

CHRISTIANO BRUNELI PERES

**INVESTIGAÇÃO DO DESEMPENHO DE CAPTURA DE CO₂ EM CARVÃO
ATIVADO E FUNCIONALIZADO DOPADO COM NITROGÊNIO: UMA
ABORDAGEM DE APRENDIZADO DE MÁQUINA.**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*



Sorocaba
2025

CHRISTIANO BRUNELI PERES

**INVESTIGAÇÃO DO DESEMPENHO DE CAPTURA DE CO₂ EM CARVÃO
ATIVADO E FUNCIONALIZADO DOPADO COM NITROGÊNIO: UMA
ABORDAGEM DE APRENDIZADO DE MÁQUINA.**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba, para obtenção do título de Doutor em Ciências Ambientais.

Área de Concentração: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Cardoso de Moraes

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Miguel Rebelo Resende

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências ambientais

unesp
Sorocaba

Sorocaba
2025

P437i

Peres, Christiano Bruneli

Investigação do desempenho de captura de CO₂ em carvão ativado e funcionalizado dopado com nitrogênio : uma abordagem de aprendizado de máquina / Christiano Bruneli Peres. -- Sorocaba, 2025

87 p. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba

Orientador: Leandro Cardoso de Moraes

Coorientador: Pedro Miguel Rebelo Resende

1. Aprendizado de máquinas. 2. Dioxido de carbono atmosferico. 3. Carbono ativado. 4. Adsorção de gases. I. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Investigação do Desempenho de Captura de CO₂ em Carvão Ativado e Funcionalizado Dopado com Nitrogênio: Uma Abordagem de Aprendizado de Máquina

AUTOR: CHRISTIANO BRUNELI PERES

ORIENTADOR: LEANDRO CARDOSO DE MORAIS

COORIENTADOR: PEDRO MIGUEL REBELO RESENDE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciências Ambientais, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. LEANDRO CARDOSO DE MORAIS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Ambiental / Unesp Instituto de Ciência e Tecnologia Campus de Sorocaba

Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE ROSA (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia - UNESP

Prof. Dr. MANUEL ENRIQUE GAMERO GUANDIQUE (Participação Virtual)
Engenharia Ambiental / Unesp Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba

Prof. Dr. FABIO MINORU YAMAJI (Participação Virtual)
Ciências Ambientais / Universidade Federal de São Carlos



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

Prof. Dr. JOÃO LUCIO DE BARROS (Participação Virtual)
Instituto Federal de São Paulo (IFSP) - Campus Sorocaba

Sorocaba, 29 de agosto de 2025

Dedico esse trabalho a meus pais, Rosi e Júlio,
a minha namorada Gisele, e a todos meus
amigos e familiares.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus pela saúde e disposição ao longo desse período de dedicação e muito estudo.

Aos meus pais, Rosicleide e Júlio por sempre estarem cuidando de mim e me dando todo suporte necessário para minha jornada, obrigado pelas caronas, pelas comidas feitas, pela ordem da casa e pela manutenção.

A minha namorada Gisele pelos momentos de alegria, pelo conforto emocional e sentimental, e por sempre estar ao meu lado.

Ao meu amigo Lucas pelas conversas e incentivos.

Ao meu orientador, o prof. Leandro, o qual acreditou sempre no meu potencial e me abriu as portas da pesquisa sendo meu orientador no mestrado e agora no doutorado.

Ao meu coorientador, o prof. Pedro Resende.

As minhas parceiras de laboratório, Cássia e Mara, obrigado pelas conversas e por todo apoio de vocês.

Agradeço também a técnica de laboratório Suzan, por me ajudar na parte experimental, fornecendo toda infraestrutura na parte da preparação das amostras.

Agradeço aos laboratórios LABMATER e LARAC da UFPR e Unicamp, respectivamente, pelas análises de sorção de CO₂ e as demais análises de caracterização.

A Unesp Sorocaba – ICTS pela oportunidade de cursar o Programa em Ciências Ambientais e por todo seu aparato tecnológico, além de agradecer por ter toda minha formação acadêmica na mesma.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil. Processo nº 2021/11104-8.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“Love the land and fellow man
Peace is what we strive to have.”*

Anthrax - Indians

PERES, C. B. **Investigação do desempenho de captura de CO₂ em carvão ativado e funcionalizado dopado com nitrogênio**: uma abordagem de aprendizado de máquina. 2025. 87 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2025.

RESUMO

O crescente aumento da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, majoritariamente decorrente de emissões de origem humana, representa uma ameaça significativa à vida na Terra. Nesse contexto, tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS) têm emergido como soluções promissoras, como a adsorção em biomassas, destacando-se como uma abordagem proeminente. Este trabalho tem por propósito encontrar as condições com maior adsorção de CO₂, baseados na temperatura de carbonização (450, 600 e 700°C), taxa de impregnação (1:1, 3:1 e 5:1 reagentes/biomassa) e método de preparo (seco e úmido), fundamentando-se em quatro rotas de preparo em carvão ativado e funcionalizado-N (PCs) de resíduos de biomassa de casca de banana, maracujá e mistura delas. Esse trabalho também tem por objetivo, desenvolver um modelo de aprendizado de máquina simples e aprimorado para prever a captura desse gás de efeito estufa. PCs foram produzidos e ativados quimicamente por K₂C₂O₄.H₂O e funcionalizados por etilenodiamina (EDA). A Captura de CO₂ foi estudada por meio da teoria da densidade funcional (DFT). A dopagem por Nitrogênio foi confirmada por espectroscopia de fotoelétrons por raio-X (XPS), o comportamento térmico foi investigado por análise termogravimétrica (TGA), a morfologia de superfície foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de energia dispersiva de raio-X (EDX), os grupos funcionais de superfície foram identificados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), os componentes inorgânicos foram identificados por difração de raio-X (DRX). Quanto ao modelo preditivo, empregou-se a regressão linear múltipla com validação cruzada. Os resultados mostraram que o método de preparo seco e taxa de impregnação de 1:1 foram os que obtiveram melhores resultados na adsorção de CO₂, porém cada amostra apresentou uma temperatura ótima de carbonização: 600°C para banana, 700°C para o maracujá e 450°C para a mistura delas, apresentando uma captura de CO₂ de 1,69, 2,2 e 1,11 mmol/g a 0°C e 1 bar. O modelo preditivo demonstrou um aprimoramento da precisão de adsorção de CO₂ nas biomassas estudadas, elevando-a de 73% para 89% com a validação cruzada. Este estudo também almejou estimular futuras investigações na área de captura de CO₂, incentivando a adoção de tecnologias como o aprendizado de máquina, em virtude da relevância desse tópico.

Palavras-chave: Captura de CO₂; Aprendizado de máquina; Carbono dopado, Carvão ativado; Biomassa.

PERES, C. B. **Investigating the CO₂ capture performance of nitrogen-doped and functionalized activated carbon**: a machine learning approach. 2025. 87 p. PhD dissertation (Doctorate in Environmental Sciences) – Institute of Science and Technology, São Paulo State University, Sorocaba, 2025.

ABSTRACT

The increasing concentration of carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere, mostly due to human emissions, represents a significant threat to life on Earth. In this context, carbon capture and storage (CCS) technologies have emerged as promising solutions, with adsorption onto biomass materials standing out as a prominent approach. The purpose of this work is to find the optimum CO₂ adsorption conditions, based on carbonization temperature (450, 600 and 700°C), impregnation rate (1:1, 3:1 and 5:1 reagents/biomass) and preparation method (dry and wet), based on four preparation routes in activated and N-functionalized carbon (PCs) from banana peel biomass waste, passion fruit and a mixture of them. This work also aims to develop a simple and improved machine learning model to predict the capture of this greenhouse gas. PCs were produced and chemically activated by K₂C₂O₄.H₂O and functionalized with ethylenediamine (EDA). CO₂ capture was studied using density functional theory (DFT). Nitrogen doping was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermal behavior was investigated by thermogravimetric analysis (TGA), surface morphology was performed by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray detector (EDX), the surface functional groups were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the inorganic components were identified by X-ray diffraction (XRD). As for the predictive model, multiple linear regression with cross-validation was used. The results showed that the dry preparation method and the 1:1 impregnation ratio were the ones that obtained the best results in CO₂ adsorption, but each sample had an optimum carbonization temperature: 600°C for banana, 700°C for passion fruit and 450°C for the mixture of the two, showing a CO₂ capture of 1.69, 2.2 and 1.11 mmol/g at 0°C and 1 bar, respectively. The predictive model showed an improvement in the accuracy of CO₂ adsorption in the biomasses studied, increasing it from 73% to 89% with cross-validation. This study also aims to stimulate future research in the area of CO₂ capture, encouraging the adoption of technologies such as machine learning, given the extreme relevance of this topic.

Keywords: CO₂ capture; Machine learning; N-Doped carbon; Activated carbons; Biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cadeia de funcionamento de uma CCS.	23
Figura 2 - Tipos de isotermas de adsorção.	25
Figura 3 - Estrutura hierárquica de poros.	30
Figura 4 - Etapa de pré pirólise.	35
Figura 5 - Rotas de preparo das amostras.	35
Figura 6 - Micrografias MEV do BP x 2000 (a), BP x 10000 (b), FACBP-4 ₆₀₀ x 2000 (c), FACBP-4 ₆₀₀ x 10000 (d), PFP X 2000 (e), PFP X 1000 (f), FACPFP-4 ₇₀₀ X 2000 (g), FACPFP-4 ₇₀₀ X 1000 (h), M X 2000 (i), M X 1000 (j), FACM-4 ₄₅₀ X 2000 (k) e FACM-4 ₄₅₀ X 1000 (l).	41
Figura 7 - Difractogramas de DRX das amostras BP, FACBP-4 ₆₀₀ , PFP, FACPFP-4 ₇₀₀ , M e FACM-4 ₄₅₀	44
Figura 8 - Espectro FTIR das amostras de estudo.	45
Figura 9 - Espectros XPS das amostras BP (a), FACBP-4 ₆₀₀ (b), PFP (c), FACPFP-4 ₇₀₀ (d), M (e) e FACM-4 ₄₅₀ (f), com alta resolução dos espectros C1s e N1s.	48
Figura 10 - Curvas TG (a, c e e) e DTG (b, d e f) na razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera inerte das amostras BP, FACBP-4 ₆₀₀ , PFP, FACPFP-4 ₇₀₀ , M e FACM-4 ₄₅₀ , respectivamente.	51
Figura 11 - Curvas TG (a, c e e) e Ea (b, d e f) das amostras secas BP(a e b), PFP(c e d) e M (e e f) pelos métodos KAS, OFW e Fr.	52
Figura 12 - Curvas TG (a, c e e) e Ea (b, d e f) das amostras funcionalizadas FACBP-4 ₆₀₀ (a e b), FACPFP-4 ₇₀₀ (c e d) e FACM-4 ₄₅₀ (e e f) pelos métodos de KAS, OFW e Fr.	53
Figura 13 - Valores de captura de CO ₂ das amostras referentes ao método de preparo.	57
Figura 14 - Valores de captura de CO ₂ das amostras referentes ao grau de impregnação.	59
Figura 15 - Valores de captura de CO ₂ das amostras referentes a temperatura de carbonização.	61
Figura 16 – Isotermas de adsorção(ads)/dessorção(des) em CO ₂ para as melhores amostras de estudo a 0°C e 1 bar.	63

Figura 17 - Resultados dos testes de normalidade para os dados CO2 uptake (mmol/g)(a), Área superficial específica BET (m ² /g)(b), Volume de poro (cm ³ /g)(c) e Volume de microporo (cm ³ /g)(d).	66
Figura 18 - Resultados dos coeficientes de Pearson (r) e Kendall (T) para os testes de correlação linear para os dados paramétricos (a) e não paramétricos (b),	67
Figura 19 - Regressão linear dos dados de treino (a) e regressão linear dos dados de teste (b).	69
Figura 20 - Modelo de regressão linear múltipla com validação cruzada aplicada e histograma dos resíduos.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análises EDX das amostras BP, FACBP-4 ₆₀₀ , PFP, FACFP-4 ₇₀₀ , M e FACM-4 ₄₅₀	42
Tabela 2 - Principais elementos químicos encontrados nas superfícies das amostras estudadas.....	47
Tabela 3 - Composição química elementar das amostras de estudo.	56
Tabela 4 – Parâmetros texturais das amostras de estudo referentes ao efeito de preparo.....	56
Tabela 5 – Parâmetros texturais das amostras de estudo referentes ao efeito do grau de impregnação.	58
Tabela 6 - Parâmetros texturais das amostras de estudo referentes ao efeito da temperatura de carbonização.....	60
Tabela 7 – Captura de CO ₂ em algumas biomassas da literatura a 0 e 25°C e 1 bar.	64
Tabela 8 - Estatística descritiva dos dados.....	65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A - Fator pré-exponencial

AC – Carvão ativado

BP – Amostra de Casca de banana

BET - Brunauer, Emmett e Teller

BJH - Barrett, Joyner e Halenda

CCS - Captura e sequestro de carbono

CHN – Análise elementar (Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio)

COFs - Estruturas orgânicas covalentes

DR - Dubinin-Radushkevich

EDA - Etilenodiamina

IA – Inteligência artificial

CO₂ - Dióxido de carbono

MFA – Microscopia de força atômica

DRX - Difração de Raio-X

DTG - Análise Termogravimétrica Derivada

E_a - Energia de Ativação

EDX - Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raio-X

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

DFT - Teoria de Densidade Funcional

PFP – Amostra de Casca de maracujá

IPCC – Painel intergovernamental sobre mudanças climáticas

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

KAS - Kissinger-AkahiraSunose

KOH - Hidróxido de potássio

K₂C₂O₄.H₂O – Oxalato de potássio hidratado

ML – Aprendizado de máquina

MOFs - Metal Organic Frameworks

MSE – Erro quadrático médio

N₂ – Nitrogênio

NaOH – Hidróxido de Sódio

Fr - Friedman

OFW - Ozawa-Flynn-Wall

PCs – Materiais carbonosos
porosos

RMSE – Raiz do erro quadrático médio

ppm – Partes por milhões

FAC – Carvão ativado e funcionalizado

ML – Machine learning

R² - Coeficiente de correlação

TGA – Análise termogravimétrica

MAE – Erro médio absoluto

MLR – Regressão linear múltipla

SVM – Máquinas de vetores suporte

α - Grau de Conversão

Sumário

APRESENTAÇÃO.....	16
ARTIGOS PUBLICADOS COM ESSA TESE.....	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	20
2.1 <i>Objetivos Gerais</i>	20
2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	20
3. REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1 CSS.....	21
3.2 ADSORÇÃO	23
3.3 CARVÃO ATIVADO	25
3.4 FUNCIONALIZAÇÃO	27
3.5 FATORES QUE AFETAM A ADSORÇÃO DE CO ₂	28
3.4 REVISÃO DE ESTUDOS ANTERIORES.....	30
3.5 MODELOS PREDITIVOS.....	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1 PREPARAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS E FUNCIONALIZADOS	34
4.1.1 <i>Pré pirolise</i>	34
4.1.2 <i>Rotas de preparo</i>	35
4.2 DESEMPENHO DE CO ₂	36
4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	36
4.4 MODELO PREDITIVO.....	38
4.4.1 <i>Coleta de dados</i>	38
4.4.2 <i>Processamento dos dados</i>	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	40
5.1.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX)</i>	40
5.1.2 <i>Difração de Raio-X</i>	43
5.1.3 <i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	45
5.1.4 <i>Espectroscopia de fotoelétrons por Raio-X (XPS)</i>	46
5.1.5 <i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	49
5.1.6 <i>Estudo cinético</i>	51
5.2 <i>Sorção de CO₂ e parâmetros texturais</i>	55
5.2.1 <i>Efeito do método de preparo</i>	56
5.2.2 <i>Efeito do grau de impregnação</i>	58
5.2.3 <i>Efeito da temperatura de carbonização</i>	60
5.2.4 <i>Isotermas de adsorção/dessorção de CO₂</i>	63
5.3 <i>Modelo preditivo</i>	65
5.3.1 <i>Estatística descritiva</i>	65

5.3.2	<i>Testes de normalização</i>	66
5.3.3	<i>Testes de correlação</i>	67
5.3.4	<i>Modelo de regressão linear múltipla</i>	69
5.3.5	<i>Otimização da performance e métricas do modelo</i>	70
5.4	<i>Limitações e futuras perspectivas</i>	72
6.	CONCLUSÕES	73
	REFERENCIAS	74

APRESENTAÇÃO

Este trabalho apresenta como grande problemática de pesquisa a busca pungente por tecnologias que visem frear o aquecimento global antrópico, diante disso, materiais alternativos que capturam CO₂ tem ganhando muita visibilidade, principalmente materiais porosos de carbono advindos de biomassas. Sendo assim, essa tese se divide na forma clássica, começando com a introdução do tema, apresentação da problemática a ser resolvida, e possíveis soluções, depois os objetivos gerais e específicos são evidenciados, para depois a fundamentação teórica ser apresentada, em seguida, vem a seção de materiais e métodos utilizados, para na sequência os resultados serem apresentados e discutidos, e por fim, vem o fechamento com a seção de conclusão.

Por consequência, essa tese rendeu a publicação de vários artigos científicos em periódicos internacionais.

Artigos publicados com essa tese

PERES, C. B.; MORAIS, L. C. DE; RESENDE, P. M. R. Nitrogen-Doped Porous Waste Biomass as a Sustainable Adsorbent for CO₂ Capture: The Influence of Preparation Conditions. **Clean Technologies**, 7, 25.

<https://doi.org/10.3390/cleantechnol7010025>, mar. 2025.

PERES, C. B.; MORAIS, L. C. DE; RESENDE, P. M. R. Carbon adsorption on waste biomass of passion fruit peel: A promising machine learning model for CO₂ capture.

Journal of CO₂ Utilization, v. 80, p. 102680, fev. 2024.

PERES, C. B. et al. Advances in Carbon Capture and Use (CCU) Technologies: A Comprehensive Review and CO₂ Mitigation Potential Analysis. **Clean Technologies**. MDPI, 1 dez. 2022.

PERES, C. B. et al. Circular Economy: A Comprehensive Review of Eco-Friendly Wollastonite Applications. **Sustainability**, v. 14, n. 5, 1 mar. 2022a.

1. INTRODUÇÃO

É possível observar que a concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera tem aumentado significativamente ao longo dos últimos anos. Atualmente, a concentração de CO₂ excede 427 partes por milhões (ppm), o que representa um aumento de 46,4% em relação ao nível pré-industrial (Earth System Research Laboratory, 2025). Grande parte das emissões antropogênicas de CO₂ são atribuídas à queima de combustíveis fósseis, mudanças no uso da terra e desmatamento (Hasan; Zantye; Kazi, 2022; Kamran; Park, 2021).

No Brasil, a maior parte das emissões de CO₂ estão concentradas no setor de Mudanças e Uso da Terra (46% dos totais de emissões do gás de efeito estufa), seguidos por Agricultura (28%), Energia (18%), Resíduos (4%) e Processos Industriais (4%) (Seeg, 2023).

É importante destacar que a concentração de CO₂ não afeta apenas o ambiente externo, mas também pode ser prejudicial em ambientes internos, onde a concentração segura do gás estufa é estabelecida em 1000 ppm. Acima deste nível, podem ocorrer efeitos deletérios na saúde como fadiga, desatenção, dores de cabeça e sonolência. Níveis acima de 5000 ppm podem causar efeitos mais graves, incluindo inflamação, declínio nas habilidades cognitivas, calcificação renal, desmineralização óssea e disfunção endotelial (Azuma et al., 2018). Mediante tal situação, há tratativas para frear a emissão desse gás de efeito estufa e limitar o aumento da temperatura global em 1,5°C, como acordos climáticos internacionais. Segundo dados do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), limitar o aquecimento global a cerca de 1,5 °C (Acordo de Paris) requer uma redução das emissões globais de gases de efeito estufa em 43% até 2030 (Dhakal, et al., 2022; Michaelowa, 2015; IPCC, 2022) (Hasan; Zantye; Kazi, 2022; Mohamed Hatta et al., 2023; Wang et al., 2022b). Com isso, diversas possibilidades de redução das emissões de CO₂ são discutidas, dentre elas, uma das mais promissoras é a Captura e Sequestro de Carbono (CCS) (Lee & Park, 2015) (He et al., 2021; Mukherjee et al., 2019).

Até o presente momento, várias tecnologias de CCS (principalmente as de Captura de CO₂) foram amplamente investigadas e implementadas, incluindo processos de absorção, separação por membranas, adsorção, e outras técnicas similares (Gupta, 2022). Dentre as tecnologias de captura de CO₂, as técnicas de absorção estão sendo gradualmente descontinuadas devido às desvantagens do alto

custo operacional e corrosão dos equipamentos. Além disso, a separação por membranas não é viável para a captura em grande escala devido aos altos custos de investimento em membranas e danos frequentes.

A adsorção tem sido amplamente considerada como uma das técnicas mais efetivas para reduzir as emissões de CO₂, devido à sua simplicidade operacional, baixo custo de capital requerido, alta eficiência de captura e por ser amigável para o meio ambiente, esse método é amplamente aplicado em inúmeras empresas com projetos de CCS como Svante, ExxonMobil, Kawasaki Heavy Industries, TDA Research e Shell (Mohamed Hatta et al., 2023; X. Zhang et al., 2022). Diferentes materiais adsorventes sólidos porosos, tais como polímeros, zeólitas, estruturas orgânicas covalentes (COFs), estruturas metal-orgânicas (MOFs), sílicas mesoporosas e carbonos porosos (PCs), têm despertado grande interesse na área de Captura de CO₂. Em particular, os adsorventes baseados em carbono poroso são considerados como os mais competitivos para a captura de CO₂, devido ao seu baixo custo de preparação, elevada área superficial, alta porosidade, boa estabilidade química e física, baixo consumo de energia para regeneração e capacidade ajustável de preparação de estruturas porosas (Karimi et al., 2022; Shao et al., 2022; Zhang et al., 2022a).

Por sua vez, essas fontes de carbono porosos podem ser obtidas de fontes naturais, como biomassa de casca de banana (BP) e casca de maracujá (PFP). A banana é uma fruta originária da Ásia, que tem grande produção no Brasil (quarto maior produtor global do fruto com aproximadamente 7,2 milhões de toneladas/ano) (IBGE, 2021). A parte comestível da fruta é a polpa, enquanto a casca pode ser utilizada como fertilizante orgânico ou na alimentação animal (Amancio Oliveira Sacramento et al., 2021; De Sousa et al., 2019). Foram realizados diversos estudos sobre a utilização da BP em várias áreas, como por exemplo, na medicina, na fermentação de bioetanol, na fabricação de meios microbiológicos, na produção de lactase e na síntese de nano materiais e PCs (Tahir et al., 2019).

Adicionalmente, o maracujá é uma fruta nativa do Brasil, sendo o mesmo, o maior produtor mundial da fruta (responsável por produzir cerca de 700 mil toneladas de frutas anualmente) (Embrapa, 2025). Um dos principais resíduos do maracujá é o resíduo da sua casca (PFP), cujo descarte gerado como subproduto do processamento de suco, representa um importante problema para a indústria, sendo

uma questão que demanda atenção em relação à sua disposição adequada (Sagar et al., 2018) (Ahmad et al., 2019; Almeida et al., 2021).

Essas biomassas citadas podem servir de fonte de PCs para a produção de carvão ativado (AC), sendo uma opção promissora e possuindo inúmeras vantagens como sendo um adsorvente de baixo custo, facilmente acessível e amigável ambientalmente. Ele pode adsorver naturalmente moléculas de CO₂ na sua superfície por meio de forças de Van der Waals (adsorção física), mas a sua capacidade de adsorção ainda é insuficiente para competir com a tecnologia de referência de aminas (absorção). Para solucionar esse problema, as propriedades dos adsorventes podem ser modificadas através de ativação física, química ou físico-química (Maniarasu; Rathore; Murugan, 2022; Mohamed Hatta et al., 2023; Serafin et al., 2022a).

A ativação química é geralmente o método preferido para a produção de AC devido à sua menor temperatura de ativação em comparação com a ativação física. Vários compostos são usados na ativação química, como o Hidróxido de Potássio (KOH), Hidróxido de Sódio (NaOH) e atualmente o Oxalato de Potássio Hidratado (K₂C₂O₄.H₂O) vem apresentando ser mais promissor e mais amigável ambientalmente, menos tóxico e corrosivo que os outros dois compostos citados (Abuelnoor et al., 2021; Heidarinejad et al., 2020; Sevilla et al., 2018).

Para melhorar o desempenho na adsorção de CO₂, algumas modificações de superfícies em PCs são realizadas, chamados de funcionalização de carbono. Um dos fatores que influenciam a capacidade de adsorção em AC são os heteroátomos, como o nitrogênio. Introduzindo nitrogênio nas superfícies de AC, o número de grupos funcionais básicos tende a aumentar, o qual vai providenciar melhor seletividade de caracteres ácidos, como o CO₂ (Rehman; Park, 2020). Sendo assim, compostos nitrogenados são empregados no processo de funcionalização, como o etilenodiamina (EDA) (Abuelnoor et al., 2021). Existem alguns parâmetros de adsorção que devem ser levados em consideração na hora do preparo das amostras de AC, como a temperatura de carbonização, taxa de impregnação de reagentes/AC, e tipo de preparo (seco ou úmido).

Por outro lado, a aplicação de modelos preditivos, principalmente no campo de *Machine Learning* (ML), incluído previsão de captura de CO₂, conversão energética de resíduos, oxidação de macropoluentes, tem atraído um profundo interesse recentemente (Yuan et al., 2021). Dentre os vários tipos de modelos de ML, destaca-se o modelo supervisionado de regressão linear, por ser um dos modelos mais

utilizados, e pela sua simplicidade, esse modelo tem sido amplamente empregado (Alanazi et al., 2023; Yuan et al., 2021). Modelos preditivos possuem uma grande vantagem de que podem ser criados para calcular parâmetros específicos através de dados sem ter um extensivo esforço laboratorial (Alanazi et al., 2023; Sarkar; Somenahally, 2023).

Sendo assim, esse trabalho tem por objetivo encontrar as melhores condições de captura de CO₂ com relação aos parâmetros de temperatura de carbonização (450°C/30 min, 600°C/1h e 700°C/1h), taxa de impregnação (1:1, 3:1 e 5:1 reagentes/PCs, respectivamente (massa/massa)) e método de preparo (seco e úmido), sintetizando PCs através de resíduos de BP, PFP e mistura delas para produção de AC funcionalizado. A incorporação da funcionalização de aminas nos PCs será feita com o intuito de potencializar a captura de CO₂. Esse trabalho também tem por finalidade a criação de um modelo preditivo simples e eficaz para prever a captura de CO₂ em carvão ativado e funcionalizado de BP, PFP e mistura delas utilizando ferramentas de ML, como a regressão linear múltipla melhorada por validação cruzada, e comparar com dados experimentais de adsorção de CO₂ realizados nas amostras.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho visa encontrar as melhores condições de captura de CO₂, com relação aos parâmetros de temperatura de carbonização, grau de impregnação (reagentes/PCs) e método de preparo (seco e úmido) em carvão ativado e funcionalizado de biomassas de BP, PFP e mistura delas.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Produzir carvão ativado e funcionalizado (PCs) através das biomassas de BP, PFP e mistura delas (1:1 % massa);
- ✓ Quantificar a captura de CO₂ das amostras por meio de isotermas de adsorção/dessorção em CO₂.

- ✓ Testar e encontrar as melhores condições de captura de CO₂ em termos de temperatura de carbonização (450°C – 30 min, 600°C – 1h e 700°C – 1h), grau de impregnação (reagente/PCs – 1:1, 3:1 e 5:1), e método de preparo (Seco e úmido);
- ✓ Criar um modelo de ML (regressão linear múltipla) e melhorar o mesmo (validação cruzada) para prever a captura de CO₂ das amostras de estudo;
- ✓ Caracterizar as amostras de carvão ativado e funcionalizado por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDX), Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise elementar (CHN), Microscopia de Força Atômica (MFA), Potencial Zeta, Porosimetria com Mercúrio, e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS);
- ✓ Obter os parâmetros texturais de área superficial específica, volume total de poro e de microporo das amostras de FACs por meio das isotermas de sorção de N₂ e CO₂.
- ✓ Calcular a Energia de ativação (E_a) e Fator Pré Exponencial (A) pelos modelos matemáticos de Kissinger-Akahira Sunose (KAS), Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Friedman (Fr);
- ✓ Combinar a adsorção física com a química para sorção de CO₂;
- ✓ Comparar as biomassas de estudo e da literatura na adsorção de CO₂.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CSS

A técnica de captura e sequestro de carbono (CCS) tem sido apontada como o método mais promissor para capturar o CO₂ liberado por grandes fontes poluidoras,

sendo capaz de reter cerca de 85-95% das emissões. Apesar disso, a capacidade global das atuais plantas de CCS é relativamente baixa, com uma produção de aproximadamente 41 Mt CO₂ ao ano, equivalente a somente 0,1% do total anual de emissões de combustíveis fósseis (Mohamed Hatta et al., 2023). Vários projetos pilotos de CCS (atualmente tem-se registro de 28 projetos em larga escala) têm sido desenvolvidas em diferentes partes do mundo, tais como a planta de gás natural Val Verde nos Estados Unidos, o projeto Sleipner na Noruega e o projeto Weyburn-Midale no Canadá (Zhang et al., 2018). Ainda na Noruega, tem-se o Projeto Northern Lights que tem como objetivo capturar 0,8 Mtpa de CO₂ de duas fontes industriais localizadas na costa sul do país, sendo elas uma fábrica de cimento e uma usina de reciclagem de resíduos. O CO₂ capturado será transportado por navios-tanque em forma líquida por uma distância de aproximadamente 1000 km até a costa oeste da Noruega, onde será armazenado permanentemente em um aquífero salino localizado a uma profundidade de 2.600 metros abaixo do leito do mar, em um estado supercrítico (K. Zhang & Lau, 2022).

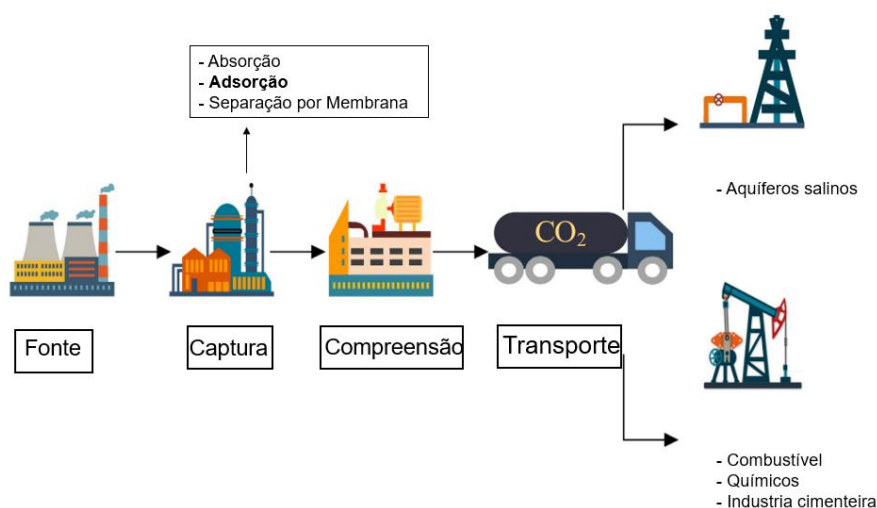
Conforme dados da Global CCS Institute (2022), na América do Sul existem três projetos de CCS, todos localizados no Brasil. Um deles está em fase de avaliação que é o FS Lucas do Rio Verde BECCS Project, situado na região central do país, o projeto é um complexo de biorefinaria de etanol, o CO₂ sequestrado será estocado em um raio de 5 km da biorefinaria. Outro projeto de CCS brasileiro é o *Miranga CO₂ Injection Project*, ligado a Petrobras, localizado em Salvador (região nordeste) o que teve início operacional em 2009 e está ligado a indústria de fertilizantes. Em seu início, a Petrobras chegava a injetar cerca de 370 toneladas de CO₂ por dia no campo de petróleo e gás em terras baianas. Por fim, o *Petrobras Santos Basin-Pre Salt Oil Field*, localizado na baía de Santos-RJ, é um projeto da Petrobras que entrou em operação em 2008 e está ligado ao processamento de gás natural. Em 2021, foram injetados cerca de 8,7 milhões de toneladas de CO₂, alcançando um acumulado de 30,1 milhões de toneladas de CO₂ desde 2008.

Um sistema de CCS é composto por três elementos principais: (i) captura de CO₂ a partir de várias fontes de emissão estacionárias (como usinas de energia, fábricas de cimento, produção de ferro e aço e indústrias químicas, por meio de processos como absorção química, adsorção, separação por membranas), (ii) transporte do CO₂ capturado por meio de dutos, navios e caminhões/trens-tanque em fase densa, e (iii) injeção do CO₂ em diferentes reservatórios geológicos (como

aquíferos salinos, campos de petróleo ou gás exauridos e camadas de carvão não aproveitáveis) por um longo período de tempo ou utilização do CO₂ em processos industriais (como produção de metanol e recuperação avançada de petróleo) (Peres et al., 2022a, 2022b; Zhang et al., 2018). Para realizar a captura do CO₂, uma planta típica de CCS que utiliza tecnologia de separação e purificação é responsável por retirar o gás carbônico presente nos gases de exaustão e transportá-lo até um local de armazenamento específico (Mohamed Hatta et al., 2023; Shen, 2022).

A Figura 1, ilustra o modelo básico de uma CSS.

Figura 1 - Cadeia de funcionamento de uma CCS.



Fonte: Adaptado de Gupta e Li, (2022) e Zhang et al., (2018).

3.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual moléculas de um fluido de interesse (adsorvato) são adsorvidas (alocadas) na superfície de um material sólido (adsorvente). Esse fenômeno é principalmente categorizado em dois tipos: (i) adsorção física (força de atração de Van der Waals) e (ii) adsorção química (interação de ligação química) (Maniarasu; Rathore; Murugan, 2022).

A captura de CO₂ em superfícies de carvão ativado é principalmente controlada pela fisissorção (adsorção física), impulsionada por forças intermoleculares fracas, como as forças de Van der Waals, devido à natureza reversível da atração. Embora a temperatura afete o equilíbrio da adsorção de CO₂ na superfície do carvão ativado (mais CO₂ é adsorvido a temperaturas mais baixas), não é necessária energia de

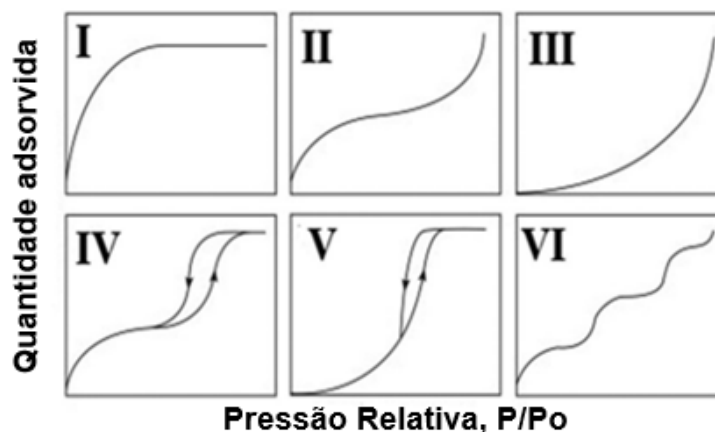
ativação para que a adsorção ocorra. Apesar do CO₂ não ter um dipolo, sua forma linear e ligações polares nas extremidades permitem interações com os sítios ativos do carvão (Goel; Mohan; Dinesha, 2021). A área superficial específica, e o volume de microporo são fatores determinantes na adsorção de CO₂ por meio da fisisorção (Goel; Mohan; Dinesha, 2021; Ogungbenro et al., 2017, 2018; Serafin et al., 2022b; Xiao et al., 2022). A introdução de grupos nitrogenados, como aminas, amidas e nitrilas, melhora a fisisorção de CO₂ nas superfícies de carvão devido às fortes interações entre o CO₂ ácido e os grupos funcionais nitrogenados básicos na superfície (Goel; Mohan; Dinesha, 2021; Ma et al., 2022).

Por sua vez, na quimissorção (adsorção química), uma molécula de CO₂ (caráter ácido) se liga ao sítio ativo na superfície do adsorvente por meio de ligações covalentes. Diferentes mecanismos de quimissorção podem ocorrer em diferentes adsorventes, como MOFs (estruturas metal-orgânicas) e grupos funcionais em sua superfície (Goel; Mohan; Dinesha, 2021). Grupos funcionais nitrogenados, integrados na estrutura do carvão por compostos contendo aminas, também podem causar quimissorção, resultando na formação de carbamatos e bicarbonatos. Em adsorventes sólidos, como biochar e hidrochar, a quimissorção de CO₂ geralmente envolve grupos funcionais naturalmente presentes na biomassa ou introduzidos por modificações químicas, como a adição de óxidos metálicos (Goel; Mohan; Dinesha, 2021; Li et al., 2021).

Muitos desses adsorventes sólidos foram estudados para a captura de CO₂, destacando-se os adsorventes à base de carbono, como AC, adsorventes minerais como Zeólitas, estruturas metal-orgânicas (MOFs), sílica e polímeros, como polímeros orgânicos porosos (Abuelnoor et al., 2021; Malini; Selvakumar; Kumar, 2023). Além disso, materiais de carbono poroso com alta área superficial específica, grande volume de poros e boa estabilidade térmica e química demonstram um grande potencial como adsorventes sólidos para a captura de CO₂, muitas vezes utilizando precursores de resíduos ativados por agentes de ativação física ou química para fabricar adsorventes de carbono poroso eficazes e economicamente viáveis (Guo et al., 2020).

Para mensurar a adsorção em carvão ativado, são construídas as isotermas de adsorção. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), existem seis tipos diferentes de isotermas de adsorção, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2 - Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Maniarasu, Rathore and Murugan, (2022).

O Tipo I é observado em adsorventes microporosos com microporos estreitos (<1nm), exibindo uma inclinação linear em baixa pressão e um platô na carga máxima. Adicionalmente as isotermas do tipo I, geralmente são encontradas em adsorventes com uma distribuição de tamanho de poros mais ampla. Por sua vez, as isotermas do tipo II resultam da fisorção em adsorventes não porosos ou mesoporosos, com uma curva acentuada indicando a formação de uma monocamada. Já as isotermas dos tipos III e V ocorrem quando a interação adsorvente-adsorbato é fraca, levando à formação de aglomerados. As isotermas do tipo IV mostram histerese devido à condensação capilar. Por fim, as isotermas do Tipo VI indicam adsorção de multicamadas em uma superfície uniforme, onde as camadas individuais se desenvolvem estritamente uma após a outra (Bläker et al., 2019).

3.3 Carvão ativado

O carvão ativado muitas vezes é produzido para elevar determinados parâmetros físicos da amostra de interesse, como a área superficial específica e volume de poro, fatores preponderantes na captura de CO₂ (Ma et al., 2022; Malini; Selvakumar; Kumar, 2023; Wang et al., 2022a; Xie et al., 2022). A preparação de carvão ativado envolve duas principais etapas: Carbonização e Ativação (Abuelnoor et al., 2021).

A carbonização (ou pirólise) é o processo que enriquece o conteúdo de carbono da amostra por meio do tratamento térmico (temperaturas na faixa 300 a 700 °C) do

precursor em um ambiente pobre em oxigênio, removendo assim as espécies não carbonáceas da estrutura de carbono. A exclusão de oxigênio é crucial para evitar a oxidação do carbono e a formação de água e outros gases (Abuelnoor et al., 2021; Malini; Selvakumar; Kumar, 2023). A carbonização geralmente resulta em carbono com menor área de superfície, volume de poros e diâmetro de poros, influenciando o produto final. A temperatura de carbonização, a taxa de fluxo de gás inerte, a taxa de aquecimento e o tempo de permanência são fatores determinantes (Malini; Selvakumar; Kumar, 2023). O aumento da temperatura de carbonização aumenta o teor de carbono, mas diminui o rendimento devido ao maior teor de cinzas. Uma taxa de aquecimento mais baixa também aumenta o teor de carbono devido a uma maior desidratação. Além disso, um aumento no tempo de permanência desenvolve mais poros no carbono, enquanto um baixo fluxo de gás inerte resulta em oxidação devido à presença de oxigênio (Abuelnoor et al., 2021).

Por sua vez, o processo de ativação do carvão ativado é um fator crucial que afeta as propriedades físico-químicas e o rendimento do produto final. O aumento da área superficial e volume de poros aumentam o número de sítios de adsorção, melhorando a capacidade de adsorção de CO₂ (Huang et al., 2020; Malini; Selvakumar; Kumar, 2023; Suresh et al., 2023; Tahmasebpoor et al., 2023). A ativação geralmente é realizada de duas maneiras, física e química, envolvendo a utilização de agentes como vapor de água ou CO₂ na ativação física e reagentes químicos como K₂C₂O₄.H₂O, ZnCl₂, KOH, K₂CO₃, H₃PO₄, etc., na ativação química (Abuelnoor et al., 2021; Heidarinejad et al., 2020; Malini; Selvakumar; Kumar, 2023). A maioria dos estudos da literatura sugere que o KOH é o reagente mais popular usado como ativador, porém, atualmente o oxalato de potássio hidratado (K₂C₂O₄.H₂O) aparenta ser mais promissor e mais amigável ambientalmente, menos tóxico e corrosivo que o KOH (Abuelnoor et al., 2021; Heidarinejad et al., 2020; Sevilla et al., 2018).

O processo de ativação química ocorre em um único processo, chamado de carbonização ou pirólise, que pode ocorrer em um intervalo de temperaturas de 400°C a 700°C, a qual a celulose é degradada, geralmente envolve o uso de solventes líquidos ou agentes ativadores, que podem modificar as propriedades superficiais dos materiais (Abuelnoor et al., 2021; Heidarinejad et al., 2020). Os solventes que contêm grupos funcionais de nitrogênio (N) e/ou oxigênio (O) são considerados capazes de melhorar as propriedades superficiais dos materiais, facilitando a interação entre as superfícies de carbono e as moléculas de CO₂ e, conseqüentemente, resultando em

uma capacidade de adsorção superior. Contudo, é importante escolher cuidadosamente o solvente utilizado no processo, uma vez que pode ser necessário uma quantidade significativa de produtos químicos, que podem ser mais caros e potencialmente causar problemas ambientais devido ao alto nível de toxicidade de alguns desses produtos (Mohamed Hatta et al., 2023; Rehman; Park, 2020).

Por outro lado, a ativação física é adotada normalmente em duas etapas: a pirólise (carbonização) e ativação em atmosfera oxidante por meio de gases. Em comparação, a ativação química geralmente produz AC com melhor estrutura porosa e elevada adsorção de CO₂, além de ser mais econômico, pois, requer menores temperaturas de ativação (Heidarinejad et al., 2020). Uma combinação de ambas as ativações pode ser vista como uma maneira de potencializar a adsorção de gases.

3.4 Funcionalização

Funcionalizar pode ser definido como o processo de adicionar diferentes grupos funcionais a estrutura do AC, para aumentar o desempenho na capacidade de adsorção de CO₂, uma vez que a adição de grupos funcionais nitrogenados de superfície, aumentam o número de sítios ativos para a captura de CO₂ (Abuelnoor et al., 2021; Zhu et al., 2024). A natureza ácida do CO₂ faz com que ele seja adsorvido em grupos básicos, como grupos que contêm nitrogênio (*N-Doped*). Além disso, quando a camada de grafeno do AC é dopada com átomos de nitrogênio, ela adere de forma plana à superfície do AC, o que é mais estável em comparação com grupos funcionais contendo oxigênio (por exemplo, OH, COOH e CO) (Abuelnoor et al., 2021; Malini; Selvakumar; Kumar, 2023; Mohamed Hatta et al., 2023). Quando o nitrogênio é incorporado à estrutura de carbono, os átomos de carbono são substituídos por átomos de nitrogênio, formando uma forma pentagonal ou hexagonal com átomos de carbono adjacentes na camada de grafeno. Assim, o nitrogênio, quando incorporado ao AC, geralmente se apresenta em três formas diferentes, como piridínico, pirrólico e gráfico, contribuindo para uma maior microporosidade e área superficial, resultando em uma capacidade aprimorada de captura de CO₂ (Malini; Selvakumar; Kumar, 2023).

A maioria dos grupos funcionais utilizados são piridínicos, aminos, piridônicos/pirrólicos, identificáveis por meio da técnica de caracterização XPS e análise dos espectros N1s, com energias de ligação na faixa de 397.7, 399.5 e 400.8

eV, respectivamente. Um dos precursores mais comuns é de polímeros contendo nitrogênio, como polianilina, melamina, ureia, nitrobenzeno e EDA (Abuelnoor et al., 2021).

3.5 Fatores que afetam a adsorção de CO₂

Fatores que afetam a adsorção de CO₂ podem incluir o tipo de material adsorvente, como materiais carbonáceos, sílica, zeólitas e estruturas metal-orgânicas (Gupta et al., 2023). A estrutura e a modificação do material adsorvente também podem afetar a capacidade e afinidade de adsorção de CO₂. Por exemplo, a modificação em materiais carbonáceos com agentes ativantes como o oxalato de potássio, podem aumentar a adsorção de CO₂. Além disso, a presença de grupos funcionais como aminas na superfície adsorvente pode melhorar a afinidade pelo CO₂ (Avellaneda; Denoyel; Beurroies, 2024). Outros fatores que podem afetar a adsorção de CO₂ incluem temperatura de carbonização, pressão e tempo. Geralmente, temperaturas mais altas e pressões mais baixas resultam em maiores capacidades de adsorção de CO₂ até um certo limite de temperatura, depois o processo reverso é observado (Quan et al., 2021; Staf; Kyselová, 2023; Zaini et al., 2023). No geral, compreender esses fatores é fundamental para o desenvolvimento de técnicas eficientes de captura de CO₂.

Há parâmetros que podem potencializar a captura de CO₂ no processo de adsorção. Um desses parâmetros é a temperatura de carbonização. Conforme estudos de Heidarinejad et al. (2020), os intervalos de temperaturas comumente utilizados no processo de ativação de carvão ativado no processo de adsorção com ácido fosfórico, cloreto de zinco, carbonato de potássio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio são, respectivamente, 450-600 °C, 400-900 °C, 700-1000 °C, 550-850 °C e 450-850 °C, os mesmos autores salientam que o processo de ativação pode ocorrer em temperaturas na faixa de 400-900°C. Já Abuelnoor et al. (2021), chegou à conclusão que faixas de temperatura entre 700 e 900 °C, favorecem uma maior liberação de compostos voláteis durante a decomposição da lignina. Esse processo contribui para um aumento adicional na área superficial do material e favorece a formação de microporos, que potencializam a captura de CO₂. Por sua vez, Quan et al. (2021) investigou o efeito da temperatura de carbonização na captura de CO₂ em carvão ativado e concluiu que, com o aumento da temperatura de carbonização, de

primeira vista, o volume de microporo aumenta até um limite, para na sequência ocorrer uma queda, o mesmo comportamento foi identificado para a captura de CO₂.

Outro parâmetro importante a ser considerado na adsorção de CO₂ é a taxa de impregnação entre o agente ativante e o material de estudo. Mohamed Hatta et al. (2023) estudou o efeito de vários parâmetros para adsorção de CO₂ em carvão ativado, um deles a taxa de impregnação agente ativante/carvão ativado (1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1). Já Serafin et al. (2019), estudou a variação da taxa de impregnação agente ativante/carvão ativado 1:1, 1.5:1, 2:1 e 3:1 em diferentes carvões ativados.

Por fim, o método de preparo é de muita valia no processo de captura de CO₂. No geral, existem dois diferentes métodos de preparo de carvão ativado para a ativação química: Uma única etapa (mistura seca) e um processo em duas etapas (impregnação úmida). No processo de impregnação úmida, o primeiro passo consiste em dissolver a biomassa em uma solução saturada do ativador químico, agitando-a até que o agente químico esteja completamente dissolvido. Em seguida, a solução é seca para formar uma mistura com textura de bolo. Na sequência, é realizada a etapa de tratamento térmico convencional através da pirólise, mas em temperaturas mais brandas. Por outro lado, no método de mistura seca em um único processo, os pellets sólidos do ativador químico são pulverizados e misturados diretamente à biomassa antes da pirólise. Esse procedimento é mais simplificado, consome menos energia e é mais rápido. Adicionalmente, resultados de estudos indicam que a mistura seca apresenta materiais porosos com áreas superficiais maiores em comparação a outras técnicas de impregnação química (Abuelnoor et al., 2021). Por exemplo, um estudo realizado por Pietrzak et al. (2014) revelou um aumento da área superficial de 796 m²/g para 932 m²/g com o uso da mistura seca.

De forma geral, esses parâmetros são modificados com o principal intuito de aumentar alguns parâmetros texturais das amostras de AC, como a porosidade (estrutura hierárquica de poros) e área superficial específica (Ma et al., 2022; Suresh et al., 2023; Zhu et al., 2024).

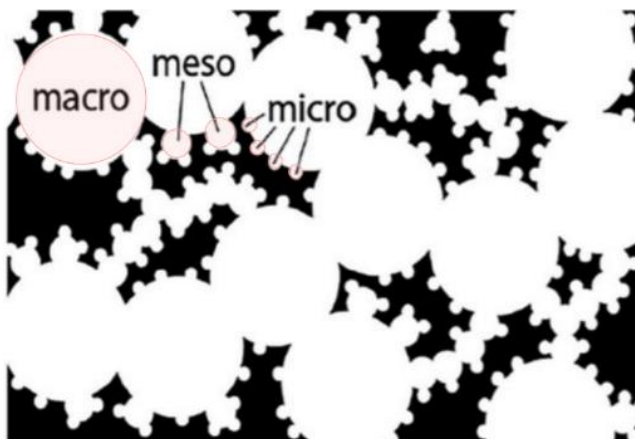
A área superficial é uma das propriedades mais cruciais do AC para adsorção em CO₂. Essa propriedade está principalmente relacionada à textura da superfície, ao tamanho das partículas e à morfologia do AC (Callista; Prasetyo; Ariyanto, 2021; Maniarasu; Rathore; Murugan, 2022). Uma maior área superficial e um volume de poros mais elevado desempenham um papel essencial no processo de adsorção. Da mesma forma, os sítios ativos e grupos funcionais na superfície estão diretamente

ligados à capacidade de captura de CO₂ do AC e influenciam a interação entre o adsorvato e o adsorvente (Maniarasu; Rathore; Murugan, 2022; Zhang et al., 2022b).

Já a porosidade afeta o número de sítios ativos disponíveis no AC, onde a adsorção ocorre. Os tamanhos dos poros variam desde alguns nanômetros (microporos e mesoporos) até dezenas de micrômetros (macroporos), e diferentes adsorventes exigem diferentes escalas de poros para a adsorção, devido aos diâmetros únicos de cada adsorvato (Goel; Mohan; Dinesha, 2021). Se um adsorvato de pequeno diâmetro (diâmetro <1 nm) deve ser adsorvido em um AC, as propriedades microporosas, como tamanho e volume de poros do adsorvente, terão um impacto significativo no processo e na seletividade (Goel; Mohan; Dinesha, 2021).

A estrutura hierarquicamente porosa, como ilustrada na Figura 3, contém um número significativo de microporos, uma quantidade intermediária de mesoporos e poucos macroporos, resultando em uma área superficial muito alta (100-500 m²/g). De forma geral, um grande número de microporos contribui para essa área superficial extensa (Goel; Mohan; Dinesha, 2021).

Figura 3 - Estrutura hierárquica de poros.



Fonte: Goel, Mohan and Dinesha, (2021).

3.4 Revisão de estudos anteriores

Existem na literatura vários estudos de captura de CO₂ em AC. Ahmed et al. (2019) estudaram a adsorção de CO₂ em biomassas por meio da ativação química, produzindo AC e adotando um método de pré pirolise para reduzir a quantidade de reagentes químicos e promover uma produção mais limpa, e chegaram em um valor de redução de 70% de químicos, performando um resultado excelente de captura de

CO₂ (4,22 mmol/g). Por sua vez, Pramanik et al. (2021) estudaram a captura de CO₂ em caule de algodão e encontraram valores de adsorção de 6,69 mmol/g a 0°C e 1 bar e 4,24 mmol/g a 25°C e 1 bar. Já Kaya & Uzun (2020) investigaram a capacidade de adsorção de CO₂ em biochar de biomassa lignocelulósica, e obtiveram o valor de 3,64 mmol/g a 25°C. Adicionalmente, Quan et al. (2021) estudaram a captura de CO₂ em carvão ativado, chegando a um valor de adsorção de 4,8 mmol/g a 0°C e 1 bar. Com relação a parte econômica e viabilidade de produção em escala industrial, Pramanik et al. (2021) realizaram um estudo de PCs de resíduos agroindustriais para captura de CO₂ e fizeram uma simulação de custos para implantação em escala industrial, chegando a um valor de 3,78 dólares (US)/kg de material carbonoso produzido.

Ma et al. (2019) estudaram os efeitos da dopagem de oxigênio e nitrogênio em PCs para captura de CO₂, encontrando um valor de 5 mmol/g a 1 bar e 25°C para adsorção de CO₂. Adicionalmente, Faisal et al. (2021) estudaram a adsorção de CO₂ em PCs funcionalizados por EDA e trietilenotetramina (TETA) e encontram os seguintes valores de captura do gás estufa: 19,68 mmol/g e 11,24 mmol/g respectivamente. Por sua vez, Du et al. (2023) estudaram a captura de CO₂ em biomassa rica em nitrogênio da casca do pomelo, e encontraram valores de adsorção do gás estufa de 3,01 e 4,83 mmol/g a 25 e 0°C e 1 bar, respectivamente. Já Wang et al. (2022c) avaliaram a captura de CO₂ em carvão ativado (com KOH) advindo de resíduos da colheita de sabugo de milho e introduziram grupos funcionais de nitrogênio para melhor performance, e encontraram um valor de captura do gás de 3,49 mmol/g a 25°C e 1 bar. Por sua vez, Zhang et al. (2022) investigaram a captura de CO₂ em carvão ativado (com KOH) e funcionalizado (com melanina) de biomassa de farinha de soja e encontraram um valor de adsorção do gás de 3,01 mmol/g a 25°C e 1 bar. Por fim, Rehman et al. (2022) abordaram a captura de CO₂ em carvão ativado (com K₂C₂O₄) e funcionalizado (com melanina) de resíduos da casca da laranja e encontraram valores de captura do gás de 6,67 mmol/g a 0°C e 1 bar. Todos esses estudos foram experimentais, requerendo trabalho de laboratório, porém, recentemente, estão sendo desenvolvidos modelos preditivos computacionais que simulam tal trabalho.

3.5 Modelos preditivos

O aprendizado de máquina (ML) é uma subárea da inteligência artificial (IA) que utiliza análise de dados envolvendo métodos matemáticos, estatísticos, e de software ou computacionais para prever resultados (Hussin et al., 2023). A aprendizagem de máquina é geralmente considerada uma subárea da IA que desempenha um papel importante (Hussin et al., 2023).

Prever as características físicas e químicas dos adsorventes de CO₂ é fundamental para criar materiais especializados em capturar CO₂. Felizmente, os métodos de ML para avaliar propriedades como densidade e estrutura de poros estão bem desenvolvidos (Hussin et al., 2023; Yang et al., 2023). Esses avanços devem revolucionar a captura de carbono, ampliando as opções de materiais, aprimorando as capacidades de sorção, melhorando a seletividade de CO₂ e reduzindo os custos operacionais (Yang et al., 2023). Poucos estudos foram realizados para prever sistematicamente a capacidade de adsorção de CO₂ com base em suas propriedades texturais (área superficial, volume de poros), propriedades de composição elementar (teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio) e parâmetros de adsorção de CO₂ (temperatura, taxa de fluxo e pressão) (Hussin et al., 2023).

No geral, os seguintes passos representam um roteiro típico para o processo de criação de modelo baseado em aprendizado de máquina de materiais de captura de CO₂: A coleta de dados, a criação de preditores, a avaliação de algoritmos, o treinamento de modelos e a previsão de desempenho (Yang et al., 2023).

Em geral, existem três tipos de algoritmos de ML: Aprendizado supervisionado, aprendizado não supervisionado e aprendizado por reforço. O aprendizado supervisionado refere-se a um cenário de ML em que tanto os descritores (dados de entrada, também chamados de features ou preditores) quanto os valores de saída (também chamados de label ou variável alvo) no conjunto de treinamento são fornecidos, e o objetivo do aprendizado é correlacionar os dados de entrada e saída com equações (WANG; YAO, 2023; YANG et al., 2023). Quanto ao aprendizado não supervisionado, são utilizados descritores de entrada não rotulados, ou seja, os valores de saída permanecem não especificados neste caso, e o objetivo principal do aprendizado é reconhecer os padrões dos dados (Wang; Yao, 2023; Yang et al., 2023). Por fim, o aprendizado por reforço é um método em que o computador imita os

comportamentos humanos e melhora sua própria capacidade no processo de aprendizado (Wang; Yao, 2023; Yang et al., 2023).

No contexto da captura de CO₂, o aprendizado supervisionado é a técnica mais utilizada em estudos anteriores e inclui diferentes algoritmos, como regressão linear múltipla (MLR), máquina de vetores de suporte (SVM), árvore de decisão, random forest e rede neural (Wang; Yao, 2023; Yang et al., 2023). Para avaliar a precisão de um modelo de ML, são adotadas métricas de precisão como o coeficiente de determinação (R^2), erro médio absoluto (MAE), erro quadrático médio (MSE) e raiz do erro quadrático médio (RMSE) (Yang et al., 2023). Quanto mais próximo o valor de R^2 estiver de 1.0, melhor é a precisão do modelo, ou seja, as variáveis de entrada conseguem explicar com muita precisão a variável alvo, adicionalmente, um valor de RMSE maior que 0,80 é geralmente considerado um critério para justificar a aplicabilidade de um algoritmo de ML, e um valor superior a 0,90 indica uma excelente precisão (Yang et al., 2023).

A construção de modelos de aprendizado de máquina frequentemente requer a divisão do conjunto de dados em duas partes distintas: dados de treinamento (x_{train} , y_{train}) e dados de teste (x_{test} , y_{test}). Normalmente, a divisão é realizada aleatoriamente, com aproximadamente 70 a 80% dos dados alocados para treinamento e 20 a 30% para teste. Essa abordagem visa garantir que o modelo tenha uma quantidade suficiente de dados para aprender durante o treinamento (Hussin et al., 2023; Pal; Patra; Chattaraj, 2022; Yang et al., 2023). No entanto, para aprimorar a precisão do modelo e mitigar possíveis vieses nos dados, diversas técnicas de aperfeiçoamento de desempenho são empregadas. Uma dessas técnicas é a validação cruzada (*cross validation*). Nesse procedimento, o conjunto de dados é dividido em um número especificado (*folds*), garantindo que todos os dados sejam submetidos tanto ao treinamento quanto ao teste, eliminando assim qualquer tendência indesejada. Durante a validação cruzada, o coeficiente de determinação R^2 é calculado para cada uma das divisões. Posteriormente, é feita uma média desses valores, resultando em um único valor de R^2 que representa o desempenho geral do modelo aprimorado (Yang et al., 2023).

A natureza inteligente dos métodos de aprendizado de máquina os torna não apenas uma ferramenta eficiente para pré-processar e analisar dados, mas também uma abordagem avançada para adquirir insights e identificar padrões (Yang et al., 2023).

4. MATERIAL E MÉTODOS

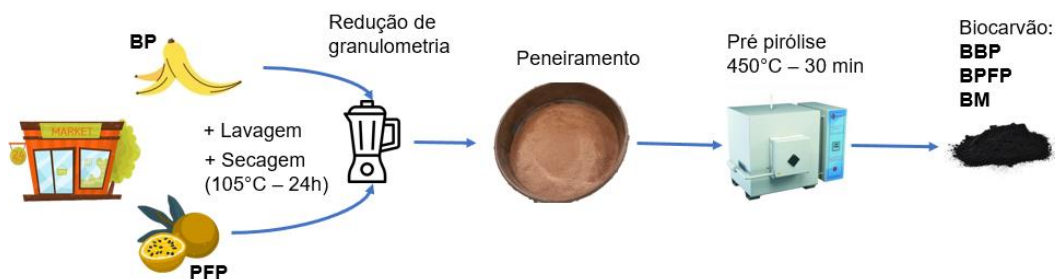
4.1 Preparação dos carvões ativados e funcionalizados

Carvões ativados e funcionalizados foram preparados através da ativação química por $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (99%, obtidos pela Neon Comercial Reagentes Analíticos LTDA) e funcionalizados por EDA (99%, Neon Comercial Reagentes Analíticos LTDA) em biocarvão da BP, PFP e mistura delas (1:1 %massa). Foram realizadas as etapas de pré pirolise com o intuito de reduzir a carga química de reagentes e melhoramento de parâmetros texturais nas amostras (Abuelnoor et al., 2021; Ahmed et al., 2019; Liu; Huang, 2018), e a etapa das rotas de preparo, para avaliar o efeito dos fatores de temperatura de carbonização, taxa de impregnação e modo de preparo das amostras na captura de CO_2 .

4.1.1 Pré pirolise

As biomassas dos resíduos das frutas de casca de banana, maracujá e mistura delas foram adquiridas através de supermercados locais e lavadas com água corrente e secas (estufa Solab, SL-100/42) a $105^\circ C$ por 24h para remoção de umidade na estufa. Então os materiais foram moídos (liquidificador industrial de alta rotação) para redução da granulometria até se obterem partículas na faixa dos 0,1-0,3 mm (peneira Solotest, NBR#48 - 300 μm). As amostras em formato de pó foram então foram alocadas em cadinhos de porcelana (cerca de 0,6 g de amostra) parcialmente tampados para posteriormente serem pirolisadas em forno mufla (Quimis – Q318S21) a $450^\circ C$ por um tempo de residência de 30 minutos em atmosfera reduzida em oxigênio (cadinhos parcialmente tampados). O resultado final foi chamado de BBP (Biocarvão da BP), BPFP (Biocarvão da PFP) e BM (Biochar da mistura de BP e PFP). Essa temperatura foi escolhida de acordo com estudos anteriores para a temperatura de pirólise de resíduos de PFP e BP (Ahmad et al., 2019; Almeida et al., 2021). A Figura 4 traz um fluxograma da etapa de pré pirolise.

Figura 4 - Etapa de pré pirólise.



Fonte: Autoria própria.

As imagens da preparação das amostras encontram-se em anexo.

4.1.2 Rotas de preparo

Foram preparadas quatro rotas de preparo das amostras para avaliação da temperatura de carbonização, taxa de impregnação e método de preparo. A rota 1 é referente ao preparo de referência, a rota 2 é sobre o modo de preparo, a rota 3 é referente à taxa de impregnação e a rota 4 é a preparação referente a temperatura de carbonização. A Figura 5 ilustra o fluxograma de preparo das rotas.

Figura 5 - Rotas de preparo das amostras.

	Preparo	Grau de impreg.	Temp.	
Rota 1:	Seco	1:1	450°C – 30 min	+ Lavagem Secagem
Rota 2:	Úmido	1:1	450°C – 30 min	
Rota 3:	Seco	3:1 5:1	450°C – 30 min	
Rota 4:	Seco	1:1	600°C – 60 min 700°C – 60 min	

Fonte: Autoria própria.

A rota 1, considerada a rota base, envolveu a mistura mecânica de BBP, BPFP e BM com $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ e EDA (1:1 %w) em um gral de porcelana com pistilo por 30

minutos. Nesta etapa, os processos de ativação e funcionalização foram realizados simultaneamente. Após carbonização a 450°C por 30 minutos (Taxa de aquecimento = 20°C/min), os materiais foram lavados e filtrados. As amostras resultantes foram denominadas FAC[X]-[Y], sendo X a fonte de biomassa (BP, PFP e M) e Y o número da rota adotada.

Na rota 2, o modo de preparo úmido foi avaliado. BBP, BFP e BM foram misturadas com os reagentes químicos e com água, e agitadas por 30 minutos. Posteriormente, foram filtradas e secas antes da carbonização e dos processos de lavagem. Os produtos finais foram denominados FACBP-2, FACFP-2 e FACM-2.

A rota 3 investigou o efeito da taxa de impregnação de ativação química. Após a preparação inicial, as amostras foram misturadas com $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ e EDA em diferentes proporções de impregnação (3:1 e 5:1). Após a carbonização e os processos de lavagem, as amostras foram nomeadas FAC[X]-[Y][Z], onde Z é o grau de impregnação adotado.

Já na rota 4, o efeito da temperatura de carbonização foi analisado. As misturas foram carbonizadas a diferentes temperaturas (600 e 700°C por 60 minutos) após a preparação inicial. Após a lavagem e secagem, as amostras foram denominadas de acordo com a temperatura de carbonização adotada.

4.2 Desempenho de CO₂

Para as análises de captura de CO₂, as amostras foram previamente secas em estufa por 24 h a 100°C. Posteriormente, foram submetidas a um pré-tratamento a 250°C por 4h sob vácuo, para retirada de toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, foram caracterizadas através de isotermas de dióxido de carbono por Teoria de Densidade Funcional (DFT). As isotermas de fisiossorção foram registradas na temperatura de 0°C e 1 bar, utilizando o equipamento da Nova 2000e da Quantachrome. Essa etapa contou com o auxílio do Laboratório de materiais e energia renováveis (Labmater) da UFPR – Palotina para realização dos experimentos.

4.3 Métodos de caracterização

Análise Termogravimétrica (TG) foi conduzida no laboratório de bioenergia da Unesp Sorocaba-ICTS utilizando um analisador termogravimétrico (SDT Q600, TA Instruments) com razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min em atmosfera inerte

(Ni), e temperatura de 25 até 1000°C com uma vazão de 100 mL/min. A energia de ativação (E_a) e fator pré exponencial (A) foram calculados por meio dos métodos isoconversionais de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Friedman (Fr) através da biblioteca piCNiK (versão 0.1.8) adaptada (Ramírez et al., 2022). As curvas dos modelos e das TGs foram plotadas utilizando a linguagem Python (versão 3.9.12), utilizando as bibliotecas Matplotlib, Pandas e Numpy.

Os padrões de Difrações de Raio-X (DRX) foram operados em um difratômetro (Rigaku, Miniflex®) com tubo de Cobre estacionário como fonte de raios-X ($\text{Cu K}\alpha$) ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 30 kV e 15 mA, com um angulo de difração de $2\theta = 90$. A validação da incorporação de grupos funcionais nitrogenados (EDA) nas superfícies das amostras foi investigada por Espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X (XPS) por meio de um Espectrômetro de Fotoelétrons de Raio-X (*ThermoScientific, Brno, Czech Republic*), adotando uma fonte de Raio-X Al-K α (1.486,6 eV) com uma passagem de energia de 50 eV. A microestrutura de superfície das amostras foi estudada usando um Microscópio de Varredura Eletrônica (MEV, Leo Electron Microscopy/Oxford, Leo 440i) com Detector de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX, 6070) recobertos por ouro, operando em 10 Kv, com aumentos de x2000 e x10000. A composição química e estrutura molecular de substâncias das amostras foram estudadas por meio da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) conduzidos em um espectrômetro Perkin Elmer (Frontier FT-IR) com comprimentos de onda no intervalo de 4000 até 400 cm^{-1} . Os ensaios de análise elementar (CHN) foram efetuados em duplicata utilizando-se o equipamento Perkin Elmer – CHN 2400. As análises de DRX, CHN, e FTIR foram realizadas pelo Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (Central Analítica), e as análises de MEV-EDX e XPS foram feitas na Central de Análises – LRAC da Unicamp.

Para os parâmetros texturais (área superficial específica BET, volume total de poros e microporos), as amostras foram previamente secas em estufa por 24 horas a 100 °C, posteriormente, foram submetidas a um pré-tratamento a 120°C por 4h sob vácuo para retirada de toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, foram caracterizadas através de isotermas de N_2 e CO_2 as quais foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) e a 0°C, respectivamente, utilizando o equipamento Nova 2000e da Quantachrome. Essas análises foram realizadas pelo Labmater – UFPR.

Os difratogramas de DRX, FTIR e XPS foram plotados por meio do software Origin 2018 (64 bit), as micrografias MEV foram trabalhadas no software de imagem GIMP (2.10.32) e as isotermas de adsorção, e os gráficos dos modelos cinéticos de Ea e A foram plotadas via Python com uso da biblioteca de visualização de dados Matplotlib.

Todos os dados referentes às análises de caracterização, sorção de CO₂, bem como o modelo preditivo, foram disponibilizados via diretório online no seguinte link: https://drive.google.com/drive/folders/1e6hnPctdUhC2YWbAbMc91I9sjesm2TJ-?usp=drive_link, onde apresentam-se as pastas referentes a todas as análises realizadas, cada pasta contém seu arquivo *readme* para maior compreensão dos dados.

4.4 Modelo preditivo

O modelo preditivo criado é representativo deste estudo, portanto, os dados coletados são todos referentes a este experimento.

4.4.1 Coleta de dados

Foram coletados 168 dados para a alimentação do modelo preditivo, dados referentes aos parâmetros texturais das amostras (área superficial BET, volume de poro e volume de microporo), temperatura de carbonização, taxa de impregnação e método de preparo. Esses dados foram obtidos de forma experimental e são referentes a todas as amostras analisadas. Como trata-se de um modelo preditivo simples (regressão linear múltipla), o número de 168 dados torna-se justificável. A tabela contendo todos os 168 dados pode ser acessada através do seguinte link: https://docs.google.com/spreadsheets/d/1wDxHudUVXSIQuYn4Ndvnhg9ugaVA-ejh/edit?usp=drive_link&oid=109414331049682816185&rtpof=true&sd=true.

Para esse estudo, foram considerados como variáveis independentes a Área superficial específica BET (m²/g), volume de microporo (cm³/g) e temperatura de adsorção (°C), pois conforme estudos na literatura (Boujibar et al., 2018; Du et al., 2023; Ma et al., 2023; Serafin et al., 2022b; Wang et al., 2022a) esses parâmetros são considerados de extrema importância na valoração da captura de CO₂. É visto na seção de resultados, que o volume de poro tem colinearidade com a área BET para esse estudo, então a variável foi descartada para o modelo. Já a variável dependente

é a captura de CO₂ (mmol/g). Com isso, todos os dados foram coletados, não havendo dados vazios, nulos, ou dados ausentes. Os dados foram transpostos para um Data frame na forma de tabela excel. Para modelagem dos dados e criação do modelo de aprendizado de máquina, foi utilizado o Python (versão 3.9.12) como linguagem de programação, com as bibliotecas Pandas, Numpy, Sklearn, Matplotlib e Seaborn incorporadas.

4.4.2 Processamento dos dados

Como os dados encontram-se já tratados, não havendo necessidade de normalização, descarte de dados nulos ou conversão de unidades, a etapa de limpeza e o pré-processamento dos dados já foi feita. Posteriormente, foi realizado uma análise estatística dos dados para preparação dos mesmos. Inicialmente uma estatística descritiva foi aplicada aos dados para maior entendimento dos mesmos, posteriormente foi feito a análise de normalidade com o teste *Shapiro-wilk* (indicado para um conjunto pequeno de dados), para em seguida a análise de correlação linear (*Pearson* para dados paramétricos e *Kendall*, apropriado para um conjunto de dados pequenos e não paramétricos) ser aplicada. Com isso, os dados foram divididos de forma aleatória em conjunto de dados treino (80% dos dados) e teste (20% dos dados), a escolha 80-20 foi feita por se tratar de um conjunto pequeno de dados, portanto, um conjunto maior de dados de treino é preferível.

Com isso, o modelo de regressão linear múltipla foi aplicado em cada conjunto de dados treino e teste. Inicialmente o modelo foi treinado com os dados de treino, para depois ser treinado com os dados de teste, nisso, os dados de testes não foram vistos pelo modelo. Para desempenho e métrica de desempenho de modelo, foi levado em consideração o coeficiente de determinação (R^2) e raiz do erro quadrático médio (RMSE). Para melhoria de desempenho do modelo, foi aplicada a validação cruzada com k-fold = 3.

Os dados referentes ao modelo preditivo podem ser encontrados no seguinte repositório online do Github: https://github.com/ChristianoDS/phd_project. Além disso, foi criada uma aplicação *web* para “prototipar” as análises que usaram programação *Python* (TGA, cinética e modelo preditivo), que pode ser encontrada no seguinte endereço eletrônico: <https://phdproject-christiano.streamlit.app/>.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

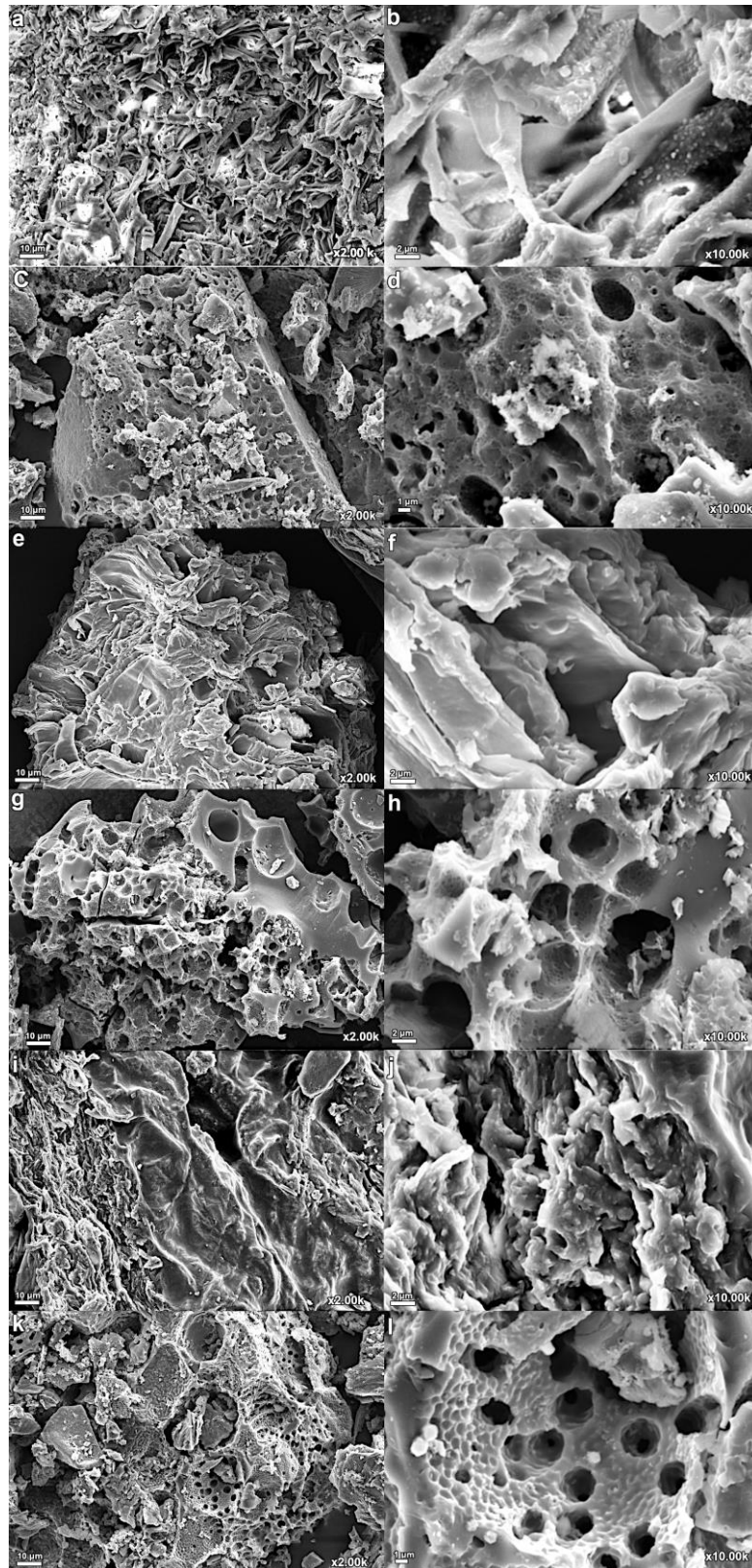
5.1 Métodos de caracterização

Para as análises de caracterização, foram escolhidas as melhores amostras (FACBP-4₆₀₀, FACFP-4₇₀₀ e FACM-4₄₅₀) com relação ao desempenho na captura de CO₂, considerando as variáveis de temperatura de carbonização, taxa de impregnação e método de preparo. Os resultados de sorção de CO₂ encontram-se na seção 5.2.

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX)

A morfologia e microestrutura das amostras BP, PFP, M, FACBP-4₆₀₀, FACFP-4₇₀₀ e FACM-4₄₅₀ e as análises EDX encontram-se na Figura 6 e Tabela 1, respectivamente. Para as amostras BP (Figura 6a e Figura 6b), PFP (Figura 6e e Figura 6f) e M (Figura 6i e Figura 6j) pode-se ver um grande número de agregados de partículas em formato irregular e rugoso, além de espaços vazios na superfície da casca de banana, maracujá e mistura delas, essa mesma estrutura morfológica está presente nos estudos de Li et al. (2022), Sigiro (2021) e Tarigan et al. (2023).

Figura 6 - Micrografias MEV do BP x 2000 (a), BP x 10000 (b), FACBP-4₆₀₀ x 2000 (c), FACBP-4₆₀₀ x 10000 (d), PFP X 2000 (e), PFP X 1000 (f), FACPFP-4₇₀₀ X 2000 (g), FACPFP-4₇₀₀ X 1000 (h), M X 2000 (i), M X 1000 (j), FACM-4₄₅₀ X 2000 (k) e FACM-4₄₅₀ X 1000 (l).



Fonte: Autoria própria.

Tabela 1 - Análises EDX das amostras.

Amostras	C (at. %)	O (at. %)	K (at. %)	Cl (at. %)
BP	63,90	32,75	2,31	0,78
FACBP-4 ₆₀₀	55,24	34,69	4,68	1,85
PFP	50,17	46,95	1,71	0,71
FACFP-4 ₇₀₀	70,67	23,44	2,67	1,28
M	52,34	44,16	2,38	0,38
FACM-4 ₄₅₀	68,96	24,46	3,84	1,04

Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, as amostras FACBP-4₆₀₀ (Figura 6c e Figura 6d) e FACM-4₄₅₀ (Figura 6k e Figura 6l) mostram a presença de alguns poros com formato mais regular (circulares) (He et al., 2021; Sigiro, 2021), já a amostra FACFP-4₇₀₀ (Figura 6g e Figura 6h) mostra a presença de algumas estruturas porosas de formato irregular, provavelmente devido a interconexão de poros causada pela fratura de algumas paredes desses poros (He et al., 2021; Sigiro, 2021), essa presença de poros provavelmente se deve ao processo de ativação pelo Oxalato de Potássio, a alcalinidade do potássio é corrosiva para materiais carbonosos a elevadas temperaturas, criando um grande número de poros (He et al., 2021). Essa hierarquia de poros pode aumentar a capacidade de adsorção de CO₂, corroboradas pelas análises texturais, uma vez que essas cavidades são largas o suficiente para alocar moléculas de CO₂ para penetrar nas estruturas do carvão ativado e funcionalizado e interagir com os grupos funcionais de superfície, principalmente os grupos-N (He et al., 2021; Serafin et al., 2021).

Já para as análises EDX, assim como vistos nas análises XPS, Carbono (63.9%) e Oxigênio (32.75%) são os principais elementos encontrados na amostra BP, uma pequena porcentagem de Potássio é mostrada (2,31%), provavelmente o composto KCl faz parte da composição natural da biomassa (Sigiro, 2021), as análises DRX corroboram tal afirmação, uma vez que o composto KCl é encontrado na mesma amostra pelas análises DRX. Carbono (50,17%) e Oxigênio (46,95%) são os principais elementos encontrados na amostra PFP, uma pequena porcentagem de Potássio é mostrada (1,71%), provavelmente o composto KCl também faz parte da composição

natural da biomassa (Tarigan et al., 2022a). Adicionalmente, a amostra M apresentou a seguinte composição química de superfície: 52,34% de Carbono, 44,16% de Oxigênio e 2,38% de Potássio.

Por outro lado, para a amostra FACBP-4₆₀₀, é mostrado a seguinte composição química de superfície: Carbono (55,24%), Oxigênio (34,69%), Potássio (4,68%), Cloro (1,85%) e Silício (1,48%). A presença mais que duplicada do Potássio nessa amostra é um forte indicativo do sucesso no processo de ativação por Oxalato de Potássio, corroborada pelas análises FTIR. Como se trata de uma amostra pirolisada, como mostrado nas análises TGA, é esperado a presença de alguns compostos inorgânicos da biomassa, como o aumento da presença de Cloro e Silício. Por sua vez, a amostra FACFP-4₇₀₀ apresenta os seguintes elementos químicos: Carbono (70,67%), Oxigênio (23,44%), Potássio (2,67%) e Cloro (1,28%). Mais uma vez, a presença mais que duplicata do Potássio nessa amostra é um forte indicativo do sucesso no processo de ativação. Como se trata de uma amostra pirolisada, também evidenciadas nas análises TGA, é esperado a remoção de alguns elementos de Oxigênio e Hidrogênio (Sigiro, 2021), e presença de alguns compostos inorgânicos da biomassa, como o aumento discreto do Cloro. Por fim, os elementos químicos presentes na superfície da FACM-4₄₅₀ foram: Carbono (68,96%), Oxigênio (24,46%), Potássio (3,84%) e Cloro (1,04%).

Com relação ao erro de leitura do EDS, todos os elementos analisados tiveram seus resultados normalizados, garantindo um menor erro.

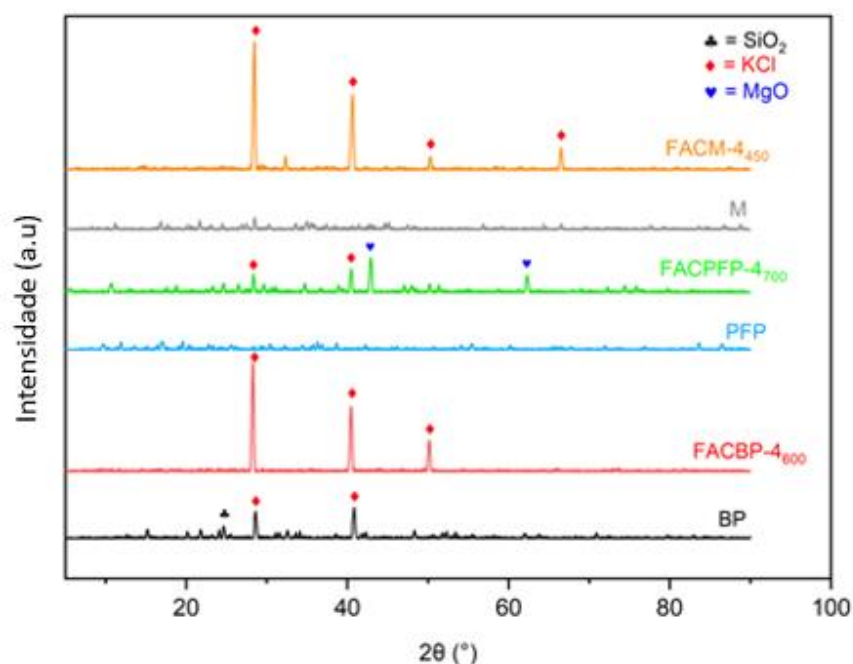
5.1.2 Difração de Raio-X

Os difratogramas de DRX são encontrados na Figura 7. Podem ser vistos alguns elementos inorgânicos presentes nas amostras. O padrão de difração de raio-X da BP encontrou Cloreto de Potássio (K)($2\theta = 28,61$ e $40,43^\circ$ e base de dados PDF-2 00-001-0786) como elemento principal seguido de óxido de silício (SiO₂)($2\theta = 24,61^\circ$ e base de dados PDF-2 00-038-0448). Tarigan et al. (2023) encontrou Potássio na forma de óxido como componente principal de casca de banana calcinada, seguido também de SiO₂. O Cloreto de Potássio (KCl) encontrado provavelmente existe naturalmente na casa de banana. Sigiro (2021) também encontrou KCl em biomassa de resíduos de casca de banana e concluiu que o elemento é natural da biomassa. Meriatna et al. (2023) também encontraram KCl nas cinzas da casca de banana. Pode-

se ver também que para as amostras secas, os picos cristalinos são menos intensos que os das amostras ativadas e funcionalizadas, apresentando um caráter mais amorfo (Kobo; Kaseke; Fawole, 2022). A presença dos elementos químicos K, Cl e Si também foram vistas nas análises EDX. Por fim, as amostras secas PFP e M apresentaram uma estrutura mais amorfa, com poucos picos de destaque.

Já para as amostras FACBP-4₆₀₀ e FACM-4₄₅₀ por terem passado por processos de pirólises, apresentam picos mais intensos do que a BP e M, respectivamente, isso pode ser explicado devido ao aumento da cristalinidade do KCl e a remoção da maior parte de carbono orgânico durante o processo de pirólise (Sigiro, 2021), além do fato dessas amostras conterem oxalato de potássio. Os picos encontrados em $2\theta = 28,26^\circ$, $40,45^\circ$ e $50,15^\circ$ podem ser relacionados a presença de KCl. Por sua vez, a amostra FACPFP-4₇₀₀ apresentou picos nas regiões em $2\theta = 28,34^\circ$ e $40,45^\circ$, decorrentes da presença de KCl, e em $2\theta = 42,93^\circ$ e $62,29^\circ$, indicando a existência de óxido de magnésio (MgO). Meriatna et al. (2023) encontraram os mesmos picos e elementos em seu estudo. Adicionalmente, Tarigan et al. (2022) encontraram KCl nas regiões em $2\theta = 28,34^\circ$, $40,52^\circ$ e $50,18^\circ$ para a biomassa de casca de maracujá.

Figura 7 - Difratogramas de DRX das amostras.

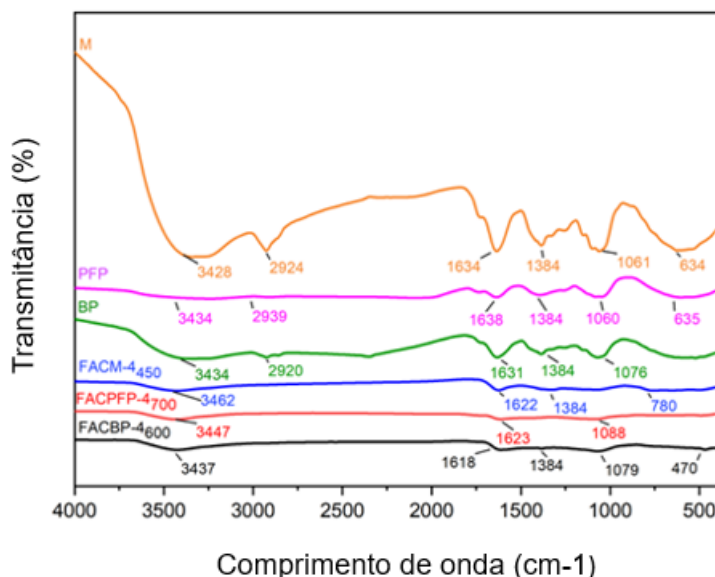


Fonte: Autoria própria.

5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro FTIR das amostras de estudos encontra-se na Figura 8. Por meio das análises FTIR, foi possível a identificação dos picos referentes aos grupos funcionais de superfície. No geral, pode-se observar que as amostras secas (BP, PFP e M) apresentam mais picos em relação as amostras ativadas e funcionalizadas (FACBP-4₆₀₀, FACFP-4₇₀₀ e FACM-4₄₅₀), isso provavelmente é atribuído a temperatura de ativação (carbonização) que as amostras FACs foram submetidas, tendo muitos picos degradados (Pramanik et al., 2021). Picos próximos a região de 3428-3462 cm⁻¹ podem ser atribuídos a estiramento antissimétrico de grupos funcionais O-H ou N-H como grupos hidroxila (OH) e amino (NH), respectivamente, podendo indicar a presença de grupos funcionais da EDA, como é esperado para as amostras FACs, ou grupos relacionados à biomassa (fenóis), como é esperado para as amostras secas. É difícil saber com precisão, pois os picos podem sofrer sobreposição (Guo et al., 2020; Pramanik et al., 2021; Valdebenito et al., 2018).

Figura 8 - Espectro FTIR das amostras de estudo.



Fonte: Autoria própria.

As bandas em 2920-2939 cm⁻¹ presentes nas amostras BP, PFP e M, podem ser atribuídas à vibração assimétrica C-H de grupos -CH₃, os quais podem estar presentes na hemicelulose e celulose (He et al., 2021; Hussien et al., 2023; Mohamed et al., 2023; Pramanik et al., 2021). Já os picos observados próximos a 1618-1638 cm⁻¹

¹, podem ser devido ao estiramento de C=O em cetonas, sugerindo a presença de carbonila, presente em ácidos carboxílicos da lignina restante ou à ligação do grupo éster nas hemiceluloses restantes, também pode ser devido ao estiramento C=C em alcenos ou devido ao estiramento N-H de grupos funcionais de aminas (presentes nas amostras FACBP-4₆₀₀, FACPPF-4₇₀₀ e FACM-4₄₅₀ e corroboradas nas análises XPS), como o EDA (Charola et al., 2019; Faisal; Pamungkas; Krisnandi, 2021b; Guo et al., 2020). Observa-se também picos em torno de 1384 cm⁻¹, os quais podem estar relacionados ao estiramento de ligações C-H presentes na celulose, ao estiramento C=C, devido a presença de anéis aromáticos da lignina ou às vibrações de ligações C=O/C-O, as quais também foram detectadas nos picos em 1060 e 1090 cm⁻¹ (Guo et al., 2020; Hussien et al., 2023).

Essa mesma faixa em 1060-1088 cm⁻¹ também pode estar associada ao estiramento C-N, um forte indicativo da presença de grupos funcionais do EDA, presentes nas amostras funcionalizadas e também ao estiramento vibracional de álcool alifático da hemicelulose, celulose e partes da lignina, presentes em maior quantidade nas amostras secas, respectivamente (Ahmed et al., 2019; Faisal; Pamungkas; Krisnandi, 2021b; Guo et al., 2020; Mohamed et al., 2023). Adicionalmente, picos mais fracos em 634-635 cm⁻¹ podem ser um indicativo à vibração de flexão fora do plano do grupo O-H intermolecular ligado por ligações de hidrogênio e à ligação fora do plano do O-H (Guo et al., 2020; Mohamed et al., 2023). Por fim, vale ressaltar o pico localizado na região aproximada de 470 cm⁻¹, o qual pode ser associado ao estiramento de ligações C-C (He et al., 2021).

5.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons por Raio-X (XPS)

As análises XPS serviram para confirmar sucesso na dopagem de grupos funcionais de Nitrogênio (N) nas amostras FACBP-4₆₀₀, FACPPF-4₇₀₀ e FACM-4₄₅₀ uma vez que a incorporação de grupos funcionais-N, principalmente piridínico-N e pirrólico-N, promovem maior alcalinidade na superfície dos carvões, aumentando a captura de CO₂ (He et al., 2021). Os espectros XPS das amostras BP (a), FACBP-4₆₀₀ (b), PFP (c), FACPPF-4₇₀₀ (d), M (e) e FACM-4₄₅₀ (f), estão representados na Figura 9, e a Tabela 2 traz os principais elementos encontrados na superfície de cada amostra.

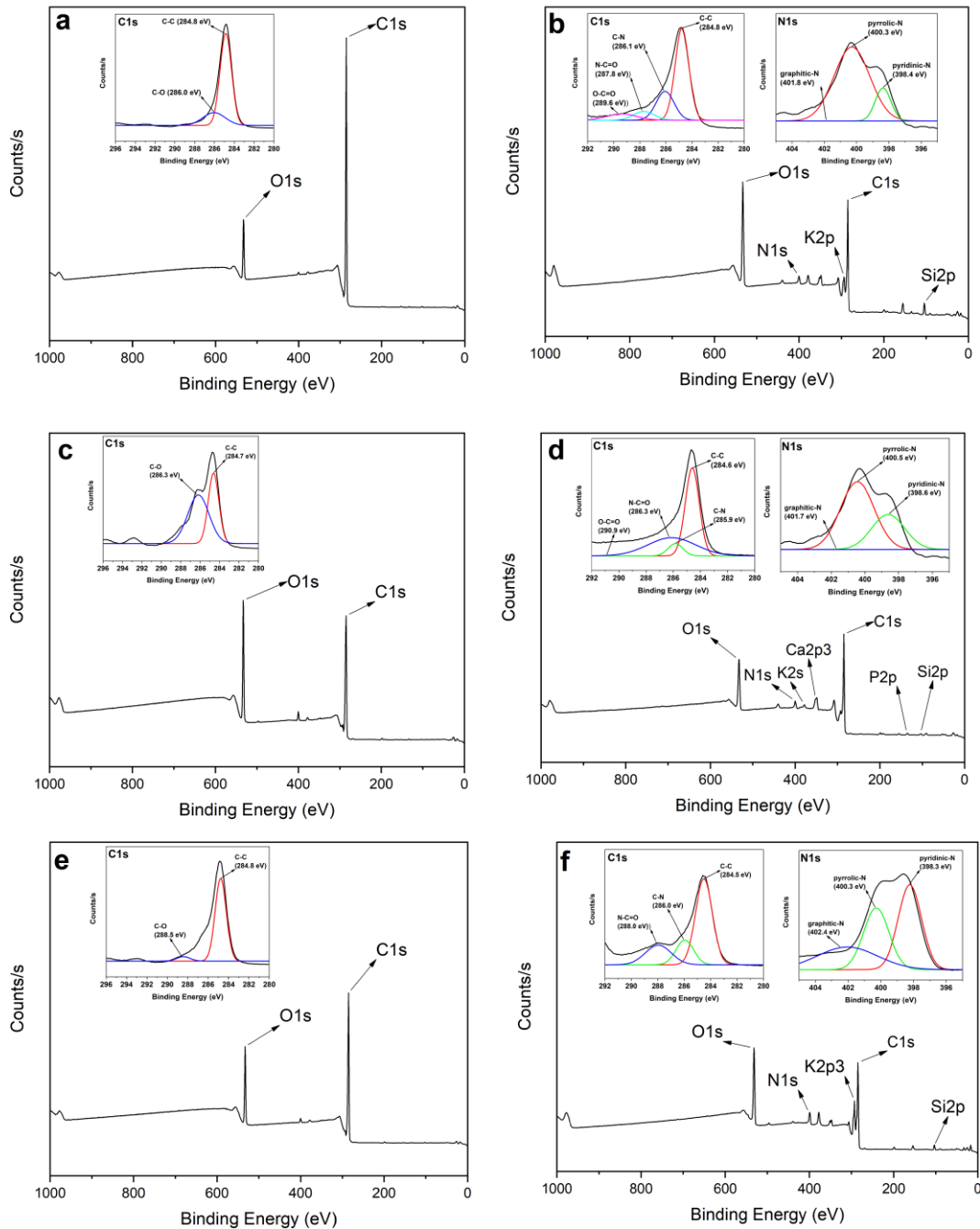
Conforme a Tabela 2, para as amostras secas BP, PFP e M, podem ser vistos a presença essencialmente de Carbono (C) e Oxigênio (O). Por outro lado, para as amostras funcionalizadas FACBP-4₆₀₀, FACFP-4₇₀₀ e FACM-4₄₅₀ houve aumento na concentração de Nitrogênio (N) nas superfícies das amostras, um resultado esperado de acordo com estudos de Xiao et al. (2022) e X. Zhang et al. (2022), e um forte indicativo de sucesso no processo de funcionalização. Outros elementos também aparecem nessas amostras, como o Potássio (K), esse provavelmente se dá pela ativação por oxalato de Potássio, além do Silício (Si), uma possível explicação pela presença desse elemento químico inorgânico na superfície das amostras pode ser dada pela presença do mesmo no solo onde as amostras foram coletadas. Esses mesmos elementos químicos encontrados na Tabela 2, são confirmados nas análises EDX.

Tabela 2 - Principais elementos químicos encontrados nas superfícies das amostras.

Amostras	C (at. %)	O (at. %)	N (at. %)	K (at. %)	Si (at. %)
BP	88,8	10	0,65	-	0,34
FACBP-4 ₆₀₀	56,76	26,54	3,34	3,04	5,96
PFP	70,5	26	2,44	-	0,20
FACFP-4 ₇₀₀	66,9	20,18	4,22	1,94	1,17
M	79,7	18,15	1,46	-	0,24
FACM-4 ₄₅₀	60,5	23,2	5,86	5,16	2,72

Fonte: Autoria própria.

Figura 9 - Espectros XPS das amostras BP (a), FACBP-4₆₀₀ (b), PFP (c), FACFP-4₇₀₀ (d), M (e) e FACM-4₄₅₀ (f), com alta resolução dos espectros C1s e N1s.



Fonte: Autoria própria.

Como visto na Figura 9, o espectro do Carbono (C1s) pode ser dividido em quatro picos, localizados em 284,8, 286.0-286,1, 287,8 e 289,6 eV, correspondentes as ligações C-C, C-O, C-N, N-C=O, O-C=O, respectivamente (He et al., 2021; Tabarkhoon et al., 2023; Xiao et al., 2022). Para as amostras BP, PFP e M (Figura 9a, Figura 9c e Figura 9e, respectivamente) pode ser avistado apenas dois desses picos

(C-C e C-O), por outro lado, para as amostras funcionalizadas FACBP-4₆₀₀, FACPPF-4₇₀₀ e FACM-4₄₅₀ (Figura 9b, Figura 9d e Figura 9f, respectivamente) podem ser vistos os restantes dos picos, principalmente os que possuem ligações-N (C-N e N-C=O). Adicionalmente, a deconvolução do espectro do Nitrogênio (N1s) para as amostras funcionalizadas FACBP-4₆₀₀, FACPPF-4₇₀₀ e FACM-4₄₅₀ (Figura 9b, Figura 9d e Figura 9f, respectivamente) revelam três picos em 398,4, 400,3 e 401,8 eV, correspondentes as estruturas nitrogenadas piridínico-N, pirrólico-N e grafitico-N, respectivamente (He et al., 2021; Ma et al., 2021; Tabarkhoon et al., 2023). A presença dos grupos funcionais de aminas, indicam que o nitrogênio foi devidamente incorporado nas amostras, confirmando sua funcionalização com EDA (He et al., 2021).

5.1.5 Análise Termogravimétrica (TG)

O resultado das curvas TGA em 10°C/min e em atmosfera inerte (Ni) encontra-se na Figura 10. As demais razões de aquecimento encontram-se disponíveis na sessão 5.1.6. Foi decido apresentar apenas a razão de aquecimento de 10°C/min pois é a razão com mais detalhamento das curvas. A amostra PFP apresentou uma massa residual restante de 1,86%, por sua vez, amostra BP apresentou uma massa residual de 2,30%, resultado pertinente na literatura, Tahir et al. (2019) encontrou uma massa residual de BP de 4,76% na mesma razão de aquecimento. Por fim, a amostra M apresentou 3,37% de massa residual. Pode-se observar três principais etapas de perda de massa para as biomassas secas (BP, PFP e M). O primeiro estágio (Estágio "I" - Figura 10), pode ser evidenciado a perda de cerca de 10% da massa das amostras secas, ocorrendo na faixa até uns 135°C, essa etapa provavelmente elucidada a perda de humidade, evaporação de alguns voláteis e hidrocarbonetos presentes na biomassa (Chen et al., 2021; Maia; De Moraes, 2016; Mohit; Remya, 2023; Moraes et al., 2017; Tarigan et al., 2022b). O mesmo comportamento é visto nos estudos de Tahir et al. (2019).

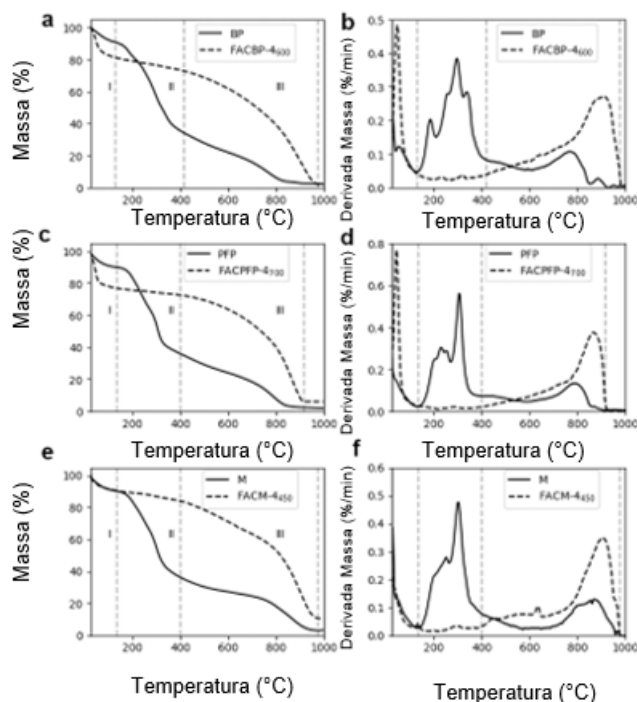
O segundo estágio (Estágio "II" – Figura 10) compreende a perda de cerca de 54% de massa, ocorrendo na faixa de temperatura entre 135-400°C, com um pico intenso próximo a 305°C. Sabe-se que amostras de biomassas em geral, há presença intensa dos principais compostos lignocelulósicos, que são hemicelulose, celulose e

lignina. A hemicelulose costuma a se decompor entre faixas de temperatura de 190-300°C com um pico na região de 250°C, já a celulose tende a se degradar termicamente entre a faixa de temperatura de 250-350°C, com pico intenso na faixa dos 330°C. Por sua vez, a lignina por ser um composto complexo, costuma se degradar junto com a hemicelulose e celulose nas faixas de temperatura de 200-550°C (Maia; De Moraes, 2016; Moraes et al., 2017). Moraes et al. (2017) e Peres et al. (2022) estudaram a pirólise no bagaço de cana de açúcar e encontraram regiões de degradação térmica próximas a estudada. Com isso, o segundo estágio de perda de massa pode ser atribuído a devolatilização dos compostos lignocelulósicos.

Por fim, o último estágio de perda de massa (Estágio “III” – Figura 10) compreende regiões de elevada temperatura ($> 800^{\circ}\text{C}$), apresentando um pico na região dos 750-850°C. Nessa faixa de temperatura é comum a degradação de materiais carbonáceos, compostos inorgânicos, alguns óxidos (Balogun et al., 2022; Chen et al., 2021; Tarigan et al., 2022b). Tarigan et al. (2022) (Tarigan et al., 2022b) estudaram as curvas TGA para a PFP e encontraram regiões similares a estudada.

Para as amostras funcionalizadas (FACBP-4₆₀₀, FACFP-4₇₀₀ e FACM-4₄₅₀) por se tratarem de amostras anteriormente pirolisadas, apresentaram menos picos de degradação térmica em comparação as amostras secas, e uma massa residual maior (6-10%), apresentando uma maior estabilidade térmica (Mohamed Hatta et al., 2023; Moraes et al., 2017). Pode ser encontrado dois estágios principais de degradação térmica para as amostras funcionalizadas, o primeiro na faixa de temperatura entre 30-115°C com um pico intenso na faixa dos 45°C, já o segundo estágio compreende a faixa de temperatura entre 400-975°C com outro pico intenso na faixa de 870-900°C. O pico do primeiro estágio (45°C) provavelmente está associado com a degradação do composto EDA (responsável pela funcionalização), como visto nas análises FTIR, EDX e XPS, trata-se de um composto de grupos funcionais de nitrogênio (amina) em estado líquido, altamente volátil.

Figura 10 - Curvas TG (a, c e e) e DTG (b, d e f) na razão de aquecimento de 10°C/min em fluxo de Ni das amostras BP, FACBP-4600, PFP, FACFP-4700, M e FACM-4450, respectivamente.



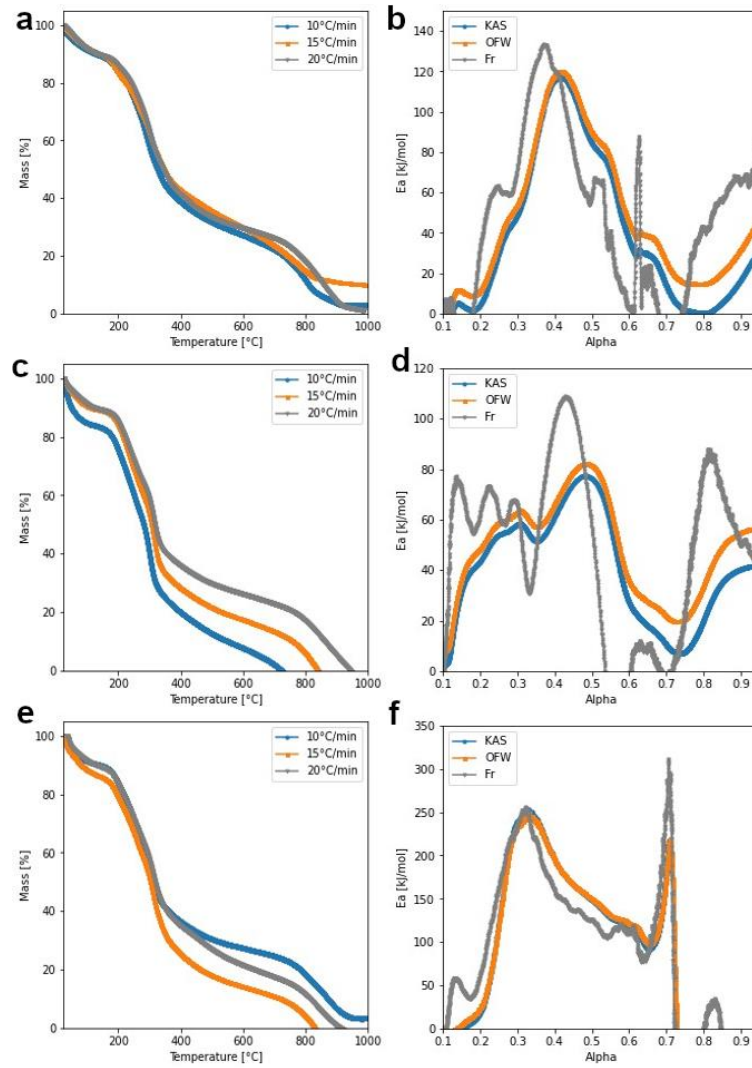
Fonte: Autoria própria.

Já o pico próximo a 870-900°C possivelmente se dá pela degradação do oxalato de potássio (forte indicativo de sucesso no processo de ativação) e compostos carbonáceos resistentes ao processo de ativação, esse processo é relacionado ao desenvolvimento de estrutura porosa, além da degradação de compostos inorgânicos (Correia et al., 2018). É visto que o oxalato de potássio é degradado nas faixas de temperatura de 500-580°C (Sevilla et al., 2018) e em temperaturas maiores (>800°C), pode ser observado picos originários de reações de redox, indicando gaseificação de grafite e redução do oxalato de potássio (K_2CO_3) pelo carbono (Rehman et al., 2022). A Figura S2 do material de apoio traz as curvas TG para o K_2CO_3 e EDA, corroborando tais picos encontrados.

5.1.6 Estudo cinético

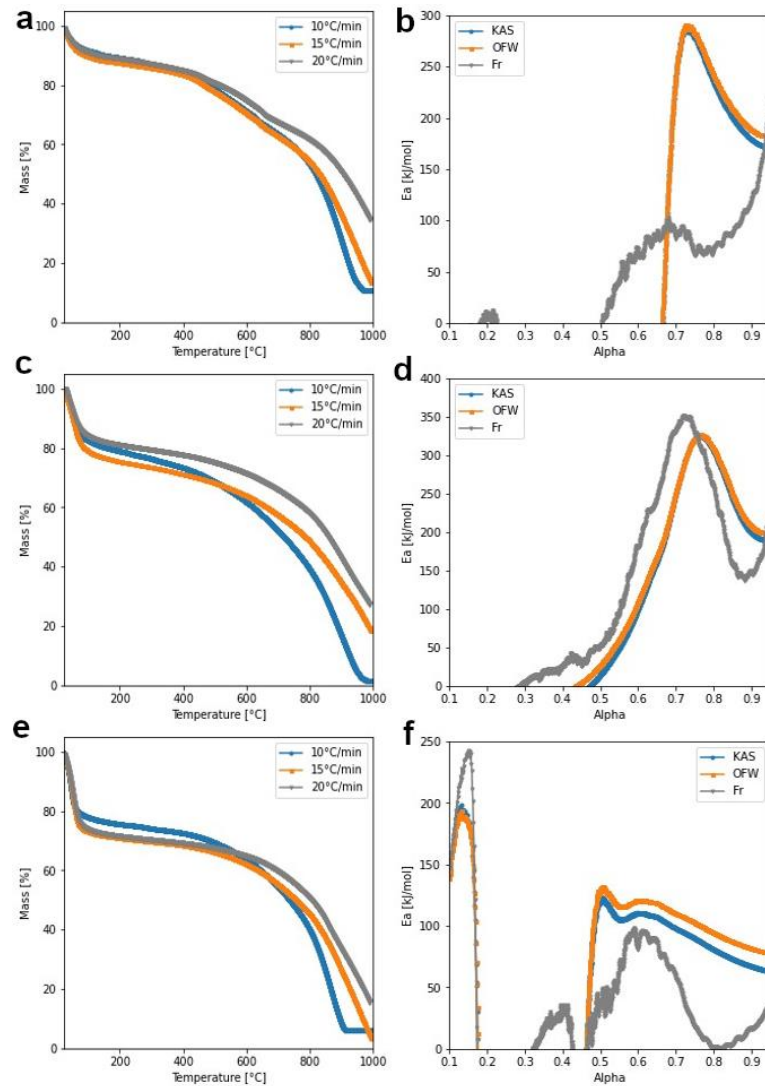
As Figuras 11 e 12 mostram as curvas TG com três razões de aquecimento (10, 15 e 20°C/min) e o gráfico da E_a em relação ao grau de conversão (α) das amostras secas (Figura 10) e funcionalizadas (Figura 11).

Figura 11 - Curvas TG (a, c e e) e Ea (b, d e f) das amostras secas BP (a e b), PFP (c e d) e M (e e f) pelos métodos KAS, OFW e Fr.



Fonte: Autoria própria.

Figura 12 - Curvas TG (a, c e e) e Ea (b, d e f) das amostras funcionalizadas FACBP-4₆₀₀ (a e b), FACPPF-4₇₀₀ (c e d) e FACM-4₄₅₀ (e e f) pelos métodos de KAS, OFW e Fr.



Fonte: Autoria própria.

De forma geral, a E_a depende fortemente do grau de conversão (alpha), e por meio de três métodos isoconversionais (KAS, OFW e Fr) foi possível determinar a E_a média e o A médio (Tahir et al., 2019b). Nesse estudo, o grau de conversão variou numa faixa entre 0,1-0,95, correspondendo a uma faixa de temperatura de 25 até 1000°C em três razões de aquecimento. Para a amostra BP (Figura 11b), a E_a atingiu um valor máximo de 133 kJ/mol (método Fr), correspondente ao $\alpha = 0,37$. Em seus estudos, Tahir et al. (2019b) encontraram um valor de E_a máximo para casca de banana na faixa de 121 kJ/mol, com $\alpha = 0,35$. No geral, ainda para a amostra BP, as E_a médias pra KAS, OFW e Fr ficaram em torno de 53,35, 60,52 e 72,43 kJ/mol, respectivamente. No mesmo estudo, Tahir et al. (2019b) encontraram um valor de E_a

médio para os três modelos cinéticos próximos a 94 kJ/mol. Já para a amostra FACBP-4₆₀₀ (Figura 12b), a E_a média para os modelos de KAS, OFW e Fr foram: 76,15, 75,04 e 107,58 kJ/mol, respectivamente. Para essa mesma amostra, a E_a máxima foi de 352 kJ/mol com um $\alpha = 0,72$.

Por sua vez, a amostra PFP apresentou uma E_a máxima de 108,77 kJ/mol com um $\alpha = 0,42$. Já os valores de E_a médios para os modelos de KAS, OFW e Fr foram 38,06, 47,14 e 73,30, respectivamente. Adicionalmente, a amostra FACPPF-4₇₀₀ apresentou E_a médias para KAS, OFW e Fr de 84,94, 84,26 e 38,23 kJ/mol, respectivamente, com uma E_a máxima de 242,26 kJ/mol em $\alpha = 0,15$. Por fim, a amostra M apresentou uma E_a máxima de 311,48 em $\alpha = 0,7$. Já para os valores médios de E_a para os modelos de KAS, OFW e Fr, foram: 90,22, 84,11 e 89,83, respectivamente. A amostra FACM-4₄₅₀ mostrou valores médios de E_a para os modelos KAS, OFW e Fr de 105,04, 93,23 e 76,85, respectivamente. Já para o valor máximo de E_a para essa mesma amostra, foi de 102,07 em $\alpha = 0,68$.

Na literatura tem-se alguns valores de E_a para materiais lignocelulósicos, como capim (178,72–188,93 kJ/mol), casca de amendoim (244,29–253,90 kJ/mol), capim-camelô (168,57–169,01 kJ/mol), agulha de pinheiro (281,50–291,49 kJ/mol), *Chlorella vulgaris* (211,09–220,79 kJ/mol), sabugo de milho (249,25–258,98 kJ/mol), *Typha latifolia* (182,67–184,58 kJ/mol) e casca de avelã (95,01–102,51 kJ/mol) (Tahir et al., 2019b). Esses valores foram mais baixos do que aqueles relatados anteriormente para os mesmos componentes de biomassas, possivelmente devido à degradação simultânea de numerosos constituintes (amido, glicose, frutose, sacarose, pectina, líquidos e proteínas, celulose, hemicelulose e lignina) e ao efeito catalítico de compostos alcalinos (Tahir et al., 2019b).

Esses valores são condizentes com biomassas lignocelulósicas, uma vez que a energia de ativação pode variar de 80 kJ/mol a 200 kJ/mol para a hemicelulose, 195–286 kJ/mol para a celulose e 18–65 kJ/mol para a lignina (Maia; De Moraes, 2016). De uma forma geral, as amostras secas apresentaram um valor de E_a menor do que as amostras ativadas e funcionalizadas, isso pode ser explicado devido à quebra de algumas ligações fracas e eliminação de componentes voláteis da biomassa seca, porque no início do processo, todas as ligações fortes não são quebradas (Maia; De Moraes, 2016).

Já para os valores de A , a amostra BP apresentou os seguintes valores para os modelos de KAS, OFW e Fr: 254, 287,15 e 335,19/s, respectivamente. Já a amostra

FACBP-4₆₀₀, para os mesmos modelos apresentou os seguintes valores de A: 356,83, 351,70 e 506,01/s, respectivamente. Esses valores maiores na amostra ativada e funcionalizada provavelmente indicam que o processo de funcionalização aumentou a reatividade da amostra, tornando-a mais suscetível à decomposição térmica. A funcionalização provavelmente introduziu grupos químicos que facilitam a quebra de ligações. Em adição, a amostra PFP evidenciou valores de A para KAS, OFW e Fr de 177,98, 220,50 e 342,80/s, respectivamente. Por sua vez, a amostra FACFP-4₇₀₀ mostrou os seguintes valores de A para os mesmos modelos cinéticos: 391,92, 389,36 e 178,87/s, respectivamente. Da mesma forma que na amostra FACBP-4₆₀₀, a funcionalização provavelmente aumentou a reatividade da amostra, embora seja interessante notar que o modelo Fr apresenta um valor relativamente menor. Isso pode indicar um comportamento de decomposição específico. Já a amostra M apresentou valores de A para KAS, OFW e Fr de 422,39, 393,93 e 420,67/s, respectivamente. Por fim, a amostra FAC-4₄₅₀ evidenciou valores de A para os mesmos modelos cinéticos de 489,44, 434,51 e 332,48/s, respectivamente. Assim como nas amostras anteriores de carvão ativado e funcionalizado, a funcionalização aumentou a reatividade, mas a amostra ainda exibe um comportamento único no modelo Fr.

Portanto, os resultados indicam que a funcionalização tende a aumentar a reatividade térmica das amostras de carvão ativado, tornando-as mais suscetíveis à decomposição. Além disso, diferentes biomassas (BP, PFP e M) também exibem comportamentos distintos, sugerindo que suas composições e estruturas desempenham um papel importante na cinética de decomposição. A análise desses valores de A, pode ser importante para compreender as propriedades termodinâmicas e cinéticas das amostras e pode ter implicações em várias aplicações, como a adsorção de poluentes.

5.2 Sorção de CO₂ e parâmetros texturais

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras estudadas foram disponibilizadas no seguinte link: https://drive.google.com/drive/folders/1xiBiehFkrIGo09j5vBdLb-cYrelP8T_1?usp=drive_link, e as características texturais estão listadas nas Tabelas 3, 4 e 5 assim como as análises elementares estão evidenciadas na Tabela 6. Os

parâmetros texturais de todas as amostras, incluindo as que não obtiveram um desempenho ótimo de CO₂ foram mostradas, uma vez que esses parâmetros são importantes no estudo da captura do CO₂. Já para as análises CHN, foram mostradas apenas para as melhores amostras. Os parâmetros texturais em sorção de N₂ foram nulos em todas as amostras estudadas (principalmente aquelas com maior grau de impregnação), provavelmente devido a interação de grupos funcionais nitrogenados de superfície (N₂), provenientes da EDA, com o N₂ da sorção, causando uma repulsa do gás, culminando em valores próximos a nulos.

Tabela 3 - Composição química elementar das amostras de estudo.

Amostra	Composição química (%)			
	O	C	H	N
BP	49,9	42,61	6,19	1,30
FACBP-4 ₆₀₀	51,38	41,26	6,09	1,27
PFP	53,44	39,69	5,67	1,2
FACPFP-4 ₇₀₀	54,92	38,18	5,86	1,04
M	52,89	40,02	5,91	1,17
FACM-4 ₄₅₀	52,89	40,02	5,91	1,17

Fonte: Autoria própria.

5.2.1 Efeito do método de preparo

Os resultados referentes aos parâmetros texturais em CO₂ e os dados de captura de CO₂ das amostras estudadas, considerando o efeito de preparo, encontram-se na Tabela 4 e Figura 13.

Tabela 4 – Parâmetros texturais das amostras de estudo referentes ao efeito de preparo.

Amostra	Fluxo de CO ₂		
	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	V _{micro} ^c (cm ³ /g)
BP	0,02	0	< 0,01
FACBP-1	57,85	0,02	0,03
FACBP-2	15,49	0,02	0
PFP	0	0	0
FACPFP-1	9,04	< 0,01	0,01
FACPFP-2	5,1	< 0,01	0,01

M	0	0	0
FACM-1 (4 ₄₅₀)	68.25	0.04	0.02
FACM-2	24.12	< 0.01	0.02

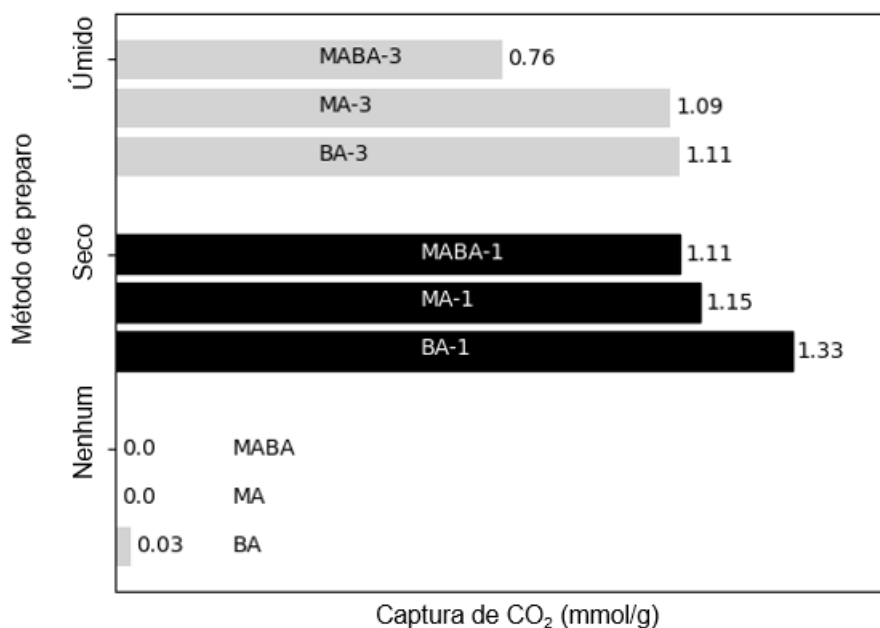
S_{BET}^a Área superficial foi calculada usando o método BET.

V_p^b Volume total de poros foi mensurado usando o método BJH.

V_{micro}^c Volume de microporos foi calculado utilizando o método DR.

Fonte: Autoria própria.

Figura 13 - Valores de captura de CO₂ das amostras referentes ao método de preparo.



Fonte: Autoria própria.

Por meio da Figura 13, pode-se relatar que para todas as amostras, os maiores valores de captura de CO₂ relativos ao modelo de preparo foi do método seco.

Para as amostras de banana, o modelo de preparo úmido apresentou uma captura de CO₂ de 1,11 mmol/g enquanto no modo de preparo seco, o valor foi de 1,33 mmol/g. Já para a amostra de maracujá, o mesmo comportamento foi observado, uma adsorção de CO₂ de 1,09 mmol/g para modo de preparo úmido, contra 1,15 mmol/g do método de preparo seco. Por fim, para a amostra que mistura banana e maracujá, o mesmo comportamento foi visto. Para o método úmido, foi observado uma adsorção de CO₂ de 0,76 mmol/g contra 1,11 mmol/g do modelo seco.

Uma possível explicação para o efeito do modo de preparo se dá pelos parâmetros texturais encontrados (Tabela 4). Observa-se principalmente que os

valores da Área Superficial Específica BET para o método seco são superiores quando comparados ao método úmido, esse indicativo pode explicar o aumento da captura de CO₂ ter sido maior no método de preparo seco, uma vez que há mais locais disponíveis para a adsorção de moléculas no material, proporcionando uma maior eficiência de adsorção (Abuelnoor et al., 2021; He et al., 2021; Pietrzak et al., 2014). Estudos de Pietrzak et al. (2014), confirmam que o modo de preparo seco é mais eficaz para captura de CO₂, os autores compararam dois tipos de modo de impregnação química e evidenciaram que na mistura a seco, as áreas superficiais aumentaram.

Possíveis explicações por ter ocorrido esse aumento na área BET se dá pela distribuição mais uniforme das partículas. Na mistura seca, a pulverização dos sólidos do ativador químico e sua mistura direta com a biomassa podem levar a uma distribuição mais uniforme dos componentes ativos na mistura. Isso facilita a interação entre os materiais e, conseqüentemente, pode aumentar a eficiência da adsorção. Outra provável explicação se dá pela simplicidade do processo seco, o método de mistura seca é mais simples em comparação com a impregnação úmida, o que pode levar a menos barreiras para a interação entre os componentes. A simplicidade do processo pode favorecer a formação de estruturas mais propícias à adsorção eficaz. Também deve se considerar a menor interação com a água, uma vez que na impregnação úmida, a presença de água pode influenciar a distribuição dos componentes ativos e a formação de certas estruturas indesejadas. No método seco, a menor interação com a água pode resultar em sólidos com características mais propícias à adsorção.

5.2.2 Efeito do grau de impregnação

Os resultados referentes aos parâmetros texturais em CO₂ e os dados de captura de CO₂ das amostras estudadas, considerando o efeito do grau de impregnação, encontram-se na Tabela 5 e Figura 14.

Tabela 5 – Parâmetros texturais das amostras de estudo referentes ao efeito do grau de impregnação.

Amostra	Fluxo de CO ₂
---------	--------------------------

	S_{BET}^a (m ² /g)	V_p^b (cm ³ /g)	V_{micro}^c (cm ³ /g)
BP	0,02	0	< 0,01
FACBP-1	57,85	0,02	0,03
FACBP-3 ₃	11,49	< 0,01	0
FACBP-3 ₅	47,83	0,02	0,03
PFP	0	0	0
FACFP-1	9,04	< 0,01	0,01
FACFP-3 ₃	0	0	0
FACFP-3 ₅	0	0	0
M	0	0	0
FACM-1(4 ₄₅₀)	68,25	0,04	0,02
FACM-3 ₃	7,01	< 0,01	< 0,01
FACM-3 ₅	16,67	< 0,01	0,01

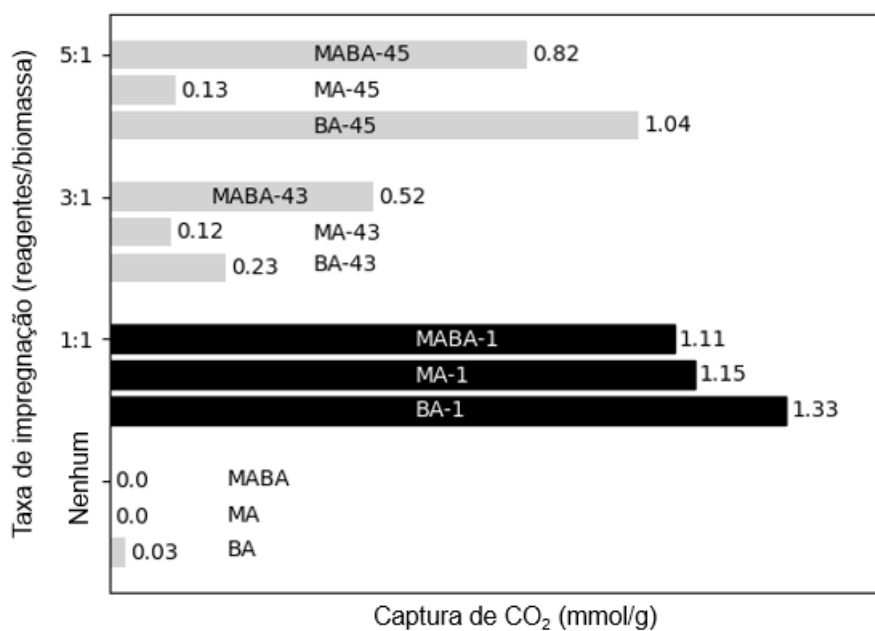
S_{BET}^a Área superficial foi calculada usando o método BET.

V_p^b Volume total de poros foi mensurado usando o método BJH.

V_{micro}^c Volume de microporos foi calculado utilizando o método DR.

Fonte: Autoria própria.

Figura 14 - Valores de captura de CO₂ das amostras referentes ao grau de impregnação.



Fonte: Autoria própria.

O melhor grau de impregnação, considerando as condições específicas para este trabalho, foi de 1:1 (Reagentes/carvão ativado).

Para a amostra de banana, os valores de captura de CO₂ nas taxas de impregnação de 1:1, 3:1 e 5:1 foram: 1,33, 0,23 e 1,04 mmol/g, respectivamente. Já para a amostra de maracujá, os valores de CO₂ nas taxas de impregnação de 1:1, 3:1 e 5:1 foram: 1,15, 0,12 e 0,13 mmol/g, respectivamente. Por fim, para a amostra da mistura das biomassas os valores de CO₂ nas taxas de impregnação de 1:1, 3:1 e 5:1 foram: 1,11, 0,52 e 0,82 mmol/g, respectivamente (Figura 14).

Pode-se observar que as amostras atingiram um máximo de adsorção de CO₂ no grau de impregnação de 1:1. Aumentando a taxa de impregnação, observa-se uma queda na captura de CO₂, isso provavelmente se deve ao bloqueio dos poros por estarem saturados do agente ativante, conseqüentemente, os poros estando bloqueados, a capacidade de adsorção é reduzida (Mohamed Hatta et al., 2023; Xiao et al., 2022).

Com o bloqueio dos poros, o volume de microporo tende a decrescer, como visto na Tabela 5. Observa-se também, que os maiores valores da área BET, estão associados a taxa de impregnação de 1:1, a qual obteve a maior captura de CO₂, corroborando a hipótese de que os parâmetros texturais influenciam diretamente na adsorção do CO₂ (Liu; Huang, 2018; Wang et al., 2022a; Xie et al., 2022).

5.2.3 Efeito da temperatura de carbonização

A temperatura de carbonização desempenha um papel fundamental no desenvolvimento de poros e na formação de grupos funcionais durante o processo de ativação e funcionalização (Wang et al., 2022a).

Os resultados referentes aos parâmetros texturais em CO₂ e os dados de captura de CO₂ das amostras estudadas, considerando o efeito da temperatura de carbonização, encontram-se na Tabela 6 e Figura 15.

Tabela 6 - Parâmetros texturais das amostras de estudo referentes ao efeito da temperatura de carbonização.

Amostra	Fluxo de CO ₂		
	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	V _{micro} ^c (cm ³ /g)

BP	0,02	0	< 0,01
FACBP-1	57,85	0,02	0,03
FACBP-4 ₆₀₀	71,12	0,02	0,04
FACBP-4 ₇₀₀	41,61	0,01	0,02
PFP	0	0	0
FACFPF-1	9,04	< 0,01	0,01
FACFPF-4 ₆₀₀	64,78	0,02	0,04
FACFPF-4 ₇₀₀	105,57	0,03	0,06
M	0	0	0
FACM-4 ₄₅₀ (FACM-1)	68,25	0,04	0,02
FACM-4 ₆₀₀	60,65	0,02	0,03
FACM-4 ₇₀₀	0	0	0

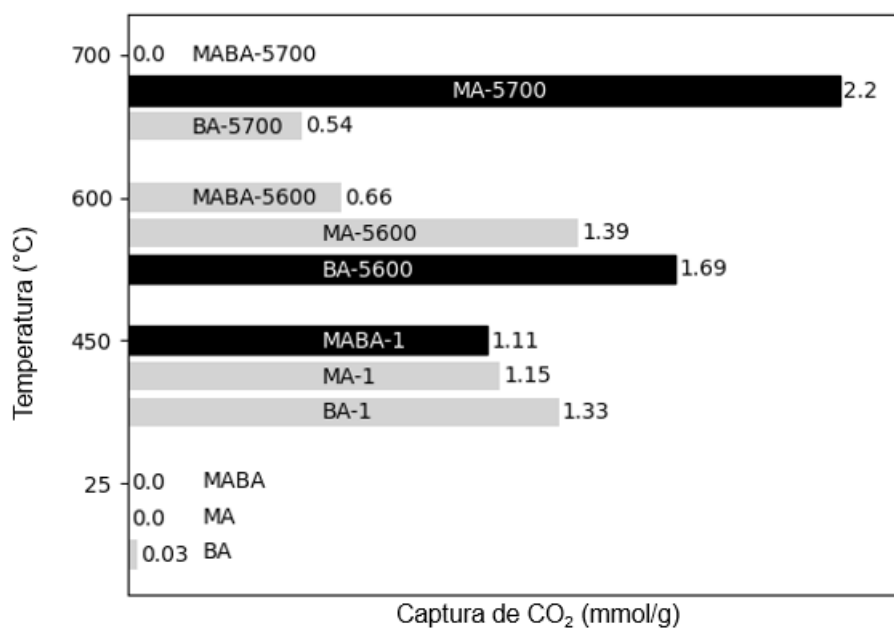
S_{BET}^a Área superficial foi calculada usando o método BET.

V_p^b Volume total de poros foi mensurado usando o método BJH.

V_{micro}^c Volume de microporos foi calculado utilizando o método DR.

Fonte: Autoria própria.

Figura 15 - Valores de captura de CO₂ das amostras referentes a temperatura de carbonização.



Fonte: Autoria própria.

Para a temperatura de carbonização, considerando as condições específicas desse trabalho, observou-se que cada amostra teve uma temperatura de otimização para captura de CO₂.

Para as amostras de banana (FACBP-1, FACBP-4₆₀₀ e FACBP-4₇₀₀), a melhor temperatura de carbonização foi de 600°C (1,69 mmol/g de CO₂). Já para as amostras de maracujá (FACPFP-1, FACPFP-4₆₀₀ e FACPFP-4₇₀₀), a melhor temperatura de carbonização foi de 700°C (2,2 mmol/g de CO₂). Por fim, para as amostras de mistura (FACM-1, FACM-4₆₀₀ e FACM-4₇₀₀) a melhor temperatura de carbonização foi de 450°C (1.11 mmol/g de CO₂).

Para a amostra de banana, observou-se que a capacidade de adsorção de CO₂ primeiramente aumentou e depois decresceu com o aumento da temperatura, seguindo esse padrão, fato recorrente em alguns estudos (Ahmed et al., 2019; He et al., 2021; Wang et al., 2022a; Xie et al., 2022). Provavelmente se aumentássemos mais a temperatura, a amostra de maracujá tenderia a ter um decréscimo na captura de CO₂. Por sua vez, a amostra da mistura M, chegou no seu limite de captura de CO₂ na temperatura de 450°C (1.11 mmol/g).

Esse padrão de aumento da capacidade de captura de CO₂ com o aumento de temperatura até um certo limite e depois o decréscimo da adsorção de CO₂, pode ser explicado, porque, provavelmente o acréscimo de temperatura intensifica reações entre o agente ativante (oxalato de potássio) e o carbono, culminando na perda de átomos de carbono, causando um alargamento de poros formado durante o processo de carbonização, após um limite de temperatura, essa estrutura porosa tende a se romper, colapsando os poros e provavelmente diminuindo a área superficial BET e volume de microporo (He et al., 2021).

Com relação aos parâmetros textuais, para as amostras de banana, a amostra FACBP-4₆₀₀ apresentou os maiores valores de área BET e volume de microporo (71,12 m²/g e 0,04 cm³/g, respectivamente). Por sua vez, para as amostras de maracujá, a amostra FACPFP-4₇₀₀ apresentou os maiores valores de área BET e volume de microporo (105,57 m²/g e 0,06 cm³/g, respectivamente). Por fim, para as amostras de mistura, a amostra FACM-4₄₅₀ apresentou os maiores valores de área BET e volume de microporo (68,25 m²/g e 0,02 cm³/g, respectivamente). Percebe-se que as amostras com maiores valores de área BET e volume de microporo, são as que apresentam maior captura de CO₂, corroborando estudos da literatura que validam que uma maior área superficial específica e maior volume de microporo são

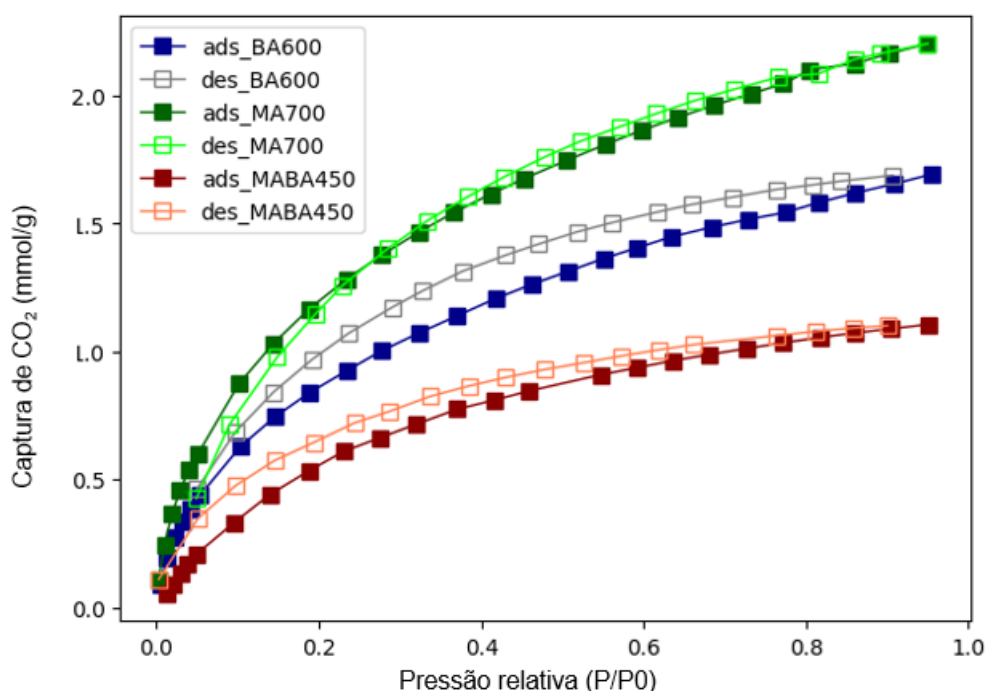
fatores preponderantes na adsorção de CO₂ (Heidarinejad et al., 2020; Huang et al., 2019; Quan et al., 2021).

Quan et al. (2021) estudou a influência da temperatura de carbonização em carvão ativado na captura de CO₂ e concluiu que a temperatura de carbonização (ativação) exerce uma grande influência na área superficial específica e no volume de microporo, com o aumento da temperatura de carbonização, a área específica e o volume de microporo tendem a aumentar e posteriormente reduzir quando se aumenta novamente a mesma temperatura, em seu trabalho a temperatura de otimização foi de 600°C.

5.2.4 Isotermas de adsorção/dessorção de CO₂

As isotermas de adsorção/dessorção das amostras FACBP-4₆₀₀, FACFP-4₇₀₀ e FACM-4₄₅₀ a 0°C e 1 bar, encontram-se na Figura 16.

Figura 16 – Isotermas de adsorção(ads)/dessorção(des) em CO₂ para as melhores amostras de estudo a 0°C e 1 bar.



Fonte: Autoria própria.

Todas as isotermas de CO₂ estudadas são do tipo I da classificação da IUPAC, em que é caracterizada por uma curva de adsorção que mostra um rápido e contínuo aumento da quantidade de adsorbato com o aumento da pressão, atingindo um valor

de saturação (Peres; Morais; Resende, 2024; Serafin et al., 2022a). SERAFIN et al. (2022a) estudou a adsorção de CO₂ em resíduos de biomassas de máscaras cirúrgicas e encontrou o mesmo tipo de isoterma de adsorção.

A amostra FACFP-4₇₀₀ demonstra uma capacidade máxima de captura de CO₂ notável, atingindo 2,2 mmol/g. Por sua vez, a amostra FACBP-4₆₀₀ apresenta uma eficiência significativa, com um valor de captura de 1,69 mmol/g, enquanto a amostra FACM-4₄₅₀ exibe uma captura de CO₂ de 1,11 mmol/g. A diferença nos valores de captura de CO₂ entre as amostras, pode estar associada as diferentes propriedades físico-químicas das mesmas, como visto nas análises de caracterização (principalmente DRX e TGA) (Guo et al., 2020). Os maiores valores de adsorção de CO₂ apresentados na Figura 16 possivelmente estão relacionados as maiores áreas superficiais específicas e volume de microporo das mesmas amostras, como evidenciado na Tabela 6, em combinação com as forças atrativas de van der Waals (adsorção física) no sistema de poros das amostras, isso poderia ser explicado pelo processo de ativação do K₂C₂O₄.H₂O, corroendo a superfície de carbono, justificando os valores máximos de captura de CO₂ encontrados (Ahmed et al., 2019; Quan et al., 2021). Pode-se perceber também, principalmente para as amostras FACBP-4₆₀₀ e FACM-4₄₅₀, a presença de histerese, indicando a possível existência de mesoporos. A presença de histerese está relacionada a condensação capilar do N₂ (He et al., 2021).

Os resultados não apenas evidenciam a eficácia dessas amostras na captura de CO₂, mas também fornecem insights valiosos sobre as propriedades estruturais, como a presença de mesoporos, que desempenham um papel crucial na interação gasosa.

A Tabela 7 mostra alguns valores de captura de CO₂ encontrados na literatura.

Tabela 7 – Captura de CO₂ em alguns materiais de biomassas e não biomassas da literatura a 0 e 1 bar.

Material precursor	Captura de CO ₂ (mmol/g) a 0°C	Ref.
Biomassas		
Folhas de samambaia	4.52	Serafin et al. (2017)
Casca de avelã	5.68	C. Ma et al. (2022)
Semente de lótus	5.72	Xie et al. (2022)
Casca de laranja	4.27	Rehman et al. (2022)

Frutos de palmeira	1.3	Parshetti et al. (2015)
Casca do maracujá	2.2	Este trabalho
Casca de banana	1.69	Este trabalho
Mistura de casca de maracujá e banana	1.11	Este trabalho
Não biomassas		
MOF	8.1	Singh et al. (2019)
Zeolita	3.57	Dziejarski et al. (2023)

Fonte: Autoria própria.

5.3 Modelo preditivo

5.3.1 Estatística descritiva

Uma análise descritiva de todos os dados foi performada, dados como valor mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão foram contemplados. A Tabela 8 traz os resultados da estatística descritiva.

Tabela 8 - Estatística descritiva dos dados.

	CO2_Uptake	BET	Vol_pore	Vol_micro
count	21,00	21,00	21,00	21,00
mean	0,79	29,05	0,01	0,02
std	0,59	31,45	0,01	0,01
min	0,00	0,00	0,00	0,00
25%	0,23	3,37	0,00	0,00
50%	0,76	15,49	0,01	0,01
75%	1,11	57,85	0,02	0,03
max	2,20	105,58	0,04	0,05

^a CO₂ Uptake é o valor de captura de CO₂ (mmol/g).

^b BET é o valor da área superficial específica BET (m²/g).

^c Vol_micro é o valor do volume de microporos (cm³/g).

^d Temp. é a temperatura de adsorção (°C).

Fonte: Autoria propria.

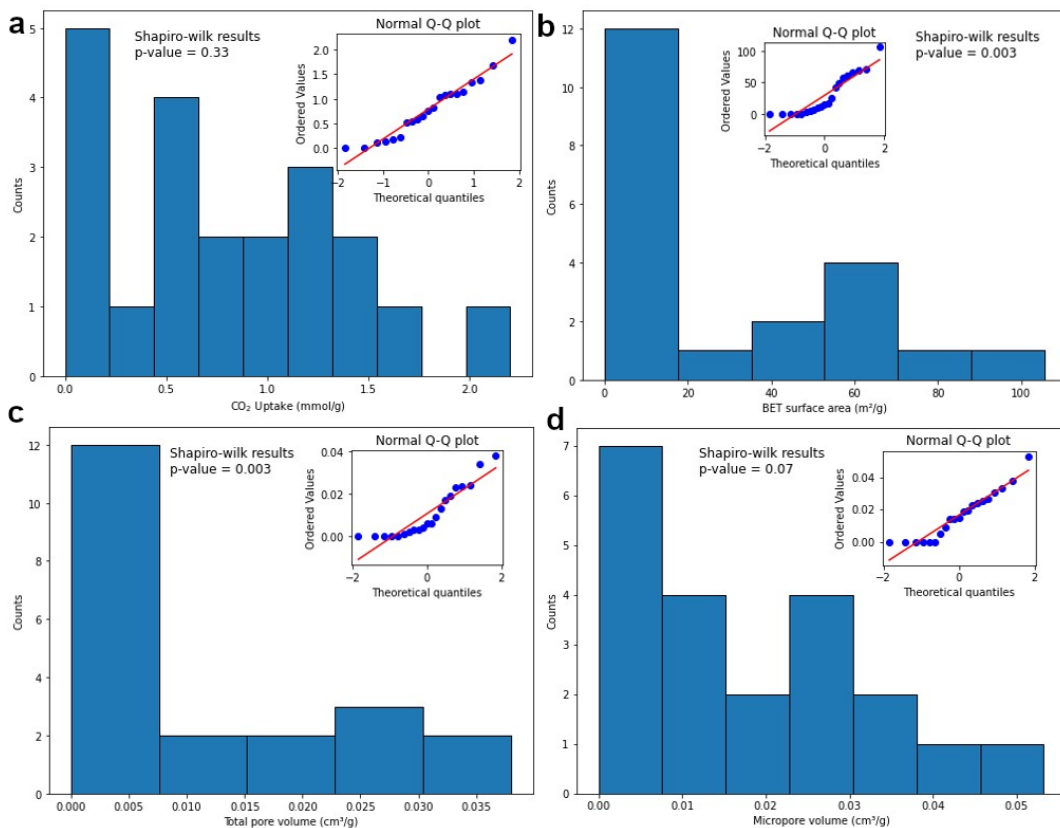
Pode-se observar que o valor médio de captura de CO₂ dos dados coletados (*mean*) para esse trabalho foi de 0,79 mmol/g com um desvio padrão (*std*) de 0,59 mmol/g. Ainda pode-se discutir que o mínimo valor de captura de CO₂ foi nulo (0 mmol/g) e o máximo foi de 2,2 mmol/g. Já a mediana ficou em torno de 0,76 mmol/g. Já para a área superficial específica BET, tem-se um valor médio de 29,05 m²/g com um desvio padrão de 31,45 m²/g. Observa-se que os valores a área BET ficaram numa

faixa até 105,58 m²/g, com a mediana de 15,49 m²/g. Por sua vez, os dados referentes ao volume de microporo tiveram uma média de 0,01 cm³/g com um desvio padrão de 0,01 cm³/g. O volume de microporo apresentou uma variação na faixa de até 0,05 cm³/g.

5.3.2 Testes de normalização

Para a análise de normalidade, a Figura 17 traz os resultados do teste de Shapiro-Wilk, além dos gráficos de normalidade (histograma) e Q-Q Plot.

Figura 17 - Resultados dos testes de normalidade para os dados CO₂ uptake (mmol/g)(a), Área superficial específica BET (m²/g)(b), Volume de poro (cm³/g)(c) e Volume de microporo (cm³/g)(d).



Fonte: Autoria própria.

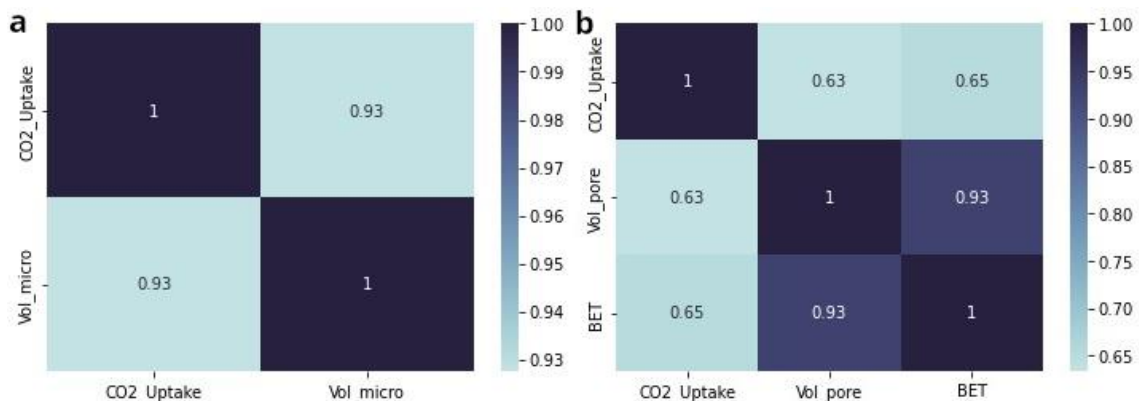
O teste de Shapiro-Wilk é usado para avaliar a normalidade dos dados. A hipótese nula deste teste afirma que os dados seguem uma distribuição normal (p-value > 0.05), e um p-value inferior a 0,05 indica que a hipótese nula pode ser rejeitada, havendo uma distribuição não normal (Bishara; Li; Conley, 2021).

Ao analisar a variável alvo (CO_2 Uptake), observa-se um p-value de 0,33 no teste de Shapiro-Wilk, e, além disso, ao examinar o histograma e o gráfico Q-Q plot (Figura 7a), identifica-se uma distribuição normal dos dados. Foi observado que o volume de microporo também apresenta uma distribuição normal dos dados (p-value = 0,07). No entanto, ao considerar as variáveis independentes, como a área superficial específica BET, e volume de poro, nota-se uma distribuição não normal dos dados. Os p-values associados a essas variáveis são inferiores a 0,05 (0,003 e 0,003, respectivamente), e essa afirmação é corroborada pelos histogramas e pelos gráficos Q-Q plot (Figuras 17b, 17c e 17d).

5.3.3 Testes de correlação

Pra os testes de correlação linear, a Figura 18a traz a matriz de correlação de Pearson para os dados que seguem uma distribuição normal (paramétricos) e a Figura 18b traz a matriz dos coeficientes de correlação Tau (T) para as variáveis que não seguiram uma distribuição normal.

Figura 18 - Resultados dos coeficientes de Pearson (r) e Kendall (T) para os testes de correlação linear para os dados paramétricos (a) e não paramétricos (b),



CO2 Uptake é o valor de captura de CO_2 (mmol/g).
 BET é o valor da área superficial específica BET (m^2/g).
 Vol_pore é o valor do volume total de poros (cm^3/g).
 Vol_micro é o valor do volume de microporos (cm^3/g).

Fonte: Autoria própria.

O teste de correlação linear de Kendall é uma ferramenta apropriada para analisar conjuntos de dados de pequeno porte, especialmente quando a distribuição dos dados não segue uma distribuição normal, tornando-o um método não

paramétrico. O coeficiente Tau (T) de Kendall é uma medida que quantifica o grau de correlação entre variáveis, variando em uma escala de -1 a 1:

- Um valor de 1 ou -1 é atribuído a uma correlação perfeita entre as variáveis, indicando que elas se movem em perfeita concordância ou discordância, respectivamente.
- Valores entre +/-0,7 e +/-0,9 sugerem uma correlação forte, indicando que as variáveis têm uma relação significativa entre si, mas não necessariamente perfeita.
- Valores na faixa de +/-0,4 a +/-0,6 denotam uma correlação moderada, o que significa que as variáveis estão relacionadas de maneira substancial, mas com alguma variação.
- Números entre +/-0,1 e +/-0,3 representam uma correlação fraca, indicando uma relação relativamente tênue entre as variáveis.
- Quando o coeficiente é igual a zero, isso indica a ausência de correlação, sugerindo que as variáveis não estão relacionadas linearmente.

O uso do coeficiente de correlação de Kendall e a interpretação dos seus valores fornecem insights valiosos sobre as relações entre as variáveis, especialmente quando os dados não atendem aos pressupostos da distribuição normal, tornando-o uma ferramenta essencial na análise estatística de conjuntos de dados de menor porte (Akoglu, 2018).

Neste estudo, ao aplicar o coeficiente de correlação Tau de Kendall, identificou-se que a maior correlação observada é entre a área superficial específica BET e o volume de poros ($T = 0,93$), revelando uma correlação forte entre essas duas variáveis. Essa forte correlação entre a área BET e o volume de poros foi confirmada por estudos anteriores (Peres; Rosa; De Moraes, 2022; Serafin et al., 2021; Wang et al., 2022a).

No que se refere à variável alvo, CO_2 Uptake, observou-se uma correlação moderada com a área BET e o volume de poros ($T = 0,65$ e $0,63$, respectivamente).

Por outro lado, a correlação linear de Pearson é utilizada quando se tem uma distribuição normal dos dados, e seu coeficiente (r), segue a mesma faixa de valores do coeficiente T de Kendall. O resultado r mostrou uma correlação muito forte entre a variável alvo CO_2 Uptake com o volume de microporo ($r = 0,93$), fato observado em estudos anteriores, que relatam que o volume de microporo é um dos fatores

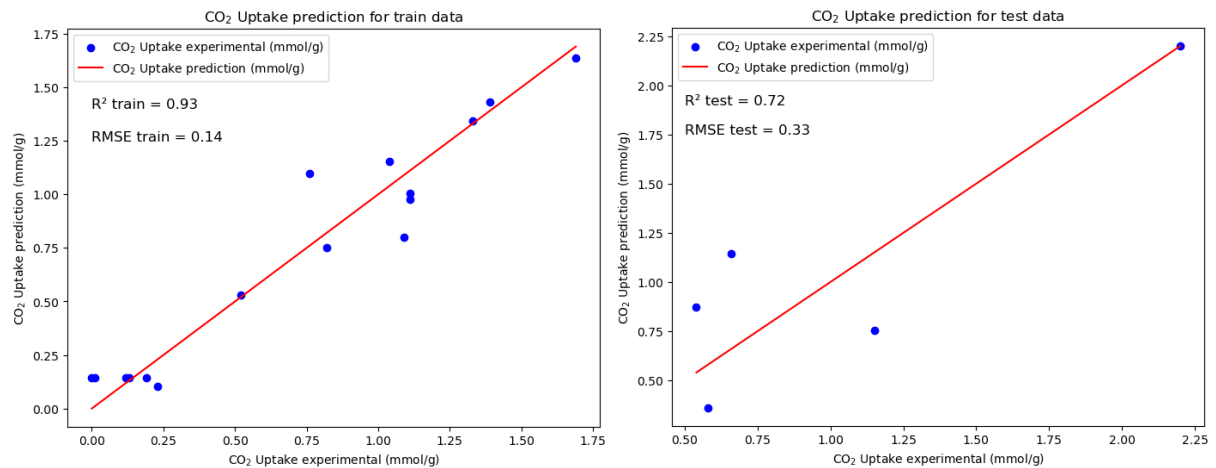
essenciais na mensuração de CO₂ (Ahmed et al., 2019; Bläker et al., 2019; Guo et al., 2020; Kaya; Uzun, 2020; Liu; Huang, 2018; Serafin et al., 2017).

Portanto, todas as variáveis em questão possuem uma certa correlação linear com a variável dependente CO₂ Uptake, variando entre forte e moderada. Esses resultados contribuem para uma melhor compreensão das relações entre as variáveis neste contexto específico de captura de CO₂ e fornecem informações valiosas para futuras pesquisas e aplicações práticas.

5.3.4 Modelo de regressão linear múltipla

A Figura 19 traz os resultados dos modelos de regressão linear múltipla do modelo de *machine learning*, divididos em dados de treino (80% dos dados coletados) e teste (20% dos dados coletados), com os dados do coeficiente de determinação (R^2), e raiz quadrada do erro médio (RMSE). Foram considerados como variáveis explicativas a área superficial BET e volume de microporo, uma vez que a área BET e o volume de poro apresentam colinearidade, com isso, a remoção de uma variável é recomendado, e como variável resposta é a captura de CO₂.

Figura 19 - Regressão linear dos dados de treino (a) e regressão linear dos dados de teste (b).



Fonte: Autoria própria.

No contexto de aprendizado de máquina, é fundamental avaliar o desempenho do modelo em dados de treinamento e teste. Geralmente, espera-se que o modelo tenha uma precisão superior nos dados de treinamento em comparação com os dados de teste, uma vez que o modelo é ajustado com base nos dados de treinamento e, posteriormente, é aplicado aos dados de teste.

No presente estudo, observa-se que os dados de treinamento exibiram uma precisão de 93% ($R^2 = 0,93$) com um erro quadrático médio (RMSE) de 0,14. Por outro lado, nos dados de teste, o modelo demonstrou um desempenho de cerca de 72% de precisão ($R^2 = 0,72$) com um RMSE de 0,33. Esses resultados são consistentes com as expectativas, onde é comum que o desempenho do modelo seja ligeiramente inferior nos dados de teste em comparação com os dados de treinamento.

A equação 1 abaixo é sobre a reta de regressão dos dados do modelo preditivo:

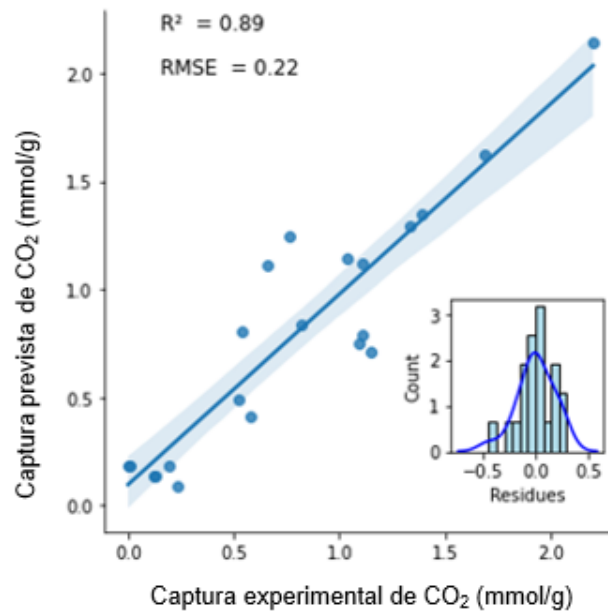
$$\text{CO}_2 \text{ Uptake} = 0.14 - 3.36 \cdot 10^{-3} \times \text{BET} + 45.33 \times \text{vol_micro} \quad (1)$$

Para exemplo, aplicou-se os valores (*CO₂ Uptake*, BET, vol pore e vol micro) da melhor amostras (FACFP-4₇₀₀) na máquina preditiva (BET = 105,575 m²/g, e vol_micro = 0,053 cm³/g), obtêm-se uma previsão de captura de CO₂ de 2,19 mmol/g. Considerando que a captura de CO₂ experimental para esse estudo foi de 2,2 mmol/g, apresenta-se como um ótimo resultado, porém nada garante que o dado não estava no conjunto de treinamento, propiciando um viés de pesquisa. Para superar esse viés, identifica-se a possibilidade de melhorar o desempenho do modelo nos dados de teste aplicando a validação cruzada. A validação cruzada é uma técnica que pode ajudar a avaliar e melhorar a generalização do modelo, fornecendo uma estimativa mais confiável do desempenho em dados não observados. Portanto, sua aplicação pode ser uma abordagem promissora para aprimorar a robustez e a capacidade preditiva do modelo.

5.3.5 Otimização da performance e métricas do modelo

A Figura 20 traz os resultados da otimização do modelo com a validação cruzada. O modelo de validação cruzada é de extrema importância, pois garante que todos os dados serão usados tanto como treino quanto como teste, é uma importante ferramenta para aumentar a precisão do modelo e reduzir o viés dos dados.

Figura 20 - Modelo de regressão linear múltipla com validação cruzada aplicada e histograma dos resíduos.



Fonte: Autoria própria.

A equação 2 representa a reta de regressão linear múltipla com os coeficientes do modelo final.

$$\text{CO}_2 \text{ Uptake} = 0.14 - 9.18 \cdot 10^{-3} \times \text{BET} + 54.71 \cdot \text{vol_micro} \quad (2)$$

Com base na Figura 20, é evidente que a aplicação da validação cruzada teve um impacto positivo no desempenho do modelo. A precisão do modelo aumentou para 89% ($R^2 = 0,89$) em comparação com os 73% do modelo que não utilizou validação cruzada. Além disso, o valor do erro quadrático médio (RMSE) foi reduzido para 0,22, em contraste com o RMSE de 0,33 do modelo de teste sem validação cruzada. Essas melhorias indicam claramente que o modelo preditivo de regressão linear múltipla, quando combinado com a validação cruzada, obteve um aumento significativo na precisão. Esses resultados demonstram a eficácia da validação cruzada como uma técnica que aprimora a capacidade de generalização do modelo, tornando-o mais preciso e confiável em relação aos dados não observados. Isso é crucial para garantir que o modelo seja robusto e capaz de fazer previsões precisas em cenários do mundo real.

Li et al. (2023) desenvolveram um modelo de machine learning baseado em Random Forest para prever a capacidade de adsorção de CO₂ em metal organic frameworks (MOFs), e encontraram um R² de 0,89 para os dados de treino. Por sua vez, Noroozian et al. (2023) estudaram a predição de captura de CO₂ em alumina funcionalizada e ativada (KOH) por rede neural artificial e encontraram um valor de R² de 0,94. Adicionalmente, Maheri et al. (2023) criaram um modelo de machine learning através de rede neural artificial para prever a captura de CO₂ em resíduos de biomassas, e encontraram um R² de 0,85 para os dados de teste.

Aplicando os mesmos dados experimentais do FACFPF-4₇₀₀ anteriores (BET = 105,575 m²/g e vol_micro = 0,053 cm³/g) no modelo preditivo com validação cruzada, encontrou-se um valor predito de captura de CO₂ de 2,08 mmol/g, em comparação com 2,10 mmol/g do modelo sem a validação cruzada. Resultado bem próximo do modelo sem a validação, porém garante que não houve viés de pesquisa e dá maior credibilidade para dados não vistos.

Em adição, a equação 2 traz a reta de predição do modelo de regressão linear múltipla, observa-se a contribuição de cada variável independente no modelo. Por exemplo, pode-se notar que a variável mais sensível é o volume de microporo, pois uma variação de uma unidade no volume de microporo (cm³/g) corresponderia a uma variação de 54,71 mmol/g na captura de CO₂. Por outro lado, uma variação de uma única unidade na área BET (m²/g), acarretaria em uma variação de captura de CO₂ de -9,18.10⁻³.

Com isso, pode-se afirmar que as variáveis de área superficial específica BET e volume de microporo, explicam cerca de 89% a variação da captura de CO₂, resultados similares a estudos anteriores (Peres; Rosa; De Moraes, 2022; Serafin et al., 2017).

5.4 Limitações e futuras perspectivas

Neste trabalho, a captura de CO₂ em carvão ativado e funcionalizado de cascas de biomassas foi realizada em escala laboratorial, para complementar o estudo, foi criado um modelo simples de predição de captura de CO₂ com base nos dados experimentais, utilizando o modelo supervisionado da regressão linear múltipla e melhorado por validação cruzada. Os resultados mostraram-se promissores pelo contexto geral, a melhor amostra (amostra FACFPF-4₇₀₀) alcançou uma máxima

captura de CO₂ de 2,2 mmol/g a 0°C e 1 bar. Já o modelo preditivo foi melhorado com validação cruzada tendo uma precisão aumentada de 73 para 89%. Para esse estudo foi considerado apenas a adsorção com o gás CO₂, seria interessante avaliar o efeito de outros gases, como o metano, monóxido de carbono e outros. Um estudo detalhado do custo e escalabilidade (custo de produção, operação e manutenção) seria muito benéfico, para assim, ver a possibilidade de aplicação em escala industrial e não mais laboratorial. Outra limitação desse estudo foi a reduzida quantidade de dados usada para o modelo de *machine learning*, com isso, mais estudos sobre tal tema é de grande valia.

Para este trabalho, foram levados em consideração três temperaturas de carbonização (450, 600 e 700°C), três taxas de impregnação (1:1, 3:1, 5:1) e dois modos de preparo (seco e úmido), para estudos futuros, seria de agrado diversificar mais esses parâmetros, ou acrescentar outros mais, como elevar a temperatura para 800°C, testar uma taxa de impregnação de 2:1, testar outros agentes ativantes além do oxalato de potássio (esse estudo) e do KOH que é amplamente aplicado na literatura, como o carbonato de potássio. Também é visto com bons olhos testar mais aminas com o intuito de funcionalização, como a ureia e melanina.

Para o modelo de *machine learning*, foi adotado o modelo de regressão linear múltipla, porém testar outros modelos com melhores precisão seria de muito valor, como Random Forest e redes neurais artificiais.

6. CONCLUSÕES

Dentre as amostras de casca de banana funcionalizada, a amostra FACBP-4₆₀₀ apresentou as condições ótimas de captura de CO₂ (1,69 mmol/g), produzida a uma temperatura de carbonização de 600°C por 60 minutos, uma taxa de impregnação de 1:1 e modo de preparo seco. A área superficial específica, volume total de poro e de microporo foram de 71,12 m²/g, 0,02 cm³/g e 0,04 cm³/g, respectivamente. Já para o maracujá, a melhor amostra em captura de CO₂ foi a FACFP-4₇₀₀ (2,2 mmol/g), tendo como condições com maiores captura de CO₂ uma temperatura de carbonização de 700°C, taxa de impregnação de 1:1 e método de preparo seco. A área superficial específica, volume total de poro e de microporo foram de 105,57 m²/g, 0,03 cm³/g e 0,06 cm³/g, respectivamente. Por fim, para a mistura delas, a amostra FACM-4₄₅₀ apresentou melhor resultado na adsorção de CO₂ (1,11 mmol/g) a uma temperatura

de carbonização de 450°C com 30 minutos de tempo de residência, taxa de impregnação de 1:1 e método de preparo seco. A área superficial específica, volume total de poro e de microporo foram de 68,25 m²/g, 0,02 cm³/g e 0,04 cm³/g, respectivamente.

Notou-se que os melhores métodos de preparos foram o seco com taxa de impregnação 1:1. Observou-se também que a temperatura de carbonização ótima foi diferente para as três amostras. Esse trabalho também corrobora que os parâmetros texturais de área BET e volume de microporo foram preponderantes na captura de CO₂.

A funcionalização por EDA foi confirmada pelas análises XPS, as análises DRX serviram para expor que o KCl é o principal componente inorgânico dos PCs, as análises térmicas serviram para ver a natureza lignocelulósica das biomassas, por meio das análises FTIR, foram encontrados os principais grupos funcionais de superfície, como os carboxílicos e principalmente os estiramentos N-H, característicos de aminas, por fim, as análises de superfície MEV mostraram uma estrutura com poros no formato circular para as amostras FACBP-4₆₀₀ e FACM-4₄₅₀, já para a amostra FACFP-4₇₀₀, foi observado um formado mais irregular de poros. Portanto, este trabalho contribuiu para se encontrar condições ótimas (maiores valores de captura de CO₂) em biomassas de casca de banana, maracujá e mistura delas por meio da produção de carvão ativado e funcionalizado (PCs), um tema de muita relevância atualmente.

Foi criado um modelo preditivo melhorado por validação cruzada para previsão da adsorção de CO₂ nas biomassas de estudo. Para o modelo preditivo, foi aplicado a regressão linear múltipla, considerando o objetivo de criar um modelo simples e promissor de captura de CO₂ para as biomassas desse trabalho, houve uma melhoria na sua precisão de 73 para 89%, aplicando a validação cruzada.

Por fim, considerando apenas o valor de captura de CO₂ (sem considerar os custos energéticos/térmicos) a melhor amostra foi a do maracujá.

REFERENCIAS

ABUELNOOR, Nada *et al.* Activated carbons from biomass-based sources for CO₂ capture applications. **Chemosphere**, v. 282, p. 131111, 2021.

AHMAD, Mohd Azmier *et al.* Microwave-assisted activated carbon from passion fruit peel for methylene blue dye removal. *In: American Institute of Physics Inc.*, 23 jul. 2019.

AHMED, Mohammad Boshir *et al.* Activated carbon preparation from biomass feedstock: Clean production and carbon dioxide adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 405–413, 2019.

AKOGLU, Haldun. User's guide to correlation coefficients. **Turkish Journal of Emergency Medicine**, p. 91–93, 2018.

ALANAZI, Amer *et al.* Machine learning framework for estimating CO₂ adsorption on coalbed for carbon capture, utilization, and storage applications. **International Journal of Coal Geology**, v. 275, p. 104297, jul. 2023.

ALMEIDA, Rômulo Pereira de *et al.* Residue-based activated carbon from passion fruit seed as support to H₃PW₁₂O₄₀ for the esterification of oleic acid. **Journal of Cleaner Production**, v. 282, p. 124477, 2021.

AMANCIO OLIVEIRA SACRAMENTO, Paloma *et al.* **Potential Application of Banana Peel Flour in Biofilm** *J Bioeng. Tech. Appl. Health.* [S.l.: S.n.]. Disponível em: <www.jbth.com.br>.

AVELLANEDA, G. L.; DENOYEL, R.; BEURROIES, I. CO₂H₂O adsorption and co-adsorption on functionalized and modified mesoporous silicas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 363, 2024.

BALOGUN, Asmau Iyabo *et al.* Optimization of CO₂ Sorption onto Spent Shale with Diethylenetriamine (DETA) and Ethylenediamine (EDA). **Materials**, v. 15, n. 23, 1 dez. 2022.

BISHARA, Anthony J.; LI, Jiexiang; CONLEY, Christian. Informal versus formal judgment of statistical models: The case of normality assumptions. **Psychonomic Bulletin & Review**, v. 28, p. 1164–1183, 2021.

BLÄKER, Christian *et al.* **Characterization of Activated Carbon Adsorbents – State of the Art and Novel Approaches.** *ChemBioEng Reviews*Wiley-Blackwell, , 1 ago. 2019.

BOUJIBAR, Ouassim *et al.* CO₂ capture using N-containing nanoporous activated carbon obtained from argan fruit shells. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1995–2002, 1 abr. 2018.

CALLISTA, X.; PRASETYO, I.; ARIYANTO, T. Adsorption of carbon dioxide in porous carbon containing monoethanolamine (MEA): The effect of carbon surface pre-treatment. *In*: 2021.

CHAROLA, Samir *et al.* Optimization to prepare porous carbon from mustard husk using response surface methodology adopted with central composite design. **Journal of Cleaner Production**, v. 223, p. 969–979, 20 jun. 2019.

CHEN, Kaiwei *et al.* Super and Selective Adsorption of Cationic Dyes onto Carboxylate-Modified Passion Fruit Peel Biosorbent. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 26 maio 2021.

CORREIA, Laíse B. *et al.* CO₂ capture on activated carbons derived from mango fruit (*Mangifera indica* L.) seed shells: A TG study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 579–586, 2018.

DE SOUSA, Priscila Afonso Rodrigues *et al.* Evaluation of the adsorption capacity of banana peel in the removal of emerging contaminants present in aqueous media - Study based on factorial design. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 6, n. 22, p. 14–28, 2019.

DU, Jun *et al.* Study on CO₂ adsorption performance of biocarbon synthesized in situ from nitrogen-rich biomass pomelo peel. **Fuel**, v. 352, 15 nov. 2023.

DZIEJARSKI, Bartosz *et al.* **CO₂ capture materials: a review of current trends and future challenges.** *Materials Today Sustainability* Elsevier Ltd, , 1 dez. 2023.

FAISAL, Muhamad; PAMUNGKAS, Afif Zulfikar; KRISNANDI, Yuni Krisyuningsih. Study of amine functionalized mesoporous carbon as CO₂ storage materials. *Processes*, v. 9, n. 3, p. 1–13, 1 mar. 2021a.

FAISAL, Muhamad; PAMUNGKAS, Afif Zulfikar; KRISNANDI, Yuni Krisyuningsih. Study of amine functionalized mesoporous carbon as CO₂ storage materials. *Processes*, v. 9, n. 3, p. 1–13, 1 mar. 2021b.

GOEL, Chirag; MOHAN, Sooraj; DINESHA, P. **CO₂ capture by adsorption on biomass-derived activated char: A review.** *Science of the Total Environment*, 2021.

GUO, Yafei *et al.* Porous activated carbons derived from waste sugarcane bagasse for CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 381, n. July 2019, p. 122736, 2020.

GUPTA, S. *et al.* **CO₂-philic adsorbents: an overview.** [*S.l.: S.n.*].

GUPTA, Surojit; LI, Lan. The Potential of Machine Learning for Enhancing CO₂ Sequestration, Storage, Transportation, and Utilization-based Processes: A Brief Perspective. *The Minerals, Metals & Materials Society*, v. 74, n. 2, p. 414–428, 2022.

HASAN, M. M. Faruque; ZANTYE, Manali S.; KAZI, Monzure Khoda. Challenges and opportunities in carbon capture, utilization and storage: A process systems engineering perspective. *Computers and Chemical Engineering*, v. 166, 1 out. 2022.

HE, Song *et al.* Facile preparation of N-doped activated carbon produced from rice husk for CO₂ capture. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 582, p. 90–101, 15 jan. 2021.

HEIDARINEJAD, Zoha *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 393–415, 2020.

HUANG, Ge Ge *et al.* Activated carbons prepared by the KOH activation of a hydrochar from garlic peel and their CO₂ adsorption performance. **Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials**, v. 34, n. 3, p. 247–257, 1 jun. 2019.

HUANG, Gege *et al.* Sustainable porous carbons from garlic peel biowaste and KOH activation with an excellent CO₂ adsorption performance. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, p. 267–276, 2020.

HUSSIEN, Nahed Ahmed *et al.* Sustainable Eco-Friendly Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Banana Peel and Date Seed Extracts, Characterization, and Cytotoxicity Evaluation. **Sustainability**, v. 15, n. 13, p. 9864, 21 jun. 2023.

HUSSIN, Farihahusnah *et al.* **A systematic review of machine learning approaches in carbon capture applications.** **Journal of CO₂ Utilization**, 2023.

KAMRAN, Urooj; PARK, Soo Jin. **Chemically modified carbonaceous adsorbents for enhanced CO₂ capture: A review.** **Journal of Cleaner Production**, 2021.

KARIMI, Mohsen *et al.* **Biomass/Biochar carbon materials for CO₂ capture and sequestration by cyclic adsorption processes: A review and prospects for future directions.** **Journal of CO₂ Utilization**, 2022.

KAYA, Nihan; UZUN, Zeynep Yıldız. Investigation of effectiveness of pine cone biochar activated with KOH for methyl orange adsorption and CO₂ capture. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

KOBO, Gift Kabelo; KASEKE, Tafadzwa; FAWOLE, Olaniyi Amos. Micro-Encapsulation of Phytochemicals in Passion Fruit Peel Waste Generated on an Organic Farm: Effect of Carriers on the Quality of Encapsulated Powders and Potential for Value-Addition. **Antioxidants**, v. 11, n. 8, 1 ago. 2022.

LI, Shuangjun *et al.* **A review on biomass-derived CO₂ adsorption capture: Adsorbent, adsorber, adsorption, and advice.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021.

LI, Wenhao *et al.* Tuning N-doping thermal-process enables biomass-carbon surface modification for potential separation effect of CO₂/CH₄/N₂. **Separation and Purification Technology**, v. 282, 1 fev. 2022.

LI, Xiaoqiang *et al.* Applied machine learning to analyze and predict CO₂ adsorption behavior of metal-organic frameworks. **Carbon Capture Science and Technology**, v. 9, 1 dez. 2023.

LIU, Shou Heng; HUANG, Yi Yang. Valorization of coffee grounds to biochar-derived adsorbents for CO₂ adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 354–360, 2018.

MA, Changdan *et al.* Biomass derived nitrogen and sulfur co-doped porous carbons for efficient CO₂ adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 281, 15 jan. 2022.

MA, Changdan *et al.* Nitrogen-doped porous carbons from polyacrylonitrile fiber as effective CO₂ adsorbents. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 125, p. 533–543, 1 mar. 2023.

MA, Xiancheng *et al.* Experimental and theoretical demonstration of the relative effects of O-doping and N-doping in porous carbons for CO₂ capture. **Applied Surface Science**, v. 481, p. 1139–1147, 1 jul. 2019.

MA, Xiancheng *et al.* Heteroatom-doped porous carbons exhibit superior CO₂ capture and CO₂/N₂ selectivity: Understanding the contribution of functional groups and pore structure. **Separation and Purification Technology**, v. 259, 15 mar. 2021.

MAHERI, Mahmoud *et al.* Machine learning to assess CO₂ adsorption by biomass waste. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 76, 1 out. 2023.

MAIA, Amanda Alves Domingos; DE MORAIS, Leandro Cardoso. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 157–163, 2016.

MALINI, K.; SELVAKUMAR, D.; KUMAR, N. S. **Activated carbon from biomass: Preparation, factors improving basicity and surface properties for enhanced CO₂ capture capacity - A review.** **Journal of CO₂ Utilization**, 2023.

MANIARASU, R.; RATHORE, Sushil Kumar; MURUGAN, S. Biomass-based activated carbon for CO₂ adsorption—A review. **Energy & Environment**, p. 0958305X2210934, 20 abr. 2022.

MERIATNA *et al.* Biodiesel production using waste banana peel as renewable base catalyst. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

MOHAMED, Gehad R. *et al.* Towards a circular economy: valorization of banana peels by developing bio-composites thermal insulators. **Scientific reports**, v. 13, n. 1, p. 12756, 7 ago. 2023.

MOHAMED HATTA, Nur Syahirah *et al.* Enhancing surface functionalization of activated carbon using amino acids from natural source for CO₂ capture. **Separation and Purification Technology**, v. 313, p. 123468, maio 2023.

MOHIT, Aggarwal; REMYA, Neelancherry. Pyrolysis characteristics and kinetics study of native polyculture microalgae using thermogravimetric analysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 15 abr. 2023.

MORAIS, L. C. *et al.* Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 129, n. 3, p. 1813–1822, 2017.

MUKHERJEE, Alivia *et al.* **Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon.** *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2019.

NOROOZIAN, Mohadeseh; GHAEMI, Ahad; HEIDARI, Zeinab. Potential of artificial intelligence and response surface methodology to predict CO₂ capture by KOH-modified activated alumina. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 8, 1 dez. 2023.

OGUNGBENRO, Adetola E. *et al.* **Activated Carbon from Date Seeds for CO₂ Capture Applications.** *In: Elsevier Ltd*, 2017.

OGUNGBENRO, Adetola E. *et al.* Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO₂ capture. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4245–4252, 1 ago. 2018.

PAL, Ranita; PATRA, Shanti Gopal; CHATTARAJ, Pratim Kumar. **Quantitative Structure–Toxicity Relationship in Bioactive Molecules from a Conceptual DFT Perspective.** *Pharmaceuticals*, 2022.

PARSHETTI, Ganesh K.; CHOWDHURY, Shamik; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar. Biomass derived low-cost microporous adsorbents for efficient CO₂ capture. **Fuel**, v. 148, p. 246–254, 15 maio 2015.

PERES, Christiano B. *et al.* **Advances in Carbon Capture and Use (CCU) Technologies: A Comprehensive Review and CO₂ Mitigation Potential Analysis.** *Clean Technologies*, 2022a.

PERES, Christiano Bruneli *et al.* Circular Economy: A Comprehensive Review of Eco-Friendly Wollastonite Applications. **Sustainability**, v. 14, n. 5, 1 mar. 2022b.

PERES, Christiano Bruneli; MORAIS, Leandro Cardoso de; RESENDE, Pedro Miguel Rebelo. Carbon adsorption on waste biomass of passion fruit peel: A

promising machine learning model for CO₂ capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 80, p. 102680, fev. 2024.

PERES, Christiano Bruneli; ROSA, André Henrique; DE MORAIS, Leandro Cardoso. CO₂ adsorption of bagasse waste feedstock using thermogravimetric analyses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 10, p. 5973–5984, 1 maio 2022.

PIETRZAK, Robert *et al.* Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 6, p. 1187–1191, 2014.

PRAMANIK, Panchanan *et al.* High surface area porous carbon from cotton stalk agro-residue for CO₂ adsorption and study of techno-economic viability of commercial production. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 45, n. January, p. 101450, 2021.

QUAN, Cui *et al.* Effect of carbonization temperature on CO₂ adsorption behavior of activated coal char. **Journal of the Energy Institute**, v. 97, p. 92–99, 2021.

RAMÍREZ, Erick *et al.* pICNIK: A python package with isoconversional computations for non-isothermal kinetics. **Computer Physics Communications**, v. 278, 1 set. 2022.

REHMAN, Adeela *et al.* Valorization of orange peel waste to tunable heteroatom-doped hydrochar-derived microporous carbons for selective CO₂ adsorption and separation. **Science of the Total Environment**, v. 849, 25 nov. 2022.

REHMAN, Adeela; PARK, Soo Jin. From chitosan to urea-modified carbons: Tailoring the ultra-microporosity for enhanced CO₂ adsorption. **Carbon**, v. 159, p. 625–637, 15 abr. 2020.

SARKAR, Reshmi; SOMENAHALLY, Anil. Machine learning soil-environmental impacts on agroecosystems for relating microbial biomass to soil carbon sequestration. **Smart Agricultural Technology**, v. 4, 1 ago. 2023.

SERAFIN, Jarosław *et al.* Highly microporous activated carbons from biomass for CO₂ capture and effective micropores at different conditions. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 18, p. 73–79, 2017.

SERAFIN, Jarosław *et al.* Direct conversion of biomass to nanoporous activated biocarbons for high CO₂ adsorption and supercapacitor applications. **Applied Surface Science**, v. 497, n. August, 2019.

SERAFIN, Jarosław *et al.* Conversion of fruit waste-derived biomass to highly microporous activated carbon for enhanced CO₂ capture. **Waste Management**, v. 136, p. 273–282, dez. 2021.

SERAFIN, Jarosław *et al.* Management of surgical mask waste to activated carbons for CO₂ capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 59, 1 maio 2022a.

SERAFIN, Jarosław *et al.* Activated carbons from the Amazonian biomass andiroba shells applied as a CO₂ adsorbent and a cheap semiconductor material. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 62, 1 ago. 2022b.

SEVILLA, Marta *et al.* Optimization of the Pore Structure of Biomass-Based Carbons in Relation to Their Use for CO₂ Capture under Low- and High-Pressure Regimes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 2, p. 1623–1633, 2018.

SHAO, Jiawei *et al.* Effective nitrogen and sulfur co-doped porous carbonaceous CO₂ adsorbents derived from amino acid. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 632, 2 jan. 2022.

SHEN, Yafei. Preparation of renewable porous carbons for CO₂ capture – A review. **Fuel Processing Technology**, v. 236, p. 107437, nov. 2022.

SIGIRO, Mula. Natural biowaste of banana peel-derived porous carbon for in-vitro antibacterial activity toward *Escherichia coli*. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 12, n. 4, p. 4157–4165, 1 dez. 2021.

SINGH, Gurwinder *et al.* A facile synthesis of activated porous carbon spheres from D-glucose using a non-corrosive activating agent for efficient carbon dioxide capture. **Applied Energy**, v. 255, 2019.

STAF, M.; KYSELOVÁ, V. Searching for a cost-effective method of determining sorption properties for the industrial use of CO₂ capture. **Chemical Papers**, v. 77, n. 10, p. 6217–6233, 2023.

SURESH, R. *et al.* Biomass waste as an alternative source of carbon and silicon-based absorbents for CO₂ capturing application. **Chemosphere**, p. 140173, dez. 2023.

TABARKHOON, Farnaz *et al.* Synthesis of novel and tunable Micro-Mesoporous carbon nitrides for Ultra-High CO₂ and H₂S capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 456, 15 jan. 2023.

TAHIR, Mudassir Hussain *et al.* Thermo-kinetics and gaseous product analysis of banana peel pyrolysis for its bioenergy potential. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 193–201, 1 mar. 2019a.

TAHIR, Mudassir Hussain *et al.* Thermo-kinetics and gaseous product analysis of banana peel pyrolysis for its bioenergy potential. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 193–201, 1 mar. 2019b.

TAHMASEBPOOR, Maryam *et al.* Development of novel waste tea-derived activated carbon promoted with SiO₂ nanoparticles as highly robust and easily fluidizable sorbent for low-temperature CO₂ capture. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, p. 110437, out. 2023.

TARIGAN, Juliati Br *et al.* Waste Passion Fruit Peel as a Heterogeneous Catalyst for Room-Temperature Biodiesel Production. **ACS Omega**, v. 7, n. 9, p. 7885–7892, 8 mar. 2022a.

TARIGAN, Juliati Br *et al.* Waste Passion Fruit Peel as a Heterogeneous Catalyst for Room-Temperature Biodiesel Production. **ACS Omega**, v. 7, n. 9, p. 7885–7892, 8 mar. 2022b.

TARIGAN, Juliati Br *et al.* Utilization of waste banana peels as heterogeneous catalysts in room-temperature biodiesel production using a homogenizer. **RSC Advances**, v. 13, n. 9, p. 6217–6224, 21 fev. 2023.

VALDEBENITO, Fabiola *et al.* CO₂ Adsorption of Surface-Modified Cellulose Nanofibril Films Derived from Agricultural Wastes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 10, p. 12603–12612, 2018.

WANG, Hannah Szu Han; YAO, Yuan. **Machine learning for sustainable development and applications of biomass and biomass-derived carbonaceous materials in water and agricultural systems: A review.** *Resources, Conservation and Recycling*, 2023.

WANG, Xia *et al.* The development of activated carbon from corncob for CO₂ capture. **RSC Advances**, v. 12, n. 51, p. 33069–33078, 18 nov. 2022a.

WANG, Xiaohong *et al.* **Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases: A review.** *Chemosphere*, 2022b.

XIAO, Jianfei *et al.* Nitrogen-doped porous carbon for excellent CO₂ capture: A novel method for preparation and performance evaluation. **Separation and Purification Technology**, v. 298, p. 121602, out. 2022.

XIE, Liyan *et al.* Lotus seed pot-derived nitrogen enriched porous carbon for CO₂ capture application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 655, 20 dez. 2022.

YANG, Zequn *et al.* **A critical review on machine-learning-assisted screening and design of effective sorbents for carbon dioxide (CO₂) capture.** **Frontiers in Energy Research**, 2023.

YUAN, Xiangzhou *et al.* Applied Machine Learning for Prediction of CO₂ Adsorption on Biomass Waste-Derived Porous Carbons. **Environmental Science and Technology**, v. 55, n. 17, p. 11925–11936, 7 set. 2021.

ZAINI, M. S. M. *et al.* Optimisation of Palm Kernel Shell Activated Carbon for Carbon Dioxide Adsorption: Taguchi Approach. *In*: 2023.

ZHANG, Kai; LAU, Hon Chung. Regional opportunities for CO₂ capture and storage in Southeast Asia. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 116, 1 maio 2022.

ZHANG, Shuai *et al.* An optimization model for carbon capture utilization and storage supply chain: A case study in Northeastern China. **Applied Energy**, v. 231, p. 194–206, 1 dez. 2018.

ZHANG, Xiaodi *et al.* Nitrogen-doped porous carbons derived from sustainable biomass via a facile post-treatment nitrogen doping strategy: Efficient CO₂ capture and DRM. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 58, p. 24388–24397, 8 jul. 2022a.

ZHANG, Y. *et al.* Rational design of β -cyclodextrins-derived hierarchically porous carbons for CO₂ capture: The roles of surface chemistry and porosity on CO₂ capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 66, 2022b.

ZHU, Wenfu *et al.* One-pot synthesis of N-doped petroleum coke-based microporous carbon for high-performance CO₂ adsorption and supercapacitors. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 139, p. 93–104, 1 maio 2024.