20. Essa comparação permite avaliar a eficácia do modelo preditivo e a confiabilidade das condições ótimas selecionadas para o processo de carbonização hidrotérmica.

Tabela 20 - Valores experimentais de R (%), N (%), P(%) e de K (%) obtidos nas condições ótimas para PAM

Resposta	Valor experimental	Valor predito
R (%)	74,00	72,47
N (%)	7,93	8,29
P (%)	0,48	0,53
K (%)	7,62	7,75

Observa-se que os desvios entre os valores preditos pelas equações nas condições ótimas e os valores experimentais foram de 1,53pontos percentuais (ou 2%), 0,36pontos percentuais (ou 4,5%), 0,05pontos percentuais (10%), e 0,13pontos percentuais (ou 1,7%) para R%, N%, P%, e K%, respectivamente. Esses desvios indicam que o modelo apresentou um bom nível de concordância com os resultados experimentais.

Portanto, pode-se concluir que as equações de regressão utilizadas foram eficazes na previsão do rendimento (R%), Nitrogênio (N%), Fósforo (P%)e Potássio (K%) durante o processo de carbonização hidrotérmica (HTC). Além disso, a metodologia de otimização

aplicada neste estudo demonstrou sucesso ao maximizar simultaneamente o rendimento (R%) e os teores de nutrientes essenciais (NPK).

Na Figura 43 poder ser verificada a morfologia do biocarvão produzido nas condições ótimas para aplicação como biofertilizante.

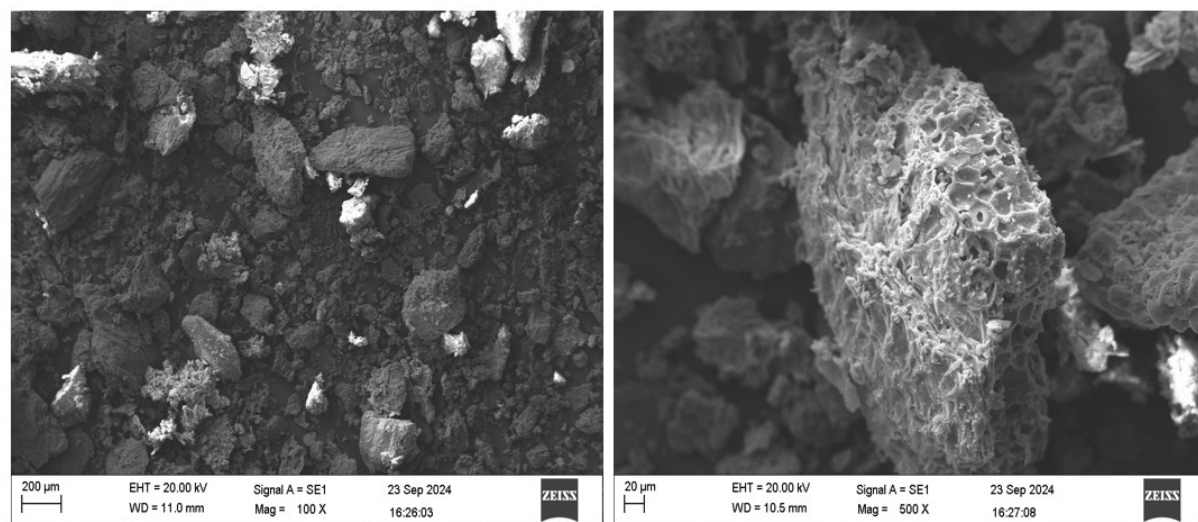


Figura 43 - Microscopia de varredura eletrônica Biocarvão op visando biofertilizante

Na ampliação de 100x, observa-se uma morfologia heterogênea, com partículas de diferentes tamanhos e formas. Essa diversidade reflete a complexidade da biomassa utilizada e as características do processo de pirólise, que promove a decomposição térmica seletiva dos constituintes orgânicos da matéria-prima. Os poros maiores, distribuídos de forma irregular, indicam uma volatilização significativa dos compostos orgânicos, característica comum em biocarvões obtidos por PAM (DICKERSON; SORIA, 2013).

Na ampliação de 500x, é possível observar em maior detalhe a estrutura interna do biocarvão. Nota-se uma rede de poros bem definida, o que sugere que o processo de pirólise foi eficiente em promover a desvolatilização e a formação de uma matriz carbonosa porosa.

Como biofertilizante, a porosidade contribui para a retenção de água e nutrientes, atuando como um reservatório de liberação controlada no solo. Além disso, a superfície rugosa facilita a interação com partículas do solo e microrganismos, potencializando os benefícios agrônômicos do biocarvão (ROSA et al., 2024; SOUMARE; SARR; DIÉDHIOU, 2023; THOMSEN et al., 2017).

Os resultados da otimização, apresentados na Figura 44, revelam as condições ideais para a aplicação do hidrocarvão como adsorvente. As variáveis ótimas identificadas

foram: temperatura relativamente baixa de 259,37 °C, uma razão entre as biomassas de 1,84, e um tempo de reação de aproximadamente 102,05 minutos.

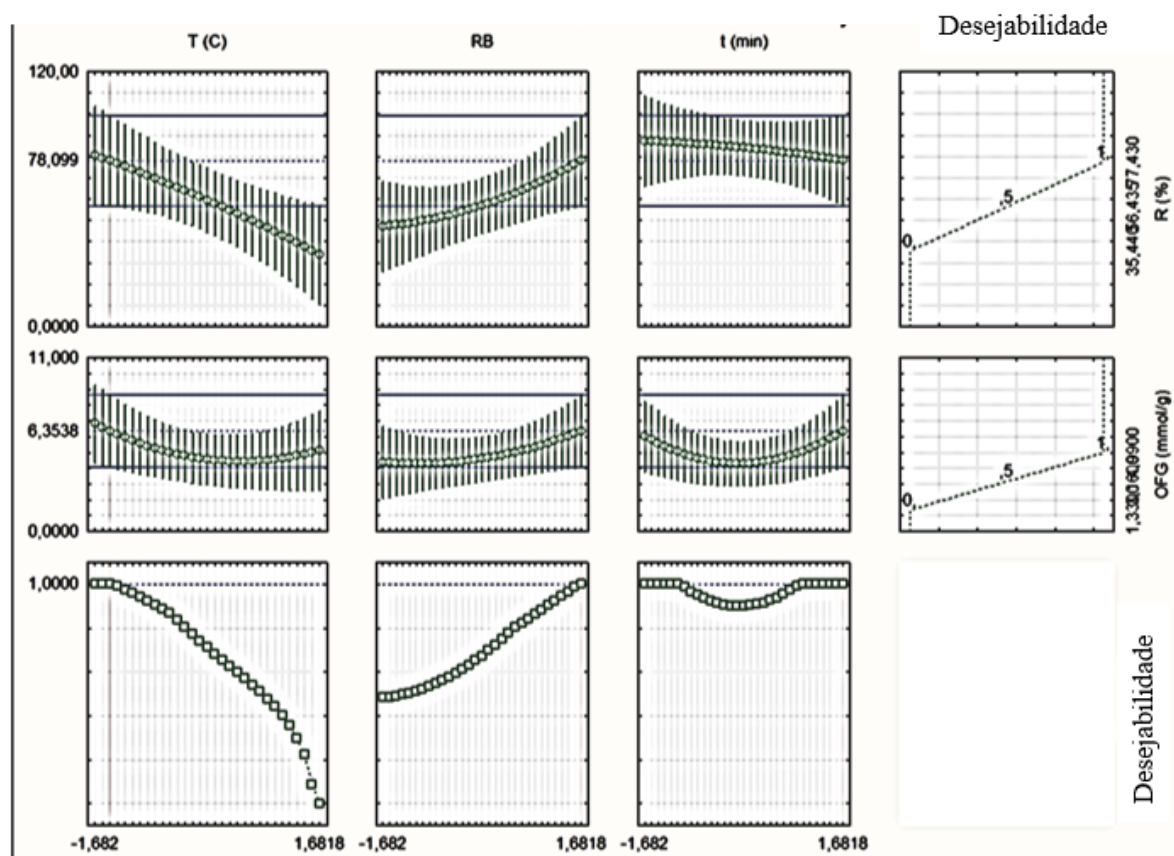


Figura 44 - Otimização por desejabilidade da pirolise assistida por micro-ondas para a maximização simultânea do rendimento (R%) e OFG (mmol/g)

Os valores previstos pelas Equações 30 e 34, utilizando as condições ótimas estabelecidas, foram de 63,61% para o rendimento (R%) e 3,84 para o grupo funcional oxigenado (OFG).

Os resultados comparativos entre os valores experimentais e os valores previstos para R% e OFG são apresentados de forma detalhada na Tabela 21.

Tabela 21 - Valores experimentais de R (%) e de OFG (mmol/g) obtidos nas condições ótimas para PAM

Resposta	Valor experimental	Valor predito
R (%)	66,88	63,61
OFG (mmol/g)	3,44	3,84

Observa-se que os desvios entre os valores preditos pelas equações de regressão e os valores experimentais foram de 3,27 pontos percentuais (ou 4,8%) para R (%) e 0,50 pontos percentuais (ou 14%) para OFG. Esses desvios indicam que o modelo apresentou uma boa concordância com os resultados experimentais.

A Figura 45 apresenta imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que mostram a morfologia do biocarvão obtido por PAM, visando sua aplicação como adsorvente.

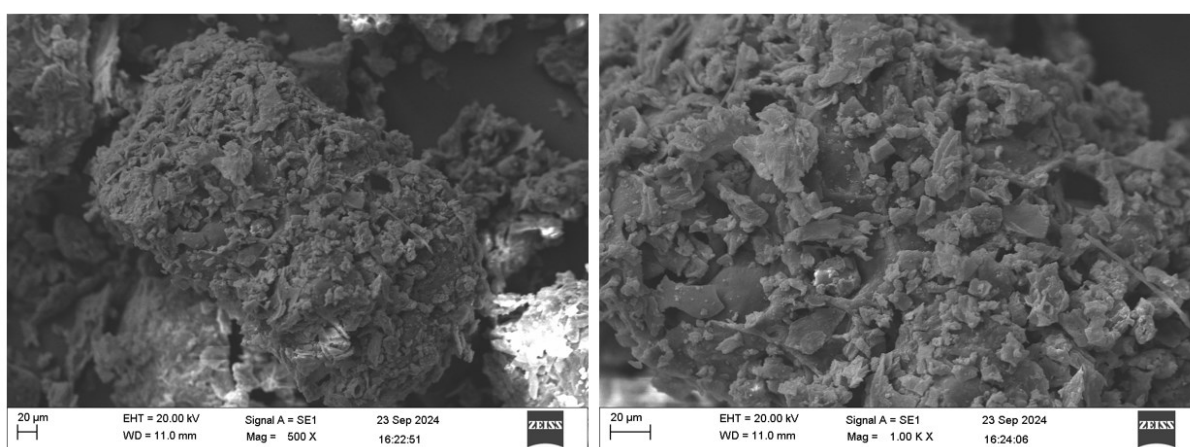


Figura 45 - Microscopia de varredura eletrônica Biocarvão op, visando adsorção

Na figura 45, observa-se uma estrutura superficial irregular e rugosa, com partículas de diferentes tamanhos e formas. Essa morfologia é típica de biocarvões obtidos por pirólise, refletindo a intensa degradação térmica e a liberação de compostos voláteis durante o processo. A rugosidade e a heterogeneidade da superfície indicam uma transformação significativa da biomassa inicial, resultando em uma matriz carbonosa potencialmente útil para aplicações como adsorção (DICKERSON; SORIA, 2013).

O valor de área superficial BET (SBET) obtido foi de 10,84 m²/g, considerado relativamente pequeno em comparação a outros biocarvões produzidos por PAM. Este valor mais baixo está diretamente associado à baixa temperatura de 259,37 °C utilizada no processo de otimização, que visou maximizar simultaneamente o rendimento e o teor de grupos funcionais oxigenados (OFG). Estudos como o de ZHANG et al., (2018) relatam áreas superficiais significativamente maiores, entre 264,9 m²/g e 323,1 m²/g, utilizando temperatura de pirólise de 800 °C.

ZBAIR et al. (2018) também documentaram valores de área superficial ainda mais elevados, como 1274 m²/g, ao utilizarem uma temperatura de 700 °C. A pesquisa de Potnuri et al. (2023) reforça a relação entre o aumento da temperatura e a ampliação da área superficial, indicando que temperaturas mais baixas, como 125–175 °C, resultaram em aumentos graduais, chegando a 16,95 m²/g. Por outro lado, GUERRERO et al., (2013) relataram áreas superficiais variando entre 0,8 m²/g e 14,6 m²/g, dependendo da matéria-prima utilizada, como casca de coco e castanha de caju.

A área superficial do biocarvão geralmente aumenta com a elevação da temperatura devido às transformações físico-químicas que ocorrem durante o processo de pirólise. A remoção da matéria orgânica volátil e o colapso estrutural promovem o desenvolvimento de porosidade, conforme documentado por (KAUDAL et al., 2015). Além disso, o aquecimento volumétrico, característico da pirólise assistida por micro-ondas, contribui para a formação de microporos, elevando a área superficial mesmo em temperaturas moderadas.

Dessa forma, o valor relativamente baixo de 10,84 m²/g reflete as condições específicas de otimização do processo, que priorizaram o equilíbrio entre rendimento e teor de grupos funcionais oxigenados.

Os resultados experimentais relacionados à determinação do pH do ponto de carga zero pH_{ZPC} do biocarvão estão ilustrados na Figura 46. O pH_{ZPC} foi identificado como sendo 8,0, correspondendo ao ponto de intersecção das duas curvas apresentadas. Esse parâmetro representa o valor de pH no qual a superfície do material adsorvente apresenta uma carga líquida igual a zero, ou seja, a quantidade de cargas positivas e negativas se equilibram perfeitamente.

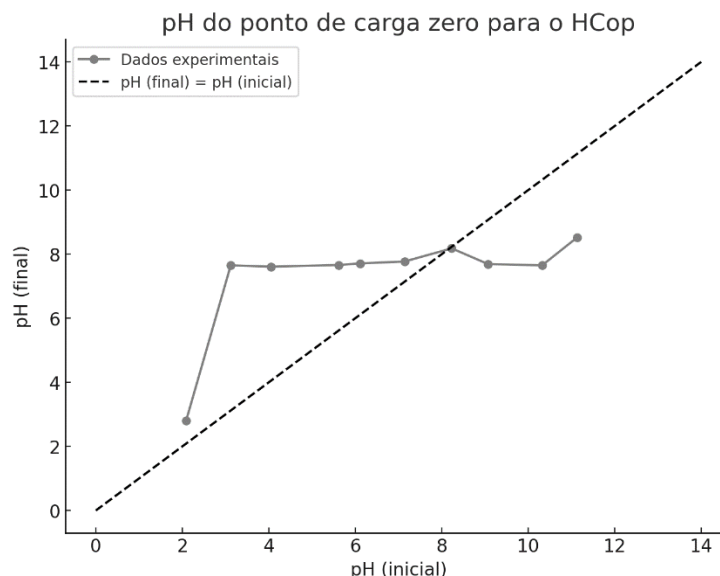


Figura 46 - pH do ponto de carga zero para o BCop

A análise da Figura 46 indica que o biocarvão possui um pH_{pzc} em torno de 8,0, o que significa que, em condições de pH abaixo desse valor, a superfície do biocarvão tende a ser carregada positivamente, favorecendo a adsorção de ânions. Por outro lado, para valores de pH acima de 8, a superfície se torna predominantemente negativa, aumentando a afinidade do material por cátions, como metais pesados. Essa propriedade torna o biocarvão versátil para diferentes aplicações.

O valor observado de pH_{pzc} $\approx$ 8,0 está em uma faixa intermediária, frequentemente relatada para biocarvões produzidos em temperaturas moderadas, como no caso da pirólise assistida por micro-ondas (LEE; LEE, 2024; TUNALI AKAR et al., 2024). Biocarvões produzidos a temperaturas mais altas geralmente apresentam valores de pH_{pzc} mais elevados devido à menor presença de grupos funcionais ácidos na superfície. Já biocarvões produzidos a temperaturas mais baixas retêm maior quantidade desses grupos, resultando em valores de pH_{pzc} menores (FAN et al., 2018).

4.4.7 Estudo da adsorção de Níquel no BC_{op}

Para PAM, também foi investigado o desempenho do Biocarvão obtido em condições ótimas (BC_{op}) na adsorção de níquel em meio aquoso. Foram adotadas mesmas condições que as da HTC. As variáveis estudadas foram a dosagem do adsorvente (Ads) e a concentração inicial de níquel (C). A faixa de pH foi fixada em 9,5, valor determinado com base na análise do pH do ponto de carga zero (pH_{pzc}) do (BC_{op}), que foi de 8, figura 46.

Dessa forma, em pH 9,5, a superfície do hidrocarvão está carregada negativamente, o que torna o material adequado para adsorver substâncias catiônicas, como o íon níquel. Esta condição favorece a atração eletrostática entre o Biocarvão e os íons metálicos, otimizando o processo de remoção.

A Tabela 22 apresenta o planejamento composto central utilizado neste estudo, destacando as duas respostas avaliadas: eficiência de remoção (Rem) e capacidade de adsorção (Q).

Tabela 22 - Planejamento experimental do estudo de adsorção e seus resultados (Rem e Q)

Experimento	ADS (g/L)	C(mg/L)	Rem(%)	Q(mg/g)
1	2	50	70,57	27,67
2	2	100	77,73	54,39
3	3	50	63,96	16,35
4	3	100	69,00	37,39
5	1,659	75	75,90	50,11
6	3,341	75	55,00	14,37
7	2,5	32,955	70,19	15,26
8	2,5	117,045	76,00	42,48
9	2,5	75	43,42	18,35
10	2,5	75	42,86	18,56

Em concentrações mais baixas, como 50 mg/L, verificadas nos Experimentos 1 e 3, as eficiências de remoção foram altas, atingindo 70,57% e 63,96%, respectivamente. Isso ocorre porque, em concentrações reduzidas, a saturação dos sítios de adsorção é limitada, permitindo maior interação entre os íons metálicos e a superfície do biocarvão (WANG; WANG; MA, 2010). Já em concentrações mais elevadas, como 100 mg/L (Experimentos 2 e 4), a eficiência de remoção foi menor, mas a capacidade de adsorção (Q) aumentou, refletindo a maior ocupação dos sítios de adsorção disponíveis devido à maior quantidade de íons metálicos no meio.

O aumento da dosagem, como observado nos Experimentos 5 e 6, com ADS de 1,659 g/L e 3,341 g/L, resultou em eficiências de remoção de 75,90% e 55,00%, respectivamente. Entretanto, esse aumento reduziu a capacidade de adsorção (Q), indicando que, em maior quantidade de adsorvente a eficácia da adsorção por unidade de massa diminui

(THOTAGAMUGE et al., 2021). Em condições intermediárias, como no Experimento 7 (ADS = 2,5 g/L e C = 32,955 mg/L), obteve-se um equilíbrio satisfatório entre eficiência de remoção (70,19%) e capacidade de adsorção (15,26 mg/g).

As Eqs 35 e 36 mostram as equações de predição (com variáveis significativas na forma codificada) para Rem e Q. Os coeficientes de correlação (r^2) foram de 0,96 e 0,94 para Rem e Q, respectivamente.

$$Rem (\%) = 43,14 - 5,61X_7 + 11,41X_7^2 + 15,23X_8^2 \quad (35)$$

$$Q (mg/g) = 18,45 - 9,85X_7 + 7,74X_7^2 + 10,78X_8 + 6,05X_8^2 \quad (36)$$

Em que:

$$X_7 = \frac{Ads (g/L) - 2,5}{0,50} \quad X_8 = \frac{C (mg/L) - 75,00}{25,00}$$

A Figura 48, apresenta os gráficos de superfície de resposta, ilustrando a influência da concentração inicial de níquel (C, em mg/L) e da dosagem do adsorvente (Ads, em g/L) nas variáveis-respostas: (a) eficiência de remoção (Rem, %) e (b) capacidade de adsorção (Q, em mg/g).

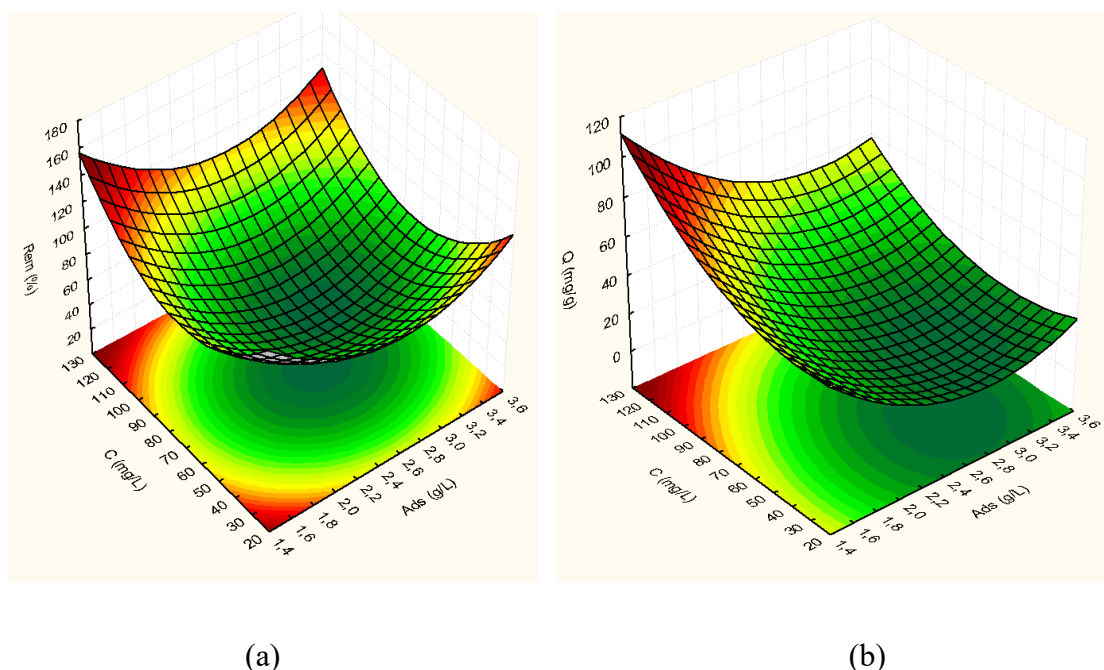


Figura 47 - Efeito da dosagem de adsorvente (Ads) e da concentração inicial de níquel (C) na remoção do Níquel (Rem.) (a) e capacidade de adsorção (Q) (b)

Conforme a Figura 48 (a), a eficiência de remoção (Rem, %) é significativamente influenciada pela dosagem do adsorvente, com um comportamento não linear. Em

concentrações iniciais de níquel mais baixas e com dosagens mais elevadas de adsorvente, a eficiência de remoção atinge valores elevados. Isso ocorre porque a maior quantidade de adsorvente disponível oferece mais sítios ativos para capturar os íons metálicos na solução (WANG; WANG; MA, 2010). Entretanto, à medida que a concentração inicial de níquel aumenta, a eficiência de remoção diminui mesmo com o aumento da dosagem do adsorvente. Esse comportamento sugere que, em concentrações mais altas, os sítios ativos no adsorvente se saturam devido à maior quantidade de níquel presente no sistema. Essa relação demonstra a necessidade de equilíbrio entre a dosagem de adsorvente e a concentração inicial do contaminante para otimizar a eficiência do processo e minimizar custos.

A capacidade de adsorção (Q , mg/g), por outro lado, apresenta comportamento distinto. Em concentrações iniciais de níquel mais altas e dosagens intermediárias de adsorvente, os valores de Q são maiores. Esse fenômeno é explicado pela maior disponibilidade de íons metálicos no sistema, que interagem com os sítios ativos do biocarvão, maximizando sua capacidade de adsorção. No entanto, quando a dosagem do adsorvente aumenta, a capacidade de adsorção diminui, mesmo em concentrações iniciais altas de níquel. Isso ocorre porque a maior quantidade de massa de adsorvente dilui a quantidade de níquel adsorvido por unidade de massa, reduzindo a eficiência específica do material (THOTAGAMUGE et al., 2021).

4.4.9 Otimização da adsorção

Foi utilizada a Função de Desejabilidade, proposta por DERRINGER e SUICH, (1980). A Figura 49 apresenta os resultados obtidos com a aplicação dessa função, demonstrando as condições ideais para a otimização do processo de adsorção.

As condições ótimas encontradas foram: dosagem de adsorvente (A_{ds}) de 2,21 g/L e Concentração inicial de Níquel (C) de 117,04 mg/L. Nesses níveis, as equações de regressão (Eqs. 35 e 36) previram valores de 83,73% e 53,62 mg/g para Rem e Q , respectivamente. Foram realizados testes confirmatórios nas condições indicadas como ótimas.

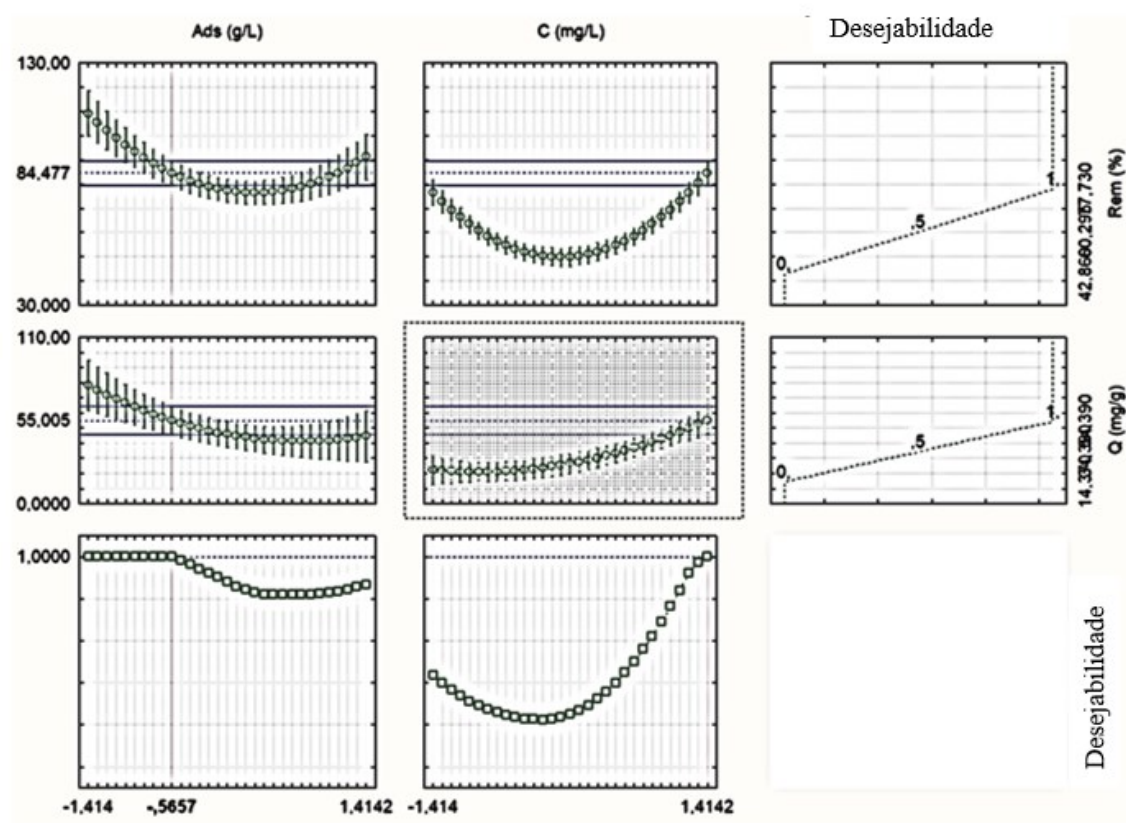


Figura 48 - Otimização por desejabilidade para a maximização simultânea da remoção de Níquel (Rem.) e capacidade de adsorção (Q)

Os resultados experimentais para Rem e Q são apresentados na Tabela 17. Os desvios dos valores em relação aos valores experimentais foram de 5,53 e 0,16 para Rem e Q, respectivamente.

Tabela 23 - Valores experimentais de Rem. (%) e Q (mg/g) na HTC

Resposta	Valor experimental	Valor predito
Rem (%)	100	83,73
Q (mg/g)	67	53,62

Observa-se que o valor de Rem (%) e Q (mg/g) obtido no ponto ótimo foi superior a todos os valores encontrados no planejamento experimental apresentado na Tabela 22. Isso demonstra que a Função de Desejabilidade foi eficaz em identificar uma condição experimental otimizada que proporcionasse os melhores resultados possíveis tanto para a eficiência de remoção (Rem (%)) quanto para a capacidade de adsorção (Q (mg/g)), quando

avaliadas individualmente, e que os desvios entre o valor predito e experimental foi superior às análises feitas anteriormente.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

Neste estudo, a caracterização dos resíduos de casca de melancia e banana destacou estas biomassas como potenciais precursoras para processos de termoconversão. O alto teor de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), quando comparado a outros resíduos agroindustriais, indica a possibilidade de sua utilização na produção de biofertilizantes, além de aplicações voltadas para adsorção.

Através do planejamento experimental para a carbonização hidrotérmica (HTC), foi possível identificar que as variáveis temperatura, tempo reacional e razão entre as biomassas (RB) foram estatisticamente significativas para o rendimento de sólidos (R%), teores de N, P, K e o teor de grupos funcionais oxigenados (OFG) apenas a temperatura e o tempo. A temperatura destacou-se como o fator mais influente, impactando diretamente o rendimento e a composição química dos biocarvões. O aumento da temperatura resultou em uma redução geral no rendimento, com valores variando de 61,92% a 45,30%. Contudo, o aumento da temperatura também promoveu maior concentração de fósforo e grupos funcionais oxigenados (OFG). A maior concentração de OFG (5,58 mmol/g) foi observada a 157,96°C, enquanto o maior teor de fósforo (0,80%) foi registrado a 225°C.

A otimização do processo de HTC visando à aplicação como fertilizante gerou um hidrocarvão com R% (56,03%), N% (4,16), P% (0,36) e K% (0,69). Por outro lado, a otimização para aplicação como adsorvente resultou em um hidrocarvão com R% (63,44%) e OFG (5,50 mmol/g). O hidrocarvão produzido para adsorção apresentou uma área superficial BET (SBET) de 5,16 m²/g, valor relativamente baixo em comparação com adsorventes convencionais, mas condizente com outros hidrocarvões produzidos por carbonização hidrotérmica. Apesar disso, o elevado teor de OFG proporcionou características adequadas para a adsorção.

Nos estudos de adsorção, as variáveis de dosagem e concentração do adsorvente foram estatisticamente significativas para a remoção de níquel e a capacidade de adsorção do hidrocarvão. Constatou-se que, em concentrações mais baixas de níquel, a remoção atingiu valores elevados, enquanto, em concentrações mais altas, a eficiência diminuiu

gradativamente. A capacidade de adsorção (Q) foi maior em concentrações intermediárias de níquel e com dosagens moderadas de adsorvente. Os valores otimizados para dosagem do adsorvente e concentração de níquel foram de 1,88 g/L e 44,16 mg/L, respectivamente, resultando em uma remoção de 100% e uma capacidade de adsorção de 34,74 mg/g.

Para o processo de pirólise assistida por micro-ondas (PAM), a temperatura também foi o fator mais relevante, influenciando diretamente o rendimento e as propriedades químicas dos biocarvões. O aumento da temperatura levou a uma redução significativa no rendimento, como observado entre os experimentos 9 e 10, onde temperaturas mais altas reduziram o rendimento de 77,43% para 35,44%. Em contrapartida, temperaturas elevadas aumentaram o teor de fósforo (0,73%), indicando maior concentração de elementos minerais devido à volatilização de componentes orgânicos. Em temperaturas mais baixas, foram observados maiores teores de nitrogênio, como no experimento 1 (7,59%).

A razão entre as biomassas (RB) também impactou significativamente os resultados. Razões mais altas (RB = 1,5 e 1,84) favoreceram a retenção de nitrogênio e fósforo em temperaturas intermediárias, como no experimento 12, com N% (6,37) e P% (0,66). Já razões mais baixas (RB = 0,5) promoveram maiores rendimentos, especialmente em temperaturas menores e tempos curtos, como no experimento 1, que apresentou rendimento de 71,87%.

A otimização do processo de PAM para aplicação como fertilizante produziu um biocarvão com R% (74%), N% (7,93), P% (0,48) e K% (7,62). Já a otimização visando aplicação como adsorvente resultou em um biocarvão com R% (66,88%) e OFG (3,44 mmol/g). O biocarvão produzido no ponto ótimo para adsorção apresentou área superficial BET (SBET) de 10,84 m²/g, considerada relativamente baixa em comparação a outros biocarvões por PAM, mas condizente com as condições de temperatura mais baixa (259,37°C), que visaram maximizar o rendimento e o OFG simultaneamente.

Nos estudos de adsorção por PAM, constatou-se que concentrações iniciais de níquel mais baixas e maiores dosagens de adsorvente resultaram em alta eficiência de remoção. Entretanto, a capacidade de adsorção (Q) apresentou melhor desempenho em concentrações iniciais de níquel mais altas e dosagens moderadas de adsorvente. Os valores otimizados para dosagem do adsorvente e concentração de níquel foram de 2,21 g/L e 117,04 mg/L, respectivamente, resultando em 100% de remoção e capacidade de adsorção de 67 mg/g.

De forma comparativa, os resultados evidenciam que a carbonização hidrotérmica (HTC) é mais adequada para a produção de biocarvões voltados à aplicação como adsorventes, devido ao maior teor de grupos funcionais oxigenados (OFG) obtidos no processo, o que proporciona maior reatividade química e afinidade para adsorção de poluentes. Por outro lado, o biocarvão produzido pela pirólise assistida por micro-ondas (PAM) demonstrou superioridade para aplicação como biofertilizante, dada sua composição rica em nitrogênio, fósforo e potássio (NPK), elementos essenciais para a nutrição de plantas. Essa distinção entre as potencialidades de cada processo reforça a importância da escolha das condições de conversão termoquímica de acordo com a aplicação desejada, promovendo soluções eficientes e sustentáveis para a valorização de resíduos agroindustriais.

CAPÍTULO 6

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, tem-se:

- Realizar ensaios de liberação de nutrientes em meio aquoso, visando avaliar a cinética de liberação de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK), assim como a disponibilidade desses nutrientes para aplicações agrícolas em diferentes condições ambientais.
- Realizar teste de plantio agrícola em campo, avaliando a eficácia dos biocarvões como biofertilizantes no crescimento de diferentes culturas, monitorando parâmetros como produtividade, absorção de nutrientes e impacto na qualidade do solo.
- Estudar os efeitos da granulação e encapsulamento, explorando a viabilidade de modificar a forma física dos biocarvões para melhorar sua aplicação como fertilizantes controlados, aumentar a durabilidade no solo e otimizar a liberação de nutrientes.
- Investigar o potencial de co-pirólise ou co-carbonização hidrotermal de resíduos adicionais, explorando sinergias entre diferentes biomassas para melhorar o rendimento e propriedades químicas dos biocarvões.
- Avaliar a estabilidade dos biocarvões no solo ao longo do tempo, com foco na retenção de nutrientes e na contribuição para o sequestro de carbono.
- Ampliar as aplicações dos biocarvões como adsorventes, investigando sua eficácia na remoção de outros contaminantes, como metais pesados, corantes industriais e compostos orgânicos persistentes.

7 REFERÊNCIAS

ADENIYI, Adewale George; IWUOZOR, Kingsley O.; EMENIKE, Ebuka Chizitere; AJALA, Oluwaseun J.; OGUNNIYI, Samuel; MURITALA, Kabir B. Thermochemical co-conversion of biomass-plastic waste to biochar: a review. *Green Chemical Engineering*, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 31-49, 2024. DOI: 10.1016/j.gce.2023.03.002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.03.002>.

<https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.03.002>

AHMED, Sobur; FERDOUS, Zannatul; FATEMA-TUJ-ZOHRA. Prospective application of eco-friendly banana peel reduced graphene oxide (BRGO) for aqueous Cr (VI) and acid dye adsorption: A waste utilization approach. *Bioresource Technology Reports*, [S. l.], v. 27, n. August, p. 44-50, 2024. DOI: 10.1016/j.biteb.2024.101936.

<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2024.101936>

AHSAN, Mehak; ASHRAF, Humaira; IAHTISHAM-UL-HAQ; LIAQUAT, Anum; NAYIK, Gulzar Ahmad; RAMNIWAS, Seema; ALFARRAJ, Saleh; ANSARI, Mohammad Javed; GERE, Attila. Exploring pectin from ripe and unripe Banana Peel: A novel functional fat replacers in muffins. *Food Chemistry: X*, [S. l.], v. 23, n. May, p. 101539, 2024. DOI: 10.1016/j.fochx.2024.101539. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101539>.

<https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101539>

ALI, Zahid; SHOAIB, Muhammad; UL-HAQ, Noaman; AHMED, Saeed; YOUNAS, Umer; ALI, Faisal; HASSAN, Faiza. Sodium alginate/banana peels/reduced graphene oxide nanocomposite beads for effective removal of copper and nickel from aqueous solutions. *Journal of the Indian Chemical Society*, [S. l.], v. 101, n. 10, p. 101325, 2024. DOI: 10.1016/j.jics.2024.101325. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101325>.

<https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101325>

ALLAOUI, Mohamed; BERRADI, Mohamed; BENSALAH, Jaouad; ES-SAHBANY, Hicham; DAGDAG, Omar; IBN AHMED, Said. Study of the adsorption of nickel ions on the sea shells of Mehdiya: Kinetic and thermodynamic study and mathematical modelling of experimental data. *Materials Today: Proceedings*, [S. l.], v. 45, p. 7494-7500, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.02.234. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.234>.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.234>

AWASTHI, Mukesh Kumar et al. A comprehensive review on thermochemical, and biochemical conversion methods of lignocellulosic biomass into valuable end product. *Fuel*, [S. l.], v. 342, n. October 2022, p. 127790, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127790. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127790>.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127790>

AWOGBEMI, Omojola; KALLON, Daramy Vandi Von. Valorization of agricultural wastes for biofuel applications. *Heliyon*, [S. l.], v. 8, n. 10, p. e11117, 2022. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e11117. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11117>.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11117>

AWOGBEMI, Omojola; KALLON, Daramy Vandi Von; AIGBODION, Victor Sunday. Trends in the development and utilization of agricultural wastes as heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of the Energy Institute*, [S. l.], v. 98, n. June, p. 244-258, 2021. DOI: 10.1016/j.joei.2021.06.017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.06.017>.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.06.017>

AZAARE, Louis; COMMEH, Michael Kweku; SMITH, Aidan Mark; KEMAUSUOR, Francis. Co-hydrothermal carbonization of pineapple and watermelon peels: Effects of process parameters on hydrochar yield and energy content. *Bioresource Technology Reports*, [S. l.], v. 15, n. May, p. 100720, 2021. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100720. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100720>.
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100720>

BEGUM, Yasmin Ara; KUMARI, Sheetal; JAIN, Shailendra Kumar; GARG, Manoj Chandra. A review on waste biomass-to-energy: integrated thermochemical and biochemical conversion for resource recovery. *Environmental Science: Advances*, [S. l.], p. 1197-1216, 2024. DOI: 10.1039/d4va00109e.
<https://doi.org/10.1039/D4VA00109E>

BEKCHANOVA, Madina; CAMPION, Luca; BRUNS, Stephan; KUPPENS, Tom; LEHMANN, Johannes; JOZEFCAK, Marijke; CUYPERS, Ann; MALINA, Robert. Biochar improves the nutrient cycle in sandy-textured soils and increases crop yield: a systematic review. *Environmental Evidence*, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 1-34, 2024. DOI: 10.1186/s13750-024-00326-5. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s13750-024-00326-5>.

<https://doi.org/10.1186/s13750-024-00326-5>

BOBLETER, Ortwin. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. Progress in Polymer Science, [S. l.], v. 19, n. 5, p. 797-841, 1994. DOI: 10.1016/0079-6700(94)90033-7.

[https://doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)90033-7](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)90033-7)

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Bioenergy, [S. l.], v. 38, p. 68-94, 2012. a. DOI: 10.1016/J.BIOMBIOE.2011.01.048.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Bioenergy, [S. l.], v. 38, p. 68-94, 2012. b. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

CAVALI, Matheus; LIBARDI JUNIOR, Nelson; MOHEDANO, Rodrigo de Almeida; BELLI FILHO, Paulo; DA COSTA, Rejane Helena Ribeiro; DE CASTILHOS JUNIOR, Armando Borges. Biochar and hydrochar in the context of anaerobic digestion for a circular approach: An overview. Science of the Total Environment, [S. l.], v. 822, p. 153614, 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153614.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153614>.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153614>

CHAN, Yi Herng; LOCK, Serene Sow Mun; CHIN, Bridgid Lai Fui; WONG, Mee Kee; LOY, Adrian Chun Minh; FOONG, Shin Ying; YIIN, Chung Loong; LAM, Su Shiung. Progress in thermochemical co-processing of biomass and sludge for sustainable energy, value-added products and circular economy. Bioresource Technology, [S. l.], v. 380, n. March, p. 129061, 2023. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.129061. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129061>.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129061>

CHANNELI, Duangdao; THAMMAACHEEP, Punyanuch; JANNOEY, Panatda. Utilizing banana peel in conjunction with TiO₂ photocatalyst for the efficient decolorization of malachite green. Chemical Physics Impact, [S. l.], v. 8, n. April, p. 100629, 2024. DOI: 10.1016/j.chphi.2024.100629. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100629>.

<https://doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100629>

CHEN, Chen; LUO, Zhongyang; YU, Chunjiang; WANG, Tao; ZHANG, Hengli. Transformation behavior of potassium during pyrolysis of biomass. RSC Advances, [S. l.], v. 7, n. 50, p. 31319-31326, 2017. DOI: 10.1039/c7ra05162j. <https://doi.org/10.1039/C7RA05162J>

CHEN, Wei Hsin et al. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. Progress in Energy and Combustion Science, [S. l.], v. 82, 2021. DOI: 10.1016/j.pecs.2020.100887.

<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100887>

CHENG, Xu; WANG, Biao. Influence of organic composition of biomass waste on biochar yield, calorific value, and specific surface area. Journal of Renewable and Sustainable Energy, [S. l.], v. 10, n. 1, 2018. DOI: 10.1063/1.5009093. <https://doi.org/10.1063/1.5009093>

COSTA, Gean C. C.; ALTINO, Heitor O. N.; DUARTE, Claudio R.; HORI, Carla E.; BARROZO, Marcos A. S. Hydrothermal carbonization of acerola (Malphigia Emarginata. D.C.) waste pretreated with supercritical CO₂ and zinc chlorine as an additive. Journal of Supercritical Fluids, [S. l.], v. 209, n. September 2023, p. 106234, 2024. DOI: 10.1016/j.supflu.2024.106234. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2024.106234>

DAI, Lichun; LU, Qian; ZHOU, Haiqin; SHEN, Fei; LIU, Zhengang; ZHU, Wenkun; HUANG, Huagang. Tuning oxygenated functional groups on biochar for water pollution control: A critical review. Journal of Hazardous Materials, [S. l.], v. 420, n. June, p. 126547, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126547. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126547>.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126547>

DENG, Lei; YE, Jiaming; JIN, Xi; CHE, Defu. Transformation and release of potassium during fixed-bed pyrolysis of biomass. Journal of the Energy Institute, [S. l.], v. 91, n. 4, p. 630-637, 2018. DOI: 10.1016/j.joei.2017.02.009.

<https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.02.009>

DERRINGER, George; SUICH, Ronald. Simultaneous Optimization of Several Response

Variables. Journal of Quality Technology, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980. DOI: 10.1080/00224065.1980.11980968.

<https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>

DICKERSON, Theodore; SORIA, Juan. Catalytic fast pyrolysis: A review. Energies, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 514-538, 2013. DOI: 10.3390/en6010514.

<https://doi.org/10.3390/en6010514>

DUQUE-ACEVEDO, Mónica; BELMONTE-UREÑA, Luis J.; CORTÉS-GARCÍA, Francisco Joaquín; CAMACHO-FERRE, Francisco. Agricultural waste: Review of the evolution, approaches and perspectives on alternative uses. Global Ecology and Conservation, [S. l.], v. 22, 2020. DOI: 10.1016/j.gecco.2020.e00902.

<https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00902>

EKPO, U.; ROSS, A. B.; CAMARGO-VALERO, M. A.; FLETCHER, L. A. Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water. Bioresource Technology, [S. l.], v. 214, p. 637-644, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.012.

Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.012>.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.012>

ELLIOTT, Douglas C. Review of recent reports on process technology for thermochemical conversion of whole algae to liquid fuels. Algal Research, [S. l.], v. 13, p. 255-263, 2016. DOI: 10.1016/j.algal.2015.12.002.

Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2015.12.002>.

<https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.12.002>

ESSA, Reem A.; EL-AAL, Mohamed Abd; SEDKY, A.; ABO ZEID, Essam F.; AMIN, Susan. ZnO NPs-modified biochar derived from banana peels for adsorptive removal of methylene blue from water. Journal of Molecular Structure, [S. l.], v. 1321, n. P1, p. 139821, 2025. DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.139821.

Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139821>.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139821>

F. BITENCOURT, G.; A. L. JÚNIOR, C.; S. SANTORO, A.; A. ROMEIRO, G.; C. C. VELOSO, M. ESTIMATIVA DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR DE CARVÕES

OBTIDOS POR PIRÓLISE LENTA DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS VISANDO APLICAÇÃO COMO COMBUSTÍVEL SÓLIDO. In: ANAIS DO X ENCONTRO TÉCNICO DE MATERIAIS E QUÍMICA 2020, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Anais [...]. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: Even3, 2020. DOI: 10.29327/etmq10.238307. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/etmq10/238307>.

<https://doi.org/10.29327/etmq10.238307>

FAN, Honggang; GU, Jing; WANG, Yazhuo; YUAN, Haoran; CHEN, Yong; LUO, Bo. Effect of potassium on the pyrolysis of biomass components: Pyrolysis behaviors, product distribution and kinetic characteristics. Waste Management, [S. l.], v. 121, p. 255-264, 2021. DOI: 10.1016/j.wasman.2020.12.023.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.12.023>

FAN, Qinya; SUN, Jianxiong; CHU, Lei; CUI, Liqiang; QUAN, Guixiang; YAN, Jinlong; HUSSAIN, Qaiser; IQBAL, Muhammad. Effects of chemical oxidation on surface oxygen-containing functional groups and adsorption behavior of biochar. Chemosphere, [S. l.], v. 207, p. 33-40, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.044.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.044>

FARIA, Alvaro José Gomes De; RUFINI, Márcia; LEITE, Aline do Amaral; RIBEIRO, Bruno Teixeira; SILVA, Sérgio Henrique Godinho; GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães; MELO, Leônidas Carrijo Azevedo. Elemental analysis of biochar-based fertilizers via portable X-ray fluorescence spectrometry. Environmental Technology and Innovation, [S. l.], v. 23, p. 101788, 2021. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101788. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101788>.

<https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101788>

FUNKE, Axel; ZIEGLER, Felix. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 160-177, 2010. DOI: 10.1002/bbb.198. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.198>.

<https://doi.org/10.1002/bbb.198>

GEÇGEL, Ünal; ÖZCAN, Gülce; GÜRPINAR, Gizem Çala. Removal of methylene blue from aqueous solution by activated carbon prepared from pea shells (*Pisum sativum*). Journal of Chemistry, [S. l.], v. 2013, 2013. DOI: 10.1155/2013/614083.

<https://doi.org/10.1155/2013/614083>

GHIDOTTI, Michele; FABBRI, Daniele; HORNUNG, Andreas. Profiles of Volatile Organic Compounds in Biochar: Insights into Process Conditions and Quality Assessment. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 510-517, 2017. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01869.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01869>

GUERRERO, Lilliana Abarca; MAAS, Ger; HOGLAND, William. Solid waste management challenges for cities in developing countries. *Waste Management*, [S. l.], v. 33, n. 1, p. 220-232, 2013. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.09.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.09.008>.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.09.008>

GUO, Xiu Juan; WANG, Shu Rong; WANG, Kai Ge; LIU, Qian; LUO, Zhong Yang. Influence of the extractives on mechanism of biomass pyrolysis. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, [S. l.], v. 38, n. 1, p. 42-46, 2010. DOI: 10.1016/s1872-5813(10)60019-9.

[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60019-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60019-9)

HAQUE, Fatima; FAN, Chihhao; LEE, You Yi. From waste to value: Addressing the relevance of waste recovery to agricultural sector in line with circular economy. *Journal of Cleaner Production*, [S. l.], v. 415, n. March, p. 137873, 2023. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137873. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137873>.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137873>

HAQUE, Kazi E. Microwave energy for mineral treatment processes - A brief review. *International Journal of Mineral Processing*, [S. l.], v. 57, n. 1, p. 1-24, 1999. DOI: 10.1016/s0301-7516(99)00009-5.

[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00009-5)

HASHAIKEH, R.; FANG, Z.; BUTLER, I. S.; HAWARI, J.; KOZINSKI, J. A. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. *Fuel*, [S. l.], v. 86, n. 10-11, p. 1614-1622, 2007. DOI: 10.1016/J.FUEL.2006.11.005.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.005>

HILL, James M.; MARCHANT, Timothy R. Modelling microwave heating. *Applied Mathematical Modelling*, [S. l.], v. 20, n. 1, p. 3-15, 1996. DOI: 10.1016/0307-904X(95)00107-U.

[https://doi.org/10.1016/0307-904X\(95\)00107-U](https://doi.org/10.1016/0307-904X(95)00107-U)

HOANG PHAN QUANG, Huy; TUAN PHAN, Kiet; DINH LAM TA, Phong; THI DINH, Nga; ALOMAR, Taghrid S.; ALMASOUD, Najla; HUANG, Chao Wei; CHAUHAN, Ankush; NGUYEN, Van Huy. Nitrate removal from aqueous solution using watermelon rind derived biochar-supported ZrO₂ nanomaterial: Synthesis, characterization, and mechanism. *Arabian Journal of Chemistry*, [S. l.], v. 15, n. 10, p. 104106, 2022. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.104106. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104106>.

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104106>

HU, Jun; SHEN, Dekui; WU, Shiliang; ZHANG, Huiyan; XIAO, Rui. Effect of temperature on structure evolution in char from hydrothermal degradation of lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [S. l.], v. 106, p. 118-124, 2014. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.01.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.008>.

<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.008>

HU, Xuan; MA, Dachao; ZHANG, Guangyi; LING, Mengxue; HU, Qiaoling; LIANG, Kangyi; LU, Jiacheng; ZHENG, Yifan. Microwave-assisted pyrolysis of waste plastics for their resource reuse: A technical review. *Carbon Resources Conversion*, [S. l.], v. 6, n. 3, p. 215-228, 2023. DOI: 10.1016/j.crcon.2023.03.002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2023.03.002>.

<https://doi.org/10.1016/j.crcon.2023.03.002>

HUANG, Rixiang; FANG, Ci; LU, Xiaowei; JIANG, Rongfeng; TANG, Yuanzhi. Transformation of Phosphorus during (Hydro)thermal Treatments of Solid Biowastes: Reaction Mechanisms and Implications for P Reclamation and Recycling. *Environmental Science and Technology*, [S. l.], v. 51, n. 18, p. 10284-10298, 2017. DOI: 10.1021/acs.est.7b02011.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02011>

IDOWU, Ifeolu; LI, Liang; FLORA, Joseph R. V.; PELLECHIA, Perry J.; DARKO, Samuel

A.; RO, Kyoung S.; BERGE, Nicole D. Hydrothermal carbonization of food waste for nutrient recovery and reuse. *Waste Management*, [S. l.], v. 69, p. 480-491, 2017. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.08.051. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.051>.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.051>

IGHALO, Joshua O. Biowastes and derived green sorbents for water decontamination: Insights on thermochemical conversion strategies. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, [S. l.], v. 45, p. 100880, 2024. DOI: 10.1016/j.cogsc.2024.100880. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2024.100880>.

<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2024.100880>

IGHALO, Joshua O.; RANGABHASHIYAM, Selvasembian; DULTA, Kanika; UMEH, Chisom T.; IWUOZOR, Kingsley O.; ANIAGOR, Chukwunonso O.; ESHIEMOGIE, Steve O.; IWUCHUKWU, Felicitas U.; IGWEGBE, Chinenye Adaobi. Recent advances in hydrochar application for the adsorptive removal of wastewater pollutants. *Chemical Engineering Research and Design*, [S. l.], v. 184, p. 419-456, 2022. DOI: 10.1016/j.cherd.2022.06.028. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.028>.

<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.028>

IWUOZOR, Kingsley O.; EMENIKE, Ebuka Chizitere; OMONAYIN, Ebenezer O.; BAMIGBOLA, Joy O.; OJO, Happiness T.; AWOYALE, Adeolu A.; ELETITA, Omodele A. A.; ADENIYI, Adewale George. Unlocking the hidden value of pods: A review of thermochemical conversion processes for biochar production. *Bioresource Technology Reports*, [S. l.], v. 22, n. May, p. 101488, 2023. DOI: 10.1016/j.biteb.2023.101488. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101488>.

<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101488>

JACQUELINE, P. Jennita; VELVIZHI, G. Substantial physicochemical pretreatment and rapid delignification of lignocellulosic banana, pineapple and papaya fruit peels: A study on physical-chemical characterization. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, [S. l.], v. 37, n. August 2023, p. 101347, 2024. DOI: 10.1016/j.scp.2023.101347. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101347>.

<https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101347>

KAMBO, Harpreet Singh; DUTTA, Animesh. A comparative review of biochar and

hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [S. l.], v. 45, p. 359-378, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2015.01.050. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>

KANG, Shimin; LI, Xianglan; FAN, Juan; CHANG, Jie. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose, and wood meal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, [S. l.], v. 51, n. 26, p. 9023-9031, 2012. DOI: 10.1021/ie300565d.
<https://doi.org/10.1021/ie300565d>

KAUDAL, Bhawana Bhatta; CHEN, Deli; MADHAVAN, Dinesh Babu; DOWNIE, Adriana; WEATHERLEY, Anthony. Pyrolysis of urban waste streams: Their potential use as horticultural media. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [S. l.], v. 112, p. 105-112, 2015. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.02.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.011>.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.011>

KHAN, Tanveer Ahmed; SAUD, Anisah Sajidah; JAMARI, Saidatul S.; RAHIM, Mohd Hasbi Ab; PARK, Ji Won; KIM, Hyun Joong. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*, [S. l.], v. 130, n. September, p. 105384, 2019. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.105384. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>

KHOSRAVI, Anahita; ZHENG, Hao; LIU, Qiang; HASHEMI, Masoud; TANG, Yuanzhi; XING, Baoshan. Production and characterization of hydrochars and their application in soil improvement and environmental remediation. *Chemical Engineering Journal*, [S. l.], v. 430, n. P4, p. 133142, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133142. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133142>.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133142>

KIST, Benno Bernardo et al. Anuário Brasileiro de HORTI & FRUTI 2022. Editora Gazeta Santa Cruz, [S. l.], p. 62-65, 2022. Disponível em: <https://www.editoragazeta.com.br/sitewp/wp->

content/uploads/2022/04/HORTIFRUTI_2022.pdf.

KOSMULSKI, Marek. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, [S. l.], v. 253, n. 1, p. 77-87, 2002. DOI: 10.1006/jcis.2002.8490.

<https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8490>

KOUNIBA, Salma; BENBIYI, Asmaa; ZOURIF, Ali; EL GUENDOUZI, Mohamed. Optimization use of watermelon rind in the coagulation-flocculation process by Box Behnken design for copper, zinc, and turbidity removal. *Heliyon*, [S. l.], v. 10, n. 10, p. e30823, 2024. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e30823. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30823>.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30823>

KRUSE, Andrea. Supercritical water gasification. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, [S. l.], v. 2, n. 5, p. 415-437, 2008. DOI: 10.1002/bbb.93. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.93>.

<https://doi.org/10.1002/bbb.93>

KUMAR SHRIVASTAVA, Devesh; PRASAD CHAKRABORTY, Jyoti. Estimation of kinetic and thermodynamic parameters during thermal decomposition of raw, boiled, and torrefied banana peel through arrhenius and CR methods. *Thermal Science and Engineering Progress*, [S. l.], v. 53, n. May, p. 102696, 2024. DOI: 10.1016/j.tsep.2024.102696. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2024.102696>.

<https://doi.org/10.1016/j.tsep.2024.102696>

LANG, Qianqian et al. Hydrochar reduces oxytetracycline in soil and Chinese cabbage by altering soil properties, shifting microbial community structure and promoting microbial metabolism. *Chemosphere*, [S. l.], v. 338, n. July, p. 139578, 2023. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139578. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139578>.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139578>

LEADBEATER, N. E. *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry*. 1st Edition. [s.l.] : CRC Press, 2010. DOI: 10.1201/9781439812709. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781439812709>.

<https://doi.org/10.1201/9781439812709>

LEE, Eun Ju; LEE, Jae Won. Synergistic effect of adsorption and photolysis on methylene blue removal by magnetic biochar derived from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, [S. l.], v. 407, n. May, p. 131124, 2024. DOI: 10.1016/j.biortech.2024.131124. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.131124>

LEE, Jechan; LIN, Kun Yi Andrew; JUNG, Sungyup; KWON, Eilhann E. Hybrid renewable energy systems involving thermochemical conversion process for waste-to-energy strategy. *Chemical Engineering Journal*, [S. l.], v. 452, n. P2, p. 139218, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139218. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139218>

LEI, Yanqiu; SU, Haiquan; TIAN, Rongkai. Morphology evolution, formation mechanism and adsorption properties of hydrochars prepared by hydrothermal carbonization of corn stalk. *RSC Advances*, [S. l.], v. 6, n. 109, p. 107829-107835, 2016. DOI: 10.1039/c6ra21607b. <https://doi.org/10.1039/C6RA21607B>

LI, Xianyu; WANG, Rongchen; SHAO, Chenyang; LI, Dapeng; BAI, Shunwen; HOU, Ning; ZHAO, Xinyue. Biochar and Hydrochar from Agricultural Residues for Soil Conditioning: Life Cycle Assessment and Microbially Mediated C and N Cycles. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, [S. l.], v. 10, n. 11, p. 3574-3583, 2022. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c08074. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c08074>

LIAO, Jiayuan; LIU, Xiangrong; HU, Ang; SONG, Haixing; CHEN, Xiuzhi; ZHANG, Zhenhua. Effects of biochar-based controlled release nitrogen fertilizer on nitrogen-use efficiency of oilseed rape (*Brassica napus* L.). *Scientific Reports*, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 1-14, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-67528-y. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67528-y>

LIDMAN OLSSON, Emil O.; GLARBORG, Peter; LEION, Henrik; DAM-JOHANSEN, Kim; WU, Hao. Release of P from Pyrolysis, Combustion, and Gasification of Biomass - A

Model Compound Study. *Energy and Fuels*, [S. l.], v. 35, n. 19, p. 15817-15830, 2021. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c02397.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02397>

LIU, Zhongwang; TIAN, Fei; AN, Xiongfang; WU, Zhansheng; LI, Tao; YANG, Qian. Microwave co-pyrolysis of biomass, phosphorus, and magnesium for the preparation of biochar-based fertilizer: Fast synthesis, regulable structure, and graded-release. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [S. l.], v. 9, n. 6, p. 106456, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106456. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106456>.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106456>

LOHRI, Christian Riuji; ZABALETA, Imanol; ROHR, Manuel; BAIER, Urs; ZURBRÜGG, Christian. Improving the Energy-Related Aspects of Biowaste Treatment in an Experimental Hydrothermal Carbonization Reactor. *Waste and Biomass Valorization*, [S. l.], v. 9, n. 3, p. 429-442, 2018. DOI: 10.1007/s12649-016-9746-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12649-016-9746-3>.

<https://doi.org/10.1007/s12649-016-9746-3>

LÓPEZ BARREIRO, Diego; PRINS, Wolter; RONSSE, Frederik; BRILMAN, Wim. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. *Biomass and Bioenergy*, [S. l.], v. 53, n. 0, p. 113-127, 2013. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.12.029.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.029>

LU, Xiaoluan; MA, Xiaoqian; CHEN, Xinfei. Co-hydrothermal carbonization of sewage sludge and lignocellulosic biomass: Fuel properties and heavy metal transformation behaviour of hydrochars. *Energy*, [S. l.], v. 221, p. 119896, 2021. DOI: 10.1016/j.energy.2021.119896. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.119896>.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.119896>

MAI, Ivo. Utilizando um forno de microondas e um disco rígido de computador como laboratório de física. [S. l.], 2008.

MAMIRU, Dawit; GONFA, Girma. Extraction and characterization of pectin from watermelon rind using acetic acid. *Heliyon*, [S. l.], v. 9, n. 2, p. e13525, 2023. DOI:

10.1016/j.heliyon.2023.e13525. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13525>
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13525>

MAO, Yujie; DEWI, Shinta R.; HARDING, Stephen E.; BINNER, Eleanor. Influence of ripening stage on the microwave-assisted pectin extraction from banana peels: A feasibility study targeting both the Homogalacturonan and Rhamnogalacturonan-I region. Food Chemistry, [S. l.], v. 460, n. P1, p. 140549, 2024. DOI: 10.1016/j.foodchem.2024.140549. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140549>.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140549>

MARCIŃCZYK, Marta; OLESZCZUK, Patryk. Biochar and engineered biochar as slow- and controlled-release fertilizers. Journal of Cleaner Production, [S. l.], v. 339, n. January, 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130685.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130685>

MATHIMANI, Thangavel; BALDINELLI, Arianna; RAJENDRAN, Karthik; PRABAKAR, Desika; MATHESWARAN, Manickam; PIETER VAN LEEUWEN, Richard; PUGAZHENDHI, Arivalagan. Review on cultivation and thermochemical conversion of microalgae to fuels and chemicals: Process evaluation and knowledge gaps. Journal of Cleaner Production, [S. l.], v. 208, p. 1053-1064, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.10.096. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.096>.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.096>

MEGHWAR, Parkash; GHUFRAN SAEED, Syed Muhammad; TSOU PRAS, Alexandros; AADIL, Rana Muhammad; BOATENG, Isaac Duah. Effect of electrolyzed watermelon rind flour on unleavened flatbread quality, techno-functional properties, minerals, bioactivities, and consumer preferences. Food Bioscience, [S. l.], v. 61, n. March, p. 104564, 2024. DOI: 10.1016/j.fbio.2024.104564. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.104564>.
<https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.104564>

MEI, Changnan et al. Recent advances in thermochemical conversion technology for anaerobic digestate from food. Bioresource Technology, [S. l.], p. 131527, 2024. DOI: 10.1016/j.biortech.2024.131527. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.131527>.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.131527>

MEREDITH, R. Engineers' Handbook of industrial microwave heating. London. [s.l.] : Institute of Electrical Engineers, 1998.

<https://doi.org/10.1049/PBPO025E>

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U.; STEELE, Philip H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. Energy & Fuels, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006. DOI: 10.1021/ef0502397.

<https://doi.org/10.1021/ef0502397>

MOLINA, Trisha; ZHANG, Liyue; NISHIMURA, Timothy; JOHANSEN, Samantha; BUENAVENTURA, Kayla; WICKSTROM, Cassandra; HONG, Mee Young. Effects of blenderized watermelon with the rind on satiety, postprandial glucose, and bowel movement, with sensory evaluation. Human Nutrition and Metabolism, [S. l.], v. 34, n. September, p. 200223, 2023. DOI: 10.1016/j.hnm.2023.200223. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hnm.2023.200223>.

<https://doi.org/10.1016/j.hnm.2023.200223>

MORAIS, Sérgio Antônio Lemos De; NASCIMENTO, Evandro Afonso Do; MELO, Dárley Carrijo De. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. Revista Árvore, [S. l.], v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005. DOI: 10.1590/s0100-67622005000300014.

<https://doi.org/10.1590/S0100-67622005000300014>

MOTA, Ana Carolina Silva. Propriedades dielétricas e cinética de secagem de cascalhos de perfuração de poços de petróleo e gás utilizando micro-ondas. 2018. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. DOI: 10.14393/ufu.di.2018.1127.

<https://doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1127>

MUJUMDAR, Arun S. Handbook of Industrial Drying Handbook of Industrial Drying. [S. l.], p. 1279, 2010.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta, [S. l.], v. 27, n. C, p. 31-36, 1962. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)88444-5.

[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5)

NEOLAKA, Yantus A. B.; BAUNSELE, Since Dortia; NITBANI, Febri Odel; DE ROZARI, Philiphi; WIDYANINGRUM, Bernadeta Ayu; LAWA, Yosep; AMENAGHAWON, Andrew Nosakhare; DARMOKOESOEMO, Handoko; KUSUMA, Heri Septya. Preparation of cellulose adsorbent based on banana peel waste (*Musa paradisiaca*): Green activation and adsorption of Rhodamine B from the aquatic environment. *Nano-Structures and Nano-Objects*, [S. l.], v. 38, n. April, p. 101146, 2024. DOI: 10.1016/j.nanoso.2024.101146. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101146>.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101146>

NERIS, Thamires Santos; SILVA, Sumária Sousa e; LOSS, Raquel Aparecida; CARVALHO, José Wilson Pires; GUEDES, Sumaya Ferreira. AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA CASCA DA BANANA (*Musa spp.*) IN NATURA E DESIDRATADA EM DIFERENTES ESTÁDIOS DE MATURAÇÃO. *Ciência e Sustentabilidade*, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 5, 2018. DOI: 10.33809/2447-4606.4120185-21.
<https://doi.org/10.33809/2447-4606.4120185-21>

NOGUEIRA, Geraldo D. R.; DUARTE, Claudio R.; BARROZO, Marcos A. S. Hydrothermal carbonization of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) wastes and its application as an adsorbent. *Waste Management*, [S. l.], v. 95, p. 466-475, 2019. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.06.039. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.039>.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.039>

NOGUEIRA, GERALDO DANIEL RIBEIRO. CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE RESÍDUOS DE ACEROLA (*Malpighia emarginata* D . C .): ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO DO HIDROCARVÃO E APLICAÇÃO. [S. l.], p. 135, 2020.

OGEDA, Thais Lucy; PETRI, Denise F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. *Química Nova*, [S. l.], v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010. DOI: 10.1590/s0100-40422010000700023.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000700023>

OOTANI, Marcio Akio; MACIEL, Priscila Gabriela de Souza; BRITO, Deyvid Rocha; AGUIAR, Raimundo Wagner de souza; NAOE, Alessandra Maria de lima; LOPES, Larissa Alves. Caracterização Sintomatológica De Vírus De Melancia Isolados Do Estado Do

Tocantins. Agri-Environmental Sciences, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 14-24, 2017. DOI: 10.36725/agries.v2i2.202.

<https://doi.org/10.36725/agries.v2i2.202>

P. M. DONATE. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. [S. l.], v. 6, n. 2, 2014. DOI: 10.17807/orbital.v6i2.570.

PANG, Shusheng. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. Biotechnology Advances, [S. l.], v. 37, n. 4, p. 589-597, 2019. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2018.11.004. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.004>.

<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.004>

PETRI JÚNIOR, Irineu. Secagem por micro-ondas na descontaminação de cascalhos de perfuração. 2014. Universidade Federal de Uberlândia, [S. l.], 2014. DOI: 10.14393/ufu.di.2014.345. Disponível em:

<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15227>.

PIMENTA, Fernanda. Pirólise de bagaço de malte assistida por micro-ondas. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/34307>.

POZAR, D. M. Microwave Engineering. [s.l.] : United States: John Wiley & Sons, 1998.

RABIEE ABYANEH, Maryam; ALIASGHAR, Arash; NABI BIDHENDI, Gholamreza; DARYABEIGI ZAND, Ali; MOAZENI, Khashayar. Importance of pyrolysis temperature and particle size on physicochemical and adsorptive properties of urban wood-derived biochar. Sustainable Chemistry and Pharmacy, [S. l.], v. 40, n. March, p. 101631, 2024. DOI: 10.1016/j.scp.2024.101631. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101631>. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101631>

RALPH, John; LAPIERRE, Catherine; BOERJAN, Wout. Lignin structure and its engineering. Current Opinion in Biotechnology, [S. l.], v. 56, p. 240-249, 2019. DOI: 10.1016/j.copbio.2019.02.019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.02.019>. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.02.019>

RAVEENA, Natakkakath Kaliyathan; RAJAN, Sornarani; PRIYA, S.; LANKALAPALLI, Ravi S.; RESHMA, M. V. First report on glucocerebrosides from unripe banana peel: Its

anti-inflammatory and α -glucosidase inhibition properties. Food Chemistry Advances, [S. l.], v. 4, n. April, p. 100700, 2024. DOI: 10.1016/j.focha.2024.100700. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.focha.2024.100700>.

<https://doi.org/10.1016/j.focha.2024.100700>

RICO, Xiana; GULLÓN, Beatriz; ALONSO, José Luis; YÁÑEZ, Remedios. Recovery of high value-added compounds from pineapple, melon, watermelon and pumpkin processing by-products: An overview. Food Research International, [S. l.], v. 132, n. January, p. 109086, 2020. DOI: 10.1016/j.foodres.2020.109086. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109086>.

<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109086>

ROSA, Domenico; PETRUCCELLI, Valerio; IACOBBI, Maria Cristina; BRASILI, Elisa; BADIALI, Camilla; PASQUA, Gabriella; DI PALMA, Luca. Functionalized biochar from waste as a slow-release nutrient source: Application on tomato plants. Heliyon, [S. l.], v. 10, n. 8, p. e29455, 2024. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e29455. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29455>.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29455>

ROY, Poritosh; DIAS, Goretty. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, [S. l.], v. 77, p. 59-69, 2017. DOI: 10.1016/J.RSER.2017.03.136.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.136>

SANGWAN, Karnam et al. Development and characterization of W/O/W double emulsion of watermelon rind powder. Lwt, [S. l.], v. 182, n. January, 2023. DOI: 10.1016/j.lwt.2023.114848.

<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.114848>

SANTOS, Grazielle. Estudo da pirólise catalítica do bagaço de malte via micropirólise e leito de jorro: caracterização dos produtos e otimização do rendimento e da qualidade do bio-óleo. 2023. Universidade Federal de Uberlândia, [S. l.], 2023. DOI: 10.14393/ufu.te.2023.99. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/37898>.

SANWIRIYA, P.; SULEIMAN, N. The effects of drying method and temperature on the nutritional quality of watermelon rinds. International Food Research Journal, [S. l.], v. 26, n. 3, p. 953-958, 2019.

SAPTI, Mujiyem et al. No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析Title. Jurnal Sains dan Seni ITS, [S. l.], v. 53, n. 1, p. 1689-1699, 2019. Disponível em: <https://www.infodesign.org.br/infodesign/article/view/355%0Ahttp://www.abergo.org.br/revista/index.php/ae/article/view/731%0Ahttp://www.abergo.org.br/revista/index.php/ae/article/view/269%0Ahttp://www.abergo.org.br/revista/index.php/ae/article/view/106%0A>.

SENTHIL, Chenrayan; LEE, Chang Woo. Biomass-derived biochar materials as sustainable energy sources for electrochemical energy storage devices. Renewable and Sustainable Energy Reviews, [S. l.], v. 137, n. June 2020, p. 110464, 2021. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110464. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110464>

SEO, Myung Won; LEE, See Hoon; NAM, Hyungseok; LEE, Doyeon; TOKMURZIN, Diyar; WANG, Shuang; PARK, Young Kwon. Recent advances of thermochemical conversieon processes for biorefinery. Bioresource Technology, [S. l.], v. 343, n. October 2021, p. 126109, 2022. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126109. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126109>

SHA, Qi; XIE, Huidong; ZHANG, Zhirui; YANG, Chang; ZHAO, Ruxia; GE, Chengmin. Removal of fluoride by biochar from watermelon rind - an efficient application in groundwater treatment. Desalination and Water Treatment, [S. l.], v. 302, p. 104-120, 2023. DOI: 10.5004/dwt.2023.29743. Disponível em: <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29743>

SHOKOUHIFAR, Mohammad; SOHRABI, Mahnaz; RABBANI, Motahareh; MOLANA, Seyyed Mohammad Hadji; WERNER, Frank. Sustainable Phosphorus Fertilizer Supply Chain Management to Improve Crop Yield and P Use Efficiency Using an Ensemble Heuristic-Metaheuristic Optimization Algorithm. Agronomy, [S. l.], v. 13, n. 2, 2023. DOI: 10.3390/agronomy13020565. <https://doi.org/10.3390/agronomy13020565>

SILVA, Amanda. Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho: seletividade dos catalisadores HZSM-5 e H β para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. [S. l.], 2020. Disponível em:

<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/29935>.

SILVA, Leandro Israel Da; PEREIRA, Marlon Correa; CARVALHO, André Mundstock Xavier De; BUTTRÓS, Victor Hugo; PASQUAL, Moacir; DÓRIA, Joyce. Phosphorus-Solubilizing Microorganisms: A Key to Sustainable Agriculture. *Agriculture (Switzerland)*, [S. l.], v. 13, n. 2, 2023. DOI: 10.3390/agriculture13020462.

<https://doi.org/10.3390/agriculture13020462>

SILVA, P. B.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. A novel system for drying of agro-industrial acerola (*Malpighia emarginata* D. C.) waste for use as bioactive compound source. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, [S. l.], v. 52, n. November 2018, p. 350-357, 2019. DOI: 10.1016/j.ifset.2019.01.018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.01.018>.

<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.01.018>

SIVA KUMAR, Harivalagan; SHAMSUDIN, Siti Aisyah; AHMAD AZIAN, Muhammad Nasrullah. Optimized nitrogen-doping of carbon quantum dots from Banana Peel waste: A highly selective Fe²⁺ sensor probe. *Diamond and Related Materials*, [S. l.], v. 148, n. May, p. 111351, 2024. DOI: 10.1016/j.diamond.2024.111351. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111351>.

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111351>

SIVARANJANEE, R.; KUMAR, P. Senthil; RANGASAMY, Gayathri. Hydrothermally produced activated carbon spheres from discarded maize cobs for efficient removal of rose bengal dye from water environment. *Desalination and Water Treatment*, [S. l.], v. 317, 2024. DOI: 10.1016/j.dwt.2024.100123.

<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100123>

SONG, Yang; KONG, Yali; WANG, Jichen; RUAN, Yang; HUANG, Qiwei; LING, Ning; SHEN, Qirong. Identification of the produced volatile organic compounds and the involved soil bacteria during decomposition of watermelon plant residues in a *Fusarium*-infested soil. *Geoderma*, [S. l.], v. 315, n. November 2017, p. 178-187, 2018. DOI: 10.1016/j.geoderma.2017.11.021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.11.021>.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.11.021>

SONU et al. Agro-waste to sustainable energy: A green strategy of converting agricultural waste to nano-enabled energy applications. *Science of the Total Environment*, [S. l.], v. 875, n. February, p. 162667, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.162667. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162667>.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162667>

SOROUGH, Sepideh; RONSSE, Frederik; VERBERCKMOES, An; VERPOORT, Francis; PARK, Jihae; WU, Di; HEYNDERICKX, Philippe M. Production of solid hydrochar from waste seaweed by hydrothermal carbonization: effect of process variables. *Biomass Conversion and Biorefinery*, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 183-197, 2024. DOI: 10.1007/s13399-022-02365-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02365-9>.

<https://doi.org/10.1007/s13399-022-02365-9>

SOUMARE, Abdoulaye; SARR, Djibril; DIÉDHIOU, Abdala G. Potassium sources, microorganisms and plant nutrition: Challenges and future research directions. *Pedosphere*, [S. l.], v. 33, n. 1, p. 105-115, 2023. DOI: 10.1016/j.pedsph.2022.06.025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pedsph.2022.06.025>.

<https://doi.org/10.1016/j.pedsph.2022.06.025>

SOUSA, Érika M. L.; OTERO, Marta; ROCHA, Luciana S.; GIL, María V.; FERREIRA, Paula; ESTEVES, Valdemar I.; CALISTO, Vânia. Multivariable optimization of activated carbon production from microwave pyrolysis of brewery wastes - Application in the removal of antibiotics from water. *Journal of Hazardous Materials*, [S. l.], v. 431, n. February, 2022. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128556.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128556>

SUN, Kejing; TANG, Jingchun; GONG, Yanyan; ZHANG, Hairong. Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water. *Environmental Science and Pollution Research*, [S. l.], v. 22, n. 21, p. 16640-16651, 2015. DOI: 10.1007/s11356-015-4849-0.

<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4849-0>

SUN, Zhengshuai; YAO, Dingding; GUO, Huang; ZHU, Haodong; HUA, Wenbin; YUAN, Qiaoxia; ZHANG, Liqi; FAN, Qizhou; YI, Baojun. Catalytic mechanism of N-containing biochar on volatile-biochar interaction for the same origin pyrolysis. *Journal of Environmental Management*, [S. l.], v. 336, n. 1, p. 117710, 2023. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.117710.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117710>

SURATMAN, Adhitasari; ASTUTI, Desi Nur; KUSUMASTUTI, Pinastya Purwakan SUDIONO, Sri; WIJAYA, Husni Wahyu; WIBOWO, Atmanto Heru. Comprehensive study thermochemical conversion of biomass okara into biochar. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, [S. l.], v. 181, n. December 2023, p. 106594, 2024. DOI: 10.1016/j.jaap.2024.106594. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106594>

TANG, Fei; DAI, Hengcan; YANG, Xiaoliang; LI, Wanli; WANG, Bing. Nitrogen and sulfur co-doped watermelon rind as an ordered mesoporous biochar activated peroxymonosulfate (PMS) for efficient tetracycline degradation. Journal of Environmental Chemical Engineering, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 112302, 2024. DOI: 10.1016/j.jece.2024.112302. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112302>

TANG, Jingchun; ZHU, Wenying; KOOKANA, Rai; KATAYAMA, Arata. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. Journal of Bioscience and Bioengineering, [S. l.], v. 116, n. 6, p. 653-659, 2013. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2013.05.035. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiosc.2013.05.035>

THOMSEN, Tobias Pape; SÁROSSY, Zsuzsa; AHRENFELDT, Jesper; HENRIKSEN, Ulrik B.; FRANDSEN, Flemming J.; MÜLLER-STÖVER, Dorette Sophie. Changes imposed by pyrolysis, thermal gasification and incineration on composition and phosphorus fertilizer quality of municipal sewage sludge. Journal of Environmental Management, [S. l.], v. 198, p. 308-318, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.04.072. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.072>

THOTAGAMUGE, Roshan; KOOH, Muhammad Raziq Rahimi; MAHADI, Abdul Hanif; LIM, Chee Ming; ABU, Masanizan; JAN, Abigail; HANIPAH, Alifatul Haziqah Abu; KHIONG, Yong Yung; SHOFRY, Amanina. Copper modified activated bamboo charcoal to enhance adsorption of heavy metals from industrial wastewater. Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, [S. l.], v. 16, n. August, p. 100562, 2021. DOI: 10.1016/j.enmm.2021.100562. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100562>.

<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100562>

TITIRICI, Maria-Magdalena; ANTONIETTI, Markus. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.*, [S. l.], v. 39, n. 1, p. 103-116, 2010. DOI: 10.1039/B819318P. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=B819318P>.

<https://doi.org/10.1039/B819318P>

TOOR, Saqib Sohail; ROSENDAHL, Lasse; RUDOLF, Andreas. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, [S. l.], v. 36, n. 5, p. 2328-2342, 2011. DOI: 10.1016/j.energy.2011.03.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>

TUNALI AKAR, Sibel; AGIN, Duygun; SAYIN, Fatih; AKAR, Tamer. Strength and functionalized borage biochar for effective elimination of nickel contamination: Insight into batch and dynamic flow mode treatment applications. *Environmental Research*, [S. l.], v. 258, n. June, p. 119430, 2024. DOI: 10.1016/j.envres.2024.119430. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119430>.

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119430>

VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite☆. *Fuel*, [S. l.], v. 82, n. 15-17, p. 1949-1960, 2003. DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00153-4.

[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00153-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00153-4)

WANG, Fa Yuan; WANG, Hui; MA, Jian Wei. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent-Bamboo charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, [S. l.], v. 177, n. 1-3, p. 300-306, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.032. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.032>.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.032>

WANG, Fenghui; XIE, Cancan; YE, Rong; TANG, Hongjie; JIANG, Longwei; LIU, Yingzhu. Development of active packaging with chitosan, guar gum and watermelon rind extract: Characterization, application and performance improvement mechanism.

International Journal of Biological Macromolecules, [S. l.], v. 227, n. September 2022, p. 711-725, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.12.210. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.210>.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.210>

WANG, Shurong; DAI, Gongxin; YANG, Haiping; LUO, Zhongyang. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. Progress in Energy and Combustion Science, [S. l.], v. 62, p. 33-86, 2017. DOI: 10.1016/j.pecs.2017.05.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.

<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>

WANG, Yuzhuo; WU, Jun Jie. Thermochemical conversion of biomass: Potential future prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews, [S. l.], v. 187, n. July, p. 113754, 2023. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113754. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113754>.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113754>

WU, Yujian et al. Applications of catalysts in thermochemical conversion of biomass (pyrolysis, hydrothermal liquefaction and gasification): A critical review. Renewable Energy, [S. l.], v. 196, p. 462-481, 2022. DOI: 10.1016/j.renene.2022.07.031. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.07.031>.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.07.031>

XIAO, Kangxin; LIU, Huan; LI, Yang; YI, Linlin; ZHANG, Xiuju; HU, Hongyun; YAO, Hong. Correlations between hydrochar properties and chemical constitution of orange peel waste during hydrothermal carbonization. Bioresource Technology, [S. l.], v. 265, n. April, p. 432-436, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.06.014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.014>.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.014>

XU, Chang Lian et al. Co-hydrothermal carbonization of rape straw and industrial sewage sludge - Applications of hydrochar for N and P adsorptions and for agricultural/horticultural purposes. Journal of Cleaner Production, [S. l.], v. 451, n. March, 2024. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.142154.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142154>

YAHAYA, Sharhabil Musa; MAHMUD, Aliyu Ahmad; ABDULLAHI, Mustapha; HARUNA, Abdurrashid. Recent advances in the chemistry of nitrogen, phosphorus and potassium as fertilizers in soil: A review. *Pedosphere*, [S. l.], v. 33, n. 3, p. 385-406, 2023.

DOI: 10.1016/j.pedsph.2022.07.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pedsph.2022.07.012>.

<https://doi.org/10.1016/j.pedsph.2022.07.012>

YANG, Wenchao; WANG, Zhaowei; SONG, Shuang; HAN, Jianbo; CHEN, Hong; WANG, Xiaomeng; SUN, Ruijun; CHENG, Jiayi. Adsorption of copper(II) and lead(II) from seawater using hydrothermal biochar derived from *Enteromorpha*. *Marine Pollution Bulletin*, [S. l.], v. 149, n. March, p. 110586, 2019. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110586. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110586>.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110586>

YI, Qiguo; QI, Fangjie; CHENG, Gong; ZHANG, Yongguang; XIAO, Bo; HU, Zhiquan; LIU, Shiming; CAI, Haiyan; XU, Shan. Thermogravimetric analysis of co-combustion of biomass and biochar. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, [S. l.], v. 112, n. 3, p. 1475-1479, 2013. DOI: 10.1007/S10973-012-2744-1.

<https://doi.org/10.1007/s10973-012-2744-1>

YIN, Chungen. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. *Bioresource Technology*, [S. l.], v. 120, p. 273-284, 2012. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.06.016. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.016>.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.016>

ZBAIR, Mohamed; AIT AHSANE, Hassan; ANFAR, Zakaria. Porous carbon by microwave assisted pyrolysis: An effective and low-cost adsorbent for sulfamethoxazole adsorption and optimization using response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, [S. l.], v. 202, p. 571-581, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.08.155. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.155>.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.155>

ZHANG, Dazhi; ZHANG, Yixin; LIU, Honglai; XU, Yunhui; WU, Jianjun; LI, Peipei. Effect of pyrolysis temperature on carbon materials derived from reed residue waste

biomass for use in supercapacitor electrodes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, [S. l.], v. 178, 2023. DOI: 10.1016/j.jpcs.2023.111318. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111318>

ZHANG, Huiyan; YUE, Xiupeng; LI, Fei; XIAO, Rui; ZHANG, Yaping; GU, Dongqing. Preparation of rice straw-derived biochar for efficient cadmium removal by modification of oxygen-containing functional groups. *Science of the Total Environment*, [S. l.], v. 631-632, p. 795-802, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.071. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.071>

ZHANG, Shuai; WEI, Lulu; TRAKAL, Lukas; WANG, Shengsen; SHAHEEN, Sabry M.; RINKLEBE, Jörg; CHEN, Qing. Pyrolytic and hydrothermal carbonization affect the transformation of phosphorus fractions in the biochar and hydrochar derived from organic materials: A meta-analysis study. *Science of the Total Environment*, [S. l.], v. 906, n. August 2023, 2024. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.167418. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167418>

ZHANG, Xianggang; WU, Haijun; HE, Zhen; XIE, Lingling; CHANG, Yulong; JIN, Ziheng; JIANG, Xia. Application of swirl intensification technology in thermochemical conversion of biomass to high-value bio-oil: A review. *Separation and Purification Technology*, [S. l.], v. 354, n. P2, p. 128795, 2025. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.128795. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128795>

ZHENG, Hao; WANG, Zhenyu; DENG, Xia; ZHAO, Jian; LUO, Ye; NOVAK, Jeff; HERBERT, Stephen; XING, Baoshan. Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures. *Bioresource Technology*, [S. l.], v. 130, p. 463-471, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.12.044. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852412019013>. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.044>

ZHENG, Xiaoyuan et al. Migration and Transformation of Phosphorus during Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge: Focusing on the Role of pH and Calcium Additive and the Transformation Mechanism. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, [S. l.], v. 8, n. 21, p. 7806-7814, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c00031.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00031>

ZHU, Yuhao; ZHAO, Qian; LI, Dongyue; LI, Jun; GUO, Wei. Performance comparison of phosphorus recovery from different sludges in sewage treatment plants through pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*, [S. l.], v. 372, n. August, p. 133728, 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133728. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133728>.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133728>

ZIA, Sania; KHAN, Moazzam Rafiq; SHABBIR, Muhammad Asim; AADIL, Rana Muhammad. An update on functional, nutraceutical and industrial applications of watermelon by-products: A comprehensive review. *Trends in Food Science and Technology*, [S. l.], v. 114, n. June, p. 275-291, 2021. DOI: 10.1016/j.tifs.2021.05.039. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.05.039>.

<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.05.039>